



## 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.

WIDENER LIBRARY

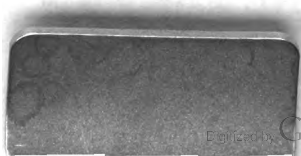


HX 3BGJ D

Sci 1285.40 (33-34)



HARVARD  
COLLEGE  
LIBRARY







ME.

**ANNALEN**  
DER  
**C H E M I E**  
UND  
**P F A R M A C I E.**

---

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
<i>Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.</i>		<i>Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.</i>
Band L.		Band LXVIII.

Unter Mitwirkung der  
**HH. Dumas** in Paris u. **Graham** in London  
herausgegeben  
von  
**Friedrich Wöhler** und **Justus Liebig.**

---

**Heidelberg.**

Academische Verlagsbuchhandlung von **C. F. Winter.**

**1840.**

**ANNALEN**  
DER  
**C H É M I E**  
UND  
**PHARMACIE.**

Unter Mitwirkung der  
**HH. Dumas** in Paris u. **Graham** in London  
herausgegeben  
von  
*Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.*

---

**Band XXXIII.**

---

---

**Heidelberg.**

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

**1840.**



Sci 1285.40 (33-34)

HARVARD COLLEGE LIBRARY  
TRANSFERRED FROM  
CHEMICAL LABORATORY

DEC 30 1920

1604  
54-15-8  
3-14

# Inhaltsanzeige des XXXIII. Bandes.

## Erstes Heft.

	Seite
Ueber die Zusammensetzung der Talg-, Oel- und Margarinsäure. Von <i>Justus Liebig</i> . . . . .	1
Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Produkte der wechselseitigen Einwirkung von Platinchlorid und Aceton. Von Dr. W. C. Zeise, Prof. der Chemie an der Universität zu Copenhagen. . . . .	29
Ueber das Pelosin. Von A. Wiggers. . . . .	81
Ueber eine neue Chlorcyan-Verbindung. Von John Steuhouse. . . . .	93
Untersuchungen über die Aetherbildung. Von Fr. Kuhlmann. . . . .	97
Ueber Leinöl und Leinölfirnis. Von <i>Justus Liebig</i> . . . . .	110
Berichtigung zu meinem Aufsatz über die Constitution der Zuckersäure. Von H. Hefs. . . . .	116
Bemerkungen zu vorstehender Berichtigung. Von <i>Justus Liebig</i> . . . . .	117
Schwefelwasserstoffsäure-Hydrat. . . . .	125
Zur Kenntniß des Lanthans. Von Dr. P. Bolley, Prof. der Chemie in Aarau. . . . .	126
Vorläufige Notiz über die Produkte, welche durch die Einwirkung des Chlors und Broms auf den Indig entstehen. Von O. L. Erdmann. . . . .	129

	Seite
Zusammensetzung und Bereitung des Liquor ferri acetici. Von Aug. Bette. . . . .	136

---

## Zweites Heft

---

Ueber die Zusammensetzung der Galle. Von J. Berzelius. . . . .	139
Ueber die Constitution der Essigsäure und Chloressigsäure. Von J. Dumas. . . . .	170
Ueber die Zersetzung organischer Materien durch Baryt. Von J. Pelouze und E. Millon. . . . .	182
Ueber die Einwirkung des Chlors auf den aus essigsauren Salzen entstehenden Kohlenwasserstoff. Von J. Dumas. . . . .	197
Bemerkungen zu den vorstehenden Notizen. Von J. L. . . . .	189
Untersuchungen über die Aetherbildung. (Fortsetzung u. Schluß der S. 110. abgebrochenen Abhandl.) Von F. Kuhlmann. . . . .	192
Ueber das Rutilin. Von G. J. Mulder. . . . .	224
Ueber das kohlen saure Bleioxyd und das Bleioxydhydrat. Von Demselben. . . . .	242
Ueber das kohlen saure Bleioxyd und das Bleiweißpflaster. Von Aug. Bette. . . . .	251
Notiz über ein krystallinisches Produkt der Zersetzung des äthe- rischen Senföls. . . . .	258

---

## Drittes Heft.

---

Ueber das Gesetz der Substitutionstheorie und die Theorie der Typen. Von J. Dumas. . . . .	259
Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung. Von J. Liebig. . . . .	301
Ueber das Substitutionsgesetz des Hrn. Dumas. Von J. Pelouze. . . . .	301

	Seite
Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen. Von S. C. H. Windler. . . . .	308
Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes und über mehrere Punkte der Ae- thertheorie. Von V. Regnault. . . . .	310
Ueber einige aus der Harnsäure entstehende Produkte. Von W. Gregory. . . . .	334
Chemische Notizen. Von Dr. R. Böttger. . . . .	338
1) Neue Bereitungsweise der Jodstärke. . . . .	338
2) Ueber die Benutzung des in Gasfabriken als Nebenprodukt gewonnenen Harzöls, zur Speisung der Lüdersdorff's- schen Dampf-Lampe. . . . .	340
3) Ueber Phosphoresceuz der Alkaloide und sonstiger Pflan- zenbildungstheile. . . . .	343
4) Nachträgliche Bemerkungen zu meinem Aufsatz über das Calciumsulfhydrat. . . . .	344
5) Ueber das von Atkinson in London empfohlene und be- reits im Handel vorkommende Depilatorium. . . . .	347
6) Die Entzündung der mit Kwallgas gefüllten Harzblasen be- treffend. . . . .	348
7) Anfertigung eines sehr zu empfehlenden Räucheressigs. . . . .	349
Ueber das Arsenikjodür. Von Aug. Bette. . . . .	349
Ueber die Darstellung des Arsens im Kleinen. Von Dem- selben. . . . .	355
Analyse des methionsauren Baryts. Von Jos. Redtenbacher. . . . .	356
Ueber die krystallisirte Substanz aus dem Terpentinöl. Von A. Wiggers. . . . .	358
Ueber die medicinische Wirksamkeit des Amygdalin. . . . .	359
<i>Protein des Krystallkörpers.</i> Von G. J. Mulder. . . . .	361
Ueber Drogenverfälschung in England. Von R. D. Thomson M. D. in London. . . . .	362
Das Wachsen einer Pflanze. . . . .	366



**Zur Nachricht**  
**für die Leser der Annalen.**

---

**U**m dem Wunsche vieler Freunde und des Verlegers zu entsprechen und um den Titel der Zeitschrift in bessere Uebereinstimmung mit ihrem Inhalt zu bringen, erscheinen die Annalen der Pharmacie von 1840 an unter dem Titel: „*Annalen der Chemie und Pharmacie.*“ Der bekannte Plan und die Tendenz des Journals bleibt damit unverändert.

*Giessen den 1. Januar 1840.*

**Dr. Justus Liebig.**



# ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXIII. Bandes erstes Heft.

## Ueber die Zusammensetzung der Talg-, Oel- und Margarín-Säure; von *Justus Liebig*.

(Entnommen aus Geiger's Handbuch der Pharmacie.)

**W**enn man die Analysen von Chevreul, welche als die zuverlässigsten angesehen werden müssen, einer Berechnung der Atomverhältnisse der Hydrate dieser drei Säuren zu Grunde legt, so erhält man für ihre Zusammensetzung folgende Zahlen.

### *Talgsäure.*

(Analyse von Chevreul.)

Kohlenstoff . . . . .	77,4200
Wasserstoff . . . . .	12,4312
Sauerstoff . . . . .	10,1488
	<hr/>
	100,0000.

Wenn man bei dieser Analyse in Erwägung zieht, daß die Wasserstoffbestimmung stets etwas mehr Wasserstoff giebt, als dem wahren Gehalte entspricht (nach Chevreul's eigenen Versuchen, in welchen keine Luftpumpe zur Austrocknung des Gemenges angewendet wurde, 0,006 Grm. Wasser für jede einzelne Verbrennung), so läßt sich hieraus keine andere, als die folgende Formel berechnen:



70 At. Kohlenstoff . . .	5350,5	—	77,557
136 — Wasserstoff . . .	848,6	—	12,302
7 — Sauerstoff . . .	700,0	—	10,141
<hr/>			
1 At. Talgsäurehydrat =	6899,1	—	100,000.

Die Talgsäure verliert bei ihrer Verbindung mit Basen 2 Atome Wasser, welche durch ihre Aeq. von Metalloxyd ersetzt werden. Zieht man von obiger Formel 2 Atome Sauerstoff und 4 Atome Wasserstoff ab, so bleiben die Verhältnisse der wasserfreien Säure:

70 At. Kohlenstoff =	5350,5	—	80,17
132 — Wasserstoff =	823,6	—	12,35
5 — Sauerstoff =	500,0	—	7,48
<hr/>			
1 At. wasserfreie Talgsäure =	6674,1	—	100,00.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist von Chevreul nach Abzug der durch's Experiment gefundenen Wassermenge berechnet worden, welche die Talgsäure verliert, wenn sie mit Bleioxyd verbunden wird; sie ist, wie sich von selbst versteht, mit dem Beobachtungsfehler dieser Bestimmung behaftet. Die Analyse des talgsauren Glycerloxyds gab in 100 Th. folgende Zahlen:

Kohlenstoff =	75,981	—	75,542	—	76,60	—	76,177	—	76,14
Wasserstoff =	12,244	—	12,388	—	12,29	—	12,370	—	12,30
Sauerstoff =	11,775	—	12,070	—	11,11	—	11,453	—	11,56
<hr/>									
	100,000	—	100,000	—	100,00	—	100,000	—	100,00.

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe einer Verbindung von:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
2 At. Talgsäure	140	—	264
1 — Glycerloxyd	6	—	14
2 — Wasser	—	—	4
	<hr/>		
	146	—	282
			—
			17.

Das berechnete Resultat ist folgendes:

146 At. Kohlenstoff . . . . .	11150,5	—	76,337
282 — Wasserstoff . . . . .	1759,6	—	12,033
17 — Sauerstoff . . . . .	1700,0	—	11,031
	<hr/>		
	14619,1	—	100,000.

Die Talgsäure, als eine zweibasische Säure, enthält in dieser Verbindung nur 3 Atome Basis anstatt 4 Atome und in dieser Beziehung wäre das reine Stearin von den talgsauren Salzen verschieden; bei einem Gehalt von 1 At. Wasser mehr würde seine Zusammensetzung folgende seyn:

146 At. Kohlenstoff . . . . .	11150,5	—	75,751
284 — Wasserstoff . . . . .	1772,0	—	12,020
18 — Sauerstoff . . . . .	1800,0	—	12,229
	<hr/>		
	14731,5	—	100,000.

Diese Zahlen sind von denen der vorhergehenden Formel nicht mehr abweichend, als die Analysen selbst und können als der wahre Ausdruck für seine Zusammensetzung angesehen werden. Nach der von Berzelius für die Zusammensetzung der wasserfreien Talgsäure angenommenen Formel enthält sie:

70 At. Kohlenstoff . . . . .	5350,3	—	80,018
134 — Wasserstoff . . . . .	836,1	—	12,514
5 — Sauerstoff . . . . .	500,0	—	7,478
	<hr/>		
	6686,4	—	100,000.

Das Talgsäurehydrat würde hiernach bestehen aus:

70 At. Kohlenstoff . . . . .	5350,3	—	77,413
138 — Wasserstoff . . . . .	861,1	—	12,459
7 — Sauerstoff . . . . .	700,0	—	10,128
	<hr/>		
	6911,4	—	100,000.

Wie man leicht bemerkt, setzt diese Formel nicht nur keinen Beobachtungsfehler voraus, sondern es hätte hiernach die Analyse etwas weniger Wasserstoff gegeben, als die Theo-

rie verlangt, was selbst ungewöhnlich ist bei derjenigen Methode, in welcher das Gemenge vor der Verbrennung mit der Luftpumpe ausgetrocknet wird.

### Oelsäure.

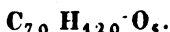
Nach der Analyse von Chevreul enthält die Oelsäure in 100 Th.:

Kohlenstoff . . . . .	77,866
Wasserstoff . . . . .	11,350
Sauerstoff . . . . .	20,784.

Hieraus berechnen sich folgende Verhältnisse:

70 At. Kohlenstoff . . . . .	5350,3	—	78,40
124 — Wasserstoff . . . . .	773,7	—	11,34
7 — Sauerstoff . . . . .	700,0	—	10,26
	<hr/>		6824,0 — 100,00.

Zieht man von dieser Formel 2 At. Wasser ab, so erhält man für die wasserfreie Säure



Diese Analyse ist lange Zeit hindurch als der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung der Oelsäure angesehen worden; mit ihr stehen in starkem Widerspruch die Analysen von Laurent, welcher sie aus folgenden Verhältnissen zusammengesetzt fand:

### Oelsäurehydrat.

(Analyse von Laurent.)

Kohlenstoff . . . . .	77,19	—	77,35
Wasserstoff . . . . .	12,20	—	12,31
Sauerstoff . . . . .	10,61	—	10,34
	<hr/>		100,00 — 100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Talgsäurehydrats, in der Art also, daß beide Säuren einerlei Zusammensetzung und Sättigungs-Capacität besitzen würden. Gegen die Richtigkeit

derselben kann man insofern gegründete Zweifel hegen, als Beimischungen von Talg- und Margarinsäure, in der von Chevreul analysirten Oelsäure, den Wasserstoffgehalt hätten, vergrößern müssen, allein der Unterschied beträgt in den Analysen beider Chemiker 12 Atome Wasserstoff, welche unmöglich einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben sind.

Wie man leicht bemerkt, ist die Zusammensetzung der Oelsäure als unbekannt anzusehen; dies hindert natürlich alle Einsicht in das Wesen und Verhalten der fetten Körper um so mehr, da sich aus der Formel des ölsauren Glyceryloxyds herausstellt, daß jedenfalls seine Zusammensetzung der des talgsauren Glyceryloxyds nicht analog ist. Die drei folgenden Analysen sind mit ölsaurem Glyceryloxyd angestellt, welches bei Zersetzung mit Kali neben Glyceryloxydhydrat und Oelsäure noch beträchtliche Mengen Talgsäure (das Olein aus Schweineschmalz z. B. auf 75 Oelsäure 19 Talgsäure) oder Margarinsäure lieferten; sie können also nicht zur Grundlage einer Berechnung genommen werden.

Olein

Analysen von Chevreul.

	aus			
	Schweineschmalz	Hammeltalg		Menschenfett
Kohlenstoff . .	79,030	— 79,354	—	78,566
Wasserstoff . .	11,422	— 11,000	—	11,417
Sauerstoff . . .	9,548	— 9,556	—	9,987.

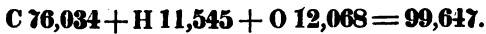
Vergleicht man mit diesen Analysen die Zusammensetzung des talgsauren Glyceryloxydes, so ergibt sich von selbst, daß das ölsaure Glyceryloxyd mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthält; die Analyse der Oelsäure von Laurent als richtig angenommen, müßte der Wasserstoffgehalt mit dem Kohlenstoff zunehmen und beide würden zu einander in einem ähnlichen Verhältnisse stehen müssen, wie in dem talgsauren Glyceryloxyd (Stearin).

Eine Verbindung von 2 Atomen wasserfreier Oelsäure,

nach Chevreul's Analyse, und 1 Atom wasserfreiem Glyceryloxyd würde enthalten:

146 At. Kohlenstoff . . . . .	11150,5	—	76,342
254 — Wasserstoff . . . . .	1585,0	—	11,127
15 — Sauerstoff . . . . .	1500,0	—	10,531
	<hr/>		
	14244,5	—	100,000.

Diese Verhältnisse nähern sich dem Resultate der Analysen, sie erklären aber den Ueberschufs im Kohlenstoffgehalt nicht; der bei  $-3^{\circ}$  flüssig bleibende, bei  $-4^{\circ}$  gestehende Theil des Olivenöls wurde von Saussure analysirt, seine Zusammensetzung ist:



Diese Zahlen nähern sich folgenden Verhältnissen:

146 At. Kohlenstoff . . . . .	11159,5	—	76,531
260 — Wasserstoff . . . . .	1622,3	—	11,124
18 — Sauerstoff . . . . .	1800,0	—	12,345
	<hr/>		
	14581,8	—	100,000.

oder einer Verbindung von 2 Atomen Oelsäure, nach Chevreul's Formel, 1 Atom Glyceryloxyd und 3 Atomen Wasser.

#### Margarinsäure.

Nach Chevreul's Analyse enthalten 100 Th. Margarinsäurehydrat:

Kohlenstoff . . . . .	76,366
Wasserstoff . . . . .	11,978
Sauerstoff . . . . .	11,656
	<hr/>
	100,000.

Dies entspricht:

70 At. Kohlenstoff . . . . .	5350,5	—	76,575
134 — Wasserstoff . . . . .	836,1	—	11,966
8 — Sauerstoff . . . . .	800,0	—	11,458
	<hr/>		
	6986,6	—	100,000.

Zieht man von dieser Formel 2 Atome Wasser ab, so erhält man die Zusammensetzung der wasserfreien Säure

30 At. Kohlenstoff . . . .	5350,50	—	79,132
130 — Wasserstoff . . . .	811,16	—	11,995
6 — Sauerstoff . . . .	600,00	—	8,873
			6761,66 — 100,000.

Bei der Berechnung der Atomverhältnisse der Analyse von Chevreul stimmt der Wasserstoffgehalt der Berechnung mit dem durch den Versuch gefundenen genau überein. In der Annahme, daß der letztere mit dem bei dieser Art Analysen gewöhnlichen Fehler behaftet sey, würde das Atom Margarinsäure etwas weniger Wasserstoff enthalten müssen; nach der Formel  $C_{70} H_{132} O_8$  würde man in 100 Th. der wasserhaltigen Säure haben:

Kohlenstoff . . . . .	76,712
Wasserstoff . . . . .	11,810
Sauerstoff . . . . .	11,488
	100,000.

In dieser Voraussetzung wäre die Formel der wasserfreien Säure  $C_{70} H_{128} O_6$  und hiernach liefse sich die Margarinsäure als eine Verbindung von Oelsäure und Talgsäure betrachten. Addirt man zu 1 At. Talgsäure, 1 At. Oelsäure und die Elemente von 2 At. Wasser, so hat man die Zusammensetzung der Margarinsäure.

- 1 At. Talgsäure = 70 C + 136 H + 7 O
- 1 — Oelsäure = 70 C + 124 H + 7 O
- 2 — Wasser = 4 H + 2 O

$$\begin{aligned} 140 C + 264 H + 16 O &= 2 \times 70 C + 132 H \\ &+ 8 O = 2 \text{ At. Margarinsäurehydrat.} \end{aligned}$$

oder 1 At. wasserfreie Talgsäure und 1 At. wasserhaltige Oelsäure  
 oder 1 At. wasserhaltige Talgsäure und 1 At. wasserfreie Oelsäure  
 enthalten die Elemente von 2 At. wasserfreier Margarinsäure.

Die Beobachtungen, welche bei der Destillation von fetten Oelen und Talgarten gemacht worden sind, scheinen den nahen Zusammenhang zwischen Margarinsäure einerseits und Talg- und Oelsäure andererseits aufser allen Zweifel zu stellen.

Der gewöhnliche Hammeltalg enthält z. B. Stearin und Olein; beides sind Verbindungen von Glyceryloxyd mit Talg- oder Oelsäure, er enthält sehr wenig Margarin (margarinsaures Glyceryloxyd); bei der trocknen Destillation desselben erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, welche keine Spur Talgsäure, sondern lediglich nur Margarinsäure und Oelsäure enthält; aber nach Chevreul's Versuchen erleidet die Talgsäure, für sich destillirt, kaum eine Veränderung und es ist hier offenbar die Margarinsäure gebildet worden, da man nahe an 30 pCt. von dem Gewichte des Talges an dieser Säure wieder erhält. Aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten der Margarinsäure und Talgsäure schloß Berzelius auf einen Zusammenhang in der Constitution beider Säuren in einer von der vorhergegangenen verschiedenen Form. In der Voraussetzung, daß die von Chevreul analysirte Margarinsäure etwas Oelsäure enthalten habe, daß der gefundene Wasserstoffgehalt durch die Analyse zu gering ausgefallen sey, bemerkt derselbe, daß sich die Margarinsäure als eine höhere Oxydationsstufe eines, dem Radikal der Talgsäure ähnlich zusammengesetzten, Radikals betrachten lasse. Die Formel:  $C_{76} H_{134} O_6$  als den Ausdruck für die Zusammensetzung der wasserfreien Margarinsäure angenommen, wäre diese Säure von der Talgsäure, nach Berzelius's Formel, nur durch 1 Atom Sauerstoff verschieden, welchen erstere mehr enthielte. Diese Meinung entbehrt bis jetzt einer weiteren Begründung um so mehr, als Chevreul die Margarinsäure für identisch mit der Talgsäure hielt, und in dem Bestreben daraus eine bei  $70^{\circ}$  schmelz-

bare Säure darzustellen, sie einer weit größeren Anzahl von Reinigungsoperationen unterwarf, als sonst der Fall gewesen wäre. Wenn nun neue Analysen die Formel  $C_{70} H_{128} O_6$  für die Margarinsäure bestätigen, so wird damit entschieden werden, ob die Margarinsäure zu den ein- oder zweibasischen Säuren zu rechnen ist. Als einbasische Säure würde dann die Formel ihres Hydrates seyn  $C_{35} H_{64} O_3 + 2$  aq., nach der Formel  $C_{70} H_{130} O_6$  oder  $C_{70} H_{134} O_6$  ist sie eine zweibasische Säure, indem die halbe Anzahl dieser Atome bei der einen zu  $C_{35} H_{65} O_3$  und der anderen zu  $C_{35} H_{67} O_3$  führen würden, welche beide den Gesetzen der Proportionen widersprechen. Wenn man nach den angenommenen Formeln für die Margarinsäure und Oelsäure die Zusammensetzung des Wallrathes in Erwägung zieht, so scheint hieraus ein neuer Grund für ihre Richtigkeit gefolgert werden zu müssen.

Chevreul's Analyse giebt für 100 Theile Wallrathfett  
**C 81,6 — H 12,8 — O 5,6.**

Nach der für diesen Körper von Dumas angenommenen Formel enthält derselbe:

	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.
Margarinsäure 1 At. =	70	— 128	— 6
Oelsäure 1 At. =	70	— 120	— 5
Cetyloxyd 3 At. = $3(C_{32} H_{66} + O)$	96	— 198	— 3
	<b>236 + 446 + 14</b>		

Seine theoretische Zusammensetzung ist demnach:

236 At. Kohlenstoff . . . .	18038,6	—	81,17
446 — Wasserstoff . . . .	2782,9	—	12,52
14 — Sauerstoff . . . .	1400,0	—	6,31
	<b>22221,5 — 100,00.</b>		

Um in seiner Zusammensetzung den Salzen der Margarinsäure und Oelsäure analog zu seyn, fehlen dem Wallrathfett die Elemente von 1 Atom Wasser; beide Säuren zusam-



men neutralisiren 4 Aeq. Basis und es sind nur 3 Aeq. Cetyl-  
oxyd vorhanden. Nach der Formel der Margarinsäure, wel-  
che Berzelius annimmt,  $C_{70} H_{134} O_6$ , und der Oel-  
säure von Laurent,  $C_{70} H_{132} O_5$ , würde der Wallrath ent-  
halten:

236 At. Kohlenstoff . . .	18038,6	—	80,765
464 — Wasserstoff . . .	2895,2	—	12,966
14 — Sauerstoff . . .	1400,0	—	6,269
	<hr/>		
	22333,8	—	100,000.

Man bemerkt leicht, daß die erstere Formel mit den  
Resultaten der Analyse am nächsten stimmt.

*Transformationsprodukte der Margarinsäure und Oelsäure,  
Bildung und Darstellung der schwefelsauren Margarinsäure  
und - Oelsäure.*

Unter diesen Produkten werden hier die Verbindungen  
abgehandelt, welche durch die Einwirkung gewisser Säuren  
auf die Margarin- und Oelsäure entstehen, Verbindungen,  
in welchen die Anzahl der Kohlenstoff-Atome dieser beiden  
Säuren nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen sich  
nicht geändert hat. Bei genauer Vergleichung der gefunde-  
nen Zusammensetzung dieser Körper mit denen, aus wel-  
chen sie entstehen, läßt sich noch keine klare Einsicht in  
ihre Bildungsweise entwickeln, daher die Verschiedenheit  
der Ansichten über ihre Constitution. Durch Einwirkung des  
Schwefelsäurehydrats auf Oelsäure, Margarinsäure oder auf  
Olivenöl wird eine Reihe von merkwürdigen Verbindungen  
gebildet, die von E. Frémy entdeckt und untersucht wor-  
den sind. Oelsäurehydrat und Schwefelsäurehydrat vereini-  
gen sich beide mit einander zu einer in Wasser löslichen  
Doppelsäure. Margarinsäurehydrat löst sich in Schwefelsäure-  
hydrat, ohne aber eine feste Verbindung damit einzugehen,  
indem sie durch Einwirkung von Wasser ohne Veränderung

wieder davon abgeschieden wird. - Löst man hingegen eine gewisse Quantität Margarinsäure in Oelsäure auf und behandelt das Gemisch mit Schwefelsäurehydrat, so vereinigen sie sich beide mit Schwefelsäure zu schwefelsaurer Margarinsäure und schwefelsaurer Oelsäure. Ein Gemenge beider wird neben schwefelsaurem Glyceryloxyd gebildet, wenn man Olivenöl bei niederer Temperatur und Vermeidung aller Erhitzung mit seinem halben Vol. Schwefelsäurehydrat, das man in kleinen Portionen nach und nach zusetzt, sorgfältig mischt. Das margarinsäure Glyceryloxyd und das ölsäure Glyceryloxyd, woraus dieses Oel besteht, erfährt durch die Schwefelsäure eine ähnliche Veränderung, wie die Hydrate beider Säuren für sich. Die Mischung färbt sich schwach und wird dickflüssig und zähe. Wenn sie 2½ Stunden sich selbst überlassen und mit ihrem doppelten Vol. kalten Wassers vermischt wird, so tritt eine Scheidung ein; die schwefelsäure Margarinsäure und Oelsäure sind beide in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich und begeben sich deshalb, wenn nicht zu viel Wasser zugesetzt wird, auf die Oberfläche der Mischung, wo sie in Gestalt eines Syrups sich sammeln. Die darunter schwimmende sehr saure Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und schwefelsaures Glyceryloxyd. Wenn das Gemenge der schwefelsauren Margarinsäure und Oelsäure mit etwas Wasser gewaschen und alsdann mit mehr Wasser zusammengebracht wird, so löst sich Alles auf. — Diese Auflösung besitzt einen sauren, öligen, hintennach bittern Geschmack, sie läßt sich mit Alkalien ohne Fällung neutralisiren und diese Mischungen geben mit anderen Metallsalzen Niederschläge, welche unlöslich in Wasser sind und in geringer Menge von Alkohol aufgenommen werden. Die schwefelsäure Margarinsäure ist bis jetzt nicht von der schwefelsäuren Oelsäure getrennt worden, es ist aber sehr wahr-

scheinlich, daß diese Säuren für sich eigenthümliche, salzartige Verbindungen zu bilden vermögen.

*Bildung und Darstellung der Metamargarin-, Hydromargaritin-, Hydromargarin-, Metolein- und Hydroleinsäure.*

Das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und schwefelsaurer Oelsäure erleidet für sich eine Zersetzung, wenn sie in wässriger Auflösung sich selbst überlassen bleiben. Diese Zersetzung erfolgt augenblicklich durch Sieden der wässerigen Lösung; in beiden Fällen aber sind die Produkte verschieden von einander. Bei dieser Metamorphose trennt sich die Schwefelsäure von der Margarinsäure und Oelsäure, und aus jeder von beiden letzteren entstehen zwei, in ihren Eigenschaften von einander abweichende Verbindungen. Aus der Margarinsäure entsteht *Metamargarinsäure* und *Hydromargaritinsäure*, aus der Oleinsäure entsteht *Metolein-* und *Hydroleinsäure*. Geschieht die Zersetzung der wässrigen Auflösung bei Siedhitze, so scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die vier so eben genannten Säuren in Form einer Oelschicht ab. Durch Behandlung derselben mit heissem Alkohol löst sich eine Verbindung von *Metamargarinsäure* und *Hydromargaritinsäure*, so wie *Hydroleinsäure* auf, es bleibt die *Metoleinsäure* größtentheils ungelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung krystallisirt die Verbindung von *Metamargarinsäure* und *Hydromargaritinsäure* aus und *Hydroleinsäure* bleibt gelöst. Die Verbindung der beiden ersteren Säuren besitzt alle Eigenschaften einer eigenthümlichen Säure, sie können durch Lösungsmittel nicht von einander geschieden werden und bilden mit Basen eine besondere Reihe von Salzen. Frémy gab ihr dieses eigenthümlichen Verhaltens wegen den Namen *Hydromargarinsäure*. Wird das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und -Oleinsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser ge-

löst und sich selbst überlassen, so scheidet sich sehr bald ein Gemenge von Metamargarinsäure und Metoleinsäure ab, während Hydromargaritinsäure und Hydroleinsäure gelöst bleiben. Wird diese Lösung, das heißt die Verbindung dieser beiden Säuren mit Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so trennen sie sich von der Schwefelsäure und begeben sich im geschmolzenen Zustande auf die Oberfläche der heißen Flüssigkeit. Zur Darstellung und Scheidung der Metamargarinsäure und Metoleinsäure unterwirft man das Gemenge dieser beiden Säuren, wenn es sich aus der Auflösung der schwefelsauren Margarinsäure und - Oleinsäure in kaltem Wasser bei ruhigem Stehen abgeschieden hat, einem starkem Drucke zwischen Fliesspapier und erhitzt die rückbleibende feste Masse mit Weingeist von 36° Baumé; die Metamargarinsäure löst sich darin mit Leichtigkeit auf, während von diesem Lösungsmittel nur wenig Metoleinsäure aufgenommen wird. Die beim Abdampfen und Erkalten erhaltenen Krystalle der Metamargarinsäure werden durch weitere Behandlung und Krystallisation aus Alkohol rein und frei von Metoleinsäure erhalten. Der Metoleinsäure entzieht man die aufgelöste Metamargarinsäure durch mehrmalige Behandlung mit heißem Alkohol und Aussetzen einer Temperatur von mehreren Graden unter Null, wo sich die letzten Spuren der Metamargarinsäure absetzen; die Trennung der Hydromargaritinsäure von der Hydroleinsäure läßt sich noch leichter bewerkstelligen. Die erstere ist nämlich in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, während die letztere beinahe in allen Verhältnissen davon aufgenommen wird.

Man vertheilt deshalb das Gemenge beider Säuren, (schwefelsaure Margarinsäure und - Oleinsäure), was man beim Kochen der Flüssigkeit erhält, aus der sich keine Metamargarinsäure und Metoleinsäure abgesetzt hat, in kaltem Weingeist, und wäscht sie damit so lange aus, bis die abgelaufene

Flüssigkeit nichts Oeliges mehr hinterläßt; die letzten Spuren von Hydroleinsäure trennt man von dem Rückstande, indem man ihn mehrmals aus heißem Alkohol krystallisiren läßt; die zuletzt erhaltenen Krystalle sind reine Hydromargaritinsäuren. Die Hydroleinsäure schlägt man durch Zusatz von Wasser aus ihrer weingeistigen Auflösung nieder und befreit sie durch Aussetzen einer niederen Temperatur von der gelösten Hydromargaritinsäure, die sich in diesem Falle krystallinisch abscheidet.

*Metamargarinsäure.* Symb.  $m\bar{M} + 3 \text{ aq.}$

Ihre Bildung und Darstellung wurde so eben erwähnt. Beim Erkalten der geschmolzenen Metamargarinsäure erhält man farblose, durchsichtige, verfilzte Nadeln von geringer Härte, aus Alkohol und Aether krystallisirt sie in warzigen Krystallen oder in glänzenden, glimmerähnlichen Blättchen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt und gesteht bei  $50^{\circ}$  zu einer durchscheinenden Masse; für sich der Destillation unterworfen verflüchtigt sie sich unter Zeichen von Zersetzung. Die Metamargarinsäure verbindet sich mit Basen zu den metamargarinsauren Salzen; mit einem Ueberschuß von Bleioxyd zusammengeschmolzen, verliert sie 3 Atome Wasser, welche durch 2 Aeq. Metalloxyd ersetzt werden, ein Verhalten, das ungewöhnlich ist. Erhitzt man Metamargarinsäure mit etwas überschüssiger Kalilauge, so erhält man eine durchscheinende Masse, welche mit Alkohol ausgekocht, nach dem Erkalten desselben körnige, ziemlich harte Krystalle liefert. Nach Frémy ist dieses Salz saures, metamargarinsaures Kali; es ist löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Weingeist, die letztere Lösung röthet die Lakmustinctur, die Röthung verschwindet bei Zusatz von Wasser. Wird die Metamargarinsäure mit einem großen Ueberschuß von Kalilauge be-

handelt, so erhält man, wenn die Verbindung mit geringen Quantitäten Alkohol behandelt wird, ein Salz, welches sich aus seiner Auflösung stets in Form einer Gallerte absetzt. Frémy betrachtet es als neutrales Salz. Löst man das saure, metamargarinsäure Kali in Alkohol auf und setzt nach und nach geringe Mengen Wasser zu, so schlägt sich reine kalifreie Metamargarinsäure in perlmutterglänzenden Schuppen nieder. Eine Auflösung des nämlichen Salzes in 100 Th. Wasser nimmt nach wenigen Tagen eine alkalische Reaction an, indem sich ein übersaures metamargarinsäures Kali zu Boden setzt; Natron und Ammoniak verhalten sich gegen die Metamargarinsäure gleich wie Kali.

*Hydromargaritinsäure.* (Symb.  $h\bar{M}t + 2\text{aq.}$ )

Farblose rhombische Prismen von ziemlicher Härte, leicht in Pulver zu zerreiben, und in ihrem Ansehen verschieden von den fetten Säuren, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Krystalle schmelzen und gestehen bei  $+68^{\circ}\text{C.}$  Durch trockne Destillation zerlegt sie sich in Wasser und Metamargarinsäure. Mit den Basen bildet sie die hydromargaritinsäuren Salze, von denen die mit alkalischer Basis löslich sind und ein den correspondirenden metamargarinsäuren Salzen ähnliches Verhalten zeigen; alle anderen hydromargaritinsäuren Salze sind unlöslich.

*Hydromargarinsäure.* (Symb.  $h\bar{M} + 2\text{aq.}$ )

Am einfachsten und reinsten erhält man diese Säure durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomgewichten der vorher beschriebenen Säuren und Krystallisation der erhaltenen Masse aus Alkohol. Aus concentrirten alkoholischen Auflösungen erhält man diese Verbindungen zuweilen in kleinen, wenig glänzenden Nadeln, meistens in grossen halbkugligen Massen abgesetzt; sie ist in Alkohol weit leichter lös-

lich als die Metamargarinsäure und die Hydromargaritinsäure, sie schmilzt und geseht bei 60° zu einer undurchsichtigen Masse, welche keine Aehnlichkeit mit den beschriebenen Säuren besitzt; mit Basen bildet diese Säure eine Reihe von eigenthümlichen Salzen, deren Verhalten im Uebrigen analog ist dem Verhalten der metamargarinsäuren. Die Verbindungen der Säure mit den Alkalien sind löslich, die anderen unlöslich in Wasser. Hydromargarinsäures Kali krystallisirt aus Alkohol in warzigen Krystallen und reagirt in dieser Lösung sauer, in 500 Th. Alkohol gelöst, scheidet Zusatz von Wasser reihe Hydromargarinsäure ab. Die Hydromargarinsäure wird durch die Destillation in Metamargarinsäure verwandelt.

*Ueber die Zusammensetzung der Metamargarin-, Hydromargaritin- und Hydromargarinsäure.*

Die 3 Säuren, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Olivenöl entstehen, sind von Frémy analysirt worden, das Resultat der Analyse ist folgendes:

*Metamargarinsäure.*

	krystallisirte Säure		wasserfreie Säure		
	I.	II.	I.	II.	III.
Kohlenstoff .	74,906	75,2	78,6	78,6	77,6
Wasserstoff .	12,650	12,7	12,9	13,3	13,4
Sauerstoff .	12,444	12,1	8,5	8,1	9,0
	100,000	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die als wasserfrei angenommene Säure wurde in ihrer Verbindung mit Bleioxyd und Silberoxyd analysirt; hieraus entwickelt Frémy, mit Zugrundelegung der Analyse des sauren Kalisalzes, eine theoretische Zusammensetzung, welche, um Bruchzahlen zu vermeiden, die nach den Regeln der Proportionen unzulässig sind, doppelt genommen die folgende ist:

*Wasserhaltige Säure.*

70 At. Kohlenstoff . . .	5350,450	—	75,109
140 — Wasserstoff . . .	873,565	—	12,262
9 — Sauerstoff . . .	900,000	—	12,629
<hr/>			
1 At. Metamargarinsäure	7121,015	—	100,000.

*Wasserfreie Säure im Blei- und Silber-Salz.*

70 At. Kohlenstoff . . .	5350,450	—	78,810
134 — Wasserstoff . . .	836,126	—	12,320
6 — Sauerstoff . . .	600,000	—	8,810
<hr/>			
1 At. wasserfreie Säure	6786,576	—	100,000.

Nach dieser Formel neutralisirt 1 Atom Metamargarinsäure 2 At. Basis und sie gehört zu den zweibasischen Säuren; die Formel  $C_{35} H_{70} O_{4\frac{1}{2}}$  wäre demnach der Ausdruck eines Aequiv. Säure. Wie man leicht bemerkt, entfernt sich der Wasserstoffgehalt in dem theoretischen Resultat in dem Grade von dem des direkten Versuches, daß der erstere ohne weitere Bestätigung nicht angenommen werden kann. Nach der Formel  $C_{35} H_{67} O_3$ , welche 1 Aeq. wasserfreie Säure bezeichnet, sollten sich 3393,2 Metamargarinsäure verbinden mit 1 Atom Silber- oder Bleioxyd.

Nach den von Frémy angestellten Analysen ist das Atomgewicht der mit beiden Oxyden verbundenen Säure

in dem Bleisalze	in dem Silbersalze
	I. II.
4460	3611 3103

Nach der Bestimmung des Kaligehaltes in dem sauren metamargarinsäuren Kali beträgt die Quantität der mit 1 At. Kali vereinigten Säure 6783; nach der Bestimmung des Wassergehaltes der krystallisirten Säure giebt sie in Frémy's Versuchen 3 Atome Wasser ab, indem sie sich mit 2. Atomen Bleioxyd verbindet; nach der Analyse des sauren Kalisalzes



sind darin 3 Atome Wasser ersetzt durch 1 Atom Kali, was lauter ungewöhnliche Verhältnisse sind.

### Hydromargaritinsäure.

Frémy's Analyse der krystallisirten Hydromargaritinsäure gab in 100 Theilen:

	wasserhaltige Säure		—	wasserfreie S.
	I.	II.		
Kohlenstoff . . .	71,86	72,1	—	73,73
Wasserstoff . . .	12,22	12,3	—	12,20
Sauerstoff . . .	15,92	15,6	—	14,07
	100,00	100,0	—	100,00.

Hieraus berechnet Frémy folgende theoretische Zusammensetzung, welche, um halbe Aequivalente zu vermeiden, doppelt genommen ist:

70 At. Kohlenstoff . . .	5350,450	—	71,71
146 — Wasserstoff . . .	911,003	—	12,22
12 — Sauerstoff . . .	1200,000	—	16,07
1 At. kryst. Säure . . .	7461,453	—	100,00.

In der an Basen gebundenen Säure sind 2 Atome Hydratwasser ersetzt durch 2 Aequiv. Metalloxyd; sie enthält nach Frémy:

70 At. Kohlenstoff . . .	5350,450	—	73,83
142 — Wasserstoff . . .	886,044	—	12,21
10 — Sauerstoff . . .	1000,000	—	13,83
1 At. wasserfr. Säure . . .	7236,494	—	100,00.

Die Uebereinstimmung dieser theoretischen Resultate mit denen der Versuche ist sehr groß, namentlich hätte darnach die Analyse der wasserhaltigen Säure mehr Kohlenstoff und die der wasserfreien etwas weniger Wasserstoff gegeben, als die Rechnung verlangte. Nach der angeführten Formel gehört die Hydromargaritinsäure zu den zweibasischen Säuren;

ihr Aequiv. würde durch die Zahl 3618, entsprechend der Formel  $C_{35} H_{74} O_5 + aq.$ , zu bezeichnen seyn, allein nach der von Frémy angeführten Analyse des Silbersalzes enthalten 0,319 Silbersalz 0,231 wasserfreie Säure, woraus die Aequivalentzahl der Säure 3809 ist; berechnet man hiernach die Zusammensetzung der Säure in dem Silbersalz, so erhält man als theoretisches Resultat:

		in 100 Theilen
74 At. Kohlenstoff	= 5656,19	— 74,62
148 — Wasserstoff	= 923,48	— 12,19
10 — Sauerstoff	= 1000,00	— 13,19
		7579,67 — 100,00.

Die wasserhaltige Säure würde enthalten

74 At. Kohlenstoff	= 5656,19	— 72,47
152 — Wasserstoff	= 948,44	— 12,15
12 — Sauerstoff	= 1200,00	— 15,38
		7804,63 — 100,00.

Wenn man die Zusammensetzung der Hydromargaritinsäure nach dieser Formel mit den Zahlen vergleicht, welche durch die Analyse der an Basen gebundenen Metamargarinsäure erhalten worden sind, so ergibt sich eine Art von Zusammenhang zwischen beiden. Nach Frémy's Beobachtung kann die Hydromargaritinsäure durch Destillation übergeführt werden in Metamargarinsäure, wobei er kein anderes Produkt als Wasser bemerkte; wenn man nun von der Formel  $C_{74} H_{152} O_{12}$  die Elemente abzieht von 2 Atomen Kohlensäure und 2 Atomen Wasser

	$C_{74}$	$H_{152}$	$O_{12}$
minus	$C_2$	$H_4$	$O_6$
so bleibt	$C_{72}$	$H_{148}$	$O_6$

Diese Verhältnisse drücken aber genau die Zusammensetzung der wasserfreien Metamargarinsäure aus, nämlich:

2 \*

72 At. Kohlenstoff	= 5503,32	—	78,31
148 — Wasserstoff	= 923,48	—	13,15
6 — Sauerstoff	= 600,00	—	8,54
	7026,80	—	100,00.

Wie früher schon angedeutet worden ist, ist die Analyse der krystallisirten Metamargarinsäure mit einem Fehler behaftet, welcher mit dieser jede weitere Vergleichung ausschließt. Was nun zuletzt die Zusammensetzung der Hydromargarinsäure betrifft, die als eine Verbindung der Hydromargaritinsäure mit Metamargarinsäure angesehen werden muß, so entspricht die Formel

73 At. Kohlenstoff	= 5579,8	—	75,25
150 — Wasserstoff	= 935,96	—	12,62
9 — Sauerstoff	= 900,00	—	12,13
	7415,76	—	100,00

sehr genau der Zusammensetzung der wasserfreien, und die Formel

73 At. Kohlenstoff	= 5579,8	—	73,03
154 — Wasserstoff	= 960,92	—	12,57
11 — Sauerstoff	= 1100,00	—	14,40
	7640,72	—	100,00.

derjenigen der wasserhaltigen Säure.

Nimmt man die letztere doppelt . . . =  $C_{146} H_{308} O_{22}$

und zieht davon ab die Elemente

von 1 At. Metamargarinsäure  $C_{72} H_{148} O_6$  }  
 u. 1 At. Hydromargarinsäure  $C_{74} H_{148} O_{10}$  } =  $C_{146} H_{296} O_{16}$

so bleiben die Elemente von 6 At. Wasser =  $H_{12} O_6$ .

Frémy's Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säuren entfernt sich sehr wesentlich von der so eben entwickelten; er betrachtet nach den von ihm gewählten Formeln diese Säuren als entstanden aus Margarinsäure, zu deren Elementen die Elemente von Wasser in einer Form getreten sind, wo

sie aufhören abscheidbar durch Basen zu seyn. — Als Grundlage seiner Schlüsse nimmt er die Formel  $C_{70} H_{138} O_8$  für den Ausdruck der Zusammensetzung der Margarinsäure an, allein für die Richtigkeit derselben spricht ausschliesslich nur die Meinung, dass Margarinsäure und Talgsäure ein gemeinschaftliches Radikal besitzen; aber die Analyse von Chevreul muß so lange als strenger Beweis ihrer Unrichtigkeit angesehen werden, als sie noch nicht widerlegt ist und damit bleibt von selbst eine Einsicht in ihre Bildungsweise unerledigt. Abgesehen hiervon entsteht nach Frémy die Metamargarinsäure, indem zu 1 Atom Margarinsäure die Elemente von 1 Atom Wasser treten.



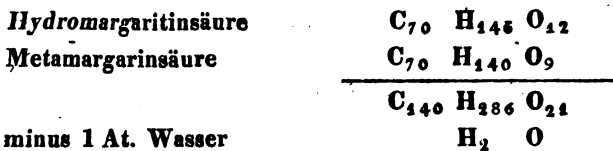
Metamargarinsäure nach Frémy  $C_{70} H_{140} O_9$ .

Die Hydromargaritinsäure entsteht auf ähnliche Weise durch Aufnahme von 4 Atomen Wasser in die Formel der Margarinsäure



Frémy's Formel der Hydromargaritinsäure  $= C_{70} H_{146} O_{12}$ .

Bei der Bildung der Hydromargarinsäure aus Hydromargaritinsäure und Metamargarinsäure würden sich von den Elementen beider die Bestandtheile eines Atom's Wasser trennen:



bleiben 2 At. Hydromargarinsäure  $C_{140} H_{284} O_{20}$ .

Diese Entwicklung in der Form, so wie sie von Frémy gegeben ist, giebt ein deutliches Bild über die Entstehung

dieser Säuren, und über die Metamorphosen, die sie durch die Einwirkung der Wärme erfahren; allein die Analysen können nicht als genügende Begründung dieser Ansicht angesehen werden; dasselbe gilt von der vorher erwähnten Ansicht, welcher eine feste Basis in den unbestimmten Atomgewichten mangelt, so wie sie nämlich aus den Analysen der Salze dieser Säuren sich ergeben haben. Eine von beiden abweichende Ansicht über die Constitution dieser Säuren ist von Berzelius aufgestellt worden, er betrachtet sie als verschiedene Oxydationsstufen eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Formel  $C_{35} H_{70}$  zusammengesetzten Radikales, was er *Piotin* nennt, und man würde in diesen 3 Säuren eine *piotnige Säure*, *Unterpiotinsäure* und *Piotinsäure* haben; bezeichnet man dieses Radikal mit 2 R, so ist



Die Uebereinstimmung der von Frémy durch die Analyse gefundenen Zahlen der als wasserfrei betrachteten Säuren, von denen man, wie bemerkt, allen Grund hat zu glauben, daß sie sich nur der Wahrheit nähern mit den nach diesen Formeln berechneten, ist überraschend, allein mit der Annahme dieser Constitution hört alle Einsicht in ihre Metamorphosen auf und noch viel weniger kann man hieraus Rechenhaft über ihre Bildung geben und das ist eben der eigentliche Zweck einer analytischen Untersuchung. Wie wenig die Uebereinstimmung solcher Berechnungen als Maassstab für die Beurtheilung eines analytischen Resultates angenommen werden darf, ersieht man z. B. aus der folgenden Formel für die Hydromargaritinsäure, welche nach derselben als saures margarinsaures Aethyloxyd angesehen werden kann. Die Formel  $C_{74} H_{150} O_{12}$  giebt in 100 Th.:

		Frémy gefunden	
Kohlenstoff	. . . . . 72,5	—	72,1
Wasserstoff	. . . . . 12,0	—	12,3
Sauerstoff	. . . . . 15,5	—	15,6
100,0		—	100,0.

Und sie enthält die Elemente von

1 At. Margarinsäure	. . . . .	$C_{70}$	$H_{134}$	$O_8$
1 — Aether	. . . . .	$C_4$	$H_{10}$	$O$
3 — Wasser	. . . . .		$H_6$	$O_3$
1 — Hydromargaritinsäure		$C_{74} H_{150} O_{12}$ .		

*Metolein- und Hydroleinsäure.*

Beide Säuren werden als Produkte der Metamorphose der Oelsäure oder des Oleins in dem Olivenöl erhalten, wenn letzteres mit Schwefelsäurehydrat in Berührung gebracht wird. Die Metoleinsäure bleibt bei der Darstellung der Metamargarinsäure, wenn das Gemisch Beider mit Alkohol behandelt wird, zum größten Theil ungelöst zurück. Durch Kochen mit frischem Alkohol und Aussetzen einer niederen Temperatur, wo sich die letzten Spuren Metamargarinsäure im festen Zustande ausscheiden, bleibt zuletzt reine Metoleinsäure. Die Hydroleinsäure bleibt bei der Darstellung der Hydromargaritinsäure in Alkohol gelöst, woraus sie durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Wenn man sie lange Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter Null aussetzt, so scheidet sich die noch gelöste Hydromargaritinsäure krystallinisch ab.

*Metoleinsäure.* Symb.  $m\bar{O}l + 2 aq.$

Die Metoleinsäure stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche mischbar in allen Verhältnissen mit Aether, unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Alkohol ist. Durch letzteren Charakter unterscheidet sie sich wesentlich von der Oleinsäure und Hydroleinsäure. Durch

Destillation wird sie zersetzt in Kohlensäure und einen flüssigen Kohlenwasserstoff. Mit Bleioxyd erhitzt verliert sie 2 Atome Wasser; in den übrigen Verbindungen mit Basen wird nach Frémy 1 Atom Wasser ersetzt durch 2 Atome Basis, ein Verhältniß, was ungewöhnlich ist; die meisten metoleinsauren Salze sind saure Salze; die mit alkalischer Basis sind löslich, alle übrigen unlöslich und schwer krystallisirbar.

*Hydroleinsäure.* Symb.  $h\bar{O}l + 2\text{aq.}$

Die Hydroleinsäure ist eine wenig gefärbte Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Aether und Alkohol, im unreinen Zustande besitzt sie oft einen schwach aromatischen Geruch; mit Bleioxyd erhitzt verliert sie 2 Atome Wasser; die übrigen salzartigen Verbindungen enthalten 2 Atome Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser, so daß mithin nur 1 Aeq. Hydratwasser ersetzt ist, durch die metallische Basis.

*Zersetzungsprodukte der Metoleinsäure und Hydroleinsäure.*

Wenn man diese beiden Säuren der Destillation unterwirft, so zerlegen sie sich in Kohlensäure, zwei sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen, in Elaën und Oleën und in eine andere öltartige Flüssigkeit. *Oleën* und *Elaën* besitzen eine dem ölbildenden Gase gleiche Zusammensetzung; sie können durch ihren ungleichen Siedpunkt von einander getrennt werden; unterwirft man das Produkt der Zersetzung der beiden Säuren einer neuen Destillation bei  $130^{\circ}$ , so gehen die beiden Kohlenwasserstoffverbindungen über, während das beigemischte dritte öltartige Produkt zurückbleibt. Wenn man nun das Uebergegangene mit etwas Kalilauge von beigemischten fetten Säuren befreit und eine Zeit lang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung läßt, so hat man ein reines Gemenge von Oleën und Elaën; beide können von einander durch vorsichtige Destillation getrennt werden. Das

Oleën siedet bei  $55^{\circ}$  und destillirt zuerst über; das Elaën bleibt im Rückstande, wird dieses eine Zeit lang einer Temperatur von  $100^{\circ}$  ausgesetzt und zuletzt über trockenes Kalihydrat rectificirt, so wird ihm das beigemischte dritte ölarartige Produkt, was Frémy *empyreumatisches Oel* nennt, entzogen.

*Oleën.*

Farblose, ätherartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von schwach knoblauchartigem, durchdringendem, ekelhaftem Geruch, sehr entzündlich, mit weißer, schwach in's Grünliche spielender Flamme brennend, kaum löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether; es scheint auf den Organismus eine giftige Wirkung zu haben, indem Vögel, seinem Dampf ausgesetzt, starben. Der Siedpunkt des reinen Oleëns ist bei  $55^{\circ}$ ; das spec. Gew. seines Dampfes nach dem Versuch = 2,875.

*Elaën.*

Farblose, ölarartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, siedet bei  $110^{\circ}$ , von ähnlichem Geruch, wie Oleën, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,488, brennt mit weißer, leuchtender Flamme, erleidet durch concentrirte Schwefelsäure keine Veränderung, verbindet sich mit Chlor unter Entwicklung von Salzsäure. Die neue Chlorverbindung ist flüssig und enthält 55,64 pCt. Kohlenstoff, 9,04 pCt. Wasserstoff und 35 pCt. Chlor.

*Ueber die Zusammensetzung der Metoleinsäure und Hydroleinsäure.*

Frémy erhielt durch die Analyse des Metoleinsäurehydrates und des metoleinsäuren Silberoxyds folgende Zahlen für ihre Zusammensetzung:



	Metoleinsäurehydrat	Metoleinsäure im Silbersalz.
Kohlenstoff . . . . .	75,8	77,2
Wasserstoff . . . . .	11,9	12,2
Sauerstoff . . . . .	12,3	10,6
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0.

Hieraus berechnet er folgende theoretische Zusammensetzung:

	Hydrat	wasserfr. Säure
70 At. Kohlenstoff .	75,9	70 At. Kohlenstoff . 77,3
128 — Wasserstoff .	11,3	126 — Wasserstoff . 11,3
9 — Sauerstoff .	12,8	8 — Sauerstoff . 11,4
	<hr/>	<hr/>
	100,0.	100,0.

Der Quantität des Wassers nach, welches aus der Metoleinsäure durch Behandlung mit Bleioxyd abgeschieden wird (2 Atome), würde, wie man sieht, das Silbersalz neben 2 Aeq. Silberoxyd noch 1 Atom Wasser enthalten; das Atom der wasserfreien Säure würde seyn, das Atom Wasser abgezogen, =  $C_{70} H_{124} O_7 = 3412,2$ . Frémy erhielt aber bei der Analyse des Silbersalzes, auf 213 Säure, 70 Silberoxyd und hiernach berechnet ist das Aequivalent der Säure = 4415; zieht man hiervon 1 Atom Wasser ab, so bleibt die Zahl 4303, welche stets noch um  $\frac{1}{4}$  höher ist, als die Zahl, welche Frémy annimmt. Berechnet man nach dem Atomgewicht der Säure, so wie es aus dem Silbersalz erhalten wird, die Zusammensetzung der wasserfreien und der wasserhaltigen Metoleinsäure, so erhält man:

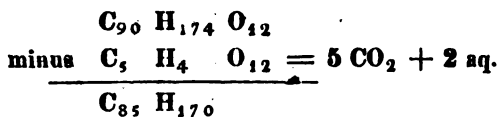
	in 100 Th.
90 At. Kohlenstoff =	6879,150 — 76,98
170 — Wasserstoff =	1060,750 — 11,83
10 — Sauerstoff =	1000,000 — 11,19
	<hr/>
	8939,900 — 100,00.

Nach diesem Atomgewicht wäre die Metoleinsäure eine zweibasische Säure, d. h. sie würde in ihren neutralen Salzen sich mit 2 Atomen Basis verbinden. Das Hydrat dieser

Säure wäre demnach nach der Formel  $C_{90} H_{174} O_{12}$ , die wasserfreie nach der Formel  $C_{90} H_{170} O_{10}$  zusammengesetzt. Diese Formeln geben in 100 Theilen:

	Hydrat.	—	wasserfr. Säure.
Kohlenstoff . . . .	75,06	—	76,95
Wasserstoff . . . .	11,83	—	11,86
Sauerstoff . . . .	13,11	—	11,19
	100,00	—	100,00.

Diese theoretischen Resultate entfernen sich im Kohlenstoffgehalte sehr wenig von dem der directen Versuche; der kleine Ueberschufs von Kohlenstoff ließe sich voraussehen, indem die Entfernung der letzten Spuren Metamargarinsäure auf dem befolgten Wege nicht zu erwarten steht. Nimmt man diese Formel als richtig an, so erklärt sich die Zersetzung des Metoleinsäurehydrates durch Einwirkung der Wärme auf eine höchst einfache Weise; es trennen sich nämlich davon die Elemente von 5 Atomen Kohlensäure und 2 Atomen Wasser. — Es bleibt in Folge der Abscheidung derselben ein dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff.



Diese Formel kann 2 Kohlenwasserstoff-Verbindungen ausdrücken, wovon die eine, das Oleën, aus  $C_{40} H_{80}$ , die andere, das Elaën, aus  $C_4, H_{90}$  besteht; Fr émy fand nämlich das spec. Gewicht des Dampfes des Elaëns = 4,488, woraus sich ergibt, daß 1 Volum  $4\frac{1}{2}$  Volum (45) Kohlenstoff auf 9 Vol. (90) Wasserstoff enthält, hiernach erhält man für das berechnete spec. Gewicht 4,4117. In der Chlorverbindung, welche das letztere bildet, würden hiernach 10 At. Wasserstoff ersetzt seyn durch ihre Aequivalente von Chlor und diese Verbindung würde in 100 Th. geben:

45 At. Kohlenstoff	= 3489,575	—	55,91	
80 — Wasserstoff	= 499,180	—	8,11	
10 — Chlor	= 2213,250	—	35,98	
		6152,005	—	100,00.

Nach Frémy enthält diese Verbindung 1 Volum Elaën  $C_{4,5} H_9$  auf 1 Vol. Chlor, allein die große Menge Salzsäure, die sich bei seiner Bildung entwickelt, ist ein directer Beweis gegen diese Zusammensetzung.

Was die Zusammensetzung der Hydroleinsäure betrifft, so ist sie nach Frémy:

	Hydrat		in den Salzen
Kohlenstoff . .	73,9 — 74,38	—	75,5 — 75,33
Wasserstoff . .	11,8 — 11,92	—	12,4 — 11,86
Sauerstoff . .	14,3 — 13,70	—	12,1 — 12,81
		100,0 — 100,00	100,0 — 100,00.

Hieraus berechnet Frémy die folgende Zusammensetzung, welche doppelt genommen ist, um die halben Atome zu vermeiden:

	Hydrat		wasserfr. Säure
C 70 =	5350,00 — 74,44	C 70 =	5350,0 — 75,9
H 130 =	811,18 — 11,62	H 132 =	823,6 — 11,3
O 10 =	1000,00 — 13,91	O 9 =	900,0 — 12,8
		7161,18 — 100,00	7073,6 — 100,0.

Man bemerkt leicht, daß die Analyse mit dem theoretischen Resultate sehr wenig Uebereinstimmung zeigt. Die wasserfreie Hydroleinsäure wäre hiernach isomerisch mit der wasserhaltigen Metoleinsäure und die Formel  $C_{9,0} H_{174} O_{12}$  würde ebensogut die Zusammensetzung der wasserfreien Hydroleinsäure und ihre Zersetzungsweise durch die Wärme erklären können. Nach Frémy wird das Aequivalent der Säure durch die Zahl 3468,2 ausgedrückt. Aber aus seiner

Analyse des Bleisalzes ergibt sich für 1 Aeq. Säure die Zahl 11254, und aus der des Silbersalzes die Zahl 5770, welche sehr weit von der angenommenen sich entfernen.

---

---

**Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen  
über einige andere Produkte der wechselseitigen  
Einwirkung von Platinchlorid und  
Aceton;**

von Dr. *W. C. Zeise*, Prof. der Chemie an der  
Universität zu Copenhagen.

---

(Aus dem Dänischen übersetzt von Dr. Wiggers.)

---

Bei der wechselseitigen Einwirkung von Platinchlorid und Alkohol wird, wie ich bereits vor einigen Jahren gezeigt habe, eine Verbindung von 2 Atomen Platinchlorür und 1 At. Aetherin (oder, wenn man will, von 1 Atom Platinchlorür und 1 Doppelatom Elayl) gebildet, — wie es scheint, wesentlich dadurch, daß 4 Atome Chlor 2 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Aetherin überführen, während ein anderes Atom Aetherin, oder vielleicht 2 Doppelatome Elayl, von den dabei hervorgebrachten 2 Atomen Platinchlorür aufgenommen wird. Es war wahrscheinlich, daß außer dem Alkohol auch andere organische Stoffe in ähnliche Wechselwirkung mit dem Platinchlorid treten könnten. Die, welche zuvörderst und vorzüglich zu versuchen werth zu seyn schienen, waren Holzalkohol und Essigalkohol oder, wie letzterer nun gewöhnlich genannt wird, Aceton. Ich habe mit dem letzten den Anfang gemacht.

Dieser Körper, dessen elementare Zusammensetzung

=  $C_3 H_6 O$  ist, wird bekanntlich gebildet, wenn man ein essigsäures Salz, namentlich die Salze der Baryterde oder Kalkerde, der trocknen Destillation unterwirft. Die Eigenschaften und Verhältnisse des Acetons haben in gewissen Beziehungen mehr Aehnlichkeit mit denen, die den Alkohol charakterisiren, und zwar nicht allein die sogenannten physikalischen, sondern auch die eigentlich chemischen. Das Aceton giebt nämlich nach Kane \*), bei der Einwirkung von Schwefelsäure in verschiedenen Quantitätsverhältnissen Substanzen, deren Zusammensetzung sich von der des Acetons dadurch unterscheidet, daß sie die Bestandtheile von 1 oder 2 Atomen Wasser weniger enthalten, als das Aceton, gleichwie die Produkte, welche der Alkohol unter ähnlichen Umständen liefert, sich von diesem unterscheiden; so daß das, was sich zu dem Aceton gerade so verhält, wie das Aetherin oder das Aetherol zum Alkohol, aus  $6 C + 8 H$  besteht (Kane's *Mesitylen*, von Berzelius *Oenyl* genannt), und das, was dem Aether entspricht (Kane's *Mesityloxyd*, Berzelius's *Oenyl oxyd*), aus  $C_6 H_{10} O$ . Auch kann das Aceton nach Kane mit Schwefelsäure eine Verbindung bilden, die zum Theil der sogenannten Weinschwefelsäure entspricht, und durch Salpetersäure eine andere, die dem Aldehyd zu entsprechen scheint.

Aber unter einigen Umständen zeigt das Aceton ein Verhalten, welches sehr von dem des Alkohol's abweicht, namentlich bei der Behandlung mit Kalium, indem dabei zufolge Löwig's \*\*) Versuchen wohl Kali gebildet wird, aber nicht, wie bei dem Alkohol, unter Entwicklung von Gas; und es wird dabei kein dem Aether entsprechender Stoff hervorgebracht, sondern zwei andere Zusammensetzungen, wovon die

\*) Poggend. Annal. Bd. 44. S. 473.

\*\*) Poggend. Annal. Bd. 42. S. 390.

eine  $C + H_2$  ist. Auch scheint das Aceton nach meinen Versuchen bei der Einwirkung von Kali und Schwefelkohlenstoff keine der Xanthogensäure entsprechende Zusammensetzung zu liefern.

Es entstand nun die Frage, ob das Aceton mit Platinchlorid seine Uebereinstimmung mit dem Alkohol oder eine Abweichung davon zeige: — Wir werden sehen, dafs es hier auf gewisse Weise beide zeigt. — Bevor ich aber zur Beschreibung der hierher gehörigen Versuche übergehe, will ich etwas über die Art anführen, wie man sich das Aceton, welches bekanntlich kein allgemeiner Handelsartikel ist, am Besten verschaffen kann.

*Bemerkung über die Darstellung des Aceton's.*

Kommt es darauf an, das Aceton in bedeutender Menge zu erhalten, so ist seine Bereitung aus essigsaurer Baryterde oder essigsaurer Kalkerde, die, zum wenigsten bei uns, ebenfalls keine allgemeine Handelsprodukte sind, zu beschwerlich und zu kostbar. Noch weniger vortheilhaft ist die Darstellung nach Frémy aus Zucker und Kalkerde \*). Bleizucker geradezu angewandt, ist auch nicht passend, weil dieses Salz zugleich auch eine sehr grofse Menge unzersetzter Essigsäure giebt. Ein Gemisch von Bleizucker und Kalkerde eignet sich dagegen vorzüglich gut. Nachdem ich mir auf diese Weise eine grofse Menge von Aceton mit Leichtigkeit verschafft habe, trage ich kein Bedenken, sie als vorzüglich zu empfehlen.

Das Verhältnifs, welches ich als das Beste gefunden habe, ist 1 Theil gewöhnlich gebrannte (nicht gelöschte) Kalkerde und 2 Theile krystallisirter Bleizucker. Beide müssen sehr fein gerieben und sorgfältig vermischt werden. Bald nach

---

\*) Annal. de Ch. et de Phys. par Gay-Lussac et Arago, T. 50. p. 5. — Auch diese Annal. Bd. XV. S. 277.

der Vermischung löscht sich die Kalkerde auf die gewöhnliche Weise mit dem Krystallwasser unter starker Wärmeentwicklung und ziemlich starker Bewegung in der Masse, aber, da der Dampf nicht den geringsten Geruch nach Aceton bemerken läßt, ohne Verlust an diesem. Das Gemisch kann recht gut in das Destillirgefäß gebracht werden, bevor diese gewaltsame Selbsterhitzung eintritt, und es ist gut, dieses zu thun, weil dessen lockerer und aufgequollener Zustand nach dem Löschen die Einfüllung verlangsamt und weniger leicht macht. Zur Vermeidung jener Wirkung, bereits gelöschte Kalkerde anzuwenden, habe ich nicht vortheilhaft gefunden, weil man dann, um das Produkt nicht so wasserhaltig zu bekommen, daß es die folgenden Arbeiten erschwert, entwässerten Bleizucker anwenden muß, was bei größeren Quantitäten vollkommen so beschwerlich ist, wie das Pulverisiren des Kalks. Die bekannten Flaschen von Eisen, in welchen Quecksilber versandt wird, eignen sich sehr wohl für die Destillation; man kann darin die Operation mit 4 Pf. Bleizucker vornehmen. Die Flasche wird beinahe horizontal in den Ofen gelegt, mit der Mündung jedoch aufwärts. In diese schraubt man ein kurzes, etwas nach unten gebogenes Rohr von Eisen, dessen Fugen mit einem mit Wasser zu einem Teig angerührten Gemisch von 2 Th. Kalk und 1 Th. Sand und ein wenig Salz verkittet werden. Man verbindet dieses mit einem langen, weiten, an dem einen Ende gegen das Eisenrohr aufwärts gebogenen Glasrohr, umgeben mit einem Kühlrohr von Blech, in dem man einen nach oben aufsteigenden Strom von kaltem Wasser unterhält, und läßt das Glasrohr in eine ganz mit Eis umgebene Vorlage treten. Die Hitze wird langsam verstärkt, und erst gegen das Ende bis beinahe zum Glühen. Das rohe Destillat ist ein Gemisch von Aceton, Wasser und (aber in ziemlich geringer Menge) zwei

ölartigen Körpern, die weniger flüchtig als Aceton sind, und von denen der eine wahrscheinlich Kane's Dumasin ist.

Das reine Aceton wird daraus abgetrennt, indem man es mit etwas Chlorcalcium zusammenschüttelt, und das Ganze aus einem Wasserbade destillirt, bis selbst beim Kochen des Wassers nichts Bemerkbares mehr übergeht. Auf der zurückbleibenden Auflösung von Chlorcalcium schwimmt dann ein Theil von jenem Gemisch in Gestalt eines ölartigen Körpers. Aber auch das Destillat enthält davon einen Theil, und ausserdem noch etwas Wasser. Zur völligen Reinigung setzt man es nun ein Paar Tage lang mit einer grossen Menge grob zerstoßenen Chlorcalciums bei Seite, schüttelt es unterdessen öfter damit um, und unterwirft es nach dem Abgessen für sich wieder einer Destillation aus einem Wasserbade in der Art, daß die ersten  $\frac{3}{4}$  für sich genommen werden, die gewöhnlich vollkommen reines Aceton sind, und darauf die Hälfte des Restes, welche gewöhnlich von dem ölartigen Körper so viel enthält, daß sie mit Wasser eine schwache Trübung giebt, und daher, wenn es nöthig ist, wieder rectificirt werden muß \*). — Aus dem Rückstände scheidet sich beim Vermischen mit Wasser eine ziemlich bedeutende Menge von dem ölartigen Körper ab. — Aus 8 Pfund Bleiszucker kann man auf diese Weise 20 bis 22 Loth vollkommen reines Aceton erhalten.

\*) Für diese und ähnliche Destillationen zur Scheidung von Flüssigkeiten von ungleicher Flüchtigkeit bediene ich mich mit Vortheil eines langhalsigen Kolbens, verbunden mittelst eines durchbohrten Korks mit einem weiten zweischenkligen Glasrohr, dessen einer kürzerer, auf dem Kolben senkrecht aufgesetzter, Schenkel in der Hälfte seiner Länge zu einer kugelförmigen Erweiterung aufgeblasen ist. Die Abkühlung in dem erweiterten Theil bewirkt das Zurückfließen des weniger Flüchtigen vorzüglich gut. Für gewisse Fälle kann es nützlich werden, diesen Theil mit einer Blechhülse zu umgeben, in welcher ein Abkühlungsmittel von passlicher Temperatur enthalten ist.



*Ueber die wechselseitige Einwirkung von Platinchlorid und Aceton im Allgemeinen.*

Reines und wohl getrocknetes Platinchlorid löst sich schnell und reichlich unter bemerkbarer Wärmeentwicklung in dem wasserfreien Aceton auf. Die Auflösung, welche anfangs eine röthlichbraune Farbe hat, wird ziemlich bald schwarzbraun und so stark gefärbt, daß sie selbst bei etwa 12 Th. Aceton und 1 Th. Platinchlorid undurchsichtig erscheint.

Unter der Voraussetzung, die übrigens sich später als unrichtig auswies, daß zur Einleitung einer gehörig lebhaften Wirkung zwischen Aceton und Platinchlorid dieselben Umstände erforderlich wären, wie für die Wirkung zwischen Alkohol und Platinchlorid, unterwarf ich eine Auflösung von 1 Th. Platinchlorid in ungefähr 10 Th. Aceton einer Destillation bis zur Syrupsdicke. Das Destillat, welches reich an Salzsäure war, goss ich zurück, setzte außerdem ein wenig Aceton zu, und wiederholte die Destillation bis zu demselben Punkte. — Gasentwicklung fand dabei nicht Statt.

Ich befolgte darauf den Prozeß, welchen ich bei der Behandlung des Platinchlorids mit Alkohol angewandt hatte, und setzte Wasser zu dem Rückstande, in der Erwartung, daß ich hier wenigstens den größten Theil aufgelöst erhalten würde. Aber das Verhalten war in diesem Falle von einer anderen Beschaffenheit, indem nämlich der größte Theil der Masse unaufgelöst blieb in Gestalt eines schwarzen, theerartigen Körpers, während sich etwas mit einer röthlich braunen Farbe auflöste. Diese klar filtrirte Auflösung wurde bei 10 bis 12 Minuten langem Stehen trübe, und bald darauf hatte sich daraus ein gelber, deutlich krystallinischer, aber doch beinahe pulverförmiger Körper abgesetzt. Einige vorläufige Versuche mit diesem Körper zeigten mir bald, daß er eine

eigenthümliche organische Platinverbindung sey, in reinem Zustande, wie wir weiter unten sehen werden, bestehend aus 1 Atom Platin, 2 Atomen Chlor, 6 Atomen Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. — Die schwarzbraune, theerartige Masse war nach dem Auswaschen mit frischen Portionen Wasser, so lange dieses dabei noch eine Farbe annahm, pech- oder harzartig, aber bei einer Temperatur, die etwas höher als gewöhnlich war, so weich und zähe, daß sie sich in lange dünne Fäden ausziehen liefs. Ein wenig unter der gewöhnlichen Temperatur war sie spröde und von fettglänzendem Bruch. Dieser Körper zeigte sich auch bald als eine kohlenstoffreiche Platinverbindung; aber eine successive Behandlung mit schwächerem und stärkerem Alkohol, Aether und Aceton zeigte zugleich, daß er ein Gemisch von mehreren Stoffen war.

Das bei der Behandlung des Platinchlorids mit Aceton erhaltene Destillat, welches, wie schon angegeben ist, reich an Salzsäure war, besafs einen Geruch, der die Gegenwart von nicht nur unverändertem Aceton, sondern auch von wenigstens noch einem anderen Stoffe verrieth.

Den gelben krystallisirenden Körper nenne ich *Acchlor-platin* (ein Name, gebildet nach dem jetzigen Zustande der Chemie, aus den Anfangsbuchstaben der Stoffe, aus welchen er entsteht)\*); den braunen harzartigen Körper will ich, aber nur um ihn hier kurz bezeichnen zu können, *Platinharz*

---

\*) In Rücksicht auf seine Zusammensetzung könnte man ihn Mesityloxyd-Platinchlorür oder Metaceton-Platinchlorür nennen. Theils aber, weil von diesem Namen für das organische Glied noch nichts allgemein angenommen worden ist, theils und vorzüglich, weil man in Zukunft vielleicht Grund haben wird, die Zusammensetzungsweise sich anders vorzustellen, so ziehe ich hier, wie überall in ähnlichen Fällen, einen in dieser Beziehung nichts sagenden Namen vor.

nennen — und, wo es nöthig wird, mit dem zugefügten Worte *rohes*.

Bei mehrfach wiederholten Behandlungsweisen desselben unter Anwendung neuer Portionen der Auflösung in etwas verändertem Verhältniß bekam ich stets dieselben Erscheinungen; aber die Menge des gelben krystallinischen Körpers, der bald meine Aufmerksamkeit vorzugsweise auf sich zog, variierte und war stets ziemlich geringe (selten über 5 Procent vom angewandten Chlorid); auch erhielt ich ihn häufig mit einer grösseren oder geringeren Einmischung von Braun in der Farbe, so wie zuweilen weniger deutlich krystallinisch.

In trockenem Zustande war er, bis auf einige schwarzbraune Körnchen, auflöslich in Aceton, etwas reichlicher in höherer Temperatur als in niedriger. Die Auflösung ertrug ohne Veränderung das Eindampfen durch Destillation; bei der Abkühlung der bis zu einem gewissen Punkte eingedampften Auflösung schied sich das Acechlorplatin mit einer reinen gelben Farbe in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln wieder aus. Erst nach einer viel weiteren Verdampfung schied es sich mit einer bräunlichen Farbe aus und gab eine stark braungefärbte Mutterlauge; aber es nahm beim Auswaschen mit kleinen Portionen Aceton leicht eine rein gelbe Farbe an.

Die wässrige Flüssigkeit, welche bei der erwähnten Behandlung der bis zur Syrupdicke abdestillirten Platinauflösung mit Wasser erhalten wurde (*die rohe Mutterlauge*, wie ich sie der Kürze wegen nennen will), gab, nachdem sie aufs Neue von dem Acechlorplatin, welches sich im Verlauf von etwa 30 Stunden Ruhe (gleichviel, ob in einem offenen oder verschlossenen Gefäß) abgeschieden hatte, abfiltrirt worden war, etwas mehr Acechlorplatin. Oft hatte sich diese Ausscheidung mehrere Tage hindurch wiederholt. Aber diese letzte-

ren Portionen wurden stets von einer immer dunkelbrauner werdenden Farbe erhalten; und durch Reinigung mittelst einer Auflösung in Aceton u. s. w., wurde es davon gewöhnlich nur in ziemlich geringer Menge rein erhalten.

Wird die wässerige rohe Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat eingedampft, so bekommt man am Ende eine, an Salzsäure sehr reiche, syrupdicke, braune Masse, die, auf's Neue mit Wasser ausgewaschen, eine Portion Platinharz giebt, und eine braungelbe Auflösung, die, gleichwie die ursprüngliche, Acechlorplatin beim Stehen absetzt, gewöhnlich aber mit braungelber Farbe. Oft glückte es nicht gut, diese Portion geradezu durch die angeführte Behandlung mit Aceton zu reinigen, weil oft nur ein geringer Theil darin auflöslich ist; aber dieses kann dann auf die Weise geschehen, *dafs* man sie erst in jenem salzsäurereichen Destillat von der Destillation der Platinlösung auflöst, darauf Wasser zusetzt, das auch hier, aber nur in geringer Menge, abgeschiedene Platinharz durch Filtration abscheidet, und die Auflösung hinstellt: Man erhält dann nicht selten das Acechlorplatin mit einer so geringen Einmischung von Braun, *dafs* man die Umkrystallisirung desselben fast unterlassen kann. — Diese Behandlung, d. h. die Auflösung in dem Destillat, u. s. w., kann auch nicht selten mit Vortheil angewandt werden, wenn sich, wie es zuweilen stattfindet, ein Theil Acechlorplatin auf dem Filter ausgeschieden hat, mehr oder weniger mit Platinharz verunreinigt. — Die besondere Wirkung des Destillats schreibe ich der in demselben vorhandenen freien Salzsäure zu, welche bis zu einem gewissen Grade zur Auflösung und Zurückhaltung des Platinharzes besser beiträgt, als das reine Aceton. Aber dabei wird dann auch etwas mehr Acechlorplatin zurückgehalten, als bei der Anwendung von bloßem Aceton.

*Beste Darstellungsmethode des Acechlorplatins.*

Man sieht leicht ein, daß die Darstellung jenes gelben krystallinischen Körpers, wenn man davon eine zu einer gründlichen Untersuchung hinreichende Menge haben will, ziemlich mühsam ist; und hätte ich keine andere Bereitungsmethode gefunden, die ihn reichlicher und leichter liefert, so wäre ich genöthigt gewesen, viele Versuche damit einzuschränken. Dazu kommt, daß jene Hervorbringung unter Beihülfe von Wasser es zweifelhaft machen konnte, ob das Acechlorplatin ein ursprüngliches Produkt der wechselseitigen Einwirkung von Platinchlorid und Aceton ist, oder ob es eigentlich erst durch die Einwirkung des Wassers auf das eine oder andere der ursprünglichen Produkte gebildet wird. — Ich habe inzwischen geglaubt, jene Darstellungsweise so ausführlich, wie geschehen, anführen zu müssen, als Beitrag zur Aufklärung hierhergehöriger Verhältnisse und Phänomene. —

Aber Platinchlorid und Aceton geben das Acechlorplatin ohne das Hinzukommen von Wasser, und es kann ohne Beihülfe von Wärme erhalten werden, wenn man beobachtet, das Chlorid erst mit nur so viel Aceton zu versetzen, daß es damit eine breiartige Masse bildet, und es darauf in einer gut verschlossenen Flasche (mit weiter Oeffnung und einem eingeschliffenen Stöpsel) 30 bis 40 Stunden lang stehen läßt. In der Masse tritt dann während des Vermischens bald eine ziemlich starke Selbsterhitzung ein, und es entwickelt sich ein Körper, welcher sehr stark die Augen reizt, jedoch ohne schädliche Folgen; auch bemerkt man bald durch den Geruch die Bildung von Salzsäure in großer Menge. Die schwarzbraune, anfangs gleichförmige, aber dickflüssige Masse nimmt im Verlaufe von 24 Stunden eine körnige Beschaffenheit an, indem sich daraus, insbesondere am Boden der Flasche, eine braune, krystallinische Masse absetzt.

Wird diese Masse, nach dem Abgießen des noch Flüssigen, auf einem Filter mit Aceton in kleinen Portionen ausgewaschen, so geht die Farbe durch das Wegwaschen des braunen Körpers allmählig in Gelb über. Die abgeessene Mutterlauge giebt oft beim Stehen in einer verschlossenen Flasche im Verlaufe von 24 Stunden noch eine Portion von krystallinischem, braungefärbten Acechlorplatin, welches ebenfalls durch's Auswaschen mit Aceton ziemlich leicht von gelber Farbe erhalten wird. In dieser anderen Mutterlauge ist noch eine Portion enthalten, die nicht zum Auskrystallisiren gebracht werden kann. Diese wird zum größten Theil am besten auf die Weise erhalten, daß man die Auflösung durch Destillation eindampft, bis sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat, sie dann schnell in eine Abdampfschale gießt, mit ein wenig Aceton ausspült, und nun das Ganze (wenn man will, vorher im Wasserbade etwas erwärmt) unter die Glocke der Luftpumpe mit Schwefelsäure und Kalihydrat bringt, unter welcher man es in allmählig verdünnter Luft stehen läßt (weil durch zu rasches Auspumpen natürlicherweise eine zu gewaltsame Bewegung in der Masse entsteht), bis es ganz zu einer festen, firnisartigen, spröden Masse geworden ist. Diese rührt man als Pulver mit Aceton zu einem mäßig dicken Brei an und bringt diesen auf ein Filtrum; nach gehörigem Auswaschen mit Aceton bleibt dann das Acechlorplatin mit einer einigermassen reinen gelben Farbe zurück. — Das bei diesem Auswaschen erhaltene schwarzbraune Liquidum giebt ebenfalls, nach dem Eindampfen durch Destillation bis fast zur Trockne, eine Masse, aus der man durch angemessenes Auswaschen mit Aceton eine Portion von ziemlich reinem Acechlorplatin erhalten kann.

Da aber bei der wechselseitigen Einwirkung von Platinchlorid und Aceton aufser dem Acechlorplatin und dem in Aceton noch auflöslicheren schwarzbraunen Körper auch, wie

wohl in geringer Menge, ein in säurefreiem Aceton unauflöslicher Körper gebildet wird, so muß das durch Auswaschen gereinigte Acechlorplatin in der Wärme mit Aceton digerirt werden (am besten in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade und unter beständiger Bewegung), worauf man die gesättigte Auflösung heiss in eine Flasche mit weiter Oeffnung und Glasstöpsel filtrirt. Beim Erkalten schießt dann das Acechlorplatin vollkommen rein an. Löst man darauf in derselben Art eine neue Portion Salz in der abgossenen Mutterlauge auf und fügt diese Auflösung zu dem ersten Anschufs, so kann man noch eine Portion in den krystallisirten Zustand bringen, und auf diese Weise fortfahren. Man bekommt inzwischen stets nur kleine Krystalle; und da der Unterschied in der Löslichkeit des Acechlorplatins in kochendem und kaltem Aceton nicht groß ist, so ist es doch gemeiniglich vortheilhafter, die Auflösung sogleich bis fast zur Trockne abzudestilliren, den braungefärbten Körper abzuwaschen, das Destillat zur Auflösung von mehrerem anzuwenden, diese Auflösung wieder abzudestilliren, und so fortzufahren. — Durch diese letzte Darstellungsmethode können von dem Acechlorplatin ungefähr 20 Procent vom angewandten Platinchlorid erhalten werden.

#### *Eigenschaften des Acechlorplatin's.*

Das Acechlorplatin ist im wohlgetrockneten Zustande ohne Geruch, von metallischem, herbem (stram) Geschmack. In einer Lichtflamme verbrennt es mit einer etwas grünlichen Flamme und läßt metallisches Platin zurück. Es kann im Oelbade bis zu  $+ 195^{\circ}$  erhitzt werden, ohne daß es durch den Geruch oder die Farbe Zeichen von Zerstörung zu erkennen giebt; aber bei einer Temperatur des Bades von ungefähr  $200^{\circ}$  (genau, wie es scheint,  $+ 203^{\circ}$ ) fängt es an schwarz zu werden und einen säuerlichen, stechenden Ge-

ruch auszustossen. Bei  $+ 225^{\circ}$  des Bades war, bei einem Versuche, Alles verändert, unter Entwicklung von Gas und Dampf von saurem und zugleich eigenthümlichem Geruch, zu einem schwarzen Körper. Bei allmählig verstärkter Hitze bei etwas über  $+ 300^{\circ}$  schien es nicht weiter Geruch auszugeben, und bei darauf folgender Erhitzung in offenem Feuer bis zum Glühem kam nur noch einige Zeit der saure Geruch hervor. Der Rückstand ist gleichförmig schwarz und zeigt selbst unter dem Vergrößerungsglase keine Einmischung von metallischem Platin. Wird die stark erhitzte schwarze Masse schnell an die Luft gebracht, so geräth sie in Brand und verbrennt wie faules Holz (trödskeagtigt), aber ziemlich langsam, zu metallischem Platin. Im Uebrigen muß bemerkt werden, daß bei der Zersetzung dieses Stoffe kein Schmelzen stattfindet und sich kein Brausen und Aufblähen in der Masse zeigt.

Das Acechlorplatin wird nur in sehr geringer Menge vom Wasser aufgelöst. Die anfänglich gelbgefärbte Auflösung wird beim Stehen im Verlauf von einigen Stunden braun; auch nimmt das unter Wasser unaufgelöst stehende Acechlorplatin eine bräunliche Farbe an. Wird es mit dem Wasser erwärmt, so wird es schnell bräun und darauf schwarz, und liefert dabei Produkte, die weiter unten angeführt werden sollen. Aether löst nur sehr wenig von dem Acechlorplatin auf, Alkohol, besonders beim Erhitzen, etwas mehr, und scheidet es beim Abkühlen unverändert krystallisirt wieder ab. Viel reichlicher wird es von Aceton mit gelber Farbe aufgenommen; jedoch löst 1 Th. Aceton kaum über  $\frac{1}{30}$  bei gewöhnlicher Temperatur auf und nur etwas mehr in höherer Temperatur. Die Auflösung reagirt nicht sauer, sondern nur nach dem Hinzukommen von Wasser. Salzsäure, selbst concentrirte, wirkt nur in erhöhter Temperatur darauf; die saure Auflösung erträgt Kochhitze ohne bemerkbare Verän-



derung. Kalilauge löst das Acechlorplatin vollständig auf, aber mit brauner Farbe und also in verändertem Zustande. Beim Erhitzen damit, oder mit Baryt oder Kalk auf trockenem und nassem Wege, gleichwie auch mit Ammoniak als Gas oder in Wasser, Alkohol und Aceton aufgelöst, zeigt sich ein Verhalten, welches besonders erwähnt werden soll. Steht eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton mit Kupferdrehepänen in einem verschlossenen Glase, so überziehen sich jene im Verlauf von 6 bis 8 Stunden mit einer dicken Schicht von einem schwarzen Körper. Durch Zusatz von noch so wenig Salzsäure geschieht dieses in wenig Augenblicken unter Gasentwicklung. Auch mit Quecksilber geschieht die Reduction; im Anfang bekommt man damit ein weißes Amalgam, nach wenig längerem Stehen aber scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, und das Quecksilber kehrt nun wieder zum Theil in seinen liquiden Zustand zurück, Phosphor, in eine gesättigte Auflösung von Acechlorplatin in Aceton gebracht, läuft sogleich mit einer schwarzbraunen Farbe an; die gelbe Flüssigkeit wird schnell immer dunkelbrauner. Im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde ist sie schwarzbraun geworden und setzt darauf einen röthlich braunen Schlamm in Menge ab, während sich die Flüssigkeit fast ganz entfärbt. Ich beabsichtige dieses Verhalten näher zu untersuchen.

Wird zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton ein Gemisch von Aceton und salpetersaurem Silberoxyd in Wasser gesetzt, oder wird die Acechlorplatinlösung zu dieser Flüssigkeit gesetzt, so bekommt man in demselben Augenblicke einen sehr reichlichen Niederschlag von rein gelber Farbe; aber im Verlauf von ein Paar Minuten hat das Ganze eine schwarzbraune Farbe; selbst bei langem Stehen erhält sie sich trübe. — Starke Salpetersäure, zur Acechlorplatinlösung gesetzt, zeigt keine Veränderung. Im Wesentlichen wird jenes Phänomen auch erhalten, wenn man zu

einer sehr milchigen Flüssigkeit, hervorgebracht durch Zusatz einer wässrigen Auflösung von schwefelhaftem Silberoxyd zu Aceton, eine Lösung von Acechlorplatin in Aceton setzt.

Eine wässrige Auflösung von Chlorkalium oder Chlor-natrium nimmt das Acechlorplatin mit gelber Farbe auf, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in weit größerer Menge als Wasser allein. In erhöhter Temperatur wird es darin noch reichlicher aufgelöst, und diese Auflösung erträgt anhaltendes Kochen, ohne im Mindesten Zeichen von Zersetzung zu geben: ein Verhalten, welches die Bildung einer Doppelverbindung anzudeuten scheint. Die Verbindung ist inszwischen hier weit weniger beständig, als zwischen jenen Chloriden und dem brennbaren Chlorplatin (durch Alkohol) und vielleicht außerdem in anderen Beziehungen davon verschieden: über diesen Punkt habe ich mir noch keine befriedigende Aufklärung verschaffen können.

#### *Analyse des Acechlorplatins.*

Das an der Luft wohl getrocknete Acechlorplatin verliert weder bei einem längeren Verweilen in einer Temperatur von ungefähr  $+180^{\circ}$ , noch im Vacuo über Schwefelsäure etwas an Gewicht; und es ist folglich als eine wasserfreie Verbindung zu betrachten, — wenigstens ist es frei von Krystalwasser.

Da ich Grund hatte anzunehmen, daß das Acechlorplatin, außer dem Platin, wenigstens Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff enthielt, und es außerdem nur Sauerstoff enthalten konnte, so stellte ich die Analyse desselben auf folgende Weise an.

A) 1,3807 Grm. Acechlorplatin, wohl getrocknet im Vacuum über Schwefelsäure, wurden mit einer großen Menge wasserfreien kohlensauren Natron's vermischt, das Gemisch

in einen Platintiegel gebracht und mit einer Schicht von kohlen- saurem Natron bedeckt, angemessen erhitzt. Die Masse wurde darauf ausgelaugt und übersättigt mit Salpetersäure. Das Ausgeschiedene wog, nachdem es auf einem Filtrum gesammelt, gehörig ausgewaschen und gehörig lange in der Luft durchgeglüht worden war, 0,735 Grm. Die Auflösung gab durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd u. s. w. 1,060 Grm. geschmolzenen Chlorsilbers. Dieses giebt für 100 Th. Acechlorplatin:

Platin . . . . .	53,2338
Chlor . . . . .	19,1010.

B) 1,0645 Grm. auf dieselbe Weise behandelten Acechlorplatin wurden durch angemessenes Erhitzen in einem Platintiegel vollständig verbrannt. Das Zurückgebliebene, welches reines Platin war, wog 0,5705 Grm. Dies giebt für 100 Theile Acechlorplatin:

Platin . . . . .	53,594.
------------------	---------

C) 1,680 Grm. Acechlorplatin (hier, wie überall, nach dem Verweilen im Vacuo über Schwefelsäure) gab bei einer ähnlichen Behandlung 0,911 Grm. Platin, was für 100 Theile Acechlorplatin giebt:

Platin . . . . .	53,937.
------------------	---------

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nahm ich hier durch Verbrennung vor, theils mit Kupferoxyd, theils mit chromsaurem Bleioxyd mit einem Zusatz von Kupferoxyd. Bekanntlich hat man in neuerer Zeit das chromsaure Bleioxyd als vortrefflich für die Analysen sehr kohlenstoffreicher Verbindungen empfohlen, weil die Verbrennung des Kohlenstoffs dadurch leichter geschieht, als durch Kupferoxyd, zum Theil als eine Folge des Umstandes, daß man durch gehörig starke Erhitzung gegen das Ende die Entwicklung von Sauerstoff in der Masse bewirken kann; und für genaue Analysen von *chlorhaltigen* organischen Stoffen ist je-

nes erwähnte Salz sogar unentbehrlich, weil die Anwendung von Kupferoxyd den Uebelstand herbeiführt, daß das hervorgebrachte Wasser mit Chlorkupfer verunreinigt wird, wodurch folglich die Menge von Wasserstoff zu groß ausfällt.

Wiewohl ich mich bei mehreren Gelegenheiten überzeugt habe, daß man die Analyse einer chlorhaltigen Kohlenstoffverbindung durch Kupferoxyd allein mit mehr Genauigkeit ausführen kann, wenn man dabei eine angemessene Schicht von Kupferoxyd vorlegt und das vorderste Ende der Röhre, auf etwa 2 Zoll, nicht bis zum völligen Glühen erhitzt, so halte ich das chromsaure Bleioxyd doch auch bei solchen Analysen sehr nützlich; und ich machte daher, wie angeführt, bei dieser Gelegenheit davon Gebrauch.

Die Kohlensäure wurde im Uebrigen in Kalilauge aufgesammelt, und der letzte Rest davon auf die gewöhnliche Weise durch einen Luftstrom ausgetrieben. Das Verbrennungsrohr war in eine abwärts gebogene Spitze ausgezogen, und von Korkstöpseln wurde kein Gebrauch gemacht. Zur Fortschaffung einer jeden Spur von Wasser wurde die eingebrachte Masse auf die wohlbekannte Weise durch Erhitzen im Wasserbade und Auspumpen getrocknet.

D) 1,334 Grm. Acechlorplatin gaben 0,947 Grm. Kohlensäure und 0,3425 Grm. Wasser; was für 100 Th. ausmacht:

Kohlenstoff . . . . .	19,6300
Wasserstoff . . . . .	2,8553.

E) 1,248 Grm. Acechlorplatin gaben 0,8625 Grm. Kohlensäure und 0,3305 Grm. Wasser; und dies giebt für 100 Th. Acechlorplatin:

Kohlenstoff . . . . .	19,2210
Wasserstoff . . . . .	2,9408.

Bei diesen Versuchen sind folglich für 100 Th. Acechlorplatin in Mittelzahlen erhalten worden:

	Platin . . . . .	53,5883	
	Chlor . . . . .	19,1010	
	Kohlenstoff . . . . .	19,4260	
	Wasserstoff . . . . .	2,8980, u. folglich	
	Sauerstoff . . . . .	4,9867.	
Nun ist	$\frac{53,5883}{1233,260}$	= 0,04345	oder 1
	$\frac{19,1010}{221,325}$	= 0,086299	— 2
	$\frac{19,426}{76,437}$	= 0,25415	— 6
	$\frac{2,898}{6,2398}$	= 0,46444	— 10
	$\frac{4,9867}{100,600}$	= 0,049867	— 1.

Die berechnete elementare Zusammensetzung des Acchlorplatins ist demnach:

		in 100 Th.
1 At. Platin . . . . .	1233,260	— 53,6920
2 — Chlor . . . . .	442,650	— 19,2710
6 — Kohlenstoff . . . . .	458,622	— 19,6660
10 — Wasserstoff . . . . .	62,398	— 2,7166
1 — Sauerstoff . . . . .	100,000	— 4,3537
	2296,930	— 99,6093,

was, wie man sieht, sehr wohl mit dem oben angeführten gefundenen Resultat übereinstimmt.

Wird dann angenommen, dafs zu 1 Atom Aceton 6 C 12H 2O gehören, so unterscheidet sich der mit 1 Atom Platinchlorür verbundene organische Stoff durch eine Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, die 1 Atom Wasser bilden. Nach Kane \*) bildet sich eine solche Verbindung unter andern

\*) Am angeführten Orte.

durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, und sie konnte in isolirtem Zustande erhalten werden. Sie verhält sich, was ihre Zusammensetzung anbetrifft, zum Aceton, wie der Aether zum Alkohol. Denkt man sich dann das Aceton als ein Hydrat von diesem Acetonäther, oder wie Kane es nennt *Mesityloxyd*, folglich  $= C_6 H_{10} O + H_2 O$ , so kann die Wirkung zwischen dem Platinchlorid und Aceton zum Theil darin bestehend angenommen werden, daß die 2 Atome Chlor, welche 1 Atom Chlorid verliert, sich mit 2 Atomen Wasserstoff aus 1 Atom Aceton verbinden, so daß dieses zu einer eigenthümlichen Zusammensetzung wird, bestehend aus  $6C 10H 2O$ , während der dabei gebildete Chlorwasserstoff ein anderes Atom Aceton katalytisch zersetzt in Wasser und *Mesityloxyd*, welches darauf mit dem Platinchlorür unsere neue Zusammensetzung  $Pt Cl_2 + C_6 H_{10} O$ , giebt.

Gleichwie die hierbei hervorgebrachte Platinverbindung in ihrer Zusammensetzung von der abweicht, welche bei der wechselseitigen Einwirkung von Alkohol und Platinchlorid entsteht, unter andern dadurch, daß das Chlorür darin einen oxydirten organischen Körper aufnimmt, während es sich dagegen in dem brennbaren Chlorplatin nur mit einem Kohlenwasserstoff verbindet, eben so scheint auch kein Acetonaldehyd gleichzeitig mit dem Acechlorplatin gebildet werden zu können, während dagegen die Bildung von dem brennbaren Chlorplatin beim Alkohol stets mit der Bildung von Alkoholaldehyd begleitet wird, denn jenes Aldehyd ist nach Kane  $C_6 H_8 + O_2$ .

Aber die Existenz einer Zusammensetzung von  $6C 12H 2O$  ist noch nicht erwiesen; und, gleichwie alle Verhältnisse des Alkohols eben so gut erklärt werden können, wenn man annimmt, daß er ein zweifaches Hydrat von  $C_4 H_8$  ist, als nach der Hypothese, daß er das Hydrat von dem Oxyde  $C_4 H_{10} + O$  ist, eben so kann man das Aceton auch wohl

als ein zweifaches Hydrat von einem Kohlenwasserstoff  $C_6 H_8$ , oder vielleicht als das Hydrat von  $C_3 H_4$  betrachten; und hier scheint noch die letzte Hypothese den Vorzug zu verdienen.

Nach Kane existirt nämlich ein solcher Kohlenwasserstoff (*Mesitylen*); welcher ebenfalls durch die Behandlung des Acetons mit einer gewissen Menge Schwefelsäure erhalten wird. Und wird dann das Aceton als  $C_3 H_4 + H_2 O$  angenommen, so kann das Acechlorplatin betrachtet werden als  $(Pt Cl_2 + C_3 H_4) + (C_3 H_4 + H_2 O)$ , hervorgebracht dadurch, daß 2 Atome Chlor bei der Bildung von Salzsäure mit 2 Atomen Wasserstoff aus 1 Atom Aceton, 1 At. Sauerstoff auf dasselbe überführt und dadurch Acetonaldehyd gegeben haben, während die Salzsäure 1 Atom Aceton katalytisch in Wasser und Mesitylen zersetzt hat, welches letztere mit dem Platinchlorür und 1 Atom unverändertem Aceton das Acechlorplatin giebt; so daß folglich die Wirkung durch folgende Gleichung vorgestellt werden kann:  $Pt Cl_4 + 3(C_3 H_4 + H_2 O) = Cl_2 H_2 + C_3 H_4 O + [(Pt Cl_2 + C_3 H_4) + (C_3 H_4 + H_2 O)] + H_2 O^*$ .

Hierbei verdient noch, in Rücksicht der Zusammensetzung des brennbaren Chlorplatins vom Alkohol, in Betrachtung gezogen zu werden, daß, wenn Aetherin in demselben angenommen wird, dann 2 Atome Platinchlorür mit 1 Atom desselben verbunden sind, so daß diese Zusammensetzung in die Reihe mit der sogenannten Weinschwefelsäure und Aen damit verwandten Verbindungen kommt; wogegen 1 Atom Acechlorplatin, wenn darin Mesitylen angenommen wird, auf 1 Atom davon (1 Atom Aetherin entsprechend) nur 1 Atom

\*) Anstatt, wie nach der ersten Theorie durch die Gleichung:  $Pt Cl_4 + C_6 H_{12} O_2 + C_6 H_{12} O_2 = Pt Cl_2 + C_6 H_{10} O_2 + H_2 Cl_2 + C_6 H_{10} O + H_2 O$ , wobei man die Bildung eines Körpers annehmen muß, dessen Existenz noch nicht erwiesen worden ist.

Platinchlorür enthält, aber, anstatt des anderen Atoms, 1 At. Wasserstoffoxyd. Vielleicht steht in jedem Fall der Unterschied in Rücksicht auf die Anzahl der Glieder dieser Zusammensetzungen mit der ungleichen Leichtigkeit in Verbindung, mit welcher sie mit den Chlorüren in Verbindung treten können; ja ich habe, zufolge mehrerer darüber angestellten Versuche (von denen bei einer anderen Gelegenheit), Grund zu zweifeln, daß das Acechlorplatin damit wahre, denen des brennbaren Chlorplatin entsprechende Doppelverbindungen geben kann.

Was im Uebrigen die wechselseitige Einwirkung von Platinchlorid und Aceton anbetrifft, so wird dabei eine zahlreiche Menge von Stoffen gebildet; aber einige derselben entstehen ohne Zweifel durch eine eigenthümliche Wirkung der gebildeten Salzsäure auf eine Portion Aceton, und außerdem vielleicht auf einige der Produkte. Genauere Aufklärung hierüber erwarte ich von den Versuchen mit dem Destillat und dem Platinharz, von denen schon etwas hier am Schluss erwähnt werden soll. Aber erst muß ich das, was das Acechlorplatin bei der trocknen Destillation und bei der Destillation mit Wasser liefert, in genauere Betrachtung ziehen.

#### *Platincarburet.*

Das Acechlorplatin wird, wie schon angeführt, bei ungefähr  $+ 200^{\circ}$  zerstört. Bei  $+ 215^{\circ}$  fing bei einem Versuche in einem pneumatischen Destillirapparate eine schwache Gasentwicklung an; bei  $+ 240^{\circ}$  war die Gasentwicklung ziemlich lebhaft, und dann ging ein braungefärbtes Liquidum über. Dieses dauerte bei ziemlich langsam steigender Hitze bis zu  $+ 275^{\circ}$  gleichmäßig fort. Ein Paar Mal schien sich in dem Apparate eine, in ätherartigen Streifen niederfließende, ungefärbte Flüssigkeit zu zeigen. Bei  $300^{\circ}$  war die Bildung von Gas und des braunen Liquidums viel reichlicher.



cher. Am Ende wurde sowohl die Gasentwicklung als auch die Bildung des Liquidums höchst unbedeutend bei diesem Wärmegrade im Oelbade, von dem überall die hier angeführten Wärmegrade gelten. Nun wurde der Apparat im Sandbade einer bis zum Glühen steigenden Hitze ausgesetzt. Die Gasentwicklung wurde dabei wieder lebhaft, und dann kam im Verlauf der letzten Behandlung vollkommen so viel Gas, als bei der Behandlung im Oelbade. Die Erzeugung des Liquidums war dagegen in dieser Periode weit geringer. Als endlich auch bei lebhafter Glühhitze die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Operation unterbrochen. Der Rückstand kam nicht eher in die Atmosphäre, als bis er vollkommen abgekühlt war.

Das braune Destillat, welches so viel Salzsäure enthielt, dafs es sogar an der Luft rauchte, schied beim Zusammenschütteln mit Wasser einen ölartigen Körper ab, der auf der wässrigen Flüssigkeit schwamm: Er besafs einen harzartigen, aber zugleich auch ätherischen Geruch. An Volum betrug diese ausgeschiedene Flüssigkeit bedeutend weniger, als die, woraus sie abgeschieden worden war.

Das Gas war ein Gemisch von viel Salzsäure und einem brennbaren Gas, welches wahrscheinlich leichtes Kohlenwasserstoffgas war. Auch enthielt es eine Spur Kohlensäure.

Der Rückstand war schwarz, in einem etwas zusammengesinterten Zustande, und ohne die geringste Spur von eingemischtem metallischen Platin. Es zeigte sich bald, dafs er nur Kohlenstoff und Platin enthielt; und die Langsamkeit, mit welcher er in der Luft verbrannte, deutete schon darauf hin, dafs er kein blofses Gemenge von diesen Stoffen sey. Er ist ein wahres Carburet von Platin, eine Zusammensetzung, die man, so viel ich weifs, vergebens auf andere Weise hervorzubringen gesucht hat.

Das Gewicht des der Destillation unterworfenen Aec-

chlorplatins belief sich auf 1,689 Grm. Der zurückgebliebene kohlenstoffhaltige Körper wog 1,0205 Grm., und das davon durch Verbrennung erhaltene Platin betrug 0,907 Grm.  $1,0205 \div 0,907 = 0,1135$  Grm. ist also das Gewicht des von jener Menge Kohlenstoffplatin weggebrannten Kohlenstoffs. Dieses giebt für 100 Theile Kohlenstoffplatin:

Platin . . . . .	88,878
Kohlenstoff . . . . .	11,122.

Nun ist:  $\frac{88,878}{1233,260} = 0,0072068$

und  $\frac{11,122}{76,437} = 0,14550$ ;

und endlich:  $\frac{0,14550}{0,072068} = 2,001$ ;

folglich ist das auf diese Weise aus dem Acechlorplatin erhaltene Kohlenstoffplatin = Pt C<sub>2</sub>, oder eine Verbindung von 1 Atom Platin und 2 Atomen Kohlenstoff.

In einer kleinen Retorte wurden 3,161 Grm. des im *Vacuo* getrockneten Acechlorplatins abgewogen. Die Retorte wurde dann, verbunden mit einer mit einem Ableitungsrohr versehenen Vorlage, sehr langsam über offenem Feuer erhitzt, zuletzt aber, bis bei anhaltendem heftigem Glühen kein Gas mehr daraus entwickelt wurde. Die Mündung der Retorte, so wie der Hals und der Tubus wurden sehr sorgfältig mit Papier, das mit Aceton befeuchtet war, und zuletzt mit trockenem Papier ausgetrocknet. Darauf wurde auf's Neue erhitzt und mit Papier ausgetrocknet. Nun wurde gewogen, darauf wieder erhitzt und mit einem Rohr ausgesogen; alles mit der größten Genauigkeit. Der erhaltene Rückstand (Kohlenstoffplatin) wog 1.919 Grm. Dieses giebt für 100 Th. Acechlorplatin:

Kohlenstoffplatin: 60,708.

Jener erste Versuch gab für 100 Theile Acechlorplatin:

Kohlenstoffplatin: 60,017;

Die Mittelzahl davon ist: 60,362.

Und nach der Hypothese, daß jenes Kohlenstoffplatin = Pt C<sub>2</sub> ist, sollten 100 Theile Acechlorplatin 60,347 Th. Kohlenstoffplatin geben. Da nun 100 Th. Acechlorplatin, folglich 60,362 Th. Kohlenstoffplatin 53,692 Th. Platin enthalten, so enthalten 100 Th. Kohlenstoffplatin:

Platin . . . . . 88,959

Kohlenstoff . . . . . 11,041.

Die Berechnung giebt:

Platin . . . . . 88,971

Kohlenstoff . . . . . 11,029.

Um Gewisheit darüber zu erlangen, daß jener Rückstand frei von Chlor sey, versuchte ich eine kleine Portion, sehr sorgfältig mit feingeriebenem reinem Kalk vermischt, anhaltend stark zu glühen, darauf die Masse mit Salpetersäure auszuziehen und die erhaltene Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen: aber es zeigte sich erst nach längerem Stehen eine höchst unbedeutende Trübung.

Nach der angegebenen Vorstellung von der Zusammensetzung des Acechlorplatins, nach welcher es (Pt Cl<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> H<sub>4</sub>) + (C<sub>3</sub> H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> O) ist, ist die Theorie von den Erscheinungen der trocknen Destillation die, daß die 2 Atome Chlor mit 2 Atomen Wasserstoff des ersten Hauptgliedes in Verbindung treten, während 2 Atome Kohlenstoff desselben Gliedes von dem Platin aufgenommen werden, das dritte Atom Kohlenstoff vereinigt sich mit den übrig gebliebenen 2 Atomen Wasserstoff zu ölbildendem Gas, welches durch die Wechselwirkung mit dem 1 Atome Wasser des zweiten Hauptgliedes in Grubengas und Kohlensäure verwandelt wird; die gebildete Salzsäure geht theils in freiem Zustande weg, theils wirkt sie auf das übrig gebliebene Mesitylen.

Königswasser wirkt bei der Digestion auf dieses Kohlenstoffplatin.

1,2425 Grm. Platincarburet wurden mit mehreren Portionen Königswasser digerirt, bis die Wirkung aufgehört hatte. Darauf wurde es sehr sorgfältig durch Kochen mit Wasser und angemessenes Abgießen ausgewaschen. Obwohl die Flüssigkeit alle Farbe und saure Reaction verloren hatte, so zeigten sich beide doch beim Eindunsten wieder; weahalb das Auskochen mit neuen Portionen Wasser wiederholt wurde. Nun zeigte sich bei dem Eindampfen keine Spur von etwas Aufgelösten mehr. Die völlig eingetrocknete und angemessen erwärmte Masse wurde dann zur Abkühlung im Vacuo über Schwefelsäure gestellt. Sie wog 0,1535 Grm. Sie war kohlen schwarz. Nun wurde sie in einem Tiegel verbrannt. Es blieb ein grauschwarzer Körper zurück, dessen Gewicht sich auf 0,008 Grm. belief, die sich wie Platin verhielten. 1,2425 Grm. Platincarburet hatten also 0,1527 Grm. Kohlenstoff gegeben, und diese betragen für 100 Theile Platincarburet:

Kohlenstoff . . . . . 12,29.

Wahrscheinlich ist da noch etwas Chlorplatin zurückgeblieben.

Auch beim Glühen mit Kalihydrat in einer Retorte giebt das Acechlorplatin einen Rückstand von Kohlenstoffplatin: Das Destillat dabei scheint Aceton zu enthalten, aber außerdem noch einen anderen Stoff. Wenn die Masse bei steigender Hitze aufgehört hat, von dem tropfbarflüssigen Körper noch etwas zu geben, so giebt sie bei fortgesetztem Erhitzen noch lange ein brennbares Gas aus: ein Verhalten, welches ebenfalls mit jener angenommenen Zusammensetzung übereinstimmt.

*Aceplatinoxydul.*

Bei der Zerstörung des Acechlorplatins durch bloßes Kochen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Körper erhalten, welcher wenigstens analog dem ist, der bei der Behandlung des Platinchlorürs mit Alkohol gebildet und welcher unter mehreren Umständen aus dem brennbaren Chlorplatin durch Alkohol erhalten wird. Dieser (welchen ich in meiner Abhandlung: „De chlorido platinæ et Alkohole vini sese invicem permutantibus etc., Havniæ 1830,“ *sedimentum platinicum nigrum* nannte) ist im Wesentlichen vielleicht eine Verbindung von Platinoxydul und Aetherin; da er aber stets mehr oder weniger mit metallischem Platin vermischt erhalten wird, so ist es nicht möglich, darüber etwas durch die Analyse zu bestimmen. Aus dem Acechlorplatin wird er dagegen auf die angegebene Weise gewöhnlich ohne Spur von eingemischtem Platin erhalten. Ich will ihn, wenigstens bis auf Weiteres, *Aceplatinoxydul* nennen.

Gleichwie jener Absatz, brennt er bei einiger Erhitzung mit heftigem Knistern und einem eben nicht unbedeutenden Knall ab. Die Entzündung erfolgt schon, wenn man nach seinem Trocknen im Vacuo über Schwefelsäure schnell Luft in die Glocke treten läßt, und also durch schnelle Einsaugung von Luft Wärmeentwicklung veranlaßt. In der Luft auf eine angemessene Weise mit Alkohol in Berührung gebracht (z. B. wenn man davon eine dünne Schicht auf mit Alkohol befeuchtetes Papier legt), so verbrennt es auf ähnliche Weise, und bringt dadurch den Alkohol allmählig in Brand. Reines Aceton oder Aether giebt diese Wirkung nicht. Mit Aceton gab es nicht sogleich, sondern bei 24stündigem Stehen eine etwas braungefärbte Flüssigkeit, wiewohl sich nur wenig aufgelöst hatte. Concentrirte Salzsäure gab beim Stehen und bei der Digestion damit eine röthlichbraune Flüssigkeit, aber das Pulver war darin nicht ganz auflöslich. Sal-

petersäure wirkte nicht lebhaft darauf ein. Nach selbst langdauernder Digestion mit Königswasser blieb ein Theil mit gelblicher Farbe unaufgelöst, während sich ein Theil mit derselben Farbe auflöste.

Die Erscheinungen und näheren Umstände bei seiner Bildung ergeben sich aus folgenden Versuchen, durch welche ich zugleich das Verhältniß zwischen der Menge von jenem Produkt und dem angewandten Acechlorplatin zu bestimmen suchte.

3,8445 Grm. Acechlorplatin wurden mit Wasser angerührt und zugleich mit mehr von diesem (ungefähr 40 Th. Wasser auf 1 Th. Salz) in einen langhalsigen Kolben gespült. Etwas löste sich mit einer gelben Farbe auf; aber schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde fing die Auflösung an, einen Stich in's Braune zu bekommen. Den Tag darauf war sie stark braun, und hatte selbst etwas von dem unaufgelösten eine bräunliche Farbe angenommen. Nun wurde der Kolben, nachdem er mit einem Destillirrohr mit einer Vorlage, die mit einem Leitungsrohr versehen, verbunden worden war, in dem Bade einer starken Auflösung von Chlorcalcium erhitet. Die darin befindliche Masse hatte schon nahe dem Kochen fast ganz eine braune Farbe angenommen. Beim fortgesetzten Kochen nahm das Unaufgelöste eine schwarzbraune Farbe an. Dann zeigte sich ein sonderbares Schäumen, und die Gasentwicklung konnte nicht recht deutlich wahrgenommen werden. Eine zeitlang behielt die über dem Festen stehende Auflösung eine braune aber nicht starke Farbe; als aber das Kochen nach einem paarimaligen Zusetzen von neuen Portionen Wasser, etwas fortgesetzt war, und ein Mal bis fast zur Trockne, so war die überstehende Flüssigkeit ganz ungefärbt und klar geworden. Das, was sich von dem festen Körper an das Glas festgesetzt hatte, wurde losgemacht, auf angemessene Weise in der Flüssigkeit vertheilt und darauf wieder einige Zeit

damit gekocht. Die zuletzt auf dem kohlschwarzen Körper stehende Flüssigkeit gab durch Verdampfen einen sehr geringen Rückstand, welcher dem übrigen festen zugefügt wurde.

Das saure ungefärbte Destillat besaß einen acetonartigen, zugleich aber, wie es schien, eigenthümlichen Geruch. Die zuerst erhaltene Portion wurde beim Stehen etwas milchig; da aber das Ganze, welches natürlicherweise sehr wasserhaltig war, zu einer befriedigenden Untersuchung zu wenig gab, so blieb es unbenutzt.

Das schwarze, pulverförmige Produkt wurde auf einem gewogenen Filter ausgewaschen mit kochendem Wasser, bis das durchlaufende keine Spur von saurer Reaction zeigte. Dann wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und darauf die Luft vorsichtig eintreten gelassen.

Das so erhaltene Aceplatinoxydul wog 2,23 Grm. was für 100 Th. Acechlorplatin giebt:

Aceplatinoxydul: 58,05.

Bei einem anderen Versuch, bei dem das Pulver in dem vorher gewogenen Kolben ausgewaschen und, nach dessen gehöriger Reinigung im Aeufsern, darin getrocknet und gewogen wurde, gaben 0,9905 Grm. Acechlorplatin 0,581 Grm. Aceplatinoxydul, und dies giebt für 100 Th. Acechlorplatin:

Aceplatinoxydul = 58,658.

Die Mittelzahl davon beträgt = 58,354.

Und da in 100 Th. Acechlorplatin 53,692 Platin enthalten sind, so bekommt man für 100 Th. Aceplatinoxydul:

Platin: 92,01.

Im Uebrigen hoffe ich es bald möglich zu machen, diese interessante Zusammensetzung einer vollständigen Analyse und überhaupt einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich erwarte um so mehr dazu in den Stand gesetzt zu

werden, als es höchst wahrscheinlich derselbe Körper ist, welcher erhalten wird, und zwar in sehr reichlicher Menge, wenn der oben angeführte wässrige Auszug des Platinharzes, nachdem er das Acechlorplatin gegeben hat, einer Erhitzung unterworfen wird.

Wird nämlich diese dunkelbraune Flüssigkeit in einem Destillationsgefäße erhitzt, so tritt sehr bald ein lebhaftes Brausen und Schäumen in der Masse ein, wobei ein saurehaltiges Liquidum übergeht, welches außer etwas unverändertem Aceton wenigstens einen eigenthümlichen Stoff enthält; eine eigentliche Gasentwicklung habe ich dagegen nicht bemerken können. Nach Verlauf einer kurzen Zeit hat sich ein schwarzer pulverförmiger Körper in großer Menge ausgeschieden, und, nachdem ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, ist gewöhnlich der Rest ungefärbt. Der abgeschiedene, gut ausgewaschene und getrocknete Körper verhält sich beim Erhitzen, gegen Alkohol, u. s. w., ganz so wie der bei der Behandlung des Acechlorplatins mit Wasser erhaltene. Nur muß bemerkt werden, daß er auf diese Weise leicht mit wenigem metallischen Platin verunreinigt wird. Dies geschieht vorzüglich gegen das Ende der Arbeit. Man hat daher das abzuschneiden, was sich bis dahin ausgeschieden hat, wo die Flüssigkeit der Entfärbung nahe gekommen ist.

*Acechlorplatin mit Kalihydrat in Alkohol.*

Bei der Behandlung des Acechlorplatins mit einer alkoholischen Kaliallösung erhielt ich einen schwarzen pulverförmigen Körper, der zwar Verschiedenes mit dem Aceplatinoxydul gemein hatte, der aber auch einige Eigenthümlichkeiten besaß.

Indem nämlich eine Portion Acechlorplatin in einer ziemlich starken und so gut wie ungefärbten Auflösung von Kali-



hydrat in Alkohol von 99° vertheilt wurde, bekam ich eine braungefärbte, teigartige Masse. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefäße wurde alles beinahe schwarz. Es zeigte sich das sonderbare Schäumen und Brausen in der Masse nicht. Nach dem Ueberdestilliren von ungefähr  $\frac{1}{4}$  war ein kohlschwarzes Pulver und eine überstehende braungelbe Flüssigkeit gebildet. Nach fortgesetzter Destillation unter Zusatz von etwas mehr reinem Alkohol war die Flüssigkeit nur etwas gefärbt. Nach dem Abgießen wurde mit Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgewaschen, und darauf vollständig mit kochendem Wasser.

Der so erhaltene, gehörig getrocknete, schwarze Körper schien von eingemischtem metallischem Platin frei zu seyn. Beim Erwärmen, so wie gegen Alkohol verhielt er sich, wie das Aceplatinoxydul, und mit Aceton entzündete er sich nicht, ausgenommen wenn dazu ein wenig Alkohol gesetzt worden war. Aber Salzsäure wirkte nur unbedeutend darauf, Königswasser dagegen löste ihn bei der Digestion leicht ganz auf. — Ist er vielleicht, als Folge der Einwirkung des abfiltrirten Alkohol, eine sauerstofffreie Verbindung von Platin und einem eigenthümlichen Kohlenwasserstoff? —

Das dabei erhaltene Destillat roch nach Salzäther, außerdem aber auch eigenthümlich.

*Acechlorplatin, in Aceton gelöst, mit Ammoniak.*

Wird trocknes Ammoniakgas in eine klare Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, die mit Wasser, oder noch besser mit Eis umgeben ist, geleitet, so scheidet sich bald ein gelbgefärbter Körper in Gestalt eines hellgelben krystallinischen Pulvers aus. Durch fortgesetztes Einströmen von Ammoniak löst sich dieses wieder auf, und selbst vor der Sättigung der Auflösung mit Ammoniak wird eine klare, etwas bräunlich gelbe Flüssigkeit erhalten. Wird diese im Wasserbade bei

gelinder Wärme einer Destillation unterworfen, so geht zuerst, unter Entwicklung von Ammoniakgas, ein mehr oder weniger ammoniakhaltiges Aceton über, was mit Wasser nicht die geringste Trübung giebt. Nimmt man dieses Destillat ab, und setzt man, wenn der Geruch nach Ammoniak bedeutend abgenommen hat, die Destillation weiter fort, so bekommt man anfangs eine ungefärbte Flüssigkeit, die beim Vermischen mit Wasser stark milchig wird; darauf, bei der Destillation im Bade einer starken Auflösung von Chlorcalcium, eine gelbgefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser einen auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmenden, ölartigen Körper abscheidet, und bei bedeutend stärkerer Wärme und starker Neigung des Retortenhalses einen braungelben, etwas dickflüssigen Körper, der mit Wasser den ölartigen Körper in bedeutender Menge abscheidet.

Der Rückstand wurde allmählig dabei dickflüssiger mit braungelber Farbe, und bald darauf fing ein körnig krystallinischer, röthlichbrauner Körper an sich daraus abzusetzen. Blieb er dann in Ruhe, und setzte man zu der abgekühlten, aus jenem körnigen festen Körper und einem dicken rothbraunen Syrup bestehenden Masse Aether, und rührte sie damit gut zusammen, so wurde eine röthlichbraungefärbte Auflösung und ein gelbbrauner unauflöslicher Körper erhalten, der, mit Aether gewaschen, bis dieser beinahe nicht mehr gefärbt wurde, und darauf im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, eine rein gelbe Farbe und ein salzartiges Ansehen hatte. Ich bezeichne ihn, bis auf Weiteres, mit dem Namen *Acechlorplatin-Ammoniak durch Aceton*.

Aceton wirkt nur schwach darauf, und er kann daher sehr gut durch Aceton von jenem braungefärbten Körper befreit werden. Alkohol löst ihn dagegen leicht auf, und aus dieser Lösung kann er durch Aether ausgefällt werden, wenn dieser in gehöriger Menge zugesetzt wird. Von Wasser wird

er besonders leicht und in sehr großer Menge zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit aufgelöst. Beide Auflösungen reagiren, selbst wenn das Salz lange im Vacuo über Schwefelsäure gestanden hat, stark alkalisch, ungeachtet sie fast keinen Ammoniakgeruch besitzen. Die wässrige Auflösung kann selbst zur Trockne eingedunstet werden, ohne die mindeste Ausscheidung oder von anderen Zeichen von Zerstörung. Die wässrige Auflösung gab mit einer gewissen Menge Kalilauge beim Erwärmen einen geringen gelblichen Niederschlag, der durch mehr Kali wieder verschwand: dabei zeigte sich wenigstens eine sehr geringe Entwicklung von Ammoniak. Beim Liegen an der Luft nahm dieses Salz bald an den äusseren Kanten der Masse eine braune Farbe an und damit zugleich ein Ansehen, wie durch ein anfangendes Zerfließen; aber es schien doch, als rühre diese Veränderung mehr von dem Sauerstoff als von dem Wasser der Luft her. Es kam mir vor, als wären einige Portionen dieser Veränderung mehr ausgesetzt, wie andere, und ich bin daher noch ungewiss, ob dieses Verhalten dem Produkt wesentlich angehört, oder ob es von der Einmischung eines fremden Stoffs herrührt. Beim Kochen nimmt das Aceton mehr von dem Acechlorplatin-Ammoniak auf, als bei gewöhnlicher Temperatur. Das, was nach dem Auekochen mit mehreren, ziemlich grossen Portionen Aceton noch übrig war, verhielt sich in jeder Art, wie vorher; und ich konnte auch keinen wesentlichen Unterschied an dem erkennen, was durch Eindampfen der Auflösung erhalten worden war.

Das Acechlorplatin-Ammoniak verkohlt sich bei der trocknen Destillation, aber dazu ist eine ziemlich starke Hitze nöthig. In offenem Feuer kann es zum Verbrennen mit Flamme gebracht werden, um aber diese zu unterhalten, muß es wiederholt stark erhitzt werden.

Eine alkoholische Lösung dieses Salzes giebt mit einer

alkoholischen Auflösung von Platinchlorid einen sehr reichlichen graulich gelben Niederschlag, aber die überstehende Flüssigkeit ist noch gelb gefärbt, und giebt mit Aether, wiewohl in geringer Menge, einen gelbweissen, etwas schleimigen Niederschlag, der, auf einem Filter getrocknet, sich schnell in der Luft zu einem braunen theerartigen Körper verwandelt. Das mit Platinchlorid ausgefällte ist reich an einem kohlenstoffhaltigen Körper.

Bei einigen Versuchen sammelte ich jenen Körper, der sich im Anfange beim Einströmen von Ammoniak ausschied. Ich erhielt ihn nur in geringer Menge und habe noch nicht Gelegenheit gehabt zu entscheiden, ob er wesentlich verschieden ist von dem, welcher auf die angeführte Weise später erhalten wurde. Auf den ersten Blick konnte man ihn für Salmiak, mit einer bloßen Einmischung von dem andern Salz, halten; aber er liefert bei der trocknen Destillation zu viel Kohle und diese beim Verbrennen zu viel Platin, um dafür genommen werden zu können. Er entsteht auch, wie leicht zu verstehen ist, wenn man zu einer Flüssigkeit, die durch fortgesetztes Einströmen von Ammoniak wieder klar geworden ist, eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton setzt. Wie es scheint, so hat diese Ausscheidung und Wiederauflösung ihren Grund darin, daß das Acechlorplatin-Ammoniak in reinem Aceton schwieriger auflöslich ist, als in dem Aceton, welches eine gewisse Menge von jenem ölartigen Körper enthält, der ausgeschieden oder hervorgebracht wird durch die Wirkung von Ammoniak auf das aufgelöste Acechlorplatin. Denn gießt man das allererste, sehr ammoniakhaltige, aber nichts von dem ölartigen Körper enthaltende Destillat zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so kommt er zum Vorschein; setzt man aber darauf, wenn auch in sehr geringer Menge, das letztere ölartige

Destillat hinzu, so wird die selbst sehr trübe Flüssigkeit wieder vollkommen klar.

Jenen ölartigen Körper habe ich jedoch nur in ziemlich geringer Menge gehabt und noch nicht in einen constanten Zustand bringen können. Er ist ziemlich schwer zu verflüchtigen; und das meiste wird erhalten bei der Destillation der ätherischen oder acetonhaltigen Flüssigkeit, die man durch Behandlung des salzigen Rückstandes mit Aether oder mit Aceton zur Abscheidung des braunen Körpers bekommt. Den größten Theil des Acetons kann man durch Hülfe eines Destillationsapparats mit dem oben erwähnten ausgeblasenen Rohr verdunsten; der Rest kann durch Wasser abgeschieden werden, aber das Oel selbst scheint darin in ziemlich großer Menge auflöslich zu seyn, besonders bei Gegenwart von mehr Aceton. Selbst als Rückstand nach mehreren Destillationen reagirt es stark alkalisch. Es läßt sich entzünden, aber schwierig, und die Flamme setzt viel Rufs ab.

*Acechlorplatin mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol.*

In Alkohol von 98°, der mit trockenem Ammoniak gesättigt war, wurde eine Portion Acechlorplatin vertheilt: Dieses löste sich dabei mit röthlichbrauner Farbe auf. Bei einem gewissen Verhältnisse war die Flüssigkeit neutral; aber dann wurde zuletzt ein Ueberschuß von der ammoniakalischen Flüssigkeit angewandt. Beim Filtriren blieb höchst unbedeutend Unaufgelöstes zurück. Die röthlichbraune Auflösung wurde nun sogleich mit einer großen Menge Aether zusammengesüttelt. Dabei schied sich ein gelber Körper in Gestalt von großen Flocken ab, ganz so, wie bei der Darstellung von Acechlorplatin-Ammoniak mittelst Aceton, nur vielleicht etwas mehr gefärbt; und die überstehende Flüssigkeit, die anfangs bräunlichgelb war, wurde beim Auswaschen mit mehreren Portionen Aether zuletzt so gut wie farblos, und ließ

beim Verdunsten so gut wie nichts zurück. Nun wurde filtrirt und das Gesammelte schnell im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Es war dann eine blafgelbe, lockere Masse: nur hier und da war ein wenig von dem braungefärbten und klebenden an den Kanten zum Vorschein gekommen, gleichwie bei dem Salz mittelst der Acetonauflösung. Sie löste sich besonders leicht in Wasser; auch war sie, wenigstens theilweise, in Alkohol auflöslich, aber sie wurde davon weit weniger schnell aufgenommen, und auch in geringerer Menge, wie das Salz mit Aceton-Ammoniak. Bei einem anderen Versuch mit einer etwas größeren Portion verhielt sich alles, wie angeführt, mit dem merkwürdigen Unterschied, daß, ungeachtet die Materialien dieselben waren, so wie auch alle Umstände, ausgenommen vielleicht, daß verhältnißmäßig ein wenig mehr Ammoniakflüssigkeit angewandt wurde, als bei dem ersten Versuch, hier ein dunkelrother salzartiger Körper in nicht unbedeutender Menge in der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ungelöst zurückblieb. Dieses rothe Salz zeigte sich an der Luft unveränderlich; in Wasser war es ganz unauflöslich; beim Kochen damit wurde es schwarz, ungefähr wie Acechlorplatin. Aether schien darauf nicht einzuwirken; kochender Alkohol nur schwach; Aceton wirkte mehr, so daß die Flüssigkeit sich stärker färbte, aber gelb; man beobachtete inzwischen leicht, daß selbst beim Kochen viel mehr Aceton zur vollständigen Auflösung erfordert werden würde, wenn diese wirklich geschehen kann. Die ziemlich stark gefärbte Flüssigkeit gab beim Verdunsten sehr wenig von dem gelben Körper; durch Wasser wurde diese Acetonauflösung nicht trübe. Selbst ziemlich starke Salzsäure wirkte wenig oder nicht auf das rothe Pulver bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen gab sie dagegen eine vollständige Auflösung, aber auch mit gelber Farbe. Es liefs sich besonders leicht entzünden, und brannte mit stark

leuchtender Flamme (mit Eiumischung von etwas Grün) fort, selbst wenn die Masse aus der Spiritusflamme gebracht wurde. Bei der trocknen Destillation gab es, aber erst bei starker Wärme, ein salmiakhaltiges Sublimat, in bedeutender Menge, dabei ein Wenig von einer farblosen Flüssigkeit, die nach Aceton roch, und einen kohligen (nicht metallischen) Rückstand, der an der Luft zu Platin verbrannte.

Das bei diesen Versuchen auf die beschriebene Weise erhaltene und getrocknete gelbe Acechlorplatin-Ammoniak verhielt sich, wie das des ersten Versuchs; nur schien es in der Luft weniger veränderlich zu seyn.

Sowohl die alkoholische und die ätherische Flüssigkeit, woraus dieses Salz ausgefällt worden war, als auch der zu den Auswaschungen angewandte Aether, gaben ein Destillat, in dem beim Vermischen mit Wasser niemals etwas von dem öllartigen Körper entdeckt werden konnte, welcher bei der Darstellung des Salzes mittelst Aceton-Ammoniak erhalten wurde.

*Acechlorplatin mit einer wässrigen Ammoniak-Flüssigkeit.*

Das Acechlorplatin wurde mit sehr wenigem Ammoniakwasser angerührt. Dadurch wurde eine anfangs gelbe, und dann röthlichbraune Flüssigkeit erhalten, während ein Theil unauflöst blieb. Für den Geruch, aber nicht für die Farben war die Flüssigkeit neutral. Sowohl bei mehr Wasser, als auch bei mehr Ammoniak und auch mehr Salz blieb ein Theil des Salzes unauflöst. Dann wurde ein acetontartiger Geruch wahrgenommen. Nun wurde das Ganze (die bräunlichgelbe Auflösung und das theilweise röthlichbraune Pulver) einer Destillation unterworfen. Dabei zeigte sich fast keine Farbenveränderung, ausgenommen vielleicht, daß es schneller etwas weniger braun wurde; in der Retorte wurden deutlich ätherartige Streifen wahrgenommen. Als die

Flüssigkeit etwas gekocht hatte, war alles vollständig aufgelöst zu einer nur bräunlich gelben Flüssigkeit.

Bei einem anderen Versuche mit einer größeren Portion zeigte sich ebenfalls das Verhalten, das nämlich bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Theil unauflöslich blieb, wiewohl eine große Portion Wasser zugesetzt wurde, und das sich bei fortgesetztem Kochen am Ende doch alles auflöste; selbst nach einiger Zeit des Kochens hatte das dann noch unauflöste Pulver nie rein gelbe Farbe. Es war ein deutlicher, aber nicht großer Ueberschuss von Ammoniak angewandt. Kurz nachdem alles aufgelöst war, war die Flüssigkeit ein wenig bräunlich gelb, aber dieses Mal wurde sie bei fortgesetztem Kochen ein wenig dunkler und es schied sich, wiewohl in geringer Menge, ein schwärzlicher Körper aus. Ein Theil der filtrirten Flüssigkeit, in's Vacuum über Schwefelsäure gestellt, ließ eine dunkelbraune, spröde, undeutlich krystallinische Masse zurück. In Alkohol war sie, wenigstens theilweise, auflöslich, aber langsam und in geringer Menge. Das dieses Mal erhaltene Destillat hatte zwar nicht deutlich die ätherartigen Streifen gezeigt, aber sein Geruch verrieth darin ausser Ammoniak auch einen ätherartigen Körper.

#### *Acechlorplatin mit Ammoniakgas.*

Reines und gut ausgetrocknetes Acechlorplatin wurde fein gerieben und, in einem ausgeblasenen Rohr mit abwärts gebogenem und in einen Kolben, der mit einem von der Seite ausgehenden, angekitteten Leitungsrohr versehen war, reichenden Schenkel, einem Strom von Ammoniakgas, das durch Kalihydrat geleitet wurde, ausgesetzt. Selbst nach anhaltendem Hinüberströmen zeigte das Salz ein so gut wie unverändertes Ansehen, auch bei starker Abkühlung des Rohrs. Und auch bei ziemlich starker Erhitzung desselben



zeigte sich nichts in der Vorlage. Inzwischen als das Salz, nachdem es lange dem Ammoniak ausgesetzt gewesen war, genauer untersucht wurde, zeigte es sich wenigstens zu einem großen Theil in Wasser und Alkohol auflöslich, aber nur ziemlich wenig in Aceton. Die wässrige Auflösung ertrug starkes Kochen, ohne eine Zerstörung zu erkennen zu geben; und das Salz gab bei der trocknen Destillation unter Verkohlung ein salmiakartiges Sublimat in bedeutender Menge.

*Destillat von Aceton mit Platinchlorid.*

Das bei der Behandlung des Platinchlorids mit Aceton zur Darstellung des Aechchlorplatins, u. s. w., erhaltene Destillat verdient aus mehreren Gründen eine genaue Untersuchung. Aber bis jetzt habe ich nur wenig Zeit darauf verwenden können. Es erleidet bei der Aufbewahrung, selbst sorgfältig gegen Luft und Licht geschützt, eine Veränderung, die veranlaßt, daß es, ursprünglich ganz klar und farblos, schwarzbraun und vollkommen undurchsichtig wird.

*Platinharz.*

Was endlich das in größter Menge erhaltene Produkt, welches ich Platinharz genannt habe, anbetrifft, so bleibt dabei Verschiedenes übrig zu bestimmen. Doch kann ich nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit das Wichtigste von meinen darüber gesammelten Erfahrungen mitzutheilen.

So wie es nach der Abscheidung des größten Theils von Aechchlorplatin bei der Krystallisation auf die oben zuletzt beschriebene Weise erhalten wird, ist es reich an Salzsäure und enthält außerdem eine nicht unbedeutende Menge von unverändertem Aceton. In diesem Zustande erhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur weich (von einer Consistenz zwischen Pech und Theer) und so ausgewaschen mit Wasser

löst sich ein Theil davon mit brauner Farbe auf. In dieser sauren Auflösung ist, wie bereits angeführt, unter andern etwas Acechlorplatin aufgelöst. Aus der im Wasser unauf löslichen, im Vacuo über Schwefelsäure und Kalk getrockneten, nun spröden, ziemlich leicht zu Pulver zu zerreibenden Masse zieht Alkohol von 80° nur einen gewissen Theil, Alkohol von 93° einen gröfseren Theil, wasserfreier Alkohol noch einen Theil, Aether darauf einen anderen Theil, Aceton (alle bei gewöhnlicher Temperatur) von dem noch nicht unbedeutenden Rückstand noch einen Theil, der größtentheils durch Aether ausgefällt werden kann. Das Zurückgebliebene giebt beim Kochen noch eine Portion aufgelöst, und am Ende bleibt eine schwarze, in allen diesen Flüssigkeiten unauflösliche Masse zurück. Alle Auflösungen sind mehr oder weniger dunkelbraun, und im Allgemeinen, selbst bei Gegenwart von nur wenig in der Auflösung, bis zur Undurchsichtigkeit stark gefärbt bei der Betrachtung einer filtrirten Flüssigkeit von ungefähr  $\frac{1}{4}$  Zoll im Durchmesser. Aus dem alkoholischen Auszug scheidet Wasser, aus dem Aetherauszug Alkohol und aus dem Acetonauszug Aether einen Theil aus, das erste mit einer mehr oder weniger graugelben, der Alkohol mit einer grauschwarzen, schwarzbraunen oder selbst kohlschwarzen Farbe. Die bei dem Auskochen mit Aceton erhaltene Auflösung enthält gewöhnlich eine Portion Acechlorplatin, aber dieses wird, selbst nach mehreren Umkrystallisirungen, von einer etwas grünlichgelben Farbe erhalten. Auch ist in der Flüssigkeit, welche nach dem Fällen der mit kaltem Aceton ausgezogenen Auflösung mit Aether erhalten wird, etwas Acechlorplatin enthalten; und vielleicht nur als Folge davon hat dieser Niederschlag zuweilen eine krystallinische Beschaffenheit; die übrigen waren schleimig. Beim vorsichtigen Verdampfen geben alle Auflösungen das Aufgelöste ohne erkennbares oder wenigstens ohne bedeutende Ver-

änderung<sup>\*)</sup>). Der Rückstand von den alkoholischen Auflösungen wird schnell und vollständig von kaustischer Kalilauge aufgenommen; der von der ätherischen und der schwarze von der in Aceton wird dagegen nur wenig oder gar nicht davon aufgelöst. Alle gaben bei der trocknen Destillation Kohlenstoffplatin und Gas, welches zum Theil brennbar ist, so wie ein chlorhaltiges Destillat, welches entweder aus einem farblosen dünnflüssigen und einem braunen oder gelben mehr oder weniger dünnflüssigen Körper, oder beinahe nur aus dem letzten besteht. Aber der Rückstand des alkoholischen Auszugs schwillt beim Schmelzen sehr bedeutend auf, der von den übrigen wenig oder nicht. Das erhaltene Kohlenstoffplatin verbrennt in der Luft mehr oder weniger langsam, und läßt offenbar verhältnißmäßig ungleiche Mengen von Platin zurück.

Hiernach scheint es gewiß, daß das rohe Platinharz 3 oder 4 verschiedene Stoffe enthält. Um aber diese durch die angeführten Mittel gehörig von einander getrennt zu erhalten, ist kaum möglich, theils weil, wie während der Arbeit zu beobachten ist, von dem einen mehr oder weniger, wenigstens in den meisten Fällen, den anderen begleitet; theils weil sie während der Arbeit, wenigstens theilweise, eine Veränderung erleiden, wie es scheint, durch die Einwirkung der Luft. Z. B. wenn man bei ununterbrochenem Ausziehen mit Alkohol bei dem Auswaschen damit und beständig fortgesetztem Gießen auf ein Filtrum, am Ende so weit gekommen ist, daß das Abfließende nur noch eine hell

\*) Beim Abdestilliren eines alkoholischen Auszugs bis etwa auf  $\frac{1}{2}$  hatte sich ein schwarzer, etwas pulverförmiger Körper ausgeschieden. Er wurde auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen. Aber bei dessen Stehen während einer Nacht war durch eine Selbstentzündung das Papier verbrannt und der schwarze Körper zu einem Theil in metallisches Platin verwandelt.

braungelbe Farbe hat, und man den folgenden Tag wieder Alkohol zusetzt, so bekommt man bald aufs Neue eine sehr stark gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit, aber nun ziemlich bald wieder eine nur wenig bräunlichgelbe, und dieses wiederholt sich nach neuem Stehen. Hat man sogleich, nachdem sich das Ausziehen mit Alkohol jenem Punkte genähert hat, Aether zum Ausziehen angewandt und damit ohne Unterbrechung fortgefahren, bis dieser, der anfangs lange eine schwarzbraune Auflösung gab, nur schwach braungelb durchgeht, und darauf wieder Alkohol zugegossen, so dauert es nicht lange, bis man dadurch wieder eine zeitlang eine stark gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit bekommt, und, wenn dieser (was jedoch nun ziemlich bald stattfindet) mit bräunlich gelber Farbe abläuft, und man dann aufs Neue Aether anwendet, so wird wieder eine zeitlang eine schwarzbraune Auflösung erhalten, und dies wenigstens vielfache Male. Bei den Ausziehungen mit Aceton nach der Behandlung mit Aether zeigt sich zum Theil etwas ähnliches. Auch habe ich diesem Verhalten nicht durch vorgenommene Ausziehungen in der Kochhitze vorbeugen können. Und, wenn man die letzte Ausziehung mit Aceton ausnimmt, so habe ich durch nichts den Punkt erreichen können, bei welchem die Flüssigkeit farblos durchgeht.

Bei Versuchen über das Verhalten eines Auszugs von Platinharz in Alkohol oder Aceton mit Ammoniakgas habe ich Wirkungen erhalten, die vielleicht besser zum Zweck führen. In jeder Beziehung verdienen diese Verhältnisse gekannt zu werden.

Wird trocknes Ammoniakgas in einen stark dunkelbraunen Auszug des Platinharzes, das ziemlich von freier Säure befreit worden ist, mit Alkohol geleitet, so entsteht bald ein reichlicher, gelber, krystallinischer, pulverförmiger Niederschlag, der beinahe das Ansehen von Chlorplatinammonium hat.

Die mit Ammoniak etwas übersättigte, filtrirte, noch stark gefärbte, braunschwarze Auflösung gab bei der Destillation bis auf etwa  $\frac{1}{3}$  noch einen krystallinischen, pulverförmigen Körper, der fast dasselbe Ansehen hatte, wie der erste. Als die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit weiter abdestillirt und darauf mit Aether versetzt wurde, so schied sich ein brauner, krystallinischer Körper ab. Wenn die davon abfiltrirte dunkelbraune, ätherische Flüssigkeit noch weiter abdestillirt wurde (hier, wie überall in einem Wasser- oder Chlorcalciumbade), und man den Rückstand darauf mit Aether behandelte, so schied sich ein darin unauflöslicher, fast schwarzer, krystallinischer Körper ab. Wurde dann die davon abfiltrirte dunkelbraune, ätherische Auflösung im Vacuo über Schwefelsäure eingetrocknet, so blieb eine dicke, syrupartige, durchsichtige Masse von rothbrauner Farbe zurück, die nach 3 bis 4tägigem Stehen im Vacuo zu einem firnifsartigen, spröden, rothbraunen, fast durchsichtigen Körper wurde. In Alkohol aufgelöst und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt oder übersättigt, gab sie noch, aber nur in sehr geringer Menge, jenen gelben, krystallinischen Körper. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefs beim Eintrocknen im Vacuo über Schwefelsäure eine rothbraune Masse zurück, die, wieder mit Aether ausgezogen, ein wenig von dem krystallinischen Körper zurückliefs. Zu der abgedehnten rothbraunen, ätherischen Auflösung wurde Alkohol gesetzt, und diese Flüssigkeit aufs Neue mit trockenem Ammoniakgas übersättigt. Nun schied sich nichts aus. Auch liefs die bei dem Eintrocknen dieser Auflösung im Vacuo erhaltene Masse nichts zurück, wenn sie nun wieder mit Aether behandelt wurde, aber alles löste sich leicht zu einer vollkommen klaren, rothbraunen Flüssigkeit auf, die beim Eintrocknen im Vacuo über Schwefelsäure jene rothbraune, durchsichtige, firnifsartige, spröde Masse zurückliefs. Der so erhaltene Körper schien nun als ein bestimm-

ter Stoff betrachtet werden zu können; ich will ihn hier als *differentes Platinharz* nennen.

Die alkoholische Auflösung dieses Stoffe gibt mit Wasser eine Ausscheidung von grossen Flocken mit gelbbrauner Farbe. Er verhielt sich vollkommen neutral. Beim Versetzen mit Salzsäure wurde sie ein wenig dunkler gefärbt, aber ebte Ausscheidung. Die alkoholische Auflösung giebt durch salpetersaures Silber sogleich nichts; aber beim Stehen des Gemischtes schied sich ein graugelber Körper in grosser Menge ab. Bei der trockenen Destillation einer sehr kleinen Portion gab er bei starker Hitze einen gelben, harzartigen Rufs und einen Dampf von saurem, erstickendem Geruch. Von einer Salmiaksublimation liess sich hier nichts beobachten. Der Rückstand war kohlig. In die Spiritusflamme gebracht, verbrannte es leicht mit einer stark leuchtenden, aber dabei sehr stark rufsenden Flamme und liess, aber verhältnissmässig sehr wenig Platin zurück.

Der geradezu durch Ammoniakgas ausgeschiedene Körper wurde mit Alkohol von 93° ausgewaschen, darauf mit Alkohol von ungefähr 60°, endlich mit Alkohol von 96°, und nun getrocknet. Er besass nun eine reine und gleichförmig gelbe Farbe. Würde das Auswaschen zum Theil mit Wasser vorgenommen, so wurde anfangs zwar nur eine ziemlich schwach gefärbte gelbe Flüssigkeit erhalten, aber diese fing bald an in's Braune überzugehen, so wie auch das Salz dann leicht, durch schnelles Trocknen, einen Stich in's Braune bekommt. Wird mit Alkohol nicht vorsichtig ausgewaschen, so kann man in der getrockneten Masse deutlich eine Einmischung von einem weissen salzartigen Körper, der ohne Zweifel Salmiak ist, bemerken. Durch starken Alkohol geschieht dessen Abscheidung langsam, aber bei der Anwendung einer stark verflüchtigten muss zuletzt ein sehr starker angewandt werden, um der, durch Einmischung von Braun sich zu tr-

kennen gebenden Veränderung vorzubeugen. Der Alkohol fährt fort mit einer gelben Farbe durchzulaufen, so daß das Salz darin nur schwer auflöslich ist. Daß aber der eingemischte Salmiak weggewaschen ist, findet man leicht durch salpetersaures Silberoxyd.

Wenn nämlich das Auswaschen auf die angeführte Weise etwas fortgesetzt worden ist, so wird eine stark gefärbte gelbe Auflösung von dem neuen Salz erhalten, welche weder durch jenes Salz geradezu Chlor, noch, durch eine alkoholische Lösung von Platinchlorid, Ammoniak zu erkennen giebt. Denn das Chlorid giebt nicht die geringste Trübung, und salpetersaures Silberoxyd giebt bei gewöhnlicher Temperatur nichts, wenigstens nicht bei ungefähr halbtündigem Stehen des Gemisches. Wird aber dieses Gemisch erhitzt, so wird es erst ein wenig trübe und bräunlich, darauf sehr stark, bis zur Undurchsichtigkeit, rothbraun, unter Ausscheidung von mehr oder weniger eines rothbraunen Körpers. Für sich erhitzt, ja selbst bei beständigem Kochen stark eingedampft, erhält sie sich dagegen vollkommen klar und nimmt erst nach einer sehr starken Concentration eine schwache Einmischung von Braun an. Und diese eingedampfte Flüssigkeit giebt sowohl mit Platinchlorid, als auch mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine höchst unbedeutende Trübung. Beim Eindampfen auf einem Ofen gab jene Flüssigkeit für sich eine undeutlich krystallisirte, bräunlichgelbe Masse, die keine bedeutende Zerstörung andeutete.

Setzt man starke Salpetersäure zu der Auflösung, vor oder nach dem Zufügen des Silbersalzes, so wird sie bei Gegenwart von diesem allmählig trübe wie von Chlorsilber; dies geschieht noch schneller und stärker beim Erhitzen mit Salpetersäure. Wird Salpetersäure zu der durch Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd sehr stark röthlich braun gefärbten Flüssigkeit gesetzt, so wird sie wieder farblos und

gibt einen sehr reichlichen Niederschlag von Chlor Silber. — Salzsäure, allein zu der Auflösung gesetzt, schien keine Veränderung zu bewirken. Die wohl ausgewaschene und getrocknete Salzmasse gab bei der trocknen Destillation, aber erst bei starker Hitze, ein sehr reichliches, weißes, salziges Sublimat (Salmiak), ein farbloses Destillat und einen kohligen Rückstand, der, heiß in die Luft gebracht, zu Platin verbrannte.

Mit Aceton gab das wohl ausgewaschene Salz, selbst beim Kochen, nur eine äußerst schwache, gelblich gefärbte Flüssigkeit. In dem nicht ausgewaschenen (also salmiakhaltigen) Zustande dagegen wurde das Salz beim Kochen in ziemlich reichlicher Menge zu einer stark gelbgefärbten Flüssigkeit aufgelöst.

Unter andern bei jenem Verhalten mit Silbersalz und Platinchlorid, welches andeutet, daß Chlor und Ammoniak ganz auf die für organische Stoffe eigne Weise gebunden sind, verdient dieses Salz gewiß noch einer genauen Untersuchung, die ich daher auch bald möglichst auszuführen hoffe.

Wiewohl das Ansehen, u. s. w., des Salzes, welches sich während der Destillation aus der von dem ersten Salz durch Filtrirung geschiedenen Flüssigkeit ausgeschieden hatte, die Meinung veranlassen konnte, daß es im Wesentlichen mit diesem gleich sey, so ist solches doch nicht der Fall. Denn es löste sich vollständig durch kleine Portionen von theils schwachem und theils starkem Alkohol auf, und selbst die letzten Aussüge, welche nur ein wenig bräunlichgelb waren, und durch welche so gut wie alles aufgelöst wurde, gaben mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag. Das Gemisch nahm auch beim Erhitzen nicht die rothbraune Farbe an. Die im Anfange des Auswaschens erhaltene stark braungefärbte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd



auch einen reichlichen Niederschlag, nahm aber daneben, wiewohl schwach, die rothbraune Farbe beim Erwärmen damit an.

Der allerletzte durch Aether aus dem stark abdestillirten Filtrat ausgeschiedene schwarze, pulverförmige Körper (s. oben) gab mit Alkohol von 98°, besonders beim Kochen damit, eine stark gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Wasser stark verdünnen liefs, ohne getrübt zu werden. Aber durch Eindampfen wurde eine bräunliche Masse erhalten, die mit Wasser eine brandgelbe Auflösung und einen schwärzlichen Rückstand gab. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung mit Zusatz von Wasser, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden war, wurde eine trübe, braune Flüssigkeit erhalten, die durch Filtrirung eine klare bräunliche Auflösung gab. Bei dieser, gleichwie auch bei der mehr oder weniger alkoholhaltigen zeigte sich das eigne Verhalten, dafs sie beim Versetzen mit Salzsäure einen röthlich braunen flockigen Niederschlag gab, der vorzüglich reichlich war, wenn die versetzte Flüssigkeit erhitzt wurde, oder wenn die Flüssigkeit vorher erwärmt worden war. Die überstehende Flüssigkeit war nun fast farblos; ganz dasselbe fand statt, wenn eine wässrige Kaliumlösung zugesetzt wurde, ohne dafs selbst bei anhaltendem Kochen sich etwas anderes zeigte, als jener röthlichbraune, flockige Niederschlag. Durch Kochen mit Kali gab die Flüssigkeit nur schwache Spuren von Ammoniak. Durch salpetersaures Silber gab sie einigen Niederschlag, der sich beim Kochen vermehrte; aber dabei zeigte sich überall nichts von jenem Uebergang in's Rothbraune.

Also auch durch diese Behandlungsweise sind in dem rohen Platinharz, aufer dem übrig gebliebenen *Accechlorplatin* und dem in Aceten unauflöselichen schwarzen Rückstand, wie es scheint, 4 verschiedene Stoffe gefunden worden.

In dem Destillat von der, von dem zuerst ausgeschiede-

nen Salze abfiltrirten Flüssigkeit habe ich zwar ein wenig von einem ölartigen Körper gefunden, aber die Menge war zu geringe, um als durch das Ammoniak ausgeschieden betrachtet werden zu können, aber am angemessensten betrachtet man ihn als von der Spur von jenem ölartigen Körper herrührend, welcher gleichzeitig mit dem Aceton erhalten wird, und von dem eine, im Uebrigen unbedeutende Menge sich leicht in dem selbst sehr sorgfältig gereinigten Präparate befinden kann.

Auch der Auszug des Platinharzes mit Aceton giebt mit Ammoniakgas einen gelben, krystallinischen, salzigen Niederschlag.

Von dem rohen Platinharz habe ich eine Portion der trocknen Destillation für sich, eine andere mit Kalk und eine dritte mit Kalihydrat, unterworfen. Es war dazu wiederholt mit Wasser ausgezogen und darauf getrocknet worden, selbst in pulverförmigem Zustande durch anhaltendes Stehen im Vacuo über Kalihydrat und Schwefelsäure.

Die Erhitzung geschah in einem pneumatischen Destillirapparate im Oelbade. Bei etwa  $+200^{\circ}$  im Bade fing eine Gasentwicklung und ein Destillat an sich zu zeigen. Dann fing die Masse an aufzuschwellen; und bald darauf (bei etwa  $230^{\circ}$ ) war sie zu einem beinahe 40 Mal größeren Umfange angeschwollen, als sie ursprünglich war, so dafs ich die Masse ein Paar Mal umrühren mußte mit einem durch den Tubulus der Retorte eingebrachten Platindraht, um das Uebersteigen zu vermeiden. Darauf (bei ungefähr  $270^{\circ}$ ) sank sie wieder zusammen. Das Destillat war anfangs gelblich, darauf wurde es braun und etwas dickflüssig. Die Gasentwicklung war noch nicht sehr lebhaft. Da diese, gleichwie auch die Hervorbringung des Liquidums bei etwa  $300^{\circ}$  nur geringe war, so wurde allmählig in offenem Feuer erhitzt, wobei sowohl die Erzeugung des Gases als auch die des Liquidums weit reichlicher wurde. Als die Masse nach längere Zeit fortge-

setztem heftigem Glühen nur äusserst unbedeutend noch ausgab, und wieder fest geworden war, unterbrach ich das Glühen.

Das Liquidum roch zum Theil stark nach Salzsäure und es schien dem von der trocknen Destillation des Aechlorplatin zu gleichen. Die Masse löste sich leicht vom Glase ab. Sie bestand aus grösseren und kleineren, kohlschwarzen, fettglänzenden Stücken, im Ganzen dem Ansehen nach den Steinkohlen ziemlich ähnlich. Sie war hart, aber ziemlich spröde.

Sie wurde nun fein gerieben und dann in eine kleine Porcellanretorte, die mit einer mit einem Leitungsrohr versehenen Vorlage verbunden war, gebracht, und darauf wieder einer steigenden Hitze ausgesetzt. Es kam nun kein Liquidum zum Vorschein; in der Weissglühhitze gab die Masse aber lange ein Gas aus, welches nun keine Spur von Salzsäure verrieth, aber einen etwas kienrufsartigen Geruch hatte und mit einer stark leuchtenden Flamme verbrannte. Als selbst bei heftiger Weissglühhitze die Gasentwicklung aufhörte, wurde eingehalten, und als alles darauf, ohne Eindringung von Luft, abgekühlt war, wurde die Masse, die nicht die geringsten Zeichen von Zusammenschmelzen zeigte, mit Leichtigkeit aus der Retorte gebracht; im Ganzen besafs sie dasselbe Ansehen, als wie die eingebrachte.

Zu diesem Versuche waren 10,4975 Grm. des auf die angeführte Weise behandelten Platinharzes angewandt. Der gehörig weissgeglühte Rückstand wog 4,498 Grm. Dies giebt für 100 Theile Platinharz 42,85 Th. weissgeglühten Rückstandes.

Von diesem wurden 1,198 Grm. in einem Platintiegel durch anhaltende passende Erhitzung in der Luft endlich vollständig verbrannt. Das Gewicht des dabei erhaltenen Pla-

tins war 0,5465, was für 100 Th. Platinkehle (so will ich jenen Rückstand nennen) giebt:

Platin . . . 45,618

und natürlich für Kohlenstoff . . 54,382.

$$\text{Nun ist: } \frac{45,618}{1233,26} = 0,03699$$

$$\text{und } \frac{54,382}{76,437} = 0,71146$$

$$\text{und endlich: } \frac{0,71146}{0,03699} = 19,234.$$

Ein anderer Versuch derselben Art gab ein damit wohl übereinstimmendes Resultat. Ich bin ziemlich gewiss, daß dieses Resultat so genau ist, wie ein Versuch dieser Art geben kann. Da es aber ein Gemisch von mehreren Stoffen betrifft, und eine wahre chemische Verbindung von 1 Atom Platin und 19 Atomen Kohlenstoff wohl nicht viel Wahrscheinlichkeit hat, so hat dieses quantitative Resultat auch wohl nicht besonders viel Interesse. — Im Vorbeigehen will ich bemerken, daß jenes Resultat für 100 Th. des mit Wasser wohl ausgezogenen und völlig ausgetrockneten Platinharzes nur 19,547 Th. Platin giebt, so daß folglich dieser Körper besonders reich an einer kohlenstoffhaltigen Materie ist.

In Betreff des Verhaltens bei der Destillation mit Kalkhydrat und Kalkerde das Folgende: Wohl ausgewaschenes und getrocknetes Platinharz wurde als feines Pulver mit einer ziemlich großen Menge Kalkhydrat genau vermischt und dieses Gemisch in einer Retorte, die mit einer mit einem Leitungsrohr versehenen Vorlage verbunden war, einer steigenden Wärme ausgesetzt, anfangs im Oelbade und darauf im Sandbade. Bei einer Wärme von 200° bis 300° ging ein ziemlich dickflüssiger Körper über, der eine schwach gelbliche Farbe besaß, etwas undurchsichtig war und theils harzartig und theils ätherisch roch, ohne deutliche Gasentwicke-

lung. Bei Fortsetzung der Destillation in stärkerer Hitze wurde das Destillat immer dickflüssiger. Selbst bei starkem Glühen des Sandbades ging immer noch etwas über, aber dieses wurde am Ende so dick, daß es nur durch besondere Erwärmung des Retortenhalses zum Herabfließen gebracht werden konnte. Anfangs hatte es eine gelbliche Farbe, aber zuletzt wurde es bräunlich. Das, was am Ende überging, war bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es besaß einen sehr harzigen und terpenartigen Geruch. Beide Produkte, besonders aber das dickflüssige, gaben beim Verbrennen eine sehr rufsende Flamme; das dickflüssige konnte nur mit Hilfe eines Dochts entzündet werden.

Eine andere Portion desselben Platinharzes wurde derselben Behandlung mit fein geriebenem ungelöschtem Kalk unterworfen. Beim Erhitzen entstand kein Brausen oder Aufblähen in der Masse, wenn die Menge des Kalks hinreichend groß war und die Hitze nicht zu plötzlich stieg.

Bei dem darauf folgenden heftigen Glühen des Rückstandes im Platintiegel brach bei jedesmaligen Abnehmen des Deckels eine starke Flamme aus, und die Masse fuhr darauf lange, besonders durch Umrühren, fort zu verbrennen. Nach völligem Ausziehen mit Salzsäure und Wasser fuhr der Rückstand beim Glühen in der Luft lange fort, faulem Holz ähnlich zu verbrennen. Zuletzt blieb Platin übrig, verhältnismäßig aber ziemlich wenig.

---

In Betracht, daß die Behandlung des Platinharzes mit Wasser, zur Abscheidung unter andern von Säure und Aceton, gewiß eine, wenn auch geringe, Zerstörung veranlaßt, und daß selbst das anhaltende Ausziehen vielleicht einige Veränderung der ursprünglich hervorgebrachten Stoffe bewirken kann, so habe ich zuletzt noch eine dritte Darstellungs-

methode jener Stoffe oder ihrer bestimmten Verbindungen in abgesondertem Zustande versucht.

Nachdem ich es nämlich auf die oben angeführte Weise bei gewöhnlicher Temperatur geradegu abgeschieden und darauf das Acechlorplatin nach angemessener Abdestillirung ausgeschieden hatte, destillirte ich die abfiltrirte und durch die ersten Abwaschungen mit Aceton erhaltene schwarzbraune Auflösung bis zur völligen Trockne. Darauf zog ich die Masse mit kaltem Aceton in kleinen Portionen aus: ich erhielt dabei zuletzt eine gelblich grauschwarze Masse, aus der ich durch Kochen mit Aceton eine Auflösung bekam, die durch fortgesetzte angemessene Behandlung eine neue Portion Acechlorplatin gab \*). Die durch Ausziehen mit kaltem Aceton erhaltene Auflösung destillirte ich wieder zur Trockne und wiederholte das Ausziehen mit kaltem und darauf mit kochendem Aceton. Zuweilen bekam ich dabei noch eine kleine Portion Acechlorplatin. Der mit kaltem Aceton erhaltene Auszug wurde wieder durch Destillation eingetrocknet und die eingetrocknete Masse wieder, wie zuvor, behandelt. Gewöhnlich wurde nur bei dem Auskochen des in kaltem Aceton Unauflöselichen kein Acechlorplatin mehr erhalten; — und bei neuer Abdestillirung war das Destillat, welches das erste Mal sehr säurereich gewesen war, nur wenig esser. Zum vollständigen Aufhören der sauren Reaction des Destillats würden noch viele Eintrocknungen durch Destillation mit neuen Portionen Aceton erforderlich gewesen seyn. Um diesen Theil der Arbeit abzukürzen, nahm ich daher, wenn jener Punkt erreicht war, eine sorgfältige Extraction der eingetrockneten Masse (durch Auswaschen u. s. w.) mit ein Paar Portionen Aether vor, der nun bald eine nur ziemlich

---

\*) Aus jener mehr oder weniger abdestillirten Auflösung krystallisirte gewöhnlich etwas Acechlorplatin aus.

schwach gefärbte und säurefreie Flüssigkeit giebt. Nach vollständiger Abscheidung des Aethers durch Verweilen der Masse im Vacuo über Schwefelsäure, zog ich wieder mit kaltem Aceton aus, wobei nun (natürlich als Folge der durch den Aether vollkommen abgeschiedenen Säure) eine schwarze Masse zurückblieb. Der Auszug wurde dann wieder zur Trockne abdestillirt, wobei er gewöhnlich ein säurefreies Destillat giebt.

Aus dem so behandelten Platinharz zogen Aether und Alkohol, besonders der letztere, eine nicht unbedeutende Menge aus; aber sie nahmen doch nun weit eher als sonst eine nur sehr schwache Farbe an; die alkoholische Lösung färbte Lackmuspapier nicht roth, auch gab sie (selbst nicht die ersten stark gefärbten Portionen) mit Wasser keine sauer reagirende Flüssigkeit. Auch muß bemerkt werden, daß dieser alkoholische Auszug durch Destillation eine Flüssigkeit giebt, die nicht im geringsten Grade die Gegenwart von Salzäther verräth, was dagegen bei der, von dem vorher mit Wasser behandelten Harz stattfindet. Sowohl der alkoholische Auszug, wie der mit Aceton gaben wie vorher durch Ammoniakgas den gelben salzartigen Niederschlag.

Wie angedeutet, so hoffe ich durch eine vergleichende Untersuchung der Stoffe, die durch Ammoniak erhalten werden können, sowohl aus dem alkoholischen Auszug jenes Platinharzes, als auch aus dem Auszuge mit Aceton (theils allein angewandt, theils nach dem Ausziehen mit Alkohol), genauere Aufklärung über dieses andere Hauptprodukt der wechselseitigen Einwirkung von Platin und Aceton zu erhalten; da aber eine andere Reihe von Versuchen mich eine zeitlang von diesem Gegenstande abhalten wird, so habe ich diesen, wie ich im Uebrigen selbst sehr wohl fühle, ziemlich unvollständigen Bericht davon nicht länger verschieben wollen.

---

## Ueber das Pelosin ;

von *A. Wiggers.*

In diesen Annalen, Bd. 27, S. 29, findet sich bereits eine Notiz von mir über die Auffindung einer neuen Pflanzenbase in der Wurzel von *Cissampelos pareira*, die ich damals *Cissampelin* nannte, jetzt aber, der Kürze und des Wohlklangs wegen, lieber *Pelosin* nennen will.

Diese Base ist sehr ausgezeichnet durch den Mangel an Krystallisirbarkeit sowohl in isolirtem Zustande, als auch in allen den Verbindungen mit Säuren, welche ich bis jetzt darzustellen versucht habe; ferner durch ihre außerordentlich leichte Zersetzbarkeit, und durch den ungewöhnlich aufgequollenen und voluminösen Zustand, in welchem sie sich aus den Lösungen ihrer Salze in Wasser durch Alkalien ausscheidet. Diese Eigenschaften sind es, die ihrer Reindarstellung in trockner Form und Untersuchung in diesem Zustande die größten Schwierigkeiten entgegen stellen; sie sind Ursache, daß ich mich seit jener Anzeige vergebens bestrebt habe, das mir damals vorgesteckte Ziel zu erreichen, und ich auch jetzt nur darauf wieder zurückkomme, um diese Base nicht bloß dem Namen nach bekannt gemacht zu haben.

*Vorkommen.* Um über das Vorkommen dieser Pflanzenbase jeden Zweifel zu heben, erlaube ich mir zuvörderst die folgenden pharmacognostischen Notizen vorzuschicken.

Das Pelosin ist in dem rohen Arzneimittel enthalten, welches schon in älteren Zeiten unter dem Namen amerikanische Grieswurzel — *Radix pareirae bravae* \*) — (unrichtig auch wohl *Radix Butua* oder *Ambutua*) gebräuchlich war,

\*) Die aus dem Portugiesischen abgeleiteten Worte *pareira brava* bedeuten: wilder Weinstock.



und 1688 durch Amelot bei uns eingeführt wurde. Man schrieb ihm diuretische Wirkungen zu, und wandte es gegen Wassersucht, Gelbsucht, Asthma, Harnleiden, Fluor albus u. s. w. an. Aber diese Wurzel ist schon seit vielen Jahren als Heilmittel gänzlich in Vergessenheit gerathen, so daß die jetzt noch hin und wieder in älteren Apotheken vorkommenden, gewöhnlich sehr kleinen Vorräthe ein hohes Alter besitzen, und als Inventariestücke oder als Rarität noch beibehalten werden. — Da übrigens alle Pflanzen, in welchen Pflanzenbasen enthalten sind, gerade dieser wegen so bestimmte Heilkräfte besitzen, daß sie zu den geschätztesten und unentbehrlichsten Mitteln aus dem Pflanzenreich gehören, so begreift man das gänzliche Vergessen der Grieswurzel nicht, und scheint dies vielleicht in einer unrichtigen therapeutischen Administration so wie in dem Umstande seinen Grund zu haben, daß oft fremde Wurzeln, zumal die von *Cissampelos Caapeba*, *Menispermum abuta* u. s. w., dafür vorgekommen sind, wodurch natürlich die Wirkungen zweifelhaft werden mußten.

Virey leitet die ächte Grieswurzel von *Menispermum abuta* ab, aber die meisten Pharmacologen stimmen ihm darin nicht bei, sondern leiten sie, vielleicht richtiger, von der in Südamerika einheimischen *Cissampelos pareira* ab, also von einer Species der in botanischer Beziehung sehr interessanten Pflanzengattung, die allein die 10te Ordnung der 22sten Klasse, die *Dioecia monadelphia* L., bildet, und in dem natürlichen System den wahren Menispermeen angehört.

Erscheint diesemnach die Stammpflanze der Grieswurzel noch zweifelhaft, und kann über sie nur im Vaterlande völlige Gewißheit erreicht werden, so muß bis dahin die Beschreibung der unter dem obigen Namen allgemein verbreiteten und gekannten Wurzel das Vorkommen des Pelosins si-

cher stellen. Selten bietet eine Wurzel so auffallende Kennzeichen dar, wie diese:

Sie bildet nämlich fingersdicke, bis 4 Zoll im Durchmesser haltende,  $\frac{1}{2}$  bis 4 Fufs lange, rundliche, bisweilen ovale Stücke, die mit einer schwarzbraunen, verhältnißmäfsig dünnen, fest ansitzenden, runzligen, schwach gefurchten Rinde bekleidet und mit ringförmigen, bald mehr bald weniger unterbrochenen, etwa 2 bis 8 Linien von einander entfernten Erhabenheiten gezeichnet sind. An dickeren Stücken trifft man zuweilen auch knorrige Auswüchse an. Im Innern besteht sie aus vielen, in sternförmige Kreise gestellten, leicht spaltbaren, zähen, fast weissen und atlasglänzenden Holabündeln, innerhalb welcher eine leicht pulverisirbare, braungraue Substanz verbreitet ist, die sich leicht abstoßen läfst. Sie ist geruchlos, schmeckt süßlich und hinterher widrig bitter, sehr ähnlich der Dulcamara.

Die einzige chemische Untersuchung dieser Wurzel, welche ich habe auffinden können, ist 1821 von Feneulle (Journ. de Pharmacie, VII. 404) angestellt worden. Aber sie ist so unvollständig und hat zu so wenig interessirenden Resultaten geführt, dafs sie fast ganz unberücksichtigt geblieben ist, und selbst in so ausführlichen chemischen Lehrbüchern, wie von Gmelin und Berzelius, keine Aufnahme gefunden hat. Es mag daher genügen, auf diese Untersuchung hingewiesen zu haben.

Die Veranlassung zu meinen Versuchen war eine mit zugesandte Quantität dieser Wurzel, die zufällig gröfser war, als ich zur Anfertigung eines Praeparats für meine pharmacognostische Sammlung gebrauchte, daher ich den Ueberschufs zu Versuchen verwandte, die mir dann sehr bald das Pelosin auffinden liefsen.

*Darstellung des Pelosins.* Die zerschnittene und gequetschte Wurzel wird 3 bis 4 Mal nach einander mit schwefel-

säurehaltigem Wasser ausgekocht, die braunen Abkochungen mit einander vermischt, filtrirt, erkalten gelassen und mit kohlen-saurem Natron gefällt, der dadurch entstandene graubraune Niederschlag gewaschen, getrocknet, aufs Neue in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und wiederum mit kohlen-saurem Natron gefällt. Der jetzt entstehende schmutzig gelbe Niederschlag wird ausgewaschen, völlig ausgetrocknet, zerrieben und wiederholt mit Aether ausgezogen. Das Pelosin befindet sich dann in dem Aether aufgelöst und kann, wie ich nachher anführen werde, auf mehrfache Weise daraus abgeschieden werden.

Wie einfach diese Darstellung auch erscheinen mag, so ist ihr Gelingen doch von gewissen Bedingungen abhängig, ohne deren Beobachtung man es entweder nicht in dem Aether aufgelöst bekommt, oder bedeutenden Verlust daran erleidet.

Beim Fällen ist immer ein Ueberschufs von kohlen-saurem Natron zu vermeiden, weil sich in diesem das Pelosin etwas auflöst und seine Gegenwart die Zersetzung des Pelosins zu befördern scheint. Auch muß die Fällung mit den schon ganz erkalteten Abkochungen vorgenommen werden.

Der durch kohlen-saures Natron entstehende Niederschlag ist ungewöhnlich reichlich, aufgequollen und voluminös, ungefähr wie Thonerde. Von 12 Pf. Wurzeln bekam ich soviel, daß er, lufttrocken geworden, 24 Unzen, also  $\frac{1}{2}$  vom Gewicht der Wurzel betrug. Bemerken muß ich jedoch, daß er vorher nicht völlig ausgewaschen worden war, und mithin außer fremden Stoffen organischer Art auch noch Glaubersalz enthielt. Bei vielen, durch die Unbekanntschaft mit den Eigenschaften des Pelosins herbeigeführten, vergeblichen Versuchen zur Reinigung, die immer nicht allein mit Verlust, sondern auch besonders mit Zersetzung des Pelosins verbunden sind, wurde ich verhindert, den eigentlichen Ge-

halt an Pelosin bestimmen zu können, glaube ihn aber auf  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{25}$  vom Gewicht der Wurzel annehmen zu dürfen.

Ein völliges Auswaschen des Niederschlags, was zumal bei der Darstellung gröfserer Mengen wegen der höchst voluminösen Beschaffenheit eine sehr zeitraubende Arbeit seyn würde, ist nicht erforderlich. Zur Behandlung mit Aether ist es aber durchaus nothwendig, dafs derselbe vorher vollkommen ausgetrocknet wird, so dafs er selbst in höherer Temperatur kein Wasser mehr ausgiebt, und dafs der anzuwendende Aether frei von Alkohol und Wasser sey. Der Alkohol würde nämlich nur die gleichzeitige Lösung fremder Stoffe veranlassen und das Wasser die Lösung des Pelosins gänzlich verhindern.

Bei richtiger Durchführung jener Operationen bekommt man eine vollkommen farblose Lösung, in welcher eine nicht unbedeutende Menge von, wie ich mich überzeugt halte, völlig reinem Pelosin enthalten ist. Der Aether ist das einzige mir bekannt gewordene Mittel, das Pelosin von fremden Stoffen und namentlich von seinen Zersetzungsprodukten zu befreien. Aber, wie leicht auch der Aether zu entfernen ist, so hat es mir doch nicht gelingen wollen, das Pelosin rein weifs und trocken daraus abzuscheiden. Stets bekommt man es daraus mit Zersetzungsprodukten begleitet, die aber unter gewissen Umständen nur so unbedeutend wenig betragen, dafs sie auf die Eigenschaften des Pelosins, vielleicht nicht einmal auf die Resultate quantitativer Bestimmungen seines Atomgewichts und seiner elementaren Zusammensetzung verändernden Einflufs haben dürften. Jetzt will ich die wichtigsten Eigenschaften des Pelosins beschreiben und dabei von dieser reinen Lösung in Aether ausgehen.

*Eigenschaften des Pelosins.* Die erwähnte Aetherlösung enthält, wie gesagt, reines Pelosin, was man daran erkennt, dafs sie vollkommen farblos ist. Jede Farbe deutet etwas

Fremdartiges an, so daß sie wieder umgearbeitet werden muß, indem man den Aether davon abdestillirt, das zurückbleibende Pelosin in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Auflösung stark verdünnt, mit kohlenurem Natron fällt, den Niederschlag abwäscht, vollkommen austrocknet und nun wieder mit Aether behandelt. — Verdunstet man die farblose Aetherlösung, so bleibt eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse zurück, die wasserfreies Pelosin ist, gefärbt durch eine höchst unbedeutende Menge seiner eignen Zersetzungsprodukte. Dieses Pelosin ist unkrystallisirbar, geruchlos, schmeckt widrig süßlich bitter, sehr ähnlich der Dulcamara, weniger für sich als in seinen Lösungen, besonders in Säure; schmilzt leicht beim Erhitzen, zersetzt sich dann, wird braun, bläht sich stark auf, stößt einen nach verbrennendem Brode riechenden Dampf aus, entzündet sich, brennt mit leuchtender, sehr rufsender Flamme, und läßt eine sehr aufgeblasene, schwer aber vollständig einzuäschernde Kohle zurück. Es ist in kaltem und kochendem Wasser nicht oder nur höchst unbedeutend auflöslich. Alkohol löst es sehr leicht auf und diese Lösung wird sehr stark durch Wasser gefällt. Aether löst das Pelosin in nicht unbedeutender Menge, in diesem dichten Zustande aber nur sehr langsam. Das Pelosin ist eine starke Salzbasis; es färbt geröthetes Lackmuspapier, wenn man es befeuchtet darauf legt, oder eine Alkohollösung darauf gießt, wieder blau. Säuren werden dadurch vollständig neutralisirt; aber alle daraus entspringenden Salze, wenigstens die mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, sind höchst leicht löslich in Wasser und, mit Ausnahme des Salzes mit Salzsäure, auch unkrystallisirbar. Mit Wasser können sie eine syrupdicke Lösung bilden, die, auch einer sehr langsamen freiwilligen Verdunstung unterworfen, die Salze als durchsichtige, spröde, luftbeständige Massen zurückläßt, und nur bei dem Salz mit

Salzsäure sieht man vor dem gänzlichen Eintrocknen einzelne, kleine, warzenartige Krystallgruppen entstehen, während ein großer Theil zu einer ebenfalls durchsichtigen Masse eintrocknet. Nach dem völligen Eintrocknen sind sie alle wiederum sehr leicht in Wasser löslich. Die Lösung des essigsauren Pelosins in Wasser wird gefällt:

1. Durch kaustisches Kali weiß, voluminös, im Uebermaafs sehr leicht löslich.

2. Durch kaustisches Ammoniak weiß, voluminös, im Uebermaafs schwer und langsam löslich.

3. Durch kohlenensaures Natron weiß, voluminös, im grossem Uebermaafs löslich.

4. Durch kohlenensaures Ammoniak weiß, voluminös, permanent.

5. Durch phosphorsaures Natron reichlich weiß, und scheint also die Phosphorsäure ein unlösliches Salz mit dem Pelosin zu bilden.

6. Durch Gerbsäure sehr reichlich weiß.

7. Durch Goldchlorid reichlich schmutzig gelb; die überstehende Flüssigkeit färbt sich bald violett und man sieht auch bald metallisches Gold zum Vorschein kommen.

8. Durch Platinchlorid reichlich gelblich weiß.

9. Durch Zinnchlorür reichlich weiß.

Verdünnte Salpetersäure hat auf das Pelosin keinen andern Einfluss, als dafs sie damit, wie alle andere Säuren, ein Salz bildet. Begiefst man aber das Pelosin mit einer Salpetersäure, deren specif. Gewicht nur = 1,25 zu seyn braucht, so verwandelt es sich sofort in eine zähe, braungelbe Harzmasse, die sich in Wasser nicht löst, wenn diesem auch noch etwas Salpetersäure zugesetzt wird. Sie ist also nicht mehr Pelosin, sondern vielleicht derselbe Körper, in welchen das Pelosin in seinem feuchten Zustande und allen seinen Lösungen an der Luft übergeht. Die Salpetersäure

zersetzt das Pelosin um so schneller, je concentrirter sie ist, und unterstützt man die Zersetzung mit Wärme, so bekommt man eine rothgelbe Lösung und eine bräunlich rothe Harzmasse. —

Gießt man jene farblose Auflösung des Pelosins in Aether auf Wasser, und destillirt den Aether im Wasserbade davon ab, so bleibt das Pelosin als eine fast weisse, lockere Masse auf dem Wasser schwimmend zurück. Und dieses ist nun Pelosinhydrat. Läßt man die Aetherlösung mit dem Wasser in der Kälte einige Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung, so saugt das in dem Aether aufgelöste Pelosin allmählig Wasser ein und scheidet sich damit als Hydrat vollständig aus dem Aether ab, und schwimmt dann, mit dem vorhergehenden mechanisch ungefähr gleich beschaffen, unter dem Aether auf dem Wasser. Dasselbe Hydrat bekommt man auch, wenn Pelosin in Alkohol gelöst und durch Wasser daraus gefällt wird, oder wenn man die Lösung eines Pelosinsalzes mit einem Alkali fällt und den höchst voluminösen Niederschlag abwäscht und ohne künstliche Wärme trocknen läßt. Dieses Pelosinhydrat ist undurchsichtig, außerordentlich leicht und locker, wie kohlen saure Talkerde, besonders aus den Pelosinsalzen durch Alkali gefällte, sehr an die Finger haftend, und unlöslich in Aether. Im Uebrigen ist es von dem wasserfreien Pelosin nicht verschieden und ebenfalls wie dieses unkrystallisirbar. Beim Trocknen in einer Temperatur von  $+ 100^{\circ}$  verliert das Pelosinhydrat alles Wasser, bleibt aber noch ein leichtes, lockeres, undurchsichtiges Pulver; und befindet sich dann in dem Zustande, worin es sich am leichtesten und in der größten Menge in Aether auflöst. Nur ist es erforderlich, daß der Aether völlig frei von Wasser ist, sonst verwandelt es sich mit demselben Wasser wieder in ein sehr aufgequollenes Hydrat und bleibt völlig ungelöst, wahrscheinlich auf die Weise, daß es sich erst in dem Aether

aflöst, dann mit demselben Wasser verbindet und nun als Hydrat ausscheidet. So sah ich eine Zoll dicke Schicht von rohem Pelosin mit einer daraufgegossenen 10 Zoll hohen Schicht von wasserhaltigem Aether in kurzer Zeit ganz erstarren. Auch das geschmolzene Pelosin verwandelt sich mit daraufgegossenem Wasser allmählig in Hydrat, was aber nicht so leicht und locker wird. — Ausser dieser Hydratbildung hat das Pelosin noch eine ungewöhnlich grosse Adhäsion für Wasser, die so bedeutend ist, dass es die Thonerde darin zu übertreffen scheint, wenn man es aus den Lösungen der Pelosinsalze durch Alkalien fällt. Es schließt dann so viel Wasser ein, dass Lösungen, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, ganz erstarren, und grosse Filter voll verhältnissmässig nur wenig lufttrocknes wahres Hydrat hinterlassen, was sich dann aber in seiner lockersten Gestalt befindet, und beim Trocknen in einer Temperatur von  $+ 100^{\circ}$  das reine Pelosin ebenfalls in seinem lockersten und im Aether am leichtesten löslichen Zustande liefert. —

Das Pelosin ist ausserordentlich leicht zersetzbar. Nur die richtig dargestellte Aetherlösung ist, wie gesagt, vollkommen rein und enthält das Pelosin ohne Zweifel vollkommen rein, aber auch nur für eine gewisse Zeit. Das Pelosin selbst, wie es auch dargestellt seyn mag, so wie sein Hydrat und alle seine Lösungen in Alkohol wie in Säuren sind gefärbt, nach ungleichen Umständen aber bald mehr bald weniger. Anfänglich musste ich natürlich glauben, dass diese Farbe von fremden Einmengungen herrühre, und versuchte daher die Reinigung auf jede mir zweckmässig erscheinende Weise, bis ich am Ende durch mehrere Umstände, besonders durch die stets sehr auffallende Verminderung des Materials nach jeder Behandlung und durch das allmählig zunehmende Dunkelwerden ein und derselben Probe, überzeugt wurde, dass jene Färbung in stets sich wiederholenden Zer-



setzungsprodukten seinen Grund habe, so daß eine bestimmte Menge von Pelosin, ein und derselben Behandlung wiederholt unterworfen, am Ende zu existiren aufhört. Die Schmelzbarkeit, mit welcher es sich zersetzt, hängt von ungleichen Einflüssen ab.

Hat man ein völlig trocknes Gemisch von Pelosin und seinem Zersetzungsprodukt, wie viel dies letztere auch beitragen mag, und behandelt es mit Aether, der frei von Alkohol und Wasser ist, so sondert sich das Zersetzungsprodukt vollständig in braunen Flocken ab, während das Pelosin sich vollkommen rein und farbenlos auflöst. Aber, wie man es auch daraus abscheiden mag, wasserfrei oder als Hydrat, so enthält es doch schon eine geringe Menge von dem Zersetzungsprodukt, von dem es einen Stich in's Gelbe hat, und welches beim Wiederauflösen in Aether sich als braune Flocken absondert. Und dies dauert bei wiederholten Abscheidungen und Wiederauflösungen so lange fort, bis von dem Pelosin nichts mehr übrig ist. Vermischt man die farblose Aetherlösung mit einer Säure und dunstet dann den Aether weg, so bekommt man ein gefärbtes Salz. Einmal trocken geworden, scheint sich das Pelosin wenig mehr zu verändern. In seinem feuchten Zustande und noch mehr in seinen Auflösungen, am wenigsten in Aether und am meisten mit Säuren, färbt es sich mit jedem Tage dunkler, was noch schneller geschieht, wenn die Lösungen gekocht werden. Alkalien befördern die Zersetzung des Pelosins sehr, zumal in der Wärme, sie lösen das Zersetzungsprodukt leichter, als das noch unveränderte Pelosin, wird dieses dann abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, so ist es gelb, von während der Gewinnung auf's Neue und sehr schnell entstandenem Zersetzungsprodukt. Löst man das aus dem Aether als Hydrat abgeschiedene nur höchst unbedeutend blaßgelb gefärbte Pelosin in einer Säure, so erhält man eine gelbliche Lösung,

aus welcher Alkalien dem Anschein nach ganz farbenloses Pelosin fällen; aber dies giebt, nachdem es ausgesüßt und lufttrocken geworden, schon ganz bräunlich gelbe Lösungen mit Säuren, aus denen Alkalien das Pelosin dann so fällen, daß es nach dem Trocknen schon ganz strohgelb erscheint. Alkohol löst das Pelosin mit seinen Zersetzungsprodukten sehr leicht auf. Wasser, so zugesetzt, daß dadurch nicht alles ausgeschieden wird, fällt dem Anscheine nach farbloses Pelosinhydrat, aber dies giebt, gleichwie das durch Alkalien gefällte und farblose Hydrat, auch im luftleeren Raume getrocknet, mit Alkohol und Säuren gefärbte Lösungen und wird auch selbst nicht farblos erhalten. Die Zersetzung war also schon während dem Abfiltriren und Auswaschen geschehen. Uebrigens wird das Pelosin im luftleeren Raume getrocknet weniger gefärbt erhalten, als beim Trocknen an der Luft, woraus zu folgen scheint, daß der Sauerstoff der Luft die Zersetzung bestimmt, und aus allen obigen Verhältnissen, daß ein feuchter und noch mehr ein aufgelöster Zustand, so wie auch Wärme die Zersetzung begünstigen.

Es dreht sich also nicht mehr um die Auffindung einer anderen besseren Darstellungsmethode des Pelosins aus der Wurzel, denn diese ist, wie ich glauben darf, so einfach und leicht, daß sie nichts zu wünschen übrig läßt, sondern es handelt sich um die Auffindung einer Methode, das Pelosin von seinem Zersetzungsprodukte so zu befreien, daß es selbst in seinem reinen Zustande erhalten wird, um quantitative Bestimmungen, zumal seiner elementaren Zusammensetzung und seines Atomgewichts, damit vornehmen zu können; die völliges Vertrauen zu erregen im Stande sind. Da mir nun jene Befreiung bis jetzt nicht hat glücken wollen, so glaube ich auch wegen der Unterlassung dieser Bestimmungen, wenn sie auch den wichtigsten Gegenstand solcher Untersuchungen ausmachen, keinen Tadel zu verdienen. Bis dahin, glaube ich,

mufs auch die Untersuchung der Zersetzungsweise des Pelosins ausgesetzt bleiben, wie interessant sie auch erscheinen mag.

Würde übrigens die in Rede stehende Wurzel je wieder Aufnahme in der Arzneikunde finden und, was vorauszusehen ist, das Pelosin als der specifisch wirksame Bestandtheil derselben erkannt und dieses der Anwendung der Wurzel vorgezogen werden, so ist zu diesem Behuf die Darstellung eines reinen Pelosins gewifs nicht erforderlich. Es dürfte dieses vollkommen seinem Zweck entsprechen, wenn die Wurzeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die braunen Abkochungen filtrirt und mit kohlensaurem Natron gefällt werden. Der entstandene Niederschlag wird dann gewaschen, getrocknet und in 80procentigem Alkohol aufgelöst. Die filtrirte Alkohollösung wird wieder abdestillirt, das zurückgebliebene Pelosin in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung stark verdünnt, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und wieder mit kohlensaurem Natron gefällt. Das nun gefällte Pelosin mufs dann vollkommen ausgewaschen und getrocknet werden. Es ist, so erhalten, gelb gefärbt, und kann dann entweder für sich oder in Verbindungen mit Säuren angewendet werden. Die Salze, welche daraus erhalten werden, und welche am zweckmäfsigsten anzuwenden seyn würden, bilden durchsichtige, spröde, braunrothe, dem Colophonium sehr ähnliche, höchst leichtlösliche Massen.

---

### Ueber eine neue Chlorcyan-Verbindung; von *John Stenhouse* \*).

---

Die Darstellung dieser merkwürdigen Verbindung gelingt auf zwei Wegen, welche ich in dem Folgenden genau beschreiben will.

\*) Diese Versuche sind, wie zu erwähnen ich nicht unterlassen will,

Die erste Methode, nach welcher ich die Verbindung erhielt, war durch Zersetzung einer alkoholischen Auflösung von Cyanquecksilber mittelst trockenem Chlorgas. Man verfährt hierbei auf folgende Art: Man übergießt 4—5 Unzen feinzerriebenes Cyanquecksilber in einer tubulirten Retorte mit eben so viel Alkohol. Es ist gut das Gemenge umzurühren oder auch etwas zu erwärmen, um den Alkohol ganz mit Cyanquecksilber zu sättigen. Die Retorte wird durch Eintauchen in kaltes Wasser so gut als möglich abgekühlt, während ein Strom von durch Schwefelsäure getrocknetem Chlorgas langsam, mittelst einer bis nahe auf den Boden der Retorte reichenden Röhre, durch die Auflösung des Cyanquecksilbers in Alkohol geleitet wird.

Versäumt man dies, so steigt die Temperatur sehr hoch, und das Chlorcyangas geht, anstatt von dem Alkohol absorbt zu werden, so rasch über, als es sich bildet, wodurch die Menge der zu erhaltenden Verbindung außerordentlich vermindert wird. In diesem Fall ist schwerer Salzäther fast das einzige Produkt; durch sorgfältige Abkühlung und vorsichtige Chlorentwicklung läßt sich dies leicht vermeiden. Von Zeit zu Zeit bewegt man, wenn der Versuch im Gange ist, die Flüssigkeit in der Retorte, damit sich das Cyanquecksilber nach und nach vollständig auflöst.

Nach längerem Einleiten von Chlorgas bildet sich in der Retorte eine reichliche Menge von Krystallen, begleitet von heftigem Aufbrausen und beträchtlicher Temperaturerhöhung, Diese Krystalle bestehen aus Salmiak, dessen Menge bisweilen so beträchtlich ist, daß die ganze Flüssigkeit zu einer festen Masse geseht. Der Versuch wird nun beendet, da die Bildung der neuen Verbindung vor sich gegangen ist.

Erwärmt man die alkoholische Auflösung mit Wasser,

---

in dem Laboratorium des Herrn Prof. Liebig ausgeführt, welchem ich dabei Anleitung und Rathschläge verdanke.

so löst sich der Salmiak auf und die Chlorcyan-Verbindung fällt in reichlichen, langen, silberweißen Nadeln nieder. Nimmt man heisses Wasser, so bilden sich die Krystalle langsamer und werden deshalb gröfser und schöner. Sechs Unzen Cyanquecksilber lieferten nahe eine Unze von der Verbindung. Die Krystalle sammelt man, nach dem Absetzen, auf einem Filter wäscht sie mit kaltem Wasser, bis jede Spur von Quecksilber und Säure entfernt ist, worauf sie ganz rein sind.

Das in der Auflösung, aus der die Chlorcyan-Verbindung krystallisirt ist, zurückbleibende Salz, ist nicht ätzender Sublimat, wie man erwarten könnte, sondern die unter dem Namen *Alembrothsaltz* wohlbekannte Verbindung von Quecksilberchlorid mit Salmiak. Sie ist viel leichter löslich als Sublimat und entwickelt, mit ätzenden Alkalien erhitzt, eine reichliche Menge von Ammoniak.

Fährt man fort Chlorgas durch die Flüssigkeit zu leiten, nachdem sich die Krystalle von Salmiak zu bilden aufgehört haben, so erzeugt sich eine reichliche Menge von schwerem Salaäther, welcher den Krystallen der Chlorcyan-Verbindung hartnäckig anhängt, so dafs sie nur durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol und Niederschlagen mit Wasser davon getrennt werden können, bleibt eine Spur dieses Aethers den Krystallen beigemengt, so theilt er ihnen seinen eigenthümlichen Geruch und fettiges Anfühlen mit, indem er zugleich ihren Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt.

Die andere Methode zur Darstellung der Verbindung ist ökonomischer. Man bereitet sich zuerst starke Blausäure durch Zersetzung von Ferrocyankallium mit Schwefelsäure und destillirt sie noch einmal über, indem man den Dampf in Alkohol leitet, bis letzterer mit der Säure gesättigt ist.

Man verfährt dann genau so wie oben angegeben, indem man ein zu rasches Einströmen von Chlorgas oder ein Stei-

gen der Temperatur in der Flüssigkeit sorgfältig vermeidet. Man hört mit dem Einleiten von Chlorgas auf, so wie das durch Entwicklung von Kohlensäure verursachte, oben erwähnte heftige Aufbrausen und das Absetzen der Salmiakkrystalle eintritt. Die Ursache dieser Erscheinungen ist die Zersetzung des Chlorcyans, indem seine Bestandtheile mit 4 Atomen Wasser in Kohlensäure und Salmiak zerfallen, wie dieß durch folgende Formel versinnlicht wird. Es sind nämlich  $C_2 N_2 Cl_2 + H_8 O_4 = C_2 O_4 + N_2 H_8 Cl_2$ .

Die neue Chlorcyanverbindung krystallisirt in langen, zarten, vollkommen weissen, silberglänzenden Nadeln, welche mit dem schwefelsauren Chinin viele Aehnlichkeit haben. Sie reagirt weder sauer noch alkalisch, ist geschmack- und geruchlos und schmilzt bei  $120^{\circ} C$ . indem sie dabei theilweise sublimirt. Ihre Dämpfe verbrennen angezündet mit großer, gelber Flamme, ohne Ruß abzusetzen. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich, leichter aber in kochendem, woraus sie sich beim Erkalten wieder in Krystallen absetzt. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, wird aber aus diesen Auflösungen durch Wasser wieder gefällt. Beim Verdampfen setzt sie sich in Krystallen daraus ab.

Beim Erhitzen mit einer wässerigen Kalilösung wird sie, unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt, indem die Auflösung eine tief braune Farbe annimmt. Flüssiges Ammoniak hat in der Kälte darauf keine Einwirkung, beim Erwärmen wird sie davon aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder unverändert daraus ab.

Schwefelsäure löst die Verbindung in gelinder Wärme ohne Schwärzung auf, ohne daß sie sich beim Erkalten wieder abscheidet; Wasser schlägt sie daraus, wie es scheint, unverändert nieder. Salpetersäure verhält sich auf ähnliche Weise. In Salzsäure ist sie unlöslich.

Die auf dem gewöhnlichen Wege ausgeführte Analyse gab die folgenden Resultate:

I. 0,7902 der Verbindung gaben 1,022 Kohlensäure und 0,360 Wasser.

II. 0,505 gaben 0,658 Kohlensäure und 0,227 Wasser.

I. 0,7925 gaben, nach Zersetzung mit Aetzkalk in der Glühhitze, 0,833 Chlorsilber = 25,930 pCt. Chlor.

II. 0,5245 gaben 0,555 Chlorsilber = 26,10 pCt. Chlor.

Bei der auf qualitativem Wege ausgeführten Stickstoffbestimmung erhielt man, in 9 Röhren, ein Gasgemenge, in welchem sich die Kohlensäure zum Stickgas im Volumverhältniß wie 8 : 1, im Atomverhältniß also wie 8 : 2 verhielt.

Hieraus berechnen sich folgende Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff . . . . .	35,760	36,02
Wasserstoff . . . . .	5,038	4,99
Stickstoff . . . . .	10,350	10,43
Chlor . . . . .	25,930	26,10
Sauerstoff . . . . .	22,922	22,46
	100,000	100,00,

welche der nachstehenden theoretischen Zusammensetzung entsprechen:

		in 100 Th.
16 At. Kohlenstoff . . . . .	1222,96	35,60
28 — Wasserstoff . . . . .	174,71	5,08
4 — Stickstoff . . . . .	354,08	10,30
4 — Chlor . . . . .	885,30	25,75
8 — Sauerstoff . . . . .	800,00	23,27
	3437,05	100,00.

Hr. Prof. Liebig entwickelte aus dieser Formel für diese Verbindung folgende Constitution, wornach man sie als eine Verbindung von 3 Atomen Aldehyd, 2 Atomen Chlorcyan und 5 Atomen Wasser betrachten kann. Nämlich:

3 At. Aldehyd	=	$C_{12} H_{18} O_3$	
2 — Chloreyan	=	$C_4$	$N_4 Cl_4$
5 — Wasser	=	$H_{10} O_5$	
1 — der Verbindung	=	$C_{16} H_{28} O_8 N_4 Cl_4$	*)

## Untersuchungen über die Aetherbildung; von Fr. Kuhlmann.

Es ist schon so viel gesagt und geschrieben worden über die Aetherbildung, das Feld für Forschungen und diese Frage betreffende Conjecturen hat sich in dem Maasse erweitert, daß neue Arbeiten dem Verfasser nur wenig Chancen darbieten, über eine Theorie neues Licht zu verbreiten, für deren Aufklärung die ausgezeichnetesten Männer in der Wissenschaft mit ganz besonderer Beharrlichkeit gearbeitet haben; aber gerade dieser Umstand war in der von mir ausgeführten Reihe von Versuchen eine mächtige Aufmunterung, weil er mich hoffen liefs, daß meine Beobachtungen mit um so mehr Nachsicht aufgenommen werden. Das Interesse, welches die Theorie über die Bildung der Aether eingefföft hat, war durch den wichtigen Platz gerechtfertigt, welchen diese Theorie in der organischen Chemie einnimmt; sie umfaßt nicht allein zahlreiche und verschiedenartige Erscheinungen, sondern sie reißt sich auch mittelst großer Analogien anderen theoretischen Fragen an, deren Lösung von der Feststellung der, die Aetherbildung und die Betrachtungsweise der Zusammensetzung dieser Körper betreffenden Vorstellungen abhängt.

\*) S. auch Aimé in d. Annal. Bd. XXIII. S. 254.  
Annal. d. Chemie u. Pharm. XXXIII. Bds. 1. Heft.



Wenn auch die Einwirkung von Säuren auf den Alkohol nach allen Richtungen untersucht wurde, und wenn die daraus hervorgehenden zahlreichen Produkte der Gegenstand des sorgfältigsten Studiums waren, so schien es mir doch, daß man sich zu ausschließlicly nur mit einer Art der Aetherbildung beschäftigt habe und daß der gegenwärtige Zustand dieses Theils der Wissenschaft neue Forschungen erheische, um die Einwirkung anderer, den Alkohol in Aether umzuwandeln fähiger Agentien näher kennen zu lernen. Dies ist eine Lücke, welche ich viel mehr andeuten als ausfüllen wollte, da ich bis jetzt das ausgedehnte Feld für Untersuchungen, welches auf diesem neuen Wege meine Aufmerksamkeit bald rege machte, nur oberflächlich berühren konnte.

Schon in den ältesten Zeiten fand man, daß gewisse Chlorüre mit der Eigenschaft begabt seyen, bei geeigneter Temperatur den Alkohol in ein ätherartiges Produkt umzuwandeln. Basilius Valentini<sup>us</sup> beschreibt in seinem *Coursus triumphalis Antimonii* die Bereitung eines Medicaments, welchem er eine ganz eigenthümliche Wirksamkeit beilegt, und das er durch Destillation eines Gemenges von Antimonsubchlorid mit Alkohol erhielt. Maquer erwähnt in seinem *Dictionnaire de chimie* des 1759 publicirten Verfahrens des Marquis von Courtauvaux\*) zur Darstellung des Salzäthers mit Zinnchlorid. Die Resultate dieser Reactionen wurden gleichwohl als ungewiß und unvollkommen betrachtet: einige sahen darin nur ein Gemenge von Alkohol mit Chlorwasserstoffäther, andere erkannten selbst das Factum der Aetherification nicht an. Die Einwirkung des Metallchloride fesselten auch die Aufmerksamkeit von Thénard in seiner schönen Arbeit über den Chlorwasserstoffäther und in der

\*) Journal des Savants. nov. 1766. S. 549.

neuesten Zeit stellte Masson\*), durch Wiederholung eines Versuchs des Baron de Bormes über die Aetherification durch Chlorzink, fest, daß eine concentrirte Auflösung dieser Chlorverbindung in wasserhaltigem Alkohol bei ohngefähr 140° die Bildung von Aether bedinge, und daß sich in höherer Temperatur dem süßen Weinöl analoge Kohlenwasserstoffe erzeugten. Die Bildung von gewöhnlichem Aether mittelst Zinnchlorid war gleichfalls von mehreren glaubwürdigen Autoren erwähnt und endlich bezeichnete man noch als aethererzeugende Körper das Fluorboron und das Fluorsilicium.

So weit war die Frage gediehen, als ich mich entschloß, die Vorgänge bei diesen verschiedenen Reactionen im Allgemeinen und Besonderen zu untersuchen. Meine Aufmerksamkeit fiel zuerst auf die äthererzeugenden Chloride der Metalle. Da diese Verbindungen die Fähigkeit besitzen, sich mit Wasser zu verbinden, dessen Gegenwart verwickelte Resultate herbeiführen konnte, so glaubte ich diesen Körper entfernen und wasserfreie Chloride und absoluten Alkohol anwenden zu müssen, in der Hoffnung die Vorstellungen über die zu untersuchenden Reactionen leichter auf eine genügende Weise feststellen zu können.

Hellot beobachtete, daß der Alkohol mit Antimonchlorür eine wirkliche, krystallisirbare Verbindung bilden könne, in welcher der Alkohol die Rolle des Krystallwassers spiele. Noch später stellte Graham durch zahlreiche Versuche fest, daß auch andere Chlorverbindungen und namentlich Chlorcalcium, Chlorzink, Chlormangan, Chlormagnesium, Chloreisen und eine große Anzahl salzartiger Materien dieselben Eigenschaften besäßen.

Bei Untersuchung einiger dieser Verbindungen, von dem

\*) Annal. d. Pharm. Bd. XXXI. S. 63.

Gesichtspunkt der Aetherbildung aus, wurde ich dahin geführt, nachzuforschen, ob diese bestimmten Verbindungen durch Wärme allein Aether zu bilden im Stande sind oder ob hierzu die Dazwischenkunft bestimmter Quantitäten der nicht verbundenen äthererzeugenden Körper nothwendig sey.

Die Frage über die Bildung des Aethers aus Alkohol durch den Contact der Schwefelsäure beruht, wie man weiß, auf einer aus Schwefelsäure und Aethyloxyd bestehenden Verbindung, die eine gewisse Concentration besitzt und durch Temperatur-Erhöhung sich gerade so zersetzt, wie viele Ammoniaksalze. Erhitzt man letztere im neutralen Zustande in wässriger concentrirter Auflösung, so liefern sie gasförmiges Ammoniak und ein saures Salz. Das Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, das zur Darstellung des Aethers dient, enthält diese beiden Materien in dem Verhältniß des neutralen schwefelsauren Aethyloxyds. Beim Sieden verwandelt es sich in saures Salz und sich entwickelnden Aether. Die Aetherification des Alkohols mittelst Chloriden muß von denselben Ursachen abhängen und der Gegenstand dieser Abhandlung ist eine Menge aus Aether (Aethyloxyd) und Chlormetallen bestehenden Verbindungen, wovon mehrere im krystallisirten Zustande erhalten werden können, zur Kenntniß der Chemiker zu bringen. Die Existenz dieser, dieselbe Rolle wie die Schwefelsäure spielenden Verbindungen scheint keinen Zweifel über ihre Wirkungsweise bei der Transformation des Alkohols in Aether zu lassen, und man sieht wohl, daß die neue katalytische Kraft der Hrn. Mitscherlich und Berzelius ihre Existenz nur dem unvollkommenen Zustande unserer Kenntnisse über die Aetherbildung verdanke. Der Aether entsteht durch die Zersetzung einer Aetherverbindung und nicht durch eine, aus dem Contact der Schwefelsäure oder eines Chlorür's hervorgehende unbekante Kraft; diese Verbindungen können für sich dargestellt und

ihre Eigenschaften untersucht werden und es sind demnach keine Hypothesen, sondern Thatsachen, woraus die Schlüsse hervorgehen, bei welchen wir verweilen müssen.

*Verbindungen des Alkohols, Aethers und Holzgeists.*

Der in verschiedene Verbindungen eingehende Alkohol läßt sich am besten mit dem Wasser vergleichen; wie dieses scheint der Alkohol oft die Rolle eines indifferenten Körpers zu spielen, indem er blofs in die Molecular-Anordnung einer neutralen Verbindung eingeht, und sie krystallinische Gestalten anzunehmen veranlaßt; seine Rolle ist alsdann ganz die des Krystallwassers, wenn man die Salze, welche Krystallwasser enthalten, nicht als Doppelsalze betrachten will, worin das Wasser eine der Basen vorstellt. Er bietet eine nicht weniger grofse Analogie mit dem Ammoniak dar, welches sich nach den Untersuchungen von H. Rose mit Chlormetallen und sauerstoffsauren Metallsalzen verbindet, indem es darin dieselbe Stelle wie das Krystallwasser einnimmt.

Der Alkohol muß, ebenso wie das Wasser, in anderen Fällen, besonders den Säuren oder Basen angereicht werden: so spielt der Alkohol, in seiner Verbindung mit Eisenchlorid, gerade so wie das mit diesem Chlorid verbundene Wasser, die Rolle der Base, während man den mit Kali verbundenen Alkohol nicht auf dieselbe Weise betrachten kann. Diese Unterscheidungen schienen mir festgestellt zu seyn; wir werden in dem Laufe dieser Arbeit sehen, dafs es keine reine Hypothesen sind. Um die Rolle besser zu bezeichnen, welche ich dem Alkohol, nach der Natur des sich damit verbindenden Körpers, zuschreibe, werde ich die Verbindungen, worin der Alkohol als Säure fungirt, ausschliesslich *Alkoholate* nennen, während ich auf den Namen des sauren Körpers, mit welchem der Alkohol sich als Base oder elektropositives Element verbindet, das Wort *Alkohol* folgen lasse, indem ich sie

als wirkliche Salze des Alkohol's betrachte. Gleichzeitig werde ich die analogen Verbindungen untersuchen, welche ich mit Holzgeist und verschiedenen Aetherarten hervorgebracht habe, die bald als Säure bald als Base auftreten. Diese Einteilung hat ohne Zweifel nichts Bestimmtes, ich hielt sie aber provisorisch für annehmbar und sie war mir nothwendig um in die Darstellung der zu bezeichnenden Thatsachen einige Ordnung zu bringen.

In dem Folgenden werde ich den gewöhnlichen Aether mit der Formel  $C_4 H_{10} O$ , den Chlorwasserstoffäther mit  $C_4 H_{10} Cl_2$ , den Methyleneäther mit  $C_2 H_6 O$  und den Methylchlorwasserstoffäther mit  $C_2 H_6 Cl_2$  bezeichnen. Indem ich einen Theil dieser Namen der alten Nomenclatur entnehme, deute ich hinlänglich damit an, daß es meine Absicht hier nicht ist, verschiedene, die chemische Constitution der Aetherarten betreffende Theorien abzuhandeln. Ich habe den Alkohol und den Holzgeist, als die Rolle einer Base spielend, betrachtet, ohne mich bei der Betrachtung aufzuhalten, daß diese Körper für die meisten Chemiker Hydrate ihrer betreffenden Aether sind. Da meine Arbeit keinen Theil eines methodischen Handbuchs ausmachen soll und in einer Uebergangsperiode für alle auf die Aetherbildung Bezug habenden Fragen geschrieben ist, so glaube ich, daß mein Entschluß von den Chemikern leicht verstanden werden wird.

*Verbindungen, in welchen der Alkohol, der Holzgeist und der Aether als Säure auftreten.*

Wenn man absoluten Alkohol mit Kalium oder Natrium zusammenbringt, so oxydiren sich diese Körper auf Kosten des Sauerstoffs des Alkohols; es entwickelt sich Wasserstoff, und es bilden sich Verbindungen, welche mit der größten Leichtigkeit in schönen prismatischen Nadeln krystallisiren.

Bei dieser Reaction bildet sich kein Aether. Nach Liebig, welcher diese Verbindungen untersucht hat, bildet sich durch die Zersetzung des Hydratwassers des Aethers, Kali, welches sich mit dem freigewordenen Aethyloxyd (Aether) verbindet; die Krystalle, welche man erhält, bestehen aus Aether und Kali; beim Zusammenbringen mit Wasser entsteht wieder Kalihydrat und Aethyloxydhydrat [Alkohol]\*). Dieses Verhalten wiederholt sich bei der Einwirkung des Kaliums auf Mercapten; es besteht zwischen diesen Körpern eine vollkommene Analogie.

Behandelt man den Gay-Lussac'schen Pyrophor, der aus einer höheren Schwefelungsstufe des Kaliums, wasserfreiem Kali und Kohle besteht, mit absolutem Alkohol, so bildet das Schwefelkalium und das Kali Verbindungen, welche beide krystallisirbar sind. Die Krystalle der Schwefelverbindung sind prismatisch, farblos und entstehen nur langsam.

Die Verbindungen, welche ich so eben erwähnt habe, verändern sich bei Luftzutritt mit der Zeit; es entsteht essigsaures Kali\*\*).

Beim Zusammenbringen von Holzgeist mit Kalium und Natrium erhielt ich analoge Krystalle mit den aus Alkohol erzeugten: die Krystallisation dieser Verbindungen geht mit der größten Leichtigkeit vor sich; es sind rhomboidale Tafeln; bei längerem Luftzutritt entsteht daraus Ameisensaures Kali.

Aether bildet, mit Kalium und Natrium in Berührung, durch eine langsame Reaction, krystallinische Verbindungen von Aether mit wasserfreien Oxyden, die sich bei Luftzutritt wie die beschriebenen Verbindungen verhalten; bei längerer Einwir-

\*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIII. S. 32.

\*\*\*) Nach Liebig findet hierbei auch Bildung von Ameisen- und Aldehydäure statt. Geiger's Handb. d. Pharm. I. 708.

kung von überschüssigem Kalium oder Natrium wird der Aether völlig verändert, indem sich eine gelbe, undurchsichtige Masse von gallertartiger Consistenz bildet.

Wasserfreier Aether löst das in dem Gay - Lussac'schen Pyrophor enthaltene wasserfreie Kali ebenfalls auf; die heisse Auflösung krystallisirt, der trockenen Luft ausgesetzt, beim Verdampfen des Aethers. Die Krystalle enthalten kein Sulfür, sie schmelzen an feuchter Luft; die wässrige, mit Essigsäure gesättigte Auflösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag, was andeutet, daß der Aether durch Wasser aus dieser Verbindung nicht vollkommen abgeschieden wird.

Wasserfreier Baryt verhält sich gegen Alkohol, Holzgeist und Aether wie Kali oder Natron; nach 24stündiger Berührung verbindet sich der Baryt mit dem absoluten Alkohol, Holzgeist oder Aether; diese Verbindungen krystallisiren in Farrenkraut ähnlichen Blättern; bei einer längeren Berührung mit Baryt verändern sie sich und werden gelb. Die Eigenschaft des absoluten Alkohols mit Aetzbaryt nach und nach eine Verbindung zu bilden, macht den Baryt als Erkennungsmittel, ob der Alkohol wasserfrei ist, verwertlich.

#### *Einwirkung der Wärme auf die Verbindungen des Alkohols Holzgeists und Aethers mit Basen.*

Unterwirft man die Verbindungen, die man aus Alkohol oder Holzgeist mit verschiedenen, damit verbindbaren Basen erhalten hat, der Einwirkung der Wärme, so erzeugt sich in keinem Falle Aether; zuerst entweicht Alkohol oder Holzgeist, dann färben sich, bei ohngefähr 250°, diese Verbindungen etwas und es entwickeln sich Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge.

Die Verbindung von Alkohol und Baryt verhält sich auf

folgende Art: Nachdem ein Theil des Alkohols fortgegangen ist, verkohlt sich die Verbindung schwach und es entwickelt sich Doppelt-Kohlenwasserstoff und etwas Vierfach-Kohlenwasserstoff; bei höherer Temperatur verschwindet die Kohle, es destillirt etwas Wasser über und der Baryt bleibt als kohlen-saurer Baryt zurück. Die abgeschiedene Kohle verschwindet, so wie das Wasser zum Vorschein kommt; die Gegenwart des letzteren muß nothwendig die Verbrennung der Kohle bei der erhöhten Temperatur, bei welcher der Versuch vor sich geht, veranlassen.

Nimmt man statt der Alkohol-Verbindung die Verbindung von Baryt mit Holzgeist, so erzeugt sich kein ölbildendes Gas mehr, wohl aber ein nach Methylenäther riechender, mit blafsblauer Flamme brennender Körper. Der Analogie, mit dem was sich bei der Alkoholverbindung bildet, nach zu schließen, müßte man in letzterem Fall das Methylen erhalten; das erzeugte Gas ist aber, da sich Kohle absetzt, ohne Zweifel ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Gegen das Ende der Zersetzung der Alkohol- und Holzgeistverbindungen destillirt auch, in einigen Fällen, etwas eines citrongelben, öartigen Kohlenwasserstoffs über; niemals wurde aber die mindeste Spur von Aether bei den vielen Versuchen erzeugt, die ich mit den Verbindungen des Alkohols oder Holzgeist, worin diese die elektronegative Rolle spielen, unternommen habe und hierdurch unterscheiden sich diese Verbindungen wesentlich von denjenigen, worin der Alkohol und der Holzgeist als Base auftritt.

#### *Salze des Alkohols, Holzgeists und Aethers.*

Unter dieser Benennung begreife ich alle die Verbindungen, in welchen der Alkohol die Stelle der Base ein-



nimmt, ebenso auch die Verbindungen von Alkohol mit wasserfreien oder wasserhaltigen Säuren; mit gewissen Chlor- oder Fluor-Verbindungen u. s. w. Eine der merkwürdigsten Verbindungen dieser Art ist die des wasserfreien Alkohols mit dem Zinnchlorid. Bringt man beide Körper mit einander in Berührung, sey es im flüssigen oder dampfförmigen Zustande, so findet beträchtliche Temperatur-Erhöhung statt und beim Erkalten krystallisirt eine Materie in seidenartigen, zu Haufwerken gruppirten Nadeln; sie ist farblos, von aromatischem Geruch, bei ohngefähr 75° schmelzbar, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Dämpfe ausstossend. Die Zersetzung, welche diese Verbindung in der Wärme erleidet, beweist klar, daß sie keinen Alkohol enthält, sondern Aethoxyd (Aether). Die Verbindung von Zinnchlorid ist demnach mit der der Schwefelsäure analog, nur mit dem Unterschied, daß die letztere nicht im wasserfreien Zustande erhalten werden kann, wiewohl der Alkohol fähig zu seyn scheint, mit dem Zinnchlorid saure Salze zu bilden. Um eine Krystallisation der neutralen Verbindung zu erhalten, reicht es hin, das mit überschüssigem Alkohol bereitete Salz in eine durch Kalk ausgetrocknete Atmosphäre zu stellen. Werden die Alkohol-Verbindungen mit Wasser in Berührung gebracht, so wird der Alkohol ohne weitere Veränderung abgeschieden.

Eisenchlorid verhält sich wie das Zinnchlorid; das Alkoholsalz krystallisirt aber schwieriger.

Die Verbindung von Alkohol mit Antimonchlorid entsteht mit der größten Leichtigkeit und immer unter beträchtlichem Freiwerden von Wärme; das Gemenge färbt sich aber und scheint nicht der Krystallisation fähig zu seyn; nach mehrtägigem Stehen wird durch Wasser eine braune, öartige Materie daraus abgeschieden. Chlorarsenik, Chloraluminium,

Fluorboron und Fluorsilicium werden von Alkohol absorbiert und scheinen damit analoge Verbindungen einzugehen. Alle diese Verbindungen müssen als Alkohol-, nicht aber als Aethyl-Verbindungen betrachtet werden.

Wasserfreier Holzgeist giebt mit äthererzeugenden Chloriden analoge Resultate wie der Alkohol; er bildet correspondirende Verbindungen, wovon mehrere krystallisirbar sind. Die merkwürdigste darunter ist die Verbindung von Holzgeist mit Zinnchlorid. Die Vereinigung geht unter sehr beträchtlicher Entbindung von Wärme vor sich, welche man durch Kältemischungen mäßigen muß; die Flüssigkeit färbt sich grauroth und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle, welche sich langsam bilden, sind vollkommen farblos. Die Verbindung von Eisenchlorid mit Holzgeist ist ebenfalls, aber schwieriger krystallisirbar. In allen diesen Verbindungen spielt der Holzgeist dieselbe Rolle, wie der Alkohol, das Gemenge färbt sich aber immer, wie vorsichtig man auch den Alkohol reinigen mag.

Auch der Aether kann, wie Alkohol und Holzgeist, als Base fungiren; er verbindet sich, unter Wärme-Entwicklung, mit elektronegativen Chlorüren und Fluorüren und diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Mehrere Verbindungen des Aethers mit Chloriden krystallisiren mit großer Leichtigkeit, wenn man sie der trocknen Luft aussetzt; bei höherer Temperatur sind die meisten ohne Zersetzung flüchtig. Die Aetherverbindung des Zinnchlorids krystallisirt äußerst schön, seidenartig; man erhält sie, indem man diese Körper entweder flüssig oder dampfförmig zusammenbringt. Sie destillirt bei einer Temperatur von 80° und ist offenbar auf dieselbe Art gebildet, wie die Alkohol-Verbindung.

*Salze mit Chlorwasserstoffäther und anderen Aetherarten.*

Der gewöhnliche Aether besitzt nicht allein die Eigenschaft, bei Gegenwart von Säuren und elektronegativen Chlorüren und Fluorüren als Base aufzutreten. Der Dampf des Chlorwasserstoffäthers wird von wasserfreier Schwefelsäure in grosser Menge verschluckt, wodurch ein flüssiges an der Luft reichliche weisse Dämpfe ausstossendes Produkt entsteht, was mit Wasser ein ölartiges oder ätherartiges Produkt liefert, welches theilweise die Eigenschaften des Chlorals und des Chlorkohlenoxyd-Aethers besitzt. Es hat einen starken Knoblauchgeruch, reizt in hohem Grade zum Thränen und färbt sich mit Jod purpurroth. Sein spec. Gew. ist von dem des Wassers wenig verschieden: gewöhnlich sinkt es darin zu Boden, schwimmt aber sogleich obenauf, so wie das Wasser einen Körper enthält, der sein spec. Gew. vermehrt. Diese öl- oder ätherartige Verbindung ist in kaltem Wasser wenig, in heissem viel mehr löslich; die Auflösung fällt Silbersalze, und wenn sie mit kaltem Wasser gut gewaschen war, so zeigen Reagentien die Gegenwart von Schwefelsäure darin nicht an. Die Verbindung von Chlorwasserstoffäther mit wasserfreier Schwefelsäure kocht erst bei  $130^{\circ}$ ; ein Theil destillirt ohne Veränderung über, ein anderer zersetzt sich hierbei, die Flüssigkeit färbt sich braun, unter Bildung von schwefliger Säure. Hat man mittelst Wasser die ölartige Verbindung abgeschieden, so bleibt in der Flüssigkeit eine der Schwefelweinsäure analoge Säure. Mischt man diese Flüssigkeit heiss mit einer Auflösung von Chlorbarium, so bildet sich beim Erkalten eine reichliche Krystallisation eines seidenartigen Barytsalzes.

Wasserhaltige Schwefelsäure absorbirt den Chlorwasserstoffäther ebenfalls; die Verbindung liefert aber mit Wasser nicht das erwähnte ölartige Produkt.

Zinnchlorid bildet mit Chlorwasserstoffäther eine sehr merkwürdige Verbindung. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine farblose, an der Luft rauchende Verbindung. Beim langsamen Verdampfen in einer durch Kalk getrockneten Atmosphäre krystallisirt sie, in einer über die Ränder der Schale um mehr als einen Centimeter ausblühenden, federbartähnlichen Vegetation. Von Wasser wird dieses Produkt ebenfalls zersetzt, aber hierbei wird ein großer Theil des Chlorwasserstoffäthers regenerirt, es bleibt eine weiße, wenig in Wasser lösliche Materie zurück, welche Zinnoxid zu seyn scheint, was sich mit der frisch bereiteten Verbindung nicht erzeugt.

Antimonchlorid absorbirt, unter Wärmeentwicklung, den Chlorwasserstoffäther und bildet eine farblose, flüssige, an der Luft rauchende Verbindung, die in trockener Luft zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Masse wird indessen bald wieder flüssig, färbt sich braun und läßt langsam Krystalle von Antimonchlorür fallen. Die braune Flüssigkeit scheidet bei Wasserzusatz eine braune ölarartige Materie ab.

Eisenchlorid bildet mit Chlorwasserstoffäther eine in trockener Luft verworren krystallisirende Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird; der Chlorwasserstoffäther wird zum Theil, unter Bildung von viel Eisenoxid, abgeschieden.

Man sieht leicht, daß der Chlorwasserstoffäther nicht ein, den Sauerstoffsäuren analoger indifferenten Körper ist, sondern eine den Oxyden analoge Verbindung, ein Chlorür, welches fähig ist, mit Chlormetallen Doppelchlorüre zu bilden. Wenn die Rolle, welche das Aethyloxid spielt, einige Zeit zweifelhaft seyn konnte, so ist sie es nun nicht mehr, wo sich den zahlreichen durch das Aethylsulfür (Mercaptan) gebildeten Doppelverbindungen die des Aethylchlorürs, welche ich so oben erwähnt habe, anreihen.

Die Einwirkung der wasserfreien Schwefel- und Phosphorsäure, der Chlorüre und Fluorüre auf den Chlorwasser-

stoff, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Aether, endlich auf die zusammengesetzten Aetherarten der organischen Säuren wird den Gegenstand einer besonderen Arbeit zu machen, womit ich mich beschäftige. Ich begnüge mich für den Augenblick damit, im Allgemeinen der Eigenschaft dieser Aetherarten zu erwähnen, mit den Säuren und den elektronegativen Chlorüren und Fluorüren Verbindungen zu bilden. Gleichwohl betrachte ich diese Verbindungen als reiheten sie sich immer den anderen an, denn es ist aus dem Verhalten des Wassers gegen einige davon klar, daß der Aether in dem Moment eine Veränderung erleidet, wo er mit den wasserfreien Säuren und den Chlorüren in Berührung kommt. Da ich diese Reactionen besonders untersuchen werde, so halte ich es für den Augenblick für hinreichend, die Existenz dieser merkwürdigen Verbindungen angezeigt zu haben.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

## Ueber Leinöl und Leinölfirnis;

von *Justus Liebig*.

Auf der Eigenschaft des Leinöls, an der Luft nach und nach in eine nicht klebrige, zähe, glänzende Materie verwandelt zu werden, beruht die wichtige Anwendung desselben in den Gewerben und der Malerei.

Die Schnelligkeit, mit welcher diese Veränderung, das sogenannte Trocknen des Leinöls, vor sich geht, ist zum Theil abhängig von dem Alter desselben; frisches Leinöl bedarf hierzu einer längeren Zeit als altes abgelagertes Leinöl. Sie kann bekanntlich ausnehmend beschleunigt werden, wenn man das Leinöl vor seiner Anwendung entweder für sich oder mit Blei- oder Zinkoxyd zum Sieden erhitzt, es enthält

in diesem Zustande den Namen Leinölfirnis. Der Leinölfirnis ist mehr oder weniger gefärbt, dickflüssiger als das Oel aus dem er bereitet wurde; er trocknet in gewöhnlicher Temperatur auf Glasplatten in 24 Stunden zu einem vollkommen spiegelglänzenden, nicht klebenden Ueberzug, während das Leinöl 8—10 Tage bedarf, um die nämliche Veränderung zu erleiden.

Die Veränderungen, welche das Leinöl erfährt, um in Firnis überzugehen, sind sehr wenig untersucht; nach der gewöhnlichsten Ansicht erfährt es durch das Bleioxyd eine partielle Reduktion. Das Oel nimmt Sauerstoff und Bleioxyd auf und es durchläuft auf diese Weise während der Darstellung des Firnisses einen Theil der Veränderungen, die es erst in längerer Frist an der Luft erleidet.

Diese Meinung ist nach einigen Versuchen, die ich über Firnisbereitung angestellt habe, nicht begründet, es scheint im Gegentheile, als ob der Uebergang des Leinöls in Firnis auf der Entfernung von Materien beruhe, welche sich der Oxydation entgegensetzen, indem sie sie verlangsamen oder verhindern. Meine Versuche haben, wie ich ausdrücklich bemerke, die Erforschung der Ursache der Veränderung, die das Leinöl durch seine Berührung mit Sauerstoff erleidet, nicht zum Gegenstande gehabt, sondern sie beschränken sich lediglich auf das Verhalten des Bleioxyds zum Leinöl und auf die Aufsuchung der besten Methode zur Firnisbereitung; sie sind durch Bearbeitung des Abschnittes von den trocknenden Oelen, bei der Herausgabe der fünften Auflage von Götter's Handbuch der Pharmacie, hervorgerufen worden.

Aus den Versuchen von Saussure über das Verhalten der trocknenden Oele zum Sauerstoffgas ergibt sich eine außerordentliche Verschiedenheit in Beziehung auf die Dauer der Zeit und der Periode, in welcher Sauerstoffgas aufgenommen wird; die Absorption desselben findet gewissermaßen

sprungweise statt. Eine Schicht Nussöl hatte z. B. in acht Monaten nur ihr dreifaches Volum Sauerstoff aufgenommen, nach Verlauf dieser Zeit beobachtete er eine unverhältnißmäßig schnellere Zunahme, in der Art, daß die nämliche Schicht in den darauf folgenden 10 Tagen, 20mal so viel Sauerstoffgas als in den vorhergegangenen 8 Monaten aufgenommen hatte.

Dieses außerordentliche Verhalten läßt sich nur durch einen Gehalt an einer fremden Materie erklären, welche in dem Oel gelöst, den Contact des Sauerstoffs hindert, eine Substanz, welche eine ähnliche Oxydation wie das Oel, jedoch ungleich langsamer, erleidet. Ich will es dahingestellt seyn lassen, ob diese Substanz Schleim genannt werden darf, jedenfalls rührt sie von dem vegetabilischen Eiweiß des Samens her, aus denen das Oel gewonnen wird.

Die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Oel selbst, muß durch diese schleimartige Materie gehindert werden, man kann sich jedes Theilchen Oel mit derselben umgeben denken, und dessen Fähigkeit, den Sauerstoff zu absorbiren, bis zu seiner eigenen Zerstörung aufhebend.

Die folgenden Versuche möchten vielleicht genügen um die Ansicht zu rechtfertigen, daß die Verwandlung des Leinöls in Firnis ein Reinigungsprozeß des Oels ist, auf welchem allein die Fähigkeit des Oels beruht, an der Luft fest zu werden.

Durch bloßes Sieden wird, wie man weiß, diese Fähigkeit erhöht, sie wird noch mehr befördert, wenn dem Oel Bleioxyd, Bleisucker, Zinkoxyd beim Sieden zugesetzt werden. Durch das Sieden in der hohen Temperatur wird der Schleim nach und nach zerstört, es wird Bleioxyd aufgenommen und eine Verbindung gebildet, welche in dem überschüssigen Oel aufgelöst bleibt.

Das gebleichte reine und das bleioxydhaltige Leinöl

trocknen beide an der Luft mit Leichtigkeit aus, aber das letztere scheint diese Eigenschaft in bei weitem höheren Grade zu besitzen. Dies ist, wie ich glaube, eine Täuschung, insofern sich die Beurtheilung auf den Zustand der Klebrigkeit bezieht, den beide, in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, annehmen. Das bleioxydhaltige gekochte Leinöl ist dickflüssiger und enthält eine feste Verbindung gelöst, deren Abscheidung natürlicherweise das sich verdickende Oel klebriger macht, als dies bei dem reinen gekochten Leinöl statt findet.

Ich habe anfänglich geglaubt, daß die Bildung des Firnisses auf einer Verseifung oder einer Zerstörung des Oelzuckers beruhe, welche in dem einen Fall durch das Bleioxyd, in dem andern durch die hohe Temperatur bewirkt werde.

Diese Meinung schien dadurch gerechtfertigt zu werden, daß auf 100° erhitztes und mit Bleiglätte gemengtes Leinöl, durch das man eine Stunde lang die Dämpfe von siedendem Wasser streichen liefs, in einen vortrefflichen Firnis verwandelt war, der an der Luft schnell und leicht trocknete und nur wenig gefärbt war. Allein als man ein Gemenge von Leinöl mit Bleiglätte und Wasser längere Zeit sieden liefs, erhielt man eine dickflüssige Masse, welche an der Luft sehr schwer trocknete und lange Zeit schmierig und salbenartig blieb. Um jeden Zweifel darüber wegzuräumen, daß die Verseifung keine Bedingung ist zur Firnisbildung, habe ich Leinöl mit Aetzkali vollkommen in Seife verwandelt und die gebildete Oelsäure durch Salzsäure wieder abgeschieden. Die Oelsäure aus Leinölseife besitzt die Beschaffenheit eines dickflüssigen Oels, welches bei 10—12° krystallinisch gerinnt; von den abgesetzten festen Theilen in etwas höherer Temperatur abfiltrirt, erhielt man etwa  $\frac{1}{10}$  des Oels, eines weissen festen Körpers, der sich in heissem Wein-



geist leicht löste und daraus nach Art der Magarinsäure in feinen Nadeln krystallisirte. Die flüssige Oelsäure trocknete an der Luft nicht schneller wie Leinöl aus, sie löste in der Wärme eine große Menge Bleioxyd auf und erstarrte damit gesättigt zu einer pflasterartigen Masse.

Wurde nun so viel Bleioxyd darin gelöst, daß sie ihre flüssige Beschaffenheit nach dem Erkalten noch behielt, so bekam man eine in ihren Eigenschaften mit dem Leinöl, was man mehrere Stunden lang mit Wasser und Bleiglätte gekocht hatte, identische Verbindung, nämlich keinen Firnis.

Es geht aus dem Vorhergehenden mit Gewißheit hervor, daß die Firnisbildung unabhängig ist von der Abscheidung des Oelzuckers aus dem Oel, daß dieser im Gegentheile selbst an den trocknenden Eigenschaften Antheil nimmt.

Im Verfolg dieser Untersuchung ergab sich in der Anwendung des Bleiessigs die beste und einfachste Methode der Firnisbereitung.

Wenn man Leinöl mit Bleiessig durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur sorgfältig mengt und die Mischung durch Ruhe wieder klar werden läßt, so scheidet sich ein weißer trüber bleioxydhaltiger Schlamm in Menge ab, und das darüberschwimmende Oel ist in vortrefflichen Firnis verwandelt: es besitzt eine weingelbe Farbe, trocknet in dünnen Lagen in 24 Stunden vollkommen aus, und enthält 4—5 pCt. Bleioxyd in Auflösung. Zur Darstellung im Großen sind folgende Verhältnisse vortheilhaft. Man übergießt in einer Flasche 1 ℔ Bleizucker mit 5 ℔ Regenwasser und setzt, wenn die Auflösung vollendet ist, 1 ℔ sehr feingeriebene Bleiglätte zu; durch Stehen an einem mäßig warmen Orte und häufiges Umschütteln befördert man die Auflösung der Bleiglätte; sie ist als vollendet anzusehen, wenn keine sichtbaren Flitter darin mehr bemerkbar sind, es entsteht hierbei ein blendend weißer Bodensatz, den man in der Flüssigkeit lassen, oder davon abfiltriren kann. Die

Auflösung läßt sich durch Erhitzen zum Sieden in einer viertel Stunde bewerkstelligen; ohne alle Anwendung von Wärme muß man die Mischung mehrere Tage stehen lassen.

Die erhaltene Auflösung dient zur Darstellung von 20 ℔ Firnis, sie wird mit ihrem gleichen Maas Regenwasser verdünnt und nach und nach, unter häufigem Umschütteln, zu 20 ℔ Leinöl gegossen, in welchem man vorher 1 ℔ sehr fein geriebene Bleiglätte auf's sorgfältigste vertheilt hat. Wenn man die Berührung der Bleiauflösung mit dem Oel durch öfteres Umschütteln drei- bis viermal erneuert und das Gemenge alsdann an einem warmen Orte klären läßt, so hat man den klaren weingelben Firnis über der wasserhaltigen Flüssigkeit schwimmend, in welcher, wie bemerkt, ein weißer Schlamm in großer Menge vertheilt ist. Die wässrige Flüssigkeit, wenn sie durch Filtriren geklärt ist, enthält die unveränderte Menge Bleizucker, den man ursprünglich genommen hat, sie kann bei allen folgenden Bereitungen anstatt der frischen Lösung von Bleizucker in Wasser angewendet werden, nachdem man in derselben wieder 1 ℔ Bleiglätte gelöst hat.

Um den Firnis wasserhell zu haben, ist es nöthig, ihn durch grobes Fliesspapier oder Baumwolle zu filtriren, wodurch er von einem feinen weißen Schlamm getrennt wird, der sich durch Ruhe nur langsam daraus absetzt. Durch Aussetzen an das Sonnenlicht kann man ihn bleichen. Will man bleioxydfreien Firnis haben, so darf man eine Portion davon nur mit etwas verdünnter Schwefelsäure schütteln, und ruhig hinstellen, es scheidet sich schwefelsaures Bleioxyd und über demselben der bleifreie Firnis wasserhell und in reinem Zustande ab.

## Berichtigung zu meinem Aufsätze über die Constitution der Zuckersäure;

von *H. Hefs.*

Ich habe im 46ten Bande von Poggendorff's Annalen \*) einige Versuche über die Constitution der Zuckersäure mitgetheilt, die dem Leser der Annalen wahrscheinlich noch gegenwärtig seyn werden. Sie sind für Hrn. Liebig, dessen Ansichten sie nicht unterstützen, der Gegenstand einer Kritik geworden, welche man in den Annalen der Pharmacie Bd. XXX. S. 313. abgedruckt findet.

Ich habe diese Kritik mit Ruhe und Aufmerksamkeit gelesen und finde, daß man mir darin nur folgenden wesentlichen Vorwurf macht: „Um Thaulow's Salz  $C_{12}H_{11}O_{11} + 5 Pb O$  zu erhalten, muß man zuckersaures Kali mit einem Ueberschufs von *essigsaurem Bleioxyd* einkochen. Hefs kocht aber das Salz mit einem Ueberschufs von *Bleioxyd*, also einer Basis, welche auf eine so leicht veränderliche Säure nicht ohne zersetzbare Wirkung seyn konnte.“

Ich bitte den Verfasser jener Kritik zu bemerken, daß, obzwar in Poggend. Annal. Bd. 46. S. 415. wirklich steht, mit einem Ueberschufs von *Bleioxyd*, er beim ruhigen Lesen einige Zeilen weiter gefunden hätte: „da dieser Versuch den Thaulow'schen nicht bestätigte, so kochte ich dies Salz mit einem *neuen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd*.“ Aus dieser Stelle, wie aus der Folge des Aufsatzes, wäre ihm dann klar geworden, daß er sich nur auf einen Druckfehler stützte, und es wäre ihm leicht geworden, durch Nachschlagen der Original-Abhandlung (Bulletin scientifique publié par l'Academie des Sciences de St. Petersburg T. V. p. 297.)

\*) Annal. d. Pharm. Bd. XXX. S. 302.

sich vollends davon zu überzeugen. Dort steht nämlich *avec un excès d'acétate plombique*. Das Nachschlagen des Originals war aber in der That unnöthig; denn hätte Hr. Liebig nur zu Ende gelesen, so wäre er dadurch den Fehler gewahr geworden, indem ich das Verhalten der Zuckersäure gegen einen Ueberschufs von Bleioxyd für sich besonders abhandelte, und zeigte, dafs dadurch keine Zersetzung stattfand.

Ich will mich jeder andern Bemerkung enthalten; weil ich die Ueberzeugung habe, dafs Hr. Liebig von dieser Nachsicht, die Ihm auch in Zukunft nicht fehlen würde, gewifs ungern zum zweiten Male Gebrauch machen möchte.

(Poggendorff's Annal. Bd. XXXXVII. S. 627.)

---

### **Bemerkungen zu vorstehender Berichtigung.**

Die obige Berichtigung bezieht sich auf meinen Aufsatz über die Constitution der Zuckersäure, welcher in dem vorigen Jahrgange der Annalen Bd. XXX. S. 313, nach einer Abhandlung von Herrn Akademiker Hefs in Petersburg über denselben Gegenstand, abgedruckt ist.

Ich gestehe, dafs ich sie mit grossem Erstaunen gelesen habe, denn ich war wohl auf eine gründliche Beweisführung seiner, in meinen Augen sehr leichthin angestellten Versuche, keineswegs aber auf einen Druckfehler vorbereitet.

Dieser Druckfehler nöthigt mich zu einer neuen Erörterung, die ich absichtlich drei Monate habe liegen lassen, um jedem Vorwurf der Uebereilung und Leidenschaftlichkeit zu begegnen.

Ich fürchte fast, dafs Herr Hefs meinen Aufsatz nicht mit Aufmerksamkeit gelesen hat, denn ich habe darin den Weg, die Zweifel gegen seine Angaben und den Vorwurf der

Ungenauigkeit auf die würdigste Weise zu beseitigen, sehr bestimmt angedeutet; er ist von ihm nicht gewählt worden. Ich werde nun versuchen mich deutlicher zu machen.

Wenn eine chemische Untersuchung den bestimmten Zweck hat, die Ursache gewisser Erscheinungen aufzufinden oder eine Reihe von Veränderungen zu erklären, die ein Körper unter gewissen Bedingungen erleidet, so giebt die Analyse ein Mittel ab, um diesen Zweck zu erreichen.

Aehnlich wie die Formel des Mathematikers der analytische Ausdruck gewisser Verhältnisse oder der Beziehung gewisser Größen oder Erscheinungen ist, so muß die Analyse und Formel des Chemikers, der Ausdruck und die Entwicklung einer Wahrheit seyn. Schließt sie diese wissenschaftliche Bedingung nicht ein, so ist sie eine Nebeneinanderstellung von Zahlen, die, wie sich von selbst versteht, an und für sich bedeutungslos sind.

Der wahre wissenschaftliche Werth einer chemischen Untersuchung besteht also nicht darin Zahlenresultate aufzufinden und sie nebeneinander zu stellen, es gehört noch dazu, daß diese Zahlen einen geistigen Ausdruck in sich schließen. Die Erscheinung, welche Gegenstand der Untersuchung ist, und dieser Ausdruck müssen auf's Vollkommenste übereinstimmen, beide dürfen sich einander nicht widersprechen. Jeder, welcher nur einigermaßen Einsicht in das Wesen der Naturforschung hat, wird eingestehen müssen, daß Fehler und Irrthümer in den Beobachtungen unvermeidlich sind. Die Wahrheit, die wir suchen, ist auf einem Blatt Papier: ich entdecke darauf Figuren und Zeichen, mit der angestrengtesten Aufmerksamkeit gelingt es mir nach und nach ihre Bedeutung zu entziffern, aber das Organ selbst, was mir dazu verhalf, ist die Quelle eines Fehlers; die lange anhaltende und stetige Betrachtung des weißen Blattes, macht, nämlich vor meinem Auge farbige Kreise entstehen, die zuwei-

len verschwinden, aber stets wieder zum Vorschein kommen, wenn ich meine Aufmerksamkeit d. h. die Anstrengung steigere. Diese grünen und andersfarbigen Flecke gehen in die Beschreibung meiner Beobachtungen über; der unbefangene, der oberflächlichste Beobachter ist im Stande den Beweis zu führen, daß diese Wahrnehmung auf einer Täuschung beruhe. Ich selbst erkenne nach kurzer Zeit den Fehler, ohne aber in allen Fällen mir Rechenschaft über seine Entstehung geben zu können. Je schwieriger und länger dauernd die Arbeit ist, desto mehr ist sie mit dieser Art von Fehlern behaftet und nur derjenige ist frei davon, bei dem die Arbeit unbegleitet ist von geistiger Anstrengung.

Es giebt mithin verschiedene Arten von Berichtigungen in der Chemie und den physikalischen Naturwissenschaften; die eine Art bezieht sich auf die Hervorhebung und damit Beseitigung von Fehlern, die ich so eben bildlich charakterisirt habe, sie sind meistens nicht von Versuchen begleitet, die sie in den meisten Fällen auch nicht bedürfen. Eine andere Art von Berichtigung umfaßt die Beweisführung der Irrigkeit eines oder einer Reihe von Versuchen, welche gemacht worden sind, um die Eigenthümlichkeit einer Erfahrung oder einer Thatsache darzuthun, also z. B. die Zusammensetzung eines Körpers. Die Auffindung des Fehlers, die Erklärung seiner Entstehung und Angabe der Mittel zu seiner Beseitigung reichen in den meisten Fällen hin, um die Anerkennung der Wahrheit der Berichtigung zu bewirken.

Eine dritte Art von Berichtigung bezieht sich auf eine vorangegangene Erklärung einer Erscheinung, zu welcher ein Körper von bekannter Zusammensetzung Veranlassung giebt. Wenn diese Erklärung aus Versuchen hervorgegangen ist, welche jeden Zweifel über ihre Wahrheit zu beseitigen scheinen, so bedarf es wohl kaum einer Bemerkung darüber, daß die Berichtigung in sich selbst den Schlüssel zu einer neuen

Wahrheit tragen muß, sie muß von unzweideutigen Versuchen begleitet seyn, welche uns erlauben, die Unrichtigkeit der vorangegangenen Erklärung einzusehen. Ich erinnere, um ein Beispiel zu geben, wie eine solche Berichtigung beschaffen seyn muß, an die Untersuchung des Chlorals von Dumas, sie kann als ein Muster aufgestellt werden. Sie ist entscheidend für mich und wie ich glaube für jeden Andern gewesen, nicht weil sie Massen von Zahlenresultaten enthält, die den meinigen nicht minder zahlreichen entgegenstanden, sondern weil diese Zahlen Belege waren für eine einfachere Bildungs- und Zersetzungsweise dieses Körpers; auf die Zahlen allein würde Niemand, auch Herr Dumas nicht, den geringsten Werth gelegt haben.

Als ein Beispiel der entgegengesetzten Art erwähne ich hier der Versuche des Herrn Dr. Fritzsche, Adjuncten der Akademie in Petersburg, über das Murexid; es sind, ich setze es voraus, mit Gewissenhaftigkeit ausgeführte Analysen einer Reihe von Körpern, über deren Zusammenhang mit einander die Analysen keinen Aufschluß geben. Der Frage nach der Entstehung und Bildung des Murexids ist gar nicht gedacht und doch ist dies der einzige Gegenstand, welcher würdig einer wissenschaftlichen Untersuchung war. Ob das Murexid ein Salz oder kein Salz ist, war eine Frage, nicht der Betrachtung werth, eben weil das Verhalten und die Bildungsweise desselben allein eine Grundlage für eine Ansicht abgeben konnte; gegen seine Constitution als Ammoniaksalz einer eigenthümliche Säure, die sich nicht darstellen läßt, spricht z. B. seine Bildung aus einem Körper, der kein Ammoniak enthält, ohne Zuthun von Ammoniak; aus dem Uramil z. B., wenn es mit Silber- oder Quecksilber-Oxyd gekocht wird; es spricht dagegen sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoffsäure, durch die es augenblicklich entfärbt und zerlegt wird, ohne daß sich unter den zahlreichen Produk-

ten, die hierbei entstehen, Schwefelammonium nachweisen läßt. Um eine bloße Meinung, an der nicht das geringste wissenschaftliche Interesse sich darbietet, die nur deshalb aufgestellt wurde, um einigen Zahlenresultaten Relief zu geben, ist Herr Dr. Fritzsche gezwungen, eine Ersetzung von Ammoniak ( $N_2 H_6$ ) durch Silberoxyd in einer salzartigen Verbindung anzunehmen, aus einem wasserfreiem Ammoniak-salz also ein wasserhaltiges Silbersalz entstehen zu lassen; eine Art von Substitution, von der man kein Beispiel kennt. *Merkwürdigerweise* hatten wir einige Monate vor der Bekanntmachung unserer Arbeit, die nämliche Zusammensetzung, zu der Herr Fritzsche gelangt ist, Herrn Chevreul mitgetheilt und haben später einer anderen Formel, die sich aus unseren Versuchen ebenfalls entwickeln ließ, den Vorzug gegeben, nicht der größeren Uebereinstimmung in den Zahlenresultaten wegen, sondern weil sie uns Licht über die Entstehungsweise darbot. Die Richtigkeit einer Zahl hängt von Zufälligkeiten ab, die Auffindung der Wahrheit, welche daraus entspringt, ist die Aufgabe der Wissenschaft, aber durch Kupferoxyd, Spirituslampen und Sauerstoffgas allein wird sie nicht gefunden.

Ich wiederhole es, das geistige Resultat, die Aufsuchung und Entdeckung der Wahrheit sind das Erworbene in der Wissenschaft, sie sind es, welche den Geist erleuchten und ihn fähig zur Auffassung neuer Wahrheiten machen; mit ihnen wird der reelle Werth einer Arbeit gemessen, alles übrige ist der Hände Werk, es ist formlos, jeder Deutung fähig, in das Nichts zurückkehrend, wenn das Licht erscheint.

In seiner Experimentalkritik der Versuche des Herrn Thaulow ist Herr Hefs in der Art und Weise dem Herrn Fritzsche vorangegangen.

Herr Hefs hatte das Atomgewicht der Zuckersäure in einer früheren Arbeit aus der Analyse ihres sauren Kalisal-



ses festzustellen gesucht, und damit alle Fragen über die Constitution der Säure für abgeschlossen gehalten. Herr Dr. Thaulow entdeckte aber in einer späteren Untersuchung ein neues Bleisalz der nämlichen Säure, dessen Zusammensetzung unvereinbar war mit dem angenommenen Atomgewicht von Hefs. Er unterwarf dieses Salz einer genauen Analyse und erklärte die Veränderung, die mit der Säure vor sich gegangen war, er entdeckte, daß dieses Bleisalz eine der Säure analoge Zusammensetzung besaß, mit dem Unterschiede jedoch, daß eine gewisse Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff darin ersetzt sich fand durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Blei.

Herr Hefs nahm dies (die Existenz dieses Salzes und die Erklärung seiner Bildung) sehr übel auf und faßte den Vorsatz: nicht eine bessere Erklärung der so merkwürdigen Erscheinung zu geben, nein, sondern durch schlecht angestellte Versuche die Thaulow'schen Analysen zu verdächtigen. Das letztere war der Mühe nicht werth. Ist Thaulow's Erklärung richtig, so sind seine Analysen wahr, ist sie falsch, so können seine Analysen demungeachtet zuverlässig seyn, aber sie bedürfen alsdann einer anderen Interpretation.

Es gelang nämlich Herrn Hefs nicht, ein Salz von der Zusammensetzung des Thaulow'schen darzustellen und die Ursache, warum er es nicht fand, ist mir wenigstens vollkommen einleuchtend gewesen. Herr Hefs hatte nämlich in seiner ersten Arbeit das nämliche Salz beschrieben und davon eine falsche Analyse bekannt gemacht. Die Anerkennung der Richtigkeit der Thaulow'schen Resultate würde aber auf seine Zuverlässigkeit einen kleinen Schatten geworfen haben.

Merkwürdiger Weise fand jedoch Herr Hefs in seinen kritischen Versuchen, so wie Herr Thaulow, mit der Zunahme des Blei's eine Abnahme von Wasserstoff in der Säure;

Allein wie erklärt Herr Hefs diese Erscheinung? welche Wahrheit setzt er an die Stelle der durch so viele Analogieen gerechtfertigten Thaulow'schen Erklärung? Ich führe hier seine eigenen Worte, aus diesen Annalen Bd. XXX. S. 311, an: „Daraus (*aus seiner Analyse des Thaulow'schen Salzes, welche er in seiner ersten Arbeit bekannt gemacht hatte, eine Analyse, die ich für falsch halte*) folgt aber, daß das „Bleioxyd (5 At.) (*welches dem zuckersauren Kalibis zur star- ken Alkalinität die Säure entzieht*) an sich nur zwei Atome „Wasser auszutrocknen vermochte (*eigentlich 1 At. Wasser „und 1 At. Kali*) und da in dem Thaulow'schen Salze noch drei andere Atome Wasser ersetzt werden, so kann dieß nur „*kraft der Mitwirkung der Essigsäure* geschehen.“

Dieß heißt also, daß die Essigsäure in einer wasserhaltigen Flüssigkeit einer Basis, mit der sie verbunden ist, helfen soll, das Wasser aus einer andern Säure auszutreiben, oder mit andern Worten, daß die Essigsäure in dem essigsauren Bleioxyd mit saurem zuckersaurem Kali gekocht dazu beiträgt, seine (*des essigsauren Bleioxyds*) eigne Zerlegung zu bewerkstelligen.

Wie man leicht bemerkt, giebt uns Herr Hefs eine nebelhafte, in sich selbst widersprechende Vorstellung für eine einfache und consequente Erklärung, aber diese Zumuthung ist deno doch für mich zu stark gewesen, ich habe mich gegen seine Versuche ausgesprochen, ohne diese Ungereimtheit aus Schonung zu berühren, meine Absicht ist von ihm weder verstanden noch gewürdigt worden.

Man denke sich, wie leicht es werden würde, die Resultate der gründlichsten Untersuchungen zu verdächtigen, wenn Anmafsungen dieser Art nicht ihre Rüge fanden, wenn die bloße Entgegensetzung von Zahlenresultaten, die alle unter einander abweichen, wie bei Herrn Hefs, als Beweis für eine Meinung gelten sollten. Je schlechter alsdann

der Chemiker, desto schärfer der Beweis!! Die eines wissenschaftlichen Chemikers angemessene Aufgabe wäre die analytische Aufsuchung und Nachweisung der Veränderungen gewesen, welche die Zuckersäure erfährt, wenn sie mit essigsaurem Bleioxyd gekocht wird; Analysen hat zwar Herr Hefs bis jetzt schon viele gemacht, allein eine Aufgabe dieser Art ist von ihm noch nie gelöst worden, er wird auch nie lernen sie zu lösen, weil dergleichen Fragen von Dilettanten in der Chemie nicht lösbar sind.

Herr Hefs benutzt eine Beobachtung über das Verhalten des zuckersauren Kali's gegen salpetersaures Silberoxyd als ein Mittel, um die Reinheit der von Thaulow dargestellten Zuckersäure, mithin die Zuverlässigkeit der ganzen Arbeit von vorn herein zu verdächtigen, dies ist ein unwürdiges Mittel, da genaue und zuverlässige Analysen des Kalisalzes, Beweise des Gegentheils waren. Ich habe noch obendrein bewiesen, daß die nämliche Beobachtung von Hefs falsch ist, daß er also in den einfachsten Dingen, trotz seiner Selbstüberschätzung, den Fehler, sich irren zu können, mit uns, seinen schwachen Mitmenschen, theilt.

Wenn zuletzt Herr Hefs am Schlusse seiner obigen Berichtigung von Nachsicht spricht, die mir auch in Zukunft nicht fehlen würde, so bin ich darüber noch mehr erstaunt, als über alles andere. Ich habe Herrn Hefs erklärt, daß ich seinen Angriff der Thaulow'schen Arbeit für unangemessen dem Inhalt und der Form nach halte, daß seine Versuche oberflächlich, ungenügend und nur eines Anfängers würdig sind, der sich höchst beleidigt fühlt, daß Andere Entdeckungen machen auf Wegen, die sein Fuß berührte. Ich übe *Nachsicht*, indem ich es in diesem Augenblicke unterlasse, eine Kritik seiner Arbeiten zu geben. Die Arbeiten des Herrn Hefs sind wissenschaftlich von zu geringer Bedeutung gewesen, als daß sich ein Anderer veranlaßt gefun-

den hätte, sie zu wiederholen und zu prüfen; mag Herr Hefs in seinem wohlverstandenen persönlichen Interesse alles vermeiden, was die Schärfe der Kritik darauf lenken könnte. Seine wichtigste Entdeckung, die des Aldehyds und der Lampensäure als Destillationsprodukte der fetten Oele, haben sich z. B., in einer gediegenen Arbeit, deren Publikation sich vorbereitet, als bloße Täuschungen ergeben. Was mich betrifft, so möge sich Herr Hefs keinen Zwang anthun, ich bin zwar durch seine Versicherung seiner *Nachsicht* nämlich seines Stillschweigens auf vorliegende Erläuterung seines Druckfehlers gewiß, so gewiß in der That, als wir alle es seyn können in Beziehung auf seine Ermittlung der Veränderungen, welche die Zuckersäure durch essigsäures Bleioxyd erfährt.

J. L.

---

## Krystallisirtes Schwefelwasserstoff-Hydrat.

---

Es existirt sehr wahrscheinlich eine krystallisirbare Verbindung von Wasser mit Schwefelwasserstoff, die aber nur bei sehr niedriger Temperatur oder unter hohem Druck bestehen kann. In einer Röhre, welche eine bedeutende Portion liquiden Schwefelwasserstoff condensirt enthielt, bereitet auf die bekannte Art durch freiwillige Zersetzung von eingeschlossenem Wasserstoff-Bisulfuret ( $H_2 S_2$ ), bildeten sich bald nachher kleine, klare, von den Schwefelkrystallen wohl unterschiedene farblose Krystalle, die hier wohl nur ein solches Schwefelwasserstoff-Hydrat seyn konnten. Nach jahrelanger Aufbewahrung explodirte diese Röhre, dadurch daß sie aus einem kalten Zimmer in ein warmes gebracht wurde, jedoch auf die Weise, daß nur das äußerste zugeschmolzene Ende absprang, die Röhre aber sonst ganz blieb. Hierbei hatte ich noch Zeit zu beobachten, daß jene Krystalle gleich

nach Aufhebung des Drucks unter lebhafter Gasentwicklung zergingen und verschwanden.

Einige direkte Versuche, eine solche Verbindung hervorzubringen, gaben folgende Resultate: Wasser, bei  $0^{\circ}$  mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, setzte nichts ab. — Ein Gemisch von Alkohol und Wasser, welches bei  $-18^{\circ}$  nicht gefror, wurde in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz bis zu dieser Temperatur abgekühlt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es zeigte sich bald eine eisartige Krystallisation, die aber, so wie das Gefäß aus der Frostmischung in die Hand genommen wurde, unter lebhaftem, schäumenden Aufbrausen wieder verschwand. In eine Röhre eingeschmolzen war sie nicht beständiger, wahrscheinlich weil, wegen zu geringer Menge, der Druck noch nicht stark genug wurde. So oft aber diese Röhre bis zu  $-18^{\circ}$  abgekühlt wurde entstand die Krystallisation von Neuem, und einige Mal glaubte ich dabei octaedrische Krystalle zu unterscheiden. Bei Anwendung von wasserhaltigem Essigäther, der ebenfalls nicht bei  $-18^{\circ}$  gefriert, bekommt man dieselben Erscheinungen. W.

---

## Zur Kenntnifs des Lanthans;

von Dr. P. Bolley, Prof. der Chemie in Aarau.

Das von Berzelius angegebene und bis jetzt einzig bekannte Verfahren zur Scheidung von Ceroxyd und Lanthanoxyd zwingt zur Vermuthung, das Lanthan habe das Cerium durch alle künstlich hervorgebrachten Verbindungen des Letztern bisher begleitet. Ich löste, um zu erfahren, ob es sich so verhalte, den kleinen Vorrath eines im hiesigen Laboratorium befindlichen Ceriumpräparats — ein Schwefelcerium,

in welchem aber mehr als ein Aeq. 5 auf 1 Aeq. Ce enthalten seyn mußte — in Salpetersäure, filtrirte vom Ungelösten, was ich für Schwefel erkannte ab, fällte mit Ammoniak, und glühte den gesammelten Niederschlag. Es blieb ein ziegelrothes, dem Ceroyd im Ansehn völlig ähnliches Pulver zurück. Dies behandelte ich mit Salpetersäure von der gewöhnlichen Stärke, die ich vorher mit 100 Th. Wasser verdünnt hatte; es blieb ein Theil des Pulvers ungelöst, während ein anderer sich löste. Das ungelöst Gebliebene betrug wenig über die Hälfte vom Gewicht des Ganzen. Die Auflösung zur Trockne verdampft, hinterließ eine weißliche nicht krystallisirte Masse, welche erhitzt ein ziegelrothes Pulver zurückließ. Dieser Körper ist etwas heller, als das vorher in Salpetersäure ungelöst Gebliebene, und hatte ein wenig einen Stich ins Graue. Es wäre nun nach Berzelius Angaben diese Masse das Lanthanoxyd, das andre Ceroyd. Die Verschiedenheit des äußern Ansehns ist so wenig in die Augen fallend, daß sie nicht veranlassen kann, die Körper für Oxyde verschiedener Metalle zu halten.

Ich bemühte mich, weil über das *Mischungsgewicht* des Lanthans — jedenfalls des sichersten Arguments für das Daseyn des neuen Elements — nichts Genaueres bekannt ist, das Oxyd nach dieser Seite hin zu studiren. In dieser Absicht löste ich es in Salpetersäure, fällte mit kohlsaurem Natron, trocknete sorgfältig, wägte und glühte sodann das kohlsaurer Oxyd. Der mehrfach wiederholte Versuch mißlang immer, weil auch bei längerem Erhitzen desselben über einer gut ziehenden Weingeistlampe der Rückstand nicht die Farbe des Oxyds erhielt, sondern mehr weiß blieb, was von unvollkommenem Verjagen der Kohlensäure kam. Im starken Ofenfeuer gelang dies besser, aber auch dieser und mehrere, immer mit dergleichen kleinen Menge des mir zu Gebot stehenden Oxydes vorgenommene, dahin abgeänderten Versuche,

dafs ich das kohlen-saure Salz zuerst in salpetersaures verwandelte und dann glühte, gaben Zahlenresultate, die zu sehr schwanken, als dafs ich Grund hätte, dieselben hier anzuführen. Die ganze Menge des Oxyds, womit ich nach Darstellung einiger Salze noch arbeiten konnte, betrug kaum 0,3 Grm.

Nur das kann ich aussprechen, dafs der Gewichtsverlust, den das gut getrocknete, kohlen-saure, in salpetersaures umgewandelte Salz durch Glühen erlitt, anzeigte, dafs wenn das Oxyd aus  $2 \text{La} + 3\text{O}$  besteht, das Aequivalent des Lanthans nur unbedeutend geringer seyn kann, als das des Ceriums. Dafs das Oxyd analog dem  $\text{Ce}_2 \text{O}_3$  und nicht dem  $\text{Ce} + \text{O}$  zusammengesetzt sey, schliesse ich nur aus der Darstellung und dem Aussehn. Das deutlichste Salz, dafs ich erhalten konnte, war das *schwefelsaure*, davon bekam ich eine ziemliche Anzahl von Krystallen, deren Winkel gemessen werden konnten.

Die dahin gehörigen Formen kommen dem ein und einaxigen (nach Naumann rhombischen) Krystallsystem zu. Vorwaltend sind unter den Gestalten, die ich beobachtete, die Prismen mit Winkeln von  $96^\circ, 36'$  und  $83^\circ, 24'$  ( $\infty a : b : \infty c$ ) ( $\infty a : \infty b : c$ ) wo  $a : b = 1 : 1,123$ . Ferner die Zuschärfungsflächen der spitzern Ecken ( $\infty a : x b : \infty c$ ). Ein Axenverhältnifs von  $a : b$  konnte hier nicht durch Messung ermittelt werden.

Dann kommen noch vor die Abstumpfungsflächen der scharfen Kanten ( $\infty a : b : \infty c$ ). Diese Flächen, combinirt mit dem Prisma der Grundform, stellten häufig unregelmässig sechseitige Tafeln dar, an welchen die Flächen ( $\infty a : x b : \infty c$ ) nur als starke Streifen auf der Endfläche angedeutet sind. Die Winkel an der Seite betragen  $96^\circ, 36'$ , die 4 stumpfen  $131^\circ, 42'$ .

Es kommen noch zum Prisma der Grundform oft Flächen, welche die stumpfen Kanten des Ersteren zuschärfen. Die

Winkel dieser angedeuteten Ableitungsform betragen  $65^\circ$  und  $115^\circ$  was die Axenwerthe giebt,  $a : b = 1 : 1,384$ . Daher wird die Bezeichnung  $= (a : 1,232 \times b \infty c)$ .

Die Spaltbarkeit findet statt nach  $(\infty a : b : \infty c)$  und  $(a : b : \infty c)$ . Das *kohlensaure* Salz stellt, wie das von Mosander erhaltene, weisse glänzende Schuppen dar, wenn man die Fällung heiss vornimmt; ein dem Thonerdehydrat völlig ähnliches, nach dem Trocknen hornartig durchscheinendes erhielt ich beim Füllen mit kalter Lösung von kohlensaurem Natron. Die Schüppchen, welche ich für *krystallinisch* hielt, nahm ich, um zu sehen, ob *krystallinisches* Gefüge daran zu erkennen sey, unter das Microscop, allein auch bei starker Vergrößerung erschien der Körper *amorph*.

---

## Vorläufige Notiz über die Produkte, welche durch die Einwirkung des Chlors und Broms auf den Indig entstehen.

---

Briefliche Mittheilung von O. L. Erdmann.

---

Sie wissen, dass ich mich seit längerer Zeit mit dem Indig, insbesondere mit den Veränderungen beschäftigt habe, welche er durch die Einwirkung des Chlors und einiger oxydirenden Körper erleidet. Meine Versuche sind zwar noch lange nicht beendigt, indessen habe ich doch bereits einige Resultate erhalten, deren Mittheilung ich, um Collisionen zu vermeiden, nicht länger verschieben darf.

Das zu meinen Versuchen dienende Indigblau verschaffte ich mir durch die Fällung der Küpenflüssigkeit mittelst Salzsäure, Auswaschen an der Luft und Auskochen mit Alkohol. Es enthält in der Regel noch  $\frac{1}{2}$  pCt. Gips, scheint aber übr-



## Die Einwirkung des Chlors und Broms auf den Indig.

gens sehr rein zu seyn. Meine mit mehrmals reducirtem und wieder gefälltem Indig angestellten Analysen gaben Resultate, welche sich sehr der von Hrn. Dumas aufgestellten Formel  $C_{16} H_{10} N_2 O_2$  näherten.

Durch die Einwirkung von Chlor oder Brom auf das in Wasser gerührte Indigblau entstehen *mehrere* Produkte. Unterwirft man die gechlorte Masse der Destillation, so geht mit der Flüssigkeit ein flüchtiges Produkt in kleiner Menge über, das sich in Gestalt weißer Schüppchen unter der Flüssigkeit sammelt. Ich nenne diesen Körper *Chlorindopten*. In der Flüssigkeit ist vielleicht etwas Ameisensäure enthalten. Außerdem enthält sie Ammoniak. Das Chlorindopten ist leicht schmelzbar, verflüchtigt sich in der Wärme, etwa wie ein ätherisches Oel, indem es sich theilweise zersetzt; in kaltem Wasser ist es wenig, in heißem leichter löslich. In Alkohol löst es sich in großer Menge und wird aus der Auflösung durch Wasser gefällt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist  $C_8 H_4 Cl_4 O$ . Mit Kali verbindet sich das Chlorindopten zu einer krystallisirbaren Verbindung, deren nähere Untersuchung ich mir noch vorbehalten muß, bis es mir gelingt, größere Mengen des Materials zu erhalten.

Das Hauptprodukt von der Einwirkung des Chlors auf den Indig ist bekanntlich ein rothgelber fester Körper, welcher sich als körnige Masse in der Flüssigkeit zu Boden setzt. Kocht man diese Masse wiederholt mit Wasser aus, so löst sie sich, mit Hinterlassung einer harzigen Substanz, die ich *Chloranilharz* nennen will, auf. Die Reinigung dieses Harzes, so wie seine Zusammensetzung, über die ich noch einige Zweifel hege, will ich hier übergehen. Die wässerigen Auflösungen, welche man durch Auskochen des gechlorten Indigs erhalten hat, setzen beim Erkalten ein rothgelbes krystallinisches Pulver ab. Dieses löst sich in siedendem Alkohol mit Zurücklassung von etwas Gips mit Leichtigkeit auf. Beim Erkalten

giebt die Lösung rothgelbe, prismatische, durchsichtige Krystalle. Diese Krystalle erschienen unter dem Mikroscope völlig gleichartig, dennoch variierte ihre Zusammensetzung ausserordentlich, eben so wie die des rothen Pulvers, durch dessen Auflösung man dieselben erhalten hat. Nach sehr vielen fruchtlosen Versuchen, in die erhaltenen Resultate Uebereinstimmung zu bringen, gelang es mir endlich nachzuweisen, dass diese Substanz ein Gemenge von *zwei einander in allen ihren Eigenschaften überaus ähnlichen*, und dem Ansehen nach durchaus nicht zu unterscheidenden Verbindungen ist. Der wesentlichste Unterschied liegt in ihrer etwas verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und in der Zusammensetzung, indem die eine, bei übrigens gleicher Zusammensetzung, doppelt so viel Chlor enthält, als die andere. Ich nenne die Verbindung mit dem niedrigeren Chlorgehalte *Chlorisatin*, die andere *Bichlorisatin*. Brom giebt mit dem Iodig ganz gleiche Produkte, wie *Bromindopten*, *Bromisatin*, *Bromisatin* und ein bromhaltiges Harz.

Von diesen Produkten bieten Chlorisatin und Bichlorisatin das meiste Interesse dar. Man trennt beide durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol, wobei das Chlorisatin zuerst anschiesst und das Bichlorisatin aufgelöst bleibt. Die vollständige Trennung gelingt nur schwer, wenn man nicht mit grösseren Mengen arbeitet.

Das *Chlorisatin* krystallisirt in orangegelben, durchsichtigen, vierseitigen, glänzenden Prismen oder Blättohen. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem löslich. Leichter löst es sich in Alkohol. Die Auflösung reagirt nicht auf salpetersaures Silberoxyd. Sie ist weder sauer noch basisch. An der Luft erhitzt schmilzt das Chlorisatin und verbrennt mit rufsender Flamme unter Hinterlassung von viel Kohle. In einem verschlossenen Röhre erhitzt sublimirt das Chlorisatin theilweise unverändert. Seine

Zusammensetzung ist  $C_{16} H_8 N_2 Cl_2 O_2$ . Es entsteht also nicht durch einfache Austauschung von Chlor gegen Wasserstoff.

In Kali löst sich das Chlorisatin in der Kälte mit rother oder violetter Farbe. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung, die Flüssigkeit wird hellgelb und setzt beim Erkalten ein Kalisalz in glänzenden Blättern ab. Dieses Salz enthält eine neue Säure, welche aus dem Chlorisatin durch Aufnahme von Wasser entsteht. Ich nenne sie *Chlorisatinsäure*. Die Chlorisatinsäure kann nicht isolirt werden. Essigsäure zersetzt die Salze derselben in der Kälte nicht. Die Mineralsäuren aber fällen daraus *Chlorisatin*, das sich allmählig in Krystallen ausscheidet. Auf diese Weise erhält man das Chlorisatin am leichtesten vollkommen rein, indem man sich eines durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol völlig gereinigten Kalisalzes bedient. Ich habe mich ausführlich mit dem Studium der Salze dieser Säuren beschäftigt. Das Kalisalz ist sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich, es bildet hellgelbe glänzende Blättchen von bitterem Geschmacke, die kein Krystallwasser enthalten. Seine Zusammensetzung ist  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + KO$ . Das Silbersalz hat eine entsprechende Zusammensetzung. Es gab das Atomgewicht der Säure = 2318, während das berechnete 2305 ist. Das Barytsalz verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Wasser, in dem einen nimmt es 1, in dem andern 3 At. Wasser auf.

Besonders merkwürdige Erscheinungen bieten sich bei der Bildung des chlorisatinsäuren Bleioxyds dar. Setzt man zu der Auflösung von chlorisatinsäurem Kali ein aufgelöstes Bleisalz, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der aber im Verlaufe einiger Minuten eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt, welche der des Quecksilberjodids gleicht. Unter dem Microscope sieht man, daß die Röthung durch eine Krystallisation des Bleisalzes bedingt ist. Der formlose, gelbe Niederschlag verwandelt sich zu rothen dendritischen Kry-

stalten oder körnigen Massen. Das rothe Bleisalz enthält 2 At. Wasser. Bei 100° getrocknet, wird es siogelroth und ist dann wasserfrei.

Nicht minder interessant ist das Kupfersalz. Beim Vermischen des chlorisatinsäuren Kali's mit der Lösung eines Kupfersalzes entsteht im ersten Augenblicke ein gelbbrauner Niederschlag. Dieser nimmt aber plötzlich eine blutrothe Farbe an und setzt sich als ein körniges Pulver zu Boden. Dies geschieht nur sehr spät bei Anwendung von essigsäurem, sehr schnell aber bei schwefelsäurem Kupferoxyd.

*Bichlorisatin.* Diese Verbindung bildet die letzten Anschüsse aus der weingeistigen Lösung des gechlorten Indigo. Um es zu reinigen, wird es wiederholt in schwachem Alkohol umkrystallisirt. Obwohl das Bichlorisatin sich in größerer Menge zu bilden scheint, als das Chlorisatin, so sind doch nur die letzten Anschüsse rein, die zwischen dem ersten und letzten erhaltenen sind Gemenge beider. Das Bichlorisatin gleicht in seinen Eigenschaften so sehr dem Chlorisatin, daß es fast unmöglich ist, sie ohne die Analyse zu unterscheiden. Doch giebt das verschiedene Verhalten der Kalisalze beider Körper gegen Bleioxydlösungen ein Mittel zur Unterscheidung ab. Das Aussehen, Verhalten in der Wärme u. s. w. sind dem des Chlorisatins gleich. Die Löslichkeit aber in Wasser oder Alkohol ist größer beim Bichlorisatin. Seine Zusammensetzung ist  $C_{16}H_8N_2Cl_4O_3$ . Es ist demnach wie das Chlorisatin zusammengesetzt + 2 At. Chlor.

Mit Kali behandelt, verwandelt sich das Bichlorisatin in eine Säure, *Bichlorisatinsäure*, deren Salze denen der Chlorisatinsäure überaus ähnlich sind. Fällt man das Kalisalz in der Kälte mit einer Mineralsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich indessen in vielem Wasser leicht löst und deshalb nicht ausgewaschen werden kann. Unter der Luftpumpe kann er ohne Zersetzung getrocknet werden. Bei

100° giebt er Wasser ab und verwandelt sich in Bichlorisatin. Dieselbe Veränderung erleidet die Lösung der Bichlorisatinsäure in Wasser schon bei etwa 60°. Die hellgelbe Lösung wird orange und setzt Bichlorisatin ab.

Das bichlorisatinsäure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Krystallen, die 2 At. Wasser enthalten. Das entwässerte Salz ist  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_4 O_4 + KO$ . Das Barytsalz krystallisirt in goldgelben Prismen, die 2 At. Wasser enthalten, welches sie erst bei sehr hoher Temperatur verlieren. Das Atomgewicht der Säuren ergab sich aus dem Barytsalze zu 2747,7, was genau mit dem berechneten übereinstimmt. Das Bleisalz fällt als gelber, flockiger Niederschlag zu Boden, welcher sich nicht röthete. Sehr merkwürdig ist das Kupfersalz. Durch Fällung des bichlorisatinsäuren Kalis mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man zuerst einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats. In wenigen Augenblicken wird dieser flockig und grünlichgelb, zuletzt nimmt er eine prächtig blutrothe, fast carminrothe Farbe an und fällt als schweres Pulver zu Boden. Unter dem Microscope sieht man, dafs der zuerst entstehende Niederschlag vollkommen amorph ist und dafs der Uebergang in Gelbgrün auf einer Krystallisation beruht, bei welcher die ganze Masse plötzlich in Zusammenhäufungen krystallinischer Verästlungen übergeht. Im Momente des Rothwerdens verschwinden die Krystalle und statt derselben erscheinen unregelmäfsig gestaltete rothe Körner. Es ist nicht möglich das Salz in einem der Zustände, welche dem Rothwerden vorangehen, einer Untersuchung zu unterwerfen, der Uebergang erfolgt in jedem Falle während des Trocknens oder auch während des Abfiltrirens der gelben Masse. Das rothe bichlorisatinsäure Kupferoxyd ist von einer sehr schönen rothen Farbe. Beim Drücken und Reiben mit einem harten Körper nimmt es Goldglanz an. Seine Zusammensetzung wurde =  $C_{16} H_{10}$

$N_2 Cl_4 O_4$  gefunden. (Kupferoxyd berechnet 15,8 — gefunden 15,25.)

Von Bromisatin und Bibromisatin und ihren Säuren erwähne ich blofs, dafs sie den entsprechenden Chlorverbindungen vollkommen gleichen. Das bibromisatinsaure Kupferoxyd erleidet dieselben Veränderungen, wie das bichlorisatinsaure Salz, nur langsamer, es war indessen ebenfalls unmöglich, die gelbe Modification zu trocknen.

Behandelt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoff, so wird sie entfärbt, indem Schwefel und ein neuer Körper niederfallen, welcher als das Hydrür des Chlorisatins betrachtet werden kann. Leichter erhält man diesen Körper durch Auflösen von Chlorisatin in Schwefelwasserstoffammoniak. Die Auflösung erfolgt in verdünntem Schwefelwasserstoffammoniak sehr leicht. Beim Stehenlassen und sofort beim Erwärmen fällt ein weifser Niederschlag zu Boden. In concentrirtem Schwefelwasserstoffammoniak bildet sich die Verbindung ohne vorherige Auflösung. Dieser Körper ist  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_3$ . Ich will ihn *Chlorisatyd* nennen. In der Wärme zersetzt er sich unter Abgabe von Wasser. Mit der Untersuchung des Produkts bin ich noch beschäftigt. Entsprechend sind das Bichlorisatyd  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_4 O_3$ , das gewöhnlich gelbweifs oder rosenroth erscheint, das *Bromisatyd* und *Bibromisatyd*.

Behandelt man das Chlorisatyd und Bichlorisatyd mit Kali, so verwandeln sie sich in zwei Säuren, in *Chlorisatydsäure* und *Bichlorisatydsäure*. Die Kalisalze ähneln im Aeussern dem chlorisatinsauren Kali. Aus seiner Lösung fallen Säuren weifse Niederschläge, welche die Säuren zu seyn scheinen. Ich bin gegenwärtig mit der Analyse der Salze beschäftigt.

Das Verhalten des Ammoniaks, des Chlors, unter gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol, und anderer Reagentien auf Chlorisatin und Bichlorisatin hat mir eine grofse Menge

interessanter Erscheinungen dargeboten, deren Studium mich wahrscheinlich noch lange Zeit beschäftigen wird. Ich zweifle nicht, daß die Metamorphosen, welche der Indig unter dem Einflusse verschiedener Reagentien erleiden kann, kaum denen der Harnsäure nachstehen werden.

---

## Zusammensetzung und Bereitung des Liquor ferri acetici;

von *Aug. Bette*.

---

Der Liquor ferri acetici macht den Hauptbestandtheil der Klaproth'schen Eisentinctur aus und gehört mit zu denjenigen Arzneimitteln, welche auf ihre Zusammensetzung noch nicht genau untersucht sind. Zur Bereitung desselben läßt die Pharmacopoe eine Eisenchloridlösung mit kaustischem Kali fällen und das gefällte, wohl ausgewaschene Eisenoxydhydrat noch feucht in so viel concentrirtem Essig auflösen, als dazu hinreichend ist. Es ist indessen nicht nöthig, zum Fällen des Eisenoxydes kaustisches Kali anzuwenden, kohlen-saures Kali und kohlen-saures Natron bewirken ganz dasselbe, wie kaustisches Kali und Natron. Die Hauptsache bei der Bereitung dieses Liquor besteht darin, daß das Eisen in der zum Fällen anzuwendenden Auflösung, wobei es gleichgültig, welche es ist, sich auf der höchsten Oxydationsstufe befinden und nach dem Fällen vollständig ausgewaschen werde und dann nur mit so viel concentrirten Essigs zusammengebracht werden muß, als gerade zum Auflösen nöthig ist, wenn man eine Auflösung erhalten will, die vollständig mit Eisenoxyd gesättigt ist. Am besten ist es daher, nur so viel concentrirten Essig anzuwenden, daß noch ein Antheil Eisenoxydhydrat unaufgelöst zurück bleibt. Ein solcher Liquor, der mit einer weit größeren Menge Eisenoxydhydrat, als er auflösen konnte, digerirt worden war, wurde zur Analyse verwendet. Das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxyd löste sich

vollständig schon auf demselben auf, als ein schwächerer Liquor darüber gegossen wurde.

2 Drachmen dieses Liquors wurden mit kaustischem Ammoniak gefällt und nach dem Glühen 17,95 Gran Eisenoxyd erhalten. Andere 2 Drachmen gaben mit kohlen-saurem Baryt digerirt, nach dem Filtriren und Fällen der Auflösung mit kohlen-saurem Ammoniak 23,70 Gran geglühten kohlen-sauren Baryt, welche 12,35 Gran wasserleerer Essigsäure gleich kommen. Bei einem 2ten Versuche erhielt ich von 1 Drachme des Liquors 10,434 Gran Eisenoxyd und 15,424 Gran schwefelsauren Baryt, welcher letzterer 6,870 Gran wasserfreier Essigsäure berechnen läßt. Bei einer dritten Analyse wurden von 1 Drachme 9,7 Gran Eisenoxyd erhalten. Ferner wurden 2 Scrupel, mit Wasser verdünnt, eine Stunde lang mit kohlen-saurem Baryt gekocht und nach dem Fällen mit kohlen-saurem Ammoniak 8,42 Gran kohlen-saurer Baryt erhalten, welche 4,39 Gran wasserfreier Essigsäure entsprechen. Nach der letztern Analyse lassen 2 Drachmen des Liquors 19,4 Gran Eisenoxyd auf 13,17 Gran Essigsäure berechnen. Berechnet man aus diesen Daten das gegenseitige Verhältniß des Eisenoxydes und der Essigsäure, so ergibt sich, daß er 3 Atome Essigsäure und 3 Atome Eisenoxyd, folglich ein zweifach basisches oder drittel essigsames Salz =  $\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{A}_3 + 2 \text{Fe}_2 \text{O}_3$  enthält. Nach diesem Verhältniß berechnet mußten bei der ersten Analyse gefunden werden; 18,28 Eisenoxyd und 12,02 Essigsäure, bei der zweiten 10,44 Eisenoxyd und 6,86½ Essigsäure und bei der dritten 19,65 Eisenoxyd und 12,71 Essigsäure. Der untersuchte Liquor rührte von einer und derselben Beseitigung her und der Unterschied im absoluten Gehalt an Eisensalz kommt davon, daß derselbe jedesmal vor der Untersuchung durch ein feuchtes Filter filtrirt worden war, um sicher zu seyn, daß nicht etwas suspendirtes Eisenoxyd als zur Verbindung gehörig bestimmt wurde.

Wesentlich verschieden von diesem Liquor ist derjenige, welcher durch Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit essigsamem Bleioxyd und Oxydiren desselben an der Luft erhalten wird, derselbe würde ein Eisensalz enthalten, nämlich vorausgesetzt, daß sämtliches Oxydul in Oxyd übergegangen wäre, welches aus 2 At. neutralem Eisenoxyd-Aacetat und



1 Atom Eisenoxyd besteht =  $2 (\text{Fe}_2 \text{O}_3, \bar{\text{A}}_3) + \text{Fe}_2 \text{O}_3$ .  
 Dieser Liquor würde also auf dieselbe Quantität neutralen  
 essigsauren Eisenoxydes nur  $\frac{1}{4}$  so viel Eisenoxyd enthalten,  
 als derjenige, welcher durch vollständiges Sättigen des con-  
 centrirten Essigs mit Eisenoxydhydrat bereitet worden ist.

Nach dieser Untersuchung läßt sich also eine genaue  
 Vorschrift zur Bereitung des Liquor ferri acetici geben. Dieses  
 muß um so wünschenswerther seyn, als man dann, was sonst  
 so leicht der Fall ist, wenn man keinen Maasstab hat, nicht  
 in die Unannehmlichkeit versetzt wird, während der Bereitung  
 dieses Präparats, wegen der großen Auflöslichkeit des Eisen-  
 oxydhydrats in der Essigsäure, eine neue Quantität desselben  
 zu fällen und zum Sättigen zu verwenden. Bei folgendem  
 Verfahren wird der Zweck einer völligen Sättigung des con-  
 centrirten Essigs mit Eisenoxydhydrat vollkommen erreicht.  
 Im Ganzen ist es gleichgültig, welche Säure man zum Auf-  
 lösen des Eisens oder Oxydes verwendet, indessen ist es vor-  
 zuziehen, zu diesem Zweck die Salpetersäure zu verwenden,  
 weil man in diesem Fall einen Niederschlag erhält, der sich  
 weit leichter vollständig auswaschen läßt, als derjenige, wel-  
 cher durch Füllen einer Chloridlösung erhalten worden ist.  
 5 Unzen Eisen werden in 60 Unzen Salpetersäure von 1,25  
 oder 7 Unzen Eisenoxyd, das man bei andern Arbeiten als  
 Nebenprodukt erhalten hat, in 40 Unzen derselben Säure  
 heiß aufgelöst. Die Auflösung wird mit in Wasser aufgelös-  
 tem, kohlensauren Natron so lange versetzt, als noch ein Nie-  
 derschlag entsteht, wozu 40 Unzen des krystallisirten Salzes  
 gewöhnlich ausreichen. Der Niederschlag wird gesammelt  
 und mit warmem Wasser gut ausgewaschen, und dann ver-  
 mittelst einer Schraubenpresse stark ausgepreßt. Der erhal-  
 tene Kuchen von Eisenoxydhydrat wird 18—20 Unzen be-  
 tragen. Er wird mit 14 Unzen concentrirten Essigs von  
 1,045 digerirt und dann filtrirt. Eigentlich würden 17 Unzen  
 dieses Essigs nöthig seyn, um den Niederschlag aufzulösen,  
 allein es ist besser, statt 17 Unzen nur 14 Unzen anzuwenden,  
 in welchem Falle etwas Eisenoxyd ungelöst bleibt und man  
 dann gewiß seyn kann, daß sich so viel Eisenoxyd aufgelöst  
 hat, als sich auflösen kann. Als Nebenprodukt erhält man hierbei  
 salpetersaures Natron, was die Kosten der Salpetersäure deckt.

Ersehienen und versandt ist:

## Journal für praktische Chemie.

Herausgegeben von O. L. Erdmann und R. F. Marchand.

17ten Bandes 5. u. 6. Heft. 1839. No. 13. 14. Doppelheft.

Inhalt: Ueber das Salicin und die daraus entstehenden Produkte. Von R. Piria. — Ueber das Phloridzin. Von J. S. Stas. — Ueber Phloridzin und Salicin. Von G. J. Mulder. — Ueber das Zimmtöl und das Phloridzin. Von Demselben. — Ueber die Zusammensetzung des Salicins. — Ueber die Zusammensetzung des Salicins und Phloretins. Von R. F. Marchand. — Ueber einige Verbindungen des Proteins. Von G. J. Mulder. — Ueber den Farbstoff des Blutes. Von Demselben. — Ueber die Hauptsabstanz der Austern. Von Demselben. — Ueber den Käsestoff. Von Demselben. — Zusammensetzung des Leimtannates. Von Demselben. — Ueber Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Von H. Rose. — Ueber einige Amalgame. Von A. Damour. — Ueber den Sodolith und Cancrin. Von G. Rose. — Ueber die Zusammensetzung der Erde des Gifthalles auf Java. Von G. J. Mulder. — Literarische Nachweisungen. Literatur.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

---

### Für die Herren Apotheker und Materialisten.

Mit Anfang Juli lauf. Jahres erscheint bei Ferdinand Enke in Erlangen eine Zeitschrift unter dem Titel:

## Pharmaceutisches Correspondenzblatt für Süddeutschland;

herausgegeben von einem Vereine süddeutscher Apotheker.

Der Band von 25 No. à 1 Bogen in gr. 8., auf schönem weißen Papier kostet 2 fl. 42 kr. oder 1 Rthlr. 10 ggr.

Sobald Material vorhanden ist folgt hiezu als Beilage noch ein besonderes

### Anzeigebblatt

von einem viertel Bogen, was wir zu gefälligen Bekanntmachungen bei Kaufs- und Verkaufsanbietungen von Apotheken, von Instrumenten, pharmaceutischen Geräthschaften, Gesuchen von Gehülfen und Lehrlingen, offenen Gehülfenstellen, Tauschauerbietungen von Mineralien, Pflanzen, Mittheilungen von Preiscuranten etc. empfehlen, und dürfte dasselbe noch ganz besonders geeignet seyn, die materielle Interessen der Herren Pharmaceuten zu vertreten.

In der H. Laupp'schen Buchhandlung in Tübingen ist jetzt vollständig erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

## Einleitung in die Chemie,

von

Prof. Dr. C. G. Gmelin.

Zwei Bände in 4 Abth. gr. 8. 136 Bogen. Preis 8 Rthlr. 23 ggr. oder 15 fl. 18 kr.

Zugleich machen wir darauf aufmerksam, daß auch jede Abtheilung einzeln zu folgenden Preisen verkauft wird:

I. Bd. 1te Abthlg. 1 Rthlr. 18 gr. oder 3 fl. „ kr.

I. — 2te — 2 — — „ — — 3 — 24 —

II. — 1te, 2te — 5 — 4 — — 8 — 54 —

Die zahlreichen Besitzer der ersten und zweiten Abtheilung laden wir hienüt ein, die beiden folgenden noch zu bestellen, da es für jeden wünschenswerth seyn muß, das Buch vollständig zu besitzen.

*H. Laupp'sche Buchhandlung.*

# ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXIII. Bandes zweites Heft.

## Ueber die Zusammensetzung der Galle; von J. Berzelius \*).

1. *Analyse der Galle durch Schwefelsäure.* Die Ochsen-galle wird im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, indem zuletzt die Temperatur in dem leeren Raum auf  $+ 100^{\circ} + 110^{\circ}$  steigen muß, damit die Masse so trocken wird, daß sie zu Pulver zerrieben werden kann. Dann wird sie mit wasserfreiem Aether übergossen. Ist der Aether wasserhaltig, so nimmt die Galle das Wasser auf und fließt zusammen. Der Aether zieht alles Fett aus, welches nicht mit Alkali zu Seife verbunden ist. Das mit Aether zwei bis drei Mal digerirte Pulver wird darauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol unlösliche Salze und Thierstoffe zurückläßt, dagegen eine Verbindung des bitteren Bestandtheils

\*) Auszug aus dem neuesten Heft seiner Thierchemie (Lehrbuch Bd. IX). Der Verf. bemerkt, daß diese Versuche durch die Herausgabe dieses Theils seines Lehrbuchs veranlaßt worden seyen, um bei den verschiedenen, widersprechenden Ansichten über die Natur der Galle durch eigene Erfahrung zu der richtigen zu gelangen. Die Arbeit sey jedoch sehr weitläufig geworden und erfordere zu der Vollendung, die er ihr zu geben wünsche, noch eine längere Zeit. Um aber die Fortsetzung des Drucks nicht länger aufzuhalten, führe er vorläufig die wesentlicheren Resultate der erst halb vollendeten Arbeit an, vorbehaltlich der Aenderungen und Zusätze, die eine durch fortgesetzte Versuche vermehrte Erfahrung darin veranlassen könne. D. Red.

der Galle mit Alkali, ölsaures und magarinsaures Alkali, den Farbstoff der Galle in einer ähnlichen Verbindung, u. s. w., auflöst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und das Ungelöste zuerst mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, der dann der filtrirten Lösung zugefügt wird, und darauf mit Alkohol von 0,85, welcher gewisse Stoffe daraus auflöst, und der für sich genommen wird. Die Lösung in wasserfreiem Alkohol wird nun in kleinen Portionen und unter Umschütteln mit einer Lösung von Chlorbarium in Wasser vermischt, so lange noch ein dunkelgrüner Niederschlag gebildet wird, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der jedoch nicht wasserfrei zu seyn braucht, abwäscht. Zu der filtrirten Lösung tropft man dann Barytwasser. Der Niederschlag, welcher dadurch gebildet wird, ist anfänglich dunkelgrau, färbt sich aber nach einigen Augenblicken grün. Das Barytwasser wird so lange zugesetzt, als die Lösung noch dadurch getrübt wird. Der Niederschlag wird bald nicht mehr grün, sondern erst braungelb, und zuletzt nur gelblich, worauf die Lösung ihre Farbe größtentheils verloren hat, und sich nur noch in's Gelbe zieht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und mit Alkohol von 0,84 ausgewaschen.

Der erste Niederschlag mit Chlorbarium enthält den Stoff, welcher der Galle ihre grüne Farbe giebt, verbunden mit Baryterde. Ich nenne ihn *Biliverdin* (von Bilis, Galle, und verdire, grün werden). Der andere, oder der Niederschlag mit Barytwasser, enthält neben dem Biliverdin einen rothgelben Farbstoff, welchen ich *Bilijulvin* (von Bilis, Galle, und fulvus, rothgelb) nenne, einen extractähnlichen Stoff und einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Thierstoff, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die spirituöse Flüssigkeit enthält nun freie Baryterde, die mit Kohlensäuregas ausgefällt wird, wobei die gefällte kohlensaure Baryterde noch ein wenig von der Farbe der

Flüssigkeit mitnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zur Trockne verdunstet, was man im luftleeren Raume beendet, so daß die Masse so trocken wird, daß sie springt und hart wird. Dann wird sie wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher neu gebildetes Kochsalz und Chlorbarium zurückläßt. Die Lösung wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure, vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und darauf mit Alkohol verdünnt, vermischt. Die Säure wird in kleinen Mengen nach einander zugesetzt, so lange sie noch eine in der Flüssigkeit aufgelöste Basis (Natron, Baryterde, Ammoniak als schwefelsaures Salz) fällt. Wenn in der geklärten Flüssigkeit ein Paar Tropfen Säure keine Trübung oder keinen Absatz auf der inneren Seite des Glases nach ein Paar Stunden mehr bewirken, wird die Flüssigkeit von dem gefällten Salze abfiltrirt, dieses mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, das Durchgegangene in eine Retorte gebracht, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd vermischt, und, nach Anfügung einer tubulirten Retorte, deren Tubulus nicht vollkommen verschlossen wird, destillirt. Das kohlensaure Bleioxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, zum Theil auch mit den fetten Säuren. Wenn der Alkohol größtentheils übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Die blasgelbe Flüssigkeit wird von dem Bleiniederschlag abfiltrirt. Sie enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das gefällte Schwefelblei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, und die Flüssigkeit darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Man bekommt nun eine gelbliche, klare, in trockner Gestalt gesprungene Masse, die am besten im luftleeren Raume bis + 100° bis + 110° erhitzt wird, wobei sie unter Aufblähen ihr rückständiges Wasser verliert und dann eine weiße, blasige und aufgeschwollene Masse zurückläßt, die man

schnell pulverisirt und mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, der in kleinen Portionen zu wiederholten Malen aufgegossen und nach eine Weile fortgesetzter Einwirkung wieder abgegossen wird. Der Aether zieht jetzt die freigmachten fetten Säuren aus und ein wenig von einem Bestandtheil in der Masse, dessen weiter unten näher erwähnt ist. Das zurückgebliebene Pulver wird im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem Aether befreit, worauf es den bitteren elektronegativen Bestandtheil der Galle darstellt, so rein, wie er erhalten werden kann. Dieser Bestandtheil ist es, welchen ich in meiner älteren Analyse Gallenstoff nannte, der aber damals zugleich Baryterde enthielt.

Er hat folgende Eigenschaften: Er ist geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, kann bedeutend über  $+100^{\circ}$  erhitzt werden, ohne andere Veränderungen zu zeigen, als ein wenig Aufblühen, wenn etwas Wasser darin zurückgeblieben ist. Bei stärkerer Erhitzung wird er braun, bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit rufsender, harzähnlicher Flamme, wobei eine aufgeschwollene Kohle zurückbleibt, die dann ohne Rückstand verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert er ammoniakalische Produkte. In der Luft zieht er Feuchtigkeit an und backt zusammen, ohne zu zerfließen. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht und nach allen Verhältnissen; beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt er blasgelb und durchsichtig zurück und bekommt Sprünge beim Trocknen. Bisweilen habe ich ihn fast farblos erhalten. Er ist unlöslich in Aether, röthet Lackmuspapier. Wenn seine Lösung in Wasser erhitzt wird, so opalisirt sie, und erhitzt man die opalisirende Flüssigkeit, so wird sie noch trüber, ohne das etwas niederfällt oder abgeschieden wird. Beim Erkalten wird sie weniger trübe. Nach Verlauf von ein Paar Wochen hat sie einen geringen weissen Niederschlag abgesetzt, welcher dicht am Boden liegt; ohne

jedoch sich zu klären. Er verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus. Er giebt, wenn kohlensaure Basen angewandt werden, lösliche Salze mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die alle bitter schmecken, nach dem Eintrocknen extractähnlich werden, und von wasserfreiem Alkohol, aber nicht von Aether aufgelöst werden. Das Silberoxydsalz schmeckt zugleich nach Galle und einem Silbersalz, es wird beim Verdunsten, auch im luftleeren Raum, purpurfarben und am Ende beinahe schwarz. Wasser löst es mit Purpurfarbe und Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz auf. Alkohol löst es mit größerem Rückstand auf, und die Lösung ist blafs gelb, schmeckt aber nach Silber. — Die Verbindungen mit Alkalien werden aus ihrer Lösung in Wasser durch die Hydrate oder Carbonate der Basen, wenn man diese in hinreichender Menge darin auflöst, gefällt. Die Flüssigkeit enthält dann nichts mehr von der Galle aufgelöst. Das Abgeschiedene bildet einen dicken Syrup.

Bei einer flüchtigen Beurtheilung sieht es also aus, als wäre dieser Bestandtheil eine eigenthümliche schwache Säure, die in der Galle mit Alkali gesättigt wäre, und als mache also dieses Salz einen charakteristischen Bestandtheil der Galle aus. Aber das Verhältniß ist nicht so einfach, wie es aussieht.

Wenn dieser Körper, in Wasser aufgelöst, mit feingeschlammtem Bleioxyd, welches man allmählig in kleinen Portionen zusetzt, digerirt wird, so backt das Oxyd innerhalb weniger Augenblicke zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die das Meiste von dem hinzugemischtem Oxyde vor aller weiteren Einwirkung schützt. Man fährt mit dem Zusetzen des Bleioxyds und dem Digeriren fort, so lange eine pflasterähnliche Masse gebildet wird, filtrirt dann, verdunstet die klare, schwach gelbliche Lösung im Wasserbade zur Trockne und gießt, wenn sie sehr trocken geworden und gesprungen ist, wasserfreien Alkohol darauf, welcher sie auf-



löst mit Zurücklassung eines sehr geringen weissen oder gelbweissen, bleihaltigen Rückstandes, den man abfiltrirt, aber nicht mit neuem Alkohol abwäscht, weil er darin nicht ganz unlöslich ist. Jetzt hat man eine Lösung in Alkohol, die sich sehr wenig in's Gelbe zieht, und welche, wenn von dem bleihaltigen Rückstand nichts mit in die Lösung übergegangen ist, weder Bleioxyd noch eine andere Basis enthält, wenn sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt und durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Gewöhnlich scheidet aber Schwefelwasserstoff eine Spur Blei ab; ist aber der Versuch mit aller Sorgfalt gemacht, so findet dies nicht statt. Diese Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe auf Lackmuspapier nicht, auch dann nicht, wenn das Papier nach dem Wegdunsten des Alkohols mit Wasser befeuchtet wird. Sie ist also völlig neutral. Enthielt sie aber eine Spur von Blei, so bemerkt man nach dessen Abscheidung eine Spur von saurer Reaction auf Lackmuspapier. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, läßt sie einen klaren, durchscheinenden, in kleinerer Masse fast ganz farblosen Körper.

Diesen Körper, welchen ich *Bilin* (von *Bilis*, Galle) nenne, hat folgende Eigenschaften: Er bildet eine klare, schwach gelbliche oder farblose, weiche Masse, ist ohne Geruch und von bitterem Geschmack, welcher auf der Spitze der Zunge schwächer als auf der Wurzel der Zunge und hinten im Schlunde bemerkt wird, und welcher in dieser Beziehung an den süßlich bitteren Stoff aus *Abrus precatorius* erinnert. Der Geschmack hat zugleich etwas unbestimmt Süßliches, was aber von verschiedenen Personen ungleich beurtheilt wird, und bisweilen habe ich den Geschmack ein und derselben Probe an einem Tage nur bitter und an dem andern Tage zugleich süßlich gefunden. In einer Temperatur etwas über  $+ 100^{\circ}$  bläht er sich auf in derselben Art, wie ich vorhin von dem mit Bleioxyd nicht behandelten Gal-

lenstoff erwähnt habe, und er verhält sich diesem beim Glühen und bei der trocknen Destillation gleich. In Wasser ist er nach allen Verhältnissen löslich, und seine syrupdicke Lösung kann in allen Verhältnissen ohne Fällung mit Wasser vermischt werden. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so riecht sie nach starker Concentrirung nach gekochtem Leim, aber nicht im Geringsten nach Galle. Das Bilin ist nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, und wird durch diesen aus seiner Lösung in Alkohol in Gestalt eines Magma's gefällt. Es ist identisch mit Gmelin's Gallenzucker, aber unter keiner Bedingung hat es die Eigenschaft, irgend etwas Krystallinisches zu bilden, was in Gmelin's Versuchen dem eingemischtem essigsäuren Natron angehört. Gmelin erhielt es durch Auflösung der Galle mit Bleiessig, wobei die unorganischen Säuren mit dem Bleioxyd ausgefällt wurden, und alle Basen mit Essigsäure verbunden in der Flüssigkeit zurückblieben, die nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung bis zur Vertreibung der Essigsäure ein Gemisch von diesen Salzen mit Bilin, aber auch dieses in einem veränderten Zustande zurückliefs.

Das Bilin besitzt eine so grosse Neigung, metamorphosirt zu werden und einen sauren Körper zu bilden, dafs schon dasjenige, welches nach Verdunstung des Alkohols im luftleeren Raume zurückbleibt, auf Lackmuspapier sauer reagirt, und nach Auflösung in Wasser mit Bleiessig oder mit ein wenig freiem Bleioxyd eine geringe Portion von der vorhin bemerkten pflasterähnlichen Verbindung liefert, was in noch viel höherem Grade geschieht, wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade verdunstet wird; so dafs ich daran zweifele, ob überhaupt dasselbe in fester Gestalt völlig unverändert erhalten werden kann.

Seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Säuren ge-

fällt, selbst nicht durch Eichengerbsäure, auch nicht durch Chlorgas, wie lange dieses auch durch dieselbe geleitet wird, nicht durch Alkalien, Erd- und Metallsalze. Wird sie aber mit vielem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali vermischt, so scheidet sich eine, in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche, halbflüssige Verbindung von Alkali mit Bilin ab, die darauf in wasserfreiem Alkohol löslich ist. Daraus folgt also, daß das Bilin zu Basen und Oxyden im Allgemeinen Verwandtschaft hat, daß aber durch die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser die Reactionen ausbleiben.

Die Neigung des Bilins metamorphosirt zu werden wird ausserordentlich durch Säuren beschleunigt, wenn ihre Wirkung zugleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend. Die ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so daß nichts unverändert übrig bleibt. Die letzteren bewirken nur eine unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht, als die, welche nur Wasser und Wärme hervorbringen. Die Mineralsäuren fällen die Produkte der Metamorphose größtentheils aus, die Pflanzensäuren halten sie aufgelöst oder sie verhindern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssigkeit. Bei dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper.

Wird das Bilin in einer etwas verdünnten Salzsäure aufgelöst und damit eine Weile digerirt, so fällt allmählig ein gelber ölarziger Körper nieder, von dem aus der Flüssigkeit mehr abgeschieden wird, wenn man sie erkalten läßt. Dieses erste Produkt ist die Folge einer noch unvollendeten Metamorphose; es enthält Bilin chemisch verbunden mit einem der Produkte der Metamorphose, welches gerade der saure Körper ist, der in der vorhin erwähnten pflasterähnlichen Bleiverbindung enthalten ist und zu dessen Beschreibung wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Setzt

man die Digestion mit der Säure fort, so verändert sich allmählig auch dieser, und die Probe, daß die Metamorphose beendet ist, besteht darin, daß, nach dem Abgießen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abgesetzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser, lauwarmes Wasser nichts auszieht, was die abgegossene Säure trübt, wenn es dazu gemischt wird. Wenn dies der Fall ist, gießt man die Säure wieder darauf und setzt die Digestion fort, bis diese nicht mehr stattfindet. Man läßt die Flüssigkeit erkalten, gießt sie dann ab, spült den abgesetzten harzähnlichen Stoff mit Wasser ab, was zu der sauren Flüssigkeit gegossen wird, und behandelt den Rückstand noch einige Male mit warmem Wasser, und gießt dies ebenfalls zu der sauren Flüssigkeit, die dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet wird. Dieser Rückstand wird ein Paar Mal mit Wasser ausgekocht. Die dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstete Lösung läßt eine gelbliche Salzmasse zurück, aus welcher Alkohol von 0,84 Salmiak auflöst, unter Zurücklassung eines weissen Körpers in kleinen Krystallen, die dann in Wasser auflöslich sind und daraus ziemlich leicht wieder regelmässig angeschossen erhalten werden. Dieser Körper ist *Taurin*. Die Flüssigkeit hat also 2 Produkte der Metamorphose des Bilins enthalten, nämlich Taurin und das Ammoniak des Salmiaks.

Der harzähnliche Körper enthält drei andere, ohne deren genauere Kenntniss wir nicht zu einem richtigen Begriff von der Natur der Galle gelangen können. Man behandelt ihn mit kaltem Alkohol von 0,84, so lange sich darin noch etwas auflöst. Dabei bleibt ein zusammengebackener harzähnlicher Körper ungelöst zurück, welchen ich *Dyslysin* (von *δυσ* schwer, und *λυσις* Lösung) nennen will.

Es löst sich schwierig in kochendem Alkohol, auch wenn er wasserfrei ist. Der Alkohol trübt sich beim Erkalten, setzt langsam, ohne sich zu klären, einen weissen erdigen

Niederschlag ab, und läßt nach der freiwilligen Verdunstung einen weissen erdigen Körper zurück, der in Lösungen von kohlen sauren Alkalien unlöslich ist.

Die Lösung in Alkohol enthält zwei harzähnliche Säuren, die schwierig von einander vollständig zu trennen sind. Wird sie mit ein wenig kautischem Ammoniak und darauf mit Chlorbarium versetzt, so entsteht ein Niederschlag von dem Barytsalz der einen Säure, welches in Alkohol schwerlöslich ist, während das Barytsalz der anderen Säure darin löslich ist; aber sowohl die Lösung wie der Niederschlag enthalten Einmischungen von dem Barytsalz der anderen Säure. Ich führe es nur als eine Reaction an, durch welche man sich schnell überzeugen kann, daß man es mit mehr als einem Körper zu thun habe. Die Säure des in Alkohol löslichen Salzes will ich *Fellinsäure* (von Fel, fellis, Galle), *Acidum fellicum*, nennen, und die Säure des unlöslichen Salzes *Cholinsäure*, (von  $\chiολη$ , Galle), *Acidum cholinicum* \*).

Am besten scheidet man die Säuren auf die Weise, daß man ihre Lösung in Alkohol mit einem mehrfachen Volum Wassers vermischt und einige Stunden in Ruhe läßt, während welcher sich viel von dem Aufgelösten daraus absetzt, ohne jedoch klar zu werden. Die trübe Flüssigkeit wird dann abgossen und verdunstet. Sie enthält viel Fellinsäure und weniger Cholinsäure aufgelöst. Der Niederschlag, welcher etwas zusammenbackt, enthält mehr Cholinsäure. Er wird mit in Wasser aufgelöstem kohlen sauren Ammoniak übergossen, worin sich die Fellinsäure auflöst, während ein saures Ammoniaksalz der Cholinsäure in aufgequollenen Flecken, ähnlich dem aufgeweichten Leim oder dem in Wasser aufgeweichten coagulirten Albumin, zurückbleibt. — Auf gleiche Weise wird der Rückstand behandelt, welcher nach

---

\*) Zum Unterschiede von Cholsäure, *acidum cholicum*.

der Verdunstung der mit Wasser vermischten Alkohollösung bis davon nur noch wenig übrig ist, zurückbleibt. Die abgesetzte Masse ist geschmolzen und verträgt eine fernere Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks.

Man kann auch die Alkohollösung beider Säuren mit kaustischem Ammoniak und wenig Wasser vermischen und dann verdunsten; dann setzt sich das cholinsaure Ammoniak während der Verdunstung in einem Kuchen ab, und das fellinsäure Ammoniak bleibt in der Lösung. Der gefällte Kuchen wird zu Pulver gerieben und ferner mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um Fellinsäure daraus auszuziehen.

Die Lösung des fellinsäuren Ammoniaks in Wasser wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es bleibt eine gelbe, durchscheinende, harte, bittere Masse zurück, die man einige Stunden in Wasser einweicht, ohne sie umzurühren, wobei sie allmählig erweicht und unter Zurücklassung von weißem, aufgequollenem saurem cholinsaurem Ammoniak aufgelöst wird, welches letztere, wenn man umrührt, sich damit zu einer Milch vermischen würde, die durch ein Filter geht, ohne sich zu klären. Die filtrirte Lösung enthält nun sehr wenig Cholin säure.

Die *Fellinsäure* erhält man durch Fällen der Lösung mit Salzsäure. Sie scheidet sich dann in weißen Flocken ab, die, wenn sie Bilin oder Fett enthalten, sich allmählig sammeln und zu einem gelben Körper zusammenhaften, welcher fest an dem Glase haftet und trocken hart ist. Im völlig reinen Zustande backt er nicht zusammen, sondern er stellt einen schneeweißen, flockigen Niederschlag dar, der sich beim Austrocknen weiß und erdig erhält. Die letzten Portionen von Bilin hängen ihm hartnäckig an und werden am besten durch langes Waschen entfernt, indem das Wasser die Bilifellinsäure in weit größerem Verhältnisse aussieht, als die Fellinsäure. Sie löst sich leicht pulverisiren, ist geruch-

los und schmeckt bitter. Sie schmilzt über  $+ 100^{\circ}$  zu einer klaren Masse, die viel Wasser ausgiebt und nach dem Erkalten hart, farblos und durchscheinend ist. Sie bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf, entzündet sich und verbrennt wie ein Harz, mit Zurücklassung einer aufgeschwollenen Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin zu einer klaren, weissen Masse und löst sich in einer gewissen Quantität in dem Wasser auf, welches nach dem Erkalten trübe ist, ohne etwas abzusetzen, und nach dem Verdunsten die Säure in klaren Tropfen auf dem Gefäß zurückläßt. — Die Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier und schmeckt schwach bitter. In Alkohol, auch in verdünntem, ist sie leicht löslich, die Lösung röthet das Lackmuspapier stark und schmeckt rein bitter wie Galle. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie die Säure in Tropfenform ab. Auch von Aether wird sie aufgelöst und zwar mehr als von Wasser, aber weniger als von Alkohol. Beim Verdunsten setzt sie der Aether ebenfalls in Tropfen ab. Auf einem flachen Gefäß schlägt sich durch die Kälte, welche die Verdunstung bewirkt, Wasser darin nieder, und die Masse wird dann zu einem weissen Magma, welches am Ende eintrocknet und durchscheinend wird. Die Fellinsäure bildet mit Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Salze, die durch einen Ueberschufs von kaustischem oder kohlen-saurem Alkali gefällt werden, ohne dafs in der Flüssigkeit etwas zurückbleibt. Das Abgeschiedene ist pflasterförmig. Diese Salze schmecken bitter, wie die Galle selbst, ohne etwas Süßliches. Wird eine Lösung von fellinsaurem Alkali in Wasser mit Chlorbarium vermischt, so bekommt man einen weissen Niederschlag von fellinsaurem Baryt, der bald zusammenbackt zu einer pflasterähulichen Masse, die in heifsem Wasser schmilzt und durchscheinend wird. Sie wird von kochendem Wasser nicht so unbedeutend aufgelöst, und setzt

sich daraus während der Verdunstung in Tropfen ab. In Alkohol ist sie leicht löslich, und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Tropfen ab. Das Bleisalz verhält sich wie das Barytsalz. Die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften dieser Säure bleiben noch zu erforschen übrig.

Die *Cholinsäure* wird erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Ammoniakverbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie zerfällt und getheilt wird in weisse, leichte Flocken, die in der Flüssigkeit nicht zusammenbacken, die aber auf einem Filtrum, nach dem Waschen, während des Trocknens zu einer braunen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse zusammengehen. Sie ist leicht schmelzbar, und sammelt sich schon in warmem Wasser in einem Klumpen. Sie ist darin nicht löslich, denn auch die geringste Portion von ihren gefällten Flocken verschwindet nicht im Wasser, wenn sie damit erhitzt wird, sondern sammelt sich am Rande der Flüssigkeit zu einem Klumpen. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auch ist sie in Aether bis zu einem gewissen Grade anflösllich. Kohlensaure Alkalien geben damit aufgequollene Verbindungen, die aufgeweichem Leim im Ansehn ähnlich sind, von Wasser höchst unbedeutend gelöst werden, welches aber beim Zusatz von Salzsäure doch einen sichtbaren Niederschlag giebt; aber von Alkohol werden sie leicht aufgelöst. Auch kaustisches Alkali wirkt in Wasser wenig auf die Cholinsäure in zusammengeschmolzener Masse. Man kann sie darüber abdunsten, ohne eine Verbindung hervorzubringen. Setzt man aber kaustisches Alkali zu der in Alkohol aufgelösten Säure, so bekommt man eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung. Das Barytsalz bildet einen nicht zusammenbackenden Niederschlag, wenn eine Lösung von cholinsaurem Alkali in Alkohol mit Chlorbarium vermischt wird. Die übrigen Eigenschaften dieser schwachen Säure sind noch nicht untersucht worden.



Die Produkte der Metamorphose des Bilins sind also: *Ammoniak, Taurin, Fellinsäure, Cholinsäure* und *Dyslysin*. Ob diese immer in derselben relativen Menge gebildet werden, oder ob eine länger fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren das eine von den drei zuletzt genannten in die anderen verwandelt, ist nicht untersucht, aber es ist möglich.

Wir kommen nun wieder auf die pflasterähnliche Bleiverbindung zurück, welche sich bei der Abscheidung des Bilins abgesetzt hat. Sie wird durch Waschen mit reinem Wasser von Bilin befreit, und darauf in gelinder Digestion mit kohlen-saurem Alkali zersetzt, wozu auch wohl kohlen-saures Ammoniak angewandt werden kann. Der elektronegative Körper wird von dem Alkali aufgelöst und kohlen-saures Bleioxyd neben dem mechanisch eingeschlossenen Bleioxyd abgeschieden. Die Lösung wird filtrirt; sie ist dunkelgelb, schmeckt bitter, ganz wie Galle, wenn das Alkali nicht zu sehr vorherrscht, und riecht in der Wärme wie Galle. Sie wird aus einer concentrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der saure Körper ist in reinem Wasser löslich, er wird aber durch Säuren daraus gefällt, so daß viel mehr Schwefelsäure zugesetzt werden muß, als zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist. Das Gefällte ist eine weiche, pflaster-ähnliche Masse, von der die Säure noch eine kleine Portion aufgelöst enthält, die aber daraus nicht durch Concentrirung der Säure erhalten werden kann, weil man dann nur die Produkte der Metamorphose des Bilins erhält.

Der pflasterähnliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure von derselben Concentration, wie die der sauren Flüssigkeit, gewaschen, um jeden Gehalt an schwefelsaurem Alkali wegzunehmen, und in der Säure zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammengeknetet, den man dann auf der Oberfläche in wenigem Wasser schnell abspült (was auch wohl

entbehrt werden kann, denn das Wasser löst ihn auf) und darauf in reinen Aether bringt, der in einiger Menge angewandt wird.

Man kann ihn, wenn man will, vorher noch einer Operation unterwerfen, nämlich in Wasser auflösen, was in der Kälte langsam, aber in der Wärme leicht geschieht, und kohlen-saures Bleioxyd zumischen, wodurch schwefelsaures Bleioxyd nicht nur von der anhängenden, sondern auch von der damit chemisch verbundenen Schwefelsäure niederfällt, was man abfiltrirt, und darauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei sich jedoch das Schwefelblei schwierig abscheidet; so daß es besser ist, die Operation nach der Lösung in Alkohol vorzunehmen, wo dies nicht stattfindet; das Schwefelblei wird abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bekommt dann eine extractähnliche Masse, die bitter schmeckt, Lackmuspapier röthet, und identisch ist mit Thenard's Picromel und mit Demarçay's Acide choleique \*), die man dann mit Aether behandelt. Aber dieses ist doch ein unnöthiger Umweg.

Bei der Einwirkung des Aethers darauf sieht man sie sich auf der Oberfläche verändern; der Aether bekommt einen schwachen Stich in's Gelbe und es bildet sich ein dickes Liquidum, welches allmählig auf den Boden des Gefäßes abfließt, und in welches sie nach 24 Stunden ganz verwandelt wird. Man behandelt sie mit neuen aber kleineren Portionen Aether, um alles, was sich in Aether löst, davon zu entfernen.

Der Aether wird abdestillirt; er läßt ein dickes rothbraunes Magma zurück, welches leichtlöslich in Alkohol ist, von Wasser aber weiß und pflasterförmig wird, wobei das

---

\*) Diese enthalten jedoch zugleich Oelsäure und Margarinsäure, die, wenn sie nach der hier angeführten Methode bereitet wird, im Voraus abgeschieden worden sind.

Wasser zwar eine geringe Portion auflöst, aber keinen bitteren Geschmack dadurch bekommt. Wird es mit kohlen-saurem Ammoniak behandelt, so erhält man, wie bereits erwähnt, fellinsaures und cholinsaures Ammoniak.

Die mit Aether behandelte syrupdicke Flüssigkeit mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, schmeckt rein bitter, wie Galle, wenn die Säure vorher davon abgeschieden worden war, aber im entgegengesetzten Fall zugleich auch sauer. Beim Filtriren bleibt eine geringe Menge einer dunklen, pulverförmigen, noch nicht untersuchten Substanz zurück, die vielleicht Dyslysin ist.

Enthielt sie freie Schwefelsäure, so wird jetzt kohlen-saures Bleioxyd zugesetzt, um diese so schnell und vollständig, wie möglich, wegzunehmen. Darauf wird sie mit geschlammtem Bleioxyd digerirt, mit dem sie aufs Neue eine pflasterähnliche Verbindung bildet, und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst zurückläßt. Der pflasterähnliche Niederschlag, der eben beschriebenen Behandlung unterworfen, giebt wieder Fellinsäure und Cholinsäure an Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher an's Neue zerlegt werden kann in die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd und in Bilin, welches aufgelöst bleibt, und dies geht so lange fort, als man es fortsetzen mag, bis am Ende fast alles in Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt worden ist; aber die Masse wird bei jedem Mal bedeutend vermindert.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint zu seyn, daß das Bilin und die Fellinsäure, vielleicht auch die Cholinsäure, sich in zwei Verhältnissen chemisch verbinden, von denen das eine, mit den Säuren am meisten gesättigte, entsteht, wenn die Verbindung mit einer Basis im Ueberschuß behandelt wird, womit sie in dieser relativen Proportion eine unlösliche Verbindung bilden. Ein Theil von Bilin wird davon abgeschieden und in der Flüssigkeit aufgelöst, nebst einer

geringen Portion vom basischen Bleisalz, welches Alkohol nach dem Eintrocknen abscheidet. Wird die Verbindung des Biljns mit den beiden Säuren dann von der Basis abgeschieden und mit Aether behandelt, so löst dieser eine Portion, vermuthlich die Hälfte, von den beiden Säuren auf und stellt die an Bilin reichere Verbindung wieder her, aus welcher der Aether nichts mehr von den beiden Säuren abzuscheiden vermag.

Diese beiden chemischen Verbindungen in ungleichen Proportionen zwischen Bilin und Fellinsäure sowie Cholin-säure (wenn anders die letztgenannte nicht bloß mechanisch mitfolgt), können vermuthlich mit Basen verbunden werden, die an Bilin reichere zu neutralen Salzen, welche dann löslich sind in Wasser und, wie wir weiter unten sehen werden, wahrscheinlich in der Galle enthalten sind. Die letztere Verbindung dagegen dürfte immer durch Einwirkung von Reagentien hervorgebracht worden seyn. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so gehören diese Verbindungen zu derselben Art von complexen Säuren, wie die Indig- und die Oenyl-Schwefelsäuren, von denen die Bilinverbindungen in so fern abweichen, daß ein Theil des Biljns durch Uebersättigung abgeschieden werden kann. So lange nicht die, hierbei jedenfalls untergeordnete, Rolle der Cholin-säure bestimmt bekannt ist, werde ich die mit den Säuren völlig gesättigte Bilinverbindung *Bilifellinsäure* nennen.

Nun bleibt die Frage übrig: sind diese Säuren auch wirklich in der Galle enthalten? Die vorhergehenden Versuche beweisen darüber nichts. Die Galle war abgedunstet, war mit Schwefelsäure behandelt, u. s. w. Es ist leicht einzusehen, daß sie durch die analytische Behandlung der Galle durch Metamorphose entstanden seyn können. Die Antwort auf diese Fragen giebt die Analyse mit Bleisalzen.

2. *Analyse der Galle durch Bleisalze.* Die Galle, so  
Annal. d. Chemie u. Pharm. XXXIII. Bds. 2. Heft. 11

wie sie aus einer frischen Gallenblase entleert ist, wird zur Abscheidung des Schleimes mit ein wenig verdünnter Essigsäure oder auch mit ihrem doppelten Volum Alkohol vermischt. Das erstere Verfahren giebt ein reineres Resultat als das letztere, aber beide führen zu demselben Schluss. Die Lösung wird filtrirt und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt. In beiden Fällen wird ein hellgelber Niederschlag in geringer Menge erhalten, den man auf ein Filtrum nimmt, worauf er sich dunkler färbt und beim Waschen mit warmem Wasser grün wird und zusammenfällt, aber ohne zusammen zu backen. Nach Ausfällung des Schleims mit Alkohol ist der Niederschlag reichlicher und gemischter. Nach Anwendung der Essigsäure, von der jedoch nicht mehr angewandt werden darf, als eben zur Ausfällung des Schleims erforderlich ist, besteht er hauptsächlich aus Gallengrün, verbunden mit Bleioxyd, und aus wenig ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen nur schwach gelb. Wird nun Bleiessig in dieselbe getropft, so lange noch etwas niederfällt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken zu einer gelblichen, pflasterähnlichen Masse zusammenbackt, leicht erkennbar als dieselbe Verbindung, welche vorhin beschrieben worden ist. Sie enthält außerdem basisch-salzaures Bleioxyd und alle Säuren der Galle verbunden mit Bleioxyd im Ueberschufs.

In der Flüssigkeit bleibt Bilin zurück, welches durch Bleiessig nicht gefällt wird, selbst nicht bei Zusatz von kautischem Ammoniak.

Der pflasterähnliche Niederschlag von Galle, welche nicht verdunstet worden ist, ist seiner Menge nach weit geringer, als von der, welche vorher zur Trockne eingedampft worden ist, und beträgt von verschiedenen Ochsegallen ungleich viel.

Wird er mit kohlensaurem Natron gesetzt, so bekommt man kohlensaures Bleioxyd und bilifellinsaures Natron, woraus Schwefelsäure die Bilifellinsäure fällt mit den Eigenschaften, welche ich vorhin erwähnt habe. Wird er mit Aether behandelt, so werden die beiden harzähnlichen Säuren ausgezogen und man erhält einen bitteren Syrup von Bilifellinsäure mit Ueberschuß von Bilin, der leichtlöslich in Wasser ist, und, mit Bleioxyd digerirt, Bilin und pflasterähnliches bilifellinsaures Oxyd liefert.

Die Aetherlösung läßt beim Abdestilliren eine Masse zurück, die etwas verschieden von der ist, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe. Sie ist nämlich klebrig, wie venetianischer Terpentin. Schon Gmelin hat gezeigt, daß dies von einer Einmischung von fetten Säuren herrührt. Gmelin schied sie auf die Weise ab, daß er die Auflösung derselben in wenigem Alkohol mit Aether vermischte, der die Bilifellinsäure ausfällt; aber die Fellinsäure wird nicht durch Aether gefällt. Ich habe gefunden, daß, wenn zu der abdestillirten Aetherlösung, welche die Säuren noch aufgelöst enthält, eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt und damit, mehrere Male mit kleinen Zwischenräumen von Ruhe, umgeschüttelt wird; die Fellinsäure ganz, und ein großer Theil der Cholinsäure ausgezogen wird; und der oben auf schwimmende Aether enthält die fetten Säuren mit einer Portion der Cholinsäure, daher dann die Aetherlösung nach dem Verdunsten eine nach ranzigem Fett riechende, weiche Masse zurückläßt, die an den Fingern klebt, aber nicht wie Fett aussieht.

Wird die nach der Abscheidung des Bilins erhaltene pflasterähnliche Bleiverbindung einer neuen Behandlung unterworfen, so sind die dann erhaltenen Produkte frei von fetten Säuren.

Aus diesen Versuchen folgt also, daß die Galle Fellinsäure und Cholinsäure enthält, und daß die Metamorphose

des Bilins schon in der Galle in dem Körper angefangen hat, aber sie scheint nach ungleichen Umständen und ungleichen Veranlassungen ungleich weit vorgeschritten zu seyn; vielleicht ist sie bisweilen ganz unterblieben und in anderen Fällen sehr weit vorgeschritten, bevor die Galle ausgeleert wird; denn ich habe Beispiele von Ochsen-galle gehabt, die wenig Augenblicke nach der Zumischung von Schwefelsäure und ohne Mitwirkung von Wärme die Bilifellinsäure abgesetzt hatte. Man hat also keinen Grund zu vermuthen, das Bilin in der Galle stehe zu der vorhandenen Fellinsäure und Cholinsäure in einem nothwendigen und bestimmten chemischen Verhältnisse.

*Wirkung von Säuren auf Galle.* Nachdem wir nun den Einfluß der Säuren auf Bilin kennen gelernt haben, will ich ihre Wirkungen auf die Galle, im Ganzen genommen, anführen, welche in eine besondere Betrachtung gezogen zu werden verdienen. Ich habe erwähnt, daß alle Säuren Schleim aus der Galle fällen. Wenn dieser abgeschieden worden ist, so kann man jede beliebige Quantität von Schwefelsäure oder Salzsäure zur frischen Galle setzen, ohne daß sie etwas ausfallen. Wird das Alkoholextract der Galle mit Schwefelsäure, mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt, übergossen, so wird es davon vollständig aufgelöst; und wird selbst nicht nach 48 Stunden trübe; es kann mit beliebig viel Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Wenn aber die Lösung zum Digeriren hingestellt wird, so fängt sie bald an, ein grünliches, dickes Liquidum auf dem Boden abzusetzen, welches anfangs eine syrupdicke Flüssigkeit ist, sei fortgesetzter Digestion aber immer flüssiger wird. Läßt man nach ein paar Stunden die Flüssigkeit erkalten, so hat man eine auf der Oberfläche schwimmende zähe Masse, die in der Wärme flüssig war und abgeschäumt werden kann. Diese ist Gallenfett, und besteht aus fetten Säuren, Fett und Cholesterin.

Was sich auf dem Boden abgesetzt hat ist nun Bilifellinsäure und enthält zugleich eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Bilin. Die Bildung dieses Körpers gründet sich darauf, daß das Bilin durch den gemeinschaftlichen Einfluß von Säure und Wärme in der Galle verändert wird, wobei Bilifellinsäure mit dem Minimum von Bilin gebildet wird, die in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist und daher ausgefällt wird. Dieses ist nun Demarçay's *acide choléique*. Wird nun die Digestion darüber hinaus fortgesetzt, so zersetzt sich das Bilin, welches mit der Schwefelsäure verbunden ist, darauf das, was mit den harzartigen Säuren verbunden ist, und am Ende bleiben nur diese übrig. Es giebt keine Kennzeichen, woran man sehen könnte, ob der abgesetzte Körper nur aus Bilifellinsäure, oder ob er aus dieser mit einem Ueberschuß der harzartigen Säuren besteht. Man findet nur, daß das, was sich im Anfange der Operation abgesetzt hat, flüssig ist, dann allmählig schwerflüssiger wird und am Ende nur weich ist; und nach diesem verschiedenen Zustande löst es sich nach dem Abgießen der Mutterlauge immer weniger leicht in kaltem Wasser, aber gewöhnlich kann es völlig aufgelöst werden, auch nachdem es angefangen hat, beim Erkalten fest zu werden. Auf diese Weise kann bei zwei verschiedenen Operationen niemals ein gleich zusammengesetztes Produkt erhalten werden. Man bekommt entweder ein Gemisch oder eine Verbindung von schwefelsaurem Bilin mit Bilifellinsäure, oder nur die letztgenannte oder ein Gemisch von dieser mit freier Fellinsäure und Cholininsäure, oder endlich, wenn die Metamorphose vollendet ist, nur die letztgenannten und Dyslysin. Ausserdem sind hierin Gallengrün und fette Säuren eingemischt.

Der Niederschlag, welcher im Anfang der Operation erhalten wird, enthält ziemlich bedeutend Schwefelsäure. Ich habe versucht, die Mutterlauge mit Wasser, dem Schwefel-



säure zugemischt war, wegzuwaschen, und darauf dieses mit Aether in kleinen Portionen nach einander, wodurch die freie Schwefelsäure ausgezogen wurde, und fand, wenn der wohl getrocknete Rückstand in Wasser aufgelöst und mit Chlorbarium gefällt wurde, einen Gehalt von Schwefelsäure, der 5,8 Procent entsprach.

Wird die Galle mit Salzsäure behandelt, so enthält der erste Absatz Salzsäure, die auf gleiche Weise dargethan werden kann, wenn die Masse in Alkohol aufgelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, worauf das Ungelöste ein Gemenge von Chlorblei mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd enthält.

Man kann sich zur Bereitung des Bilins des Niederschlags bedienen, welcher aus der Galle durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, wenn er mit Aether und darauf mit geschlämmtem Bleioxyd auf die im Vorhergehenden angeführte Weise behandelt wird. Das Gallengrün und die fetten Säuren werden theils von dem Aether weggenommen, theils bleiben sie in dem basischen bilifellinsauren Bleioxyd zurück.

*Demarçays acide choléique.* Demarçay hat mit dieser sauren Masse, die er für eine eigenthümliche, selbstständige Säure hielt, eine umständliche Untersuchung vorgenommen, deren Resultate ich nun anführen will. Er bereitete sie auf zweierlei Weise:

1. *Mit Schwefelsäure.* Das Alkoholextract der Galle wird in 100 Th. Wassers aufgelöst und mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wassers verdünnt ist, vermischt, darauf die Flüssigkeit verdunstet, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen auf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten läßt. Das Oel oder Fett wird abgenommen, die saure Flüssigkeit von dem Absatz auf dem Boden abgossen, und diese bis auf  $\frac{1}{4}$  ihres anfänglichen Volums abgedunstet, worauf man

sie wieder erkalten läßt. Das Abgesetzte wird zu dem ersteren gemischt, wiederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol aufgelöst, die Schwefelsäure so genau wie möglich durch Barytwasser ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupdicke concentrirt, dann mit wenig Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und weiter eingetrocknet.

2. Das Alkoholextract der Galle wird in Wasser gelöst und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefüllt, während die frei werdende Essigsäure von Zeit zu Zeit mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird. Der pflasterähnliche Niederschlag wird gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil auflöst und einen andern zurückläßt, worüber Demarçay anführt, daß der gelöste Theil ein saures Salz und der ungelöste ein basisches Salz sey. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, zur Syrupdicke verdunstet, mit Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und darauf vollständig eingetrocknet, zuletzt unter der Luftpumpe in einem kurz vorher auf  $+ 120^{\circ}$  erhitzten Sandbade, wobei die Masse sich ganz so, wie reines Bilin, zu einer blasigen Masse aufbläht.

Es ist klar, daß bei diesen Bereitungsmethoden niemals absolut dasselbe Produkt zweimal erhalten werden kann. Ich habe vorhin die Ursache angeführt, warum dieses bei Anwendung der Schwefelsäure zur Bereitung nicht geschehen kann. Bei der letzten Bereitungsart wäre es möglich, daß Billifellinsäure erhalten wird, aber, wenn diese dann mit Aether behandelt werden soll, um sie von fetten Säuren zu befreien, so werden auch unbestimmte Portionen von Fellinsäure und Cholinsäure ausgezogen, deren Quantitäten nach denen des Aethers variiren.

Demarçay beschreibt die so bereitete Säure folgendermaßen; Sie ist eine gelbe, spröde, blasige Masse, leicht zu

pulverisiren, ihr Staub reizt stark die Nase, ohne jedoch einen bestimmten Geruch zu haben. Sie schmeckt bitter und verträgt eine Temperatur bis  $+ 200^{\circ}$ , ohne versetzt zu werden. Darüber bläht sie sich auf und wird zersetzt, wobei sie sich entzündet und mit leuchtender, rusender Flamme brennt, mit Zurücklassung einer blasigen, ohne Rückstand verbrennbaren Kohle. In der Luft fällt sie von aufgenommenem Wasser zusammen und erweicht, ohne gelöst zu werden oder zu zerfließen. Sie ist bis zu einem gewissen Grade löslich, so daß man das Gefäß, auf dem etwas davon haftet, rein spülen kann. Frisch aus der Galle gefällt, ist sie in Wasser leichtlöslicher, läßt man sie aber einige Tage aufgelöst stehen, so fällt sie in Tropfen nieder, wiewohl die Lösung dann noch bitter schmeckt. Von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst, von Aether wenig oder nicht. Mit Basen bildet sie eigenthümliche, bitter schmeckende Salze, theils saure, theils neutrale, theils basische, von welchen die löslichen in trockner Gestalt extractähnlich sind. Aus diesen Salzen wird sie durch alle Säuren gefällt, selbst durch Essigsäure, welche sie nicht aus der Galle fällt.

Diese Beschreibung fällt ganz mit der der Bilifellinsäure zusammen, enthält aber einige Abweichungen, die zeigen, daß Demarçay es mit einer Bilifellinsäure zu thun hatte, die einen Ueberschuß von den harzartigen Säuren enthielt, weil die Bilifellinsäure nicht durch Essigsäure gefällt, und mit Leichtigkeit von essigsaurem Kali und Natron aufgelöst wird, was bereits schon Thénard fand. Ihre Eigenschaft, aus der Lösung in Wasser nach einigen Tagen wieder niederzufallen, zeigt eine fortschreitende Metamorphose. Daß sie von Aether verändert wird, ist vorhin gezeigt worden. Sie ist sowohl von Demarçay als auch von Dumas analysirt worden. Sie haben gefunden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	63,707	— 63,5	— 42	— 63,7
Wasserstoff . . . . .	8,821	— 9,3	— 72	— 8,9
Stickstoff . . . . .	3,255	— 3,3	— 2	— 3,5
Sauerstoff . . . . .	24,217	— 23,9	— 12	— 23,9.

Demarçay hat 4 mit einander übereinstimmende Analysen gemacht. Diese Gleichheit in dem Resultat, wenn anders die Analysen mit den Produkten verschiedener Operationen angestellt worden sind, worüber jedoch nichts angeführt wird, ist sehr wunderbar, da wir es mit einem so gemischten Körper zu thun haben, der bei verschiedenen Darstellungen so ungleich erhalten werden kann. Zufolge der Versuche von Demarçay ist das aus der Analyse hergeleitete Atomgewicht = 4960, und das aus der Analyse der Salze dieser Säure = 5012.

Das nach beendigter Metamorphose des Bilins der Galle durch Einwirkung von Säuren übrigbleibende harzähnliche Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin hielt Demarçay für eine einzige Säure, die er *Acide choloïdique* nannte. Sie ist sowohl von ihm als von Dumas analysirt worden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	73,16	— 73,3	— 38	— 73,0
Wasserstoff . . . . .	9,48	— 9,7	— 60	— 9,4
Sauerstoff . . . . .	17,36	— 17,0	— 7	— 17,6.

Wenn diese drei Körper bei der Metamorphose des Bilins stets in gleicher relativer Menge hervorgebracht werden, so kann die Uebereinstimmung der Analysen von diesem mechanisch gemischten Produkte erklärt werden. Demarçay versuchte die Sättigungscapacität davon zu bestimmen, aber er bekam niemals zwei gleiche Resultate, was nach dem, vorhin über diese Körper Angeführten leicht begreiflich ist.

*Veränderung der Galle durch Kochen mit Alkali. De-*

marçay hat gezeigt, daß wenn das Alkoholextract der Galle so lange mit kaustischem Kali gekocht wird, als sich noch Ammoniak daraus entwickelt, was wohl mehrere Tage fortgesetzt werden muß, indem man die Flüssigkeit so oft verdünnt, als sie so concentrirt geworden, daß sie von dem Aufgelösten etwas abzusetzen anfängt, der ganze Bilingehalt in Cholsäure verwandelt werden kann, die dann mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Man läßt die Masse sich dann so concentriren, daß das cholsaure Kali sich in einem Klumpen abscheidet, den man herausnimmt, in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, wodurch die Cholsäure abgeschieden wird.

Aus den von Demarçay beschriebenen Versuchen sieht man deutlich ein, daß er theils Bilifellinsäure, theils Fellinsäure vermischt mit Cholsäure erhalten hatte, wodurch es so schwer wurde, diese rein zu bekommen und wiewohl Demarçay erklärt, daß er den ganzen Gehalt an bitterem Bestandtheil der Galle in Cholsäure verwandelt habe, so scheint es doch ziemlich klar zu seyn, daß bereits gebildete Fellinsäure und Cholinsäure sich nicht in dieselbe verwandeln lassen.

Ich liefs eine Auflösung des Alkoholextracts in Wasser einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, verdünnte das Gemisch dabei von Zeit zu Zeit mit ein wenig Wasser, wenn es Bilinkali abzusetzen anfing, und liefs es dann so concentrirt werden, daß sich dieses daraus abschied, worauf die farblose, alkalische Flüssigkeit davon abgeseesen, das Bilinkali in Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt wurde. Dabei bekam ich einen weissen, leichten, krystallinischen Niederschlag, den ich auf ein Filtrum nahm, mit Wasser abwusch und trocknete. Er stellte nun eine glänzende, aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse dar, ganz so, wie Gmelin die Cholsäure beschreibt.

*Veränderung der Galle bei langer Aufbewahrung.* Die Galle hat eine große Neigung zu faulen und stinkend zu

werden. Dies wird durch den darin enthaltenen Schleim veranlaßt, der die Veränderungen derselben katalytisch einzuleiten scheint, indem sie nach Abscheidung des Schleims nicht mehr stattfinden. Was hierbei entsteht, ist noch zu untersuchen.

In Apotheken wird zu medicinischem Behuf, durch Abdunstung der Ochsen-galle im Wasserbade, sogenannte *bilis bubula spissata* bereitet. Diese wird oft Jahr alt, bevor sie verbraucht wird, und erleidet während dem eine langsam fortschreitende Metamorphose, die verschieden von der zu seyn scheint, welche durch Säuren hervorgebracht wird. Ich habe eine solche Galle nach ungefähr 8 monatlicher Aufbewahrung untersucht.

Sie war halbflüssig, wie ein dicker, grünlich brauner Syrup, roch unangenehm, aber gerade nicht faul, und entwickelte an einem in Salpetersäure getauchten Glasstab weisse Dämpfe. Sie wurde im Wasserbade stark eingetrocknet, zur Abscheidung von Fett mit Aether behandelt, darauf in Alkohol gelöst, und diese Lösung zuerst mit Chlorbarium und dann mit Barytwasser behandelt, auf die im Vorhergehenden angeführte Art. Sie schieden die färbenden Stoffe ab und ließen eine blafgelbe Lösung zurück, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. Das Alkoholextract wurde in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure gefällt, die eine reichliche, pflasterähnliche Masse lieferte. Die mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit liefs, zur Trockne verdunstet, noch eine Portion *Bilin* zurück, wiewohl sehr wenig im Verhältnifs zu der angewandten Menge von Galle.

Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in wenigem verdünntem kaustischen Ammoniak aufgelöst und damit zur Honigdicke verdunstet. Von einer kleinen Menge Wassers wurde der Rückstand klar aufgelöst, aber beim Verdünnen damit getrübt. Dann wurde die Flüssigkeit so weit verdünnt,

dafs ungefähr ihre 100fache Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt worden war, und gekocht, bis nur noch  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit übrig war. Während dessen entstand ein reichlicher, weißer Niederschlag, welcher nicht zusammenbackte und welcher beim Erkalten zu Boden sank. Die Flüssigkeit ging klar und gelblich durch, und gab bei Wiederholung des Verdunstens und gleicher Behandlung nichts mehr von diesem Niederschlag.

Der weiße Niederschlag wurde in Ammoniak, im kleinen Ueberschufs zugesetzt, aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium versetzt, welches einen weißen Niederschlag gab, der weder in der Kälte noch Wärme zusammenbackte, und fast ganz unlöslich war in kochendem Wasser, womit er gewaschen wurde. Dieser Niederschlag wurde darauf kochend mit kohlen-saurem Natron zersetzt, welches kohlen-saure Baryterde ungelöst zurückließ, und aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen weißen, flockigen, nicht zusammenbackenden Körper; ich nenne ihn

*Cholansäure* (Acidum cholanicum). Diese Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist nach dem Trocknen weiß, erdig, abfärbend, geruch- und geschmacklos. Schmilzt erst bei einer bedeutend höheren Temperatur als  $+ 100^\circ$ , und giebt dabei ein wenig Wasser aus. Sie erstarrt zu einer klaren, farblosen, durchscheinenden Masse; brennt wie ein Harz; geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines dicken Oels von brenzlichem Geruch, während in der Retorte ein wenig Kohle zurückbleibt. Das übergegangene Oel röthet Lackmuspapier, ein Theil davon erstarrt wieder. — Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin nicht, und löst sich in äußerst geringem Grade darin auf. Das Wasser trübt sich schwach beim Erkalten, ohne sich zu klären, und reagirt kaum merklich auf Lackmuspapier. Von Alkohol wird sie in der Kälte schwierig aufgelöst, in der Wärme aber leicht,

worauf sich beim Erkalten einige krystallinische Theile absetzen. Während der, auch sehr langsamen, freiwilligen Verdunstung setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer farblosen durchscheinenden, harzähnlichen Substanz ab. In Aether ist sie wenig löslich. Aus der Aetherlösung, in offener Luft verdunstet, setzt sie sich erdig ab; wird aber das Glas mit einer Glasscheibe bedeckt, und geschieht die Verdunstung sehr langsam, so bleibt sie in Gestalt von Krystallen zurück.

Sie ist eine sehr schwache Säure, aber sie entwickelt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien und wird aufgelöst. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, sind nach dem Verdunsten farblos, gummiähnlich, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wird kohlensaures Alkali in hinreichender Menge zu ihrer Auflösung gesetzt, so werden sie dadurch ganz ausgefällt, so daß in der alkalischen Flüssigkeit nichts zurückbleibt. Der Niederschlag bildet eine weiche, zähe Masse. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, so daß Säuren aus der filtrirten Flüssigkeit nichts mehr fallen. Aber die abgeschiedene Säure enthält ein wenig Ammoniak. Ihr Barytsalz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol von 0,84. Wird es mit diesem angerührt und Kohlensäuregas durch das Gemisch geleitet, so bekommt man abgeschiedenen, kohlensauren Baryt, und ein saures Salz in dem Alkohol aufgelöst, was während der freiwilligen Verdunstung als eine weiße, warzenartige Masse abgesetzt wird.

Wird die Cholansäure lange mit überschüssigem kaustischem Kali gekocht, so verändert sie sich nicht, sondern sie kann darauf durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Kocht man sie aber mit Salzsäure, so erhält man, obwohl sie keine sichtbare Veränderung erleidet, nach einer Weile einen, in Betreff der Eigenschaften bedeutend veränderten Körper, der sich nicht mehr mit Alkalien verbindet,



und äußerst wenig aufgelöst wird von kochendem Alkohol, welcher sich beim Erkalten nicht trübt, aber bei freiwilliger Verdunstung einen weissen, erdigen Körper zurückläßt, ähnlich dem, welcher nach der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Dyslysin zurückbleibt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes, aus welcher die Cholsäure durch Kochen ausgefällt worden war, wurde concentrirt und darauf mit Salzsäure gefällt. Die pflasterähnliche Masse wurde mit Aether behandelt, welcher sich davon gelblich färbte. Der Aether wurde mehrere Male gewechselt. Die erste abgessene Aetherportion, mit der zweiten vermischt, setzte nach 24 Stunden feine Krystallnadeln ab, die der Cholsäure glichen, und welche nicht aufgelöst wurden von der neuen Aetherportion, die darauf hinzukam. Als der Aether nichts mehr auflöste, hatte sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt. Wenn dieser mit Wasser behandelt wurde, so löste sich darin Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin auf, die nach dem Verdunsten erhalten wurde, und durch Bleioxyd in reines Bilin und in bilifellinsaures Bleioxyd getheilt werden konnte.

Das Wasser liefs ein weisses Pulver zurück, ganz ähnlich der Cholsäure, welches aber eine andere Säure ist, die ich *Fellansäure* (*acidum fellanicum*) genannt habe.

Als die Aetherlösung abdestillirt, der Rückstand in verdünntem kaustischen Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Chlorbarium vermischt wurde, so fiel ein Gemisch von fellinsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Baryt nieder, welches zusammenbackte, und pflasterähnlich wurde. Aus der erhaltenen Lösung schlofs nach starker Concentrirung fellansaurem Baryt unter dem Erkalten an, und die Mutterlauge enthielt noch ein Gemisch von fellansaurem und fellinsaurem Baryt.

Die Fellansäure hat folgende Eigenschaften: durch Säuren aus den Lösungen ihrer Salze gefällt, bildet sie weisse,

nicht zusammenhaftende Flocken, die in der Wärme zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten hart und halb durchscheinend wird. Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag eine weisse, erdige, etwas abfärbende Masse. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt äusserst leicht und erstarrt zu einer klaren, farblosen, harten, durchscheinenden Masse. Geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines nicht erstarrenden, sauren Oeles, und läßt einen leichten, durchscheinenden Anflug von Kohle in der Retorte zurück. Von kaltem Wasser wird sie sehr wenig aufgelöst, jedoch in hinreichender Menge, um der Mühe werth zu seyn, die Lösungen, woraus sie durch Säuren gefällt worden ist, so wie auch das Waschwasser durch Abdampfen zu concentriren. Kochendes Wasser löst mehr davon auf, wird dann beim Erkalten stark weiss getrübt und setzt nach mehreren Tagen einen weissen, dicht zusammenliegenden Niederschlag ab, ohne sich völlig zu klären. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und bei sehr langsamer Verdunstung krystallisirt daraus erhalten. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst, und schießt daraus in Gruppen von weichen Nadeln an, wenn die Lösung sehr langsam verdunsten gelassen wird, z. B. in einem hohen, mit einer Glascheibe bedeckten Glase. Die Krystalle, welche sich aus der Aetherlösung der eben erwähnten pflasterähnlichen Masse absetzen, sind Fellensäure. Ihre Lösungen in diesen Lösungsmitteln röthen alle das Lackmuspapier. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Salze, unter raschem Aufbrausen wird sie von kohlensaurem Alkali aufgelöst und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali nicht ausgefällt. Ihre Salze mit Alkalien sind durchscheinend, gummiähnlich und springen beim Trocknen. Sie schmecken bitter, anfangs etwas süßlich. Das Ammoniaksalz wird, nach völligem Austrocknen im Wasserbade, von Wasser wieder klar aufgelöst. Ihr Be-

rytsalz ist schwer löslich in Wasser, und schieft, beim Erkalten einer im Kochen gesättigten Lösung, in leichten federähnlichen Krystallen an. Aus seiner Lösung in Alkohol schieft es besonders regelmäßig in klaren, farblosen Prismen an. Wird die Alkohollösung in der Wärme verdunstet, so setzt sich das Salz als ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt, aber in kurzer Zeit zeigen sich Krystallisationspunkte auf der Oberfläche, die sich bald weiter erstrecken, und am Ende wird die ganze Masse ein Aggregat von strahligen Krystallen.

Hieraus folgt also, daß die Galle, im inspissirten aber nicht völlig ausgetrockneten Zustande, eine beständig fortschreitende Metamorphose erleidet, durch welche das Bilin unaufhörlich vermindert wird. Dabei entstehen theils dieselben Produkte, die wir vorhin kennen gelernt haben, theils andere. Da das Bilin bereits in der Gallenblase anfängt verändert zu werden, so ist es wahrscheinlich, daß diese Metamorphose gleichartig mit der ist, welche in der Bilis bubula spissata vorgeht. In diesem Fall müssen Fellansäure und Cholansäure auch in der frischen Galle enthalten seyn. Bis jetzt ist es mir jedoch nicht geglückt, mit einiger Zuverlässigkeit darzulegen, ob sie darin vorkommen oder nicht.

Aus dem nun Angeführten ist es klar, daß die Galle hauptsächlich in ihrem frischen Zustande eine Verbindung von Bilin, Bilifellinsäure, Cholinsäure, fetten Säuren und Gallengrün mit Alkali enthält. Durch diese werden Geschmack, Geruch und chemische Charactere bedingt. Ausserdem enthält sie auch andere Bestandtheile in kleinen Quantitäten.

(Aus der Beschreibung der einzelnen Bestandtheile der Galle ist noch das Folgende hervorzuheben. D. Red.)

1. *Bilin*. Es ist, wie wir sahen, der Hauptbestandtheil der Galle. Ich habe im Vorhergehenden die Art beschrie-

ben, wie es sowohl bei der Analyse der Galle mit Schwefelsäure in Alkohol, als auch bei der partiellen Metamorphose der Galle mit Schwefelsäure in Wasser erhalten wird. Bei der Analyse mit Bleiessig bekommt man es theils verunreinigt von dem mit Essigsäure verbundenen Natron der Galle, theils nach der Verdunstung partiell verändert durch den Einfluss der freien Essigsäure, welche nach Ausfällung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt.

Ich habe erwähnt, dass Gmelin der erste war, der das Bilin ausser Verbindung mit Fellinsäure dargestellt hat. Er beschreibt es als körnig krystallisirt, mehr süßlich als bitter schmeckend, und nannte es darum *Gallenzucker*. So wie es mit essigsauerm Natron vermischt erhalten wird, sind die Krystalle des Salzes so genau mit Bilin in syrupartiger Form vermischt, dass man das eine leicht mit dem andern verwechseln kann. Verdünnt man jedoch diesen krystallinischen Syrup mit ein wenig Wasser, und mischt kohlen-saures Kali hinzu, bis dass das Bilinnatron aus der Flüssigkeit abgeschieden wird, wäscht das Bilinnatron mit einer concentrirten alkalischen Lösung von anhängenden essigsaueren Salzen, löst es dann in wasserfreiem Alkohol und fällt das Alkali mit ein wenig Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise, so bleibt das Bilin in der Lösung zurück und kann darauf von ein wenig überschüssiger Schwefelsäure und von neugebildeter Fellinsäure mit Bleioxyd gereinigt werden, worauf alle Zeichen von Krystallisation in der verdunsteten Masse verschwunden sind, und man reines Bilin mit dem bereits von mir angeführten Geschmack hat. Gmelin fand, dass sein Gallenzucker mit Säuren, Metallsalzen und Chlor keine Reactionen hervorbrachte. Diefs ist auch mit reinem Bilin der Fall. Von den Reactionen, die er in Betreff einer längeren Einwirkung von Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure anführt, sieht man, dass

er bald Bilifellinsäure, bald harzartige Säuren frei von Bilin hervorbrachte.

Dafs ein sich so leicht metamorphosirender Körper, wie das Bilin, sich leicht durch Chlor verändern würde, durfte man erwarten. Aber man kann sehr lange Chlorgas einleiten, ohne dafs sich die geringsten Spuren von Veränderung zeigen. Das Gas geht durch, die Flüssigkeit riecht nach Chlor und verliert nicht einmal ihren Stich ins Gelbe. Die Flüssigkeit behält noch ihren bitteren Geschmack, sie schmeckt aber zugleich sauer, zum Beweis, dafs doch Salzsäure gebildet worden ist und eine Reaction stattgefunden hat, wiewohl die Produkte davon in der Flüssigkeit löslich sind. Leitet man das Chlor lange durch eine Lösung von Bilin bei einer Temperatur von ungefähr  $+ 60^{\circ}$ , so fängt die Flüssigkeit an ihre Farbe zu verlieren und damit wird zugleich das unzerstörte Bilin durch die neugebildete Salzsäure metamorphosirt, es werden Bilifellinsäure und am Ende Fellinsäure und Cholinsäure gebildet, die nun farblos sind, aber bei der Behandlung mit kaustischem Ammoniak in der Wärme eine sehr tief rothgelbe Farbe annehmen. Aus der zur Trockne verdunsteten Masse bekommt man Taurin, welches beim Auflösen des harzartigen Rückstandes in Alkohol ungelöst bleibt.

2. 3. und 4. *Fellinsäure. Cholinsäure und Dyslysin.* Diese sind bereits S. 147 u. s. f. beschrieben worden. Sie machen das aus, was man eigentlich Gallenharz nennen könnte. Was Thénard Resine de la bile genannt hat, war nichts anderes als ein Gemisch von Bilifellinsäure und Cholinsäure mit fetten Säuren, und mit dem grünen Farbstoff der Ochsen-galle. Sein Pieromel war Bilifellinsäure, Cholinsäuren und fette Säuren, mit einander verbunden. Gmelin zeigte, dafs das Bilin aus Thénard's Gallenharz ausgezogen werden könne. Gmelin fällte das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle mit Bleizucker, rührte den gewaschenen Niederschlag

mit Wasser an und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung in Wasser enthielt Bilifellinsäure. Das Schwefelblei wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit der Wasserlösung vermischt, bis auf ein geringeres Volum verdunstet, wobei sich viel ausfällte. Die Lösung enthielt Bilifellinsäure und das Gefällte war harzartig. Es wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether vermischt. Dabei theilte sich die Flüssigkeit in zwei, von denen die obere eine Lösung von fetten Säuren und Fellinsäure in Aether, und die untere, welche er für eine Lösung von Gallenharz in Alkohol hielt, Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin war. Als diese mit Alkohol verdünnt wurde, blieb eine Substanz zurück, die sich schwierig in kochendem Alkohol löste und beim Erkalten wieder ausschied. Diese nannte er Gliadin, und hielt sie für eine, dem vegetabilischen Kleber analoge Substanz. So viel aus der Beschreibung entnommen werden kann, könnte diese Substanz Dyslysin gewesen seyn. — Als die Alkohollösung, welche die eben erwähnte Substanz geliefert hatte, abdestillirt wurde, blieb eine Lösung mit einer abgesetzten harzartigen Substanz zurück. Die Lösung enthielt Bilin und Bilifellinsäure, und setzte Cholsäure ab, die in Krystallen anschofs, welche er auf diese Weise entdeckte. Was die harzartige Substanz gewesen ist, ist nicht so leicht zu vermuthen.

Was Gmelin eigentlich als Gallenharz beschrieben hat, war ein Zersetzungsprodukt von Bilin, und bestand aus Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin. Er fällte die Galle, nach Abscheidung des Niederschlags, welcher mit Bleizucker erhalten worden war, mit Bleiessig, so lange sie noch dadurch getrübt wurde. Dieser Niederschlag enthielt, wie wir gesehen haben, aufer bilifellinsaurem Bleioxyd, basische Salze von Bleioxyd mit Salzsäure und Phosphorsäure. Der Niederschlag wurde mit Essigsäure und Wasser übergossen und

durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei sich das Schwefelblei ohne eine bemerkenswerthe Portion von dem Organischen, was sich insgesamt auflöste, abschied. Diese filtrirte Lösung wurde durch Verdunsten concentrirt, wobei der Salzsäuregehalt darin allmählig das Bilin metamorphosirte, die Flüssigkeit wurde sehr sauer, es setzte sich Gallenharz daraus ab, und aus der sauren Flüssigkeit wurde noch mehr Gallenharz und am Ende Taurin erhalten. Diese Metamorphose wird vermieden durch das von mir angewandte Verfahren, den Bleiniederschlag mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen und die Bilifellinsäure mit einer stärkeren Säure zu fällen. Gmelin war sehr nahe daran, die richtige Natur der Bilifellinsäure zu entdecken. Er fand nämlich, daß sie, in wenig Alkohol gelöst und daraus durch Aether gefällt, etwas ganz anderes wiedergab, und bemerkte, daß das Gallenharz, welches er für identisch mit der Bilifellinsäure hielt, nach der Behandlung mit Aether seine Natur gänzlich verändert hatte; aber er dehnte seine Untersuchung darüber nicht weiter aus.

5. *Cholsäure* (*acidum cholicum*) wurde von Gmelin auf die oben angeführte Weise erhalten. Demarçay hat gelehrt, sie in jeder beliebigen Menge zu bereiten, durch Metamorphose des Bilins beim Kochen mit kaustischem Alkali. Demarçay bereitet sie aus dem Alkoholextract der Galle, löst dieses in Wasser und kocht die Lösung mehrere Tage hindurch mit einem Ueberschuß von kaustischem Kali; wobei sie mit Wasser verdünnt wird, so oft die Flüssigkeit zu concentrirt wird und eine pflasterähnliche Masse abzusetzen anfängt. Da es jedoch in diesem Fall nur das Bilin ist, welches die Bildung der Cholsäure veranlaßt, so kann man sie auf diese Weise niemals rein bekommen, sondern mit fetten Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure u. s. w., vermischt. Im Anfange, wo noch viel unverändertes Bilin übrig ist, kann

man, wenn dann die Operation unterbrochen wird und man das sich abscheidende Bilinkali in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, ziemlich reine Cholsäure bekommen, weil das noch unzersetzte Bilin die harzartigen und fetten Säuren in Auflösung zurückhält; hat man aber einmal das Bilin größtentheils zerstört, so fallen jene mit der Cholsäure nieder, wodurch die Reinigung der Säure schwierig und selbst unsicher wird. Am besten fällt man deswegen die Galle zuerst mit Bleiessig, welcher auf ein Mal alle fremden Stoffe organischen Ursprungs abscheidet, nicht aber das Bilin, filtrirt, fällt das Bleioxyd mit kohlen-saurem Kali, scheidet das kohlen-saure Bleioxyd ab, setzt darauf kaustisches Kali oder Natron im Ueberschufs zu und kocht so lange, als die sich entwickelnden Wasserdämpfe noch Ammoniak enthalten. Darauf concentrirt man die Flüssigkeit so, dafs sich das cholsaure Kali aus der Flüssigkeit abscheidet, die nach dem Erkalten abgegossen wird. Das cholsaure Kali wird nun in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure gefällt. Die Cholsäure fällt dann in durchscheinenden, weissen Flocken nieder, die bald krystallinisch werden. Sie wird auf ein Filtrum genommen, auf dem sie sich leicht auswaschen läfst. Nach dem Trocknen bildet sie eine zusammenhängende, glänzende Masse, die aus äufserst feinen Krystallen zusammengewebt ist, und sich leicht von dem Papier ablöst.

6. *Biliverdin*, Gallengrün. Wird erhalten, wenn man eine Lösung von eingetrockneter Galle in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbarium in kleinen Portionen vermischt und umschüttelt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Man bekommt einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filtrum genommen und gewaschen wird, erst mit Alkohol und darauf mit Wasser, worin er unlöslich ist. Dieser Niederschlag wird nicht in einer Lösung in Wasser gebildet, weil das Bilin den gebildeten Biliverdinbaryt in Wasser löslich



macht. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurückläßt. Er ist nur mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Theil von dem Biliverdin gleichzeitig auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem, wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich davon grünbraun färbt, der aber einen grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurückläßt. Die Lösung in Alkohol, der freiwilligen Verdunstung überlassen, läßt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarzbraunen, erdigen Körpers zurück. In der Wärme verdunstet, bildet es einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen Ueberzug.

Das in Alkohol Unlösliche löst sich in kohlen saurem Alkali mit ganz gleicher Farbe auf. Es enthält Biliverdin, verbunden mit einem Thierstoff, dessen Natur noch nicht genauer bestimmt worden ist.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grünbraun, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim Glühen zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische Produkte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler, poröser Kohle. Im Wasser ist es löslich, von kaustischen und kohlen sauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst, und daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. In kohlen saurem Ammoniak gelöst und freiwillig eintrocknen gelassen, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich in Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit anderen Basen verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle enthält es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber in geringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die Lösung wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer concentrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von Aether wird es auch aufgelöst, meistentheils mit rother Farbe. Die Lösung ist

tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es verbindet sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt unter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder gelb, wozu eine äußerst geringe Menge Biliverdin erfordert wird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner grüner, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt das Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien gleichwie andere Säuren; kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu, so wird es allmählig zerstört und die Lösung gelb. Die in Alkohol unlösliche Modification, welche das Bilin mit einem Thierstoff verbunden enthält, läßt diese dabei farblos und flockig zurück.

Diese Eigenschaften des Biliverdins stimmen in Allem mit denen des Chlorophylls überein, so daß ich entschieden bin, dasselbe als damit identisch zu betrachten, und ich habe es aus verschiedenen Gallen in allen drei Modificationen des Chlorophylls erhalten. Das jetzt Angeführte gilt natürlicherweise nur für das Biliverdin aus Ochsen-galle, vielleicht auch für das aus der Galle anderer grasfressender Thiere. Aber in der Galle fleischfressender Thiere besitzt es ganz andere Eigenschaften, oder es ist darin mit noch einem anderen Farbstoff verknüpft, von dem man es bis jetzt noch nicht geschieden hat.

7. *Bilifulvin* habe ich eine noch problematische, aus *Bilis bubula spissata* erhaltene, krystallisirte, rothgelbe Substanz genannt, die ich noch nicht gehörig zu studiren Gelegenheit hatte. Nachdem die Alkohollösung der Galle mit Chlorbarium ausgefällt worden, giebt eingetropftes Barytwasser einen neuen Niederschlag, der im ersten Augenblick braun ist, aber seine Farbe verändert und grün wird, worauf er braun und am Ende braungelb niederfällt. Wird er nun auf ein Filtrum genommen und gewaschen, zuerst mit Alkohol

und darauf mit Wasser, so löst sich in diesem ein großer Theil, und auf dem Filtrum bleibt Biliverdin-Baryt zurück.

Die durchgegangene Lösung, mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen dunklen graugrünen Niederschlag und wird rothgelb. Nun wird sie mit Bleiessig gefällt, aber sie kann nicht so ausgefällt werden, daß sie ganz ihre Farbe verliert. Wenn der Niederschlag zu Boden gesunken ist, zeigt er sich aus zweien gemischt, von welchen der eine rothgelb und schwer ist, und zu unterst liegt. Oben darauf liegt ein nur gelblicher und leichterer Niederschlag, der jedoch nicht mit Sicherheit mechanisch abzuscheiden ist. Wenn sie abfiltrirt, gewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, so bekommt man eine gelbe Lösung, die verdunstet ein rothbraunes Extract zurückläßt. Wird dieses in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schießen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um welche sich dann bei fortgesetzter Verdunstung ein braunrothes Extract bildet. Diese Krystalle sind es, die ich Bilifulvin genannt habe.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizucker erhalten wird, enthält neben dem Biliverdin noch einen anderen Bestandtheil der Galle. Wird dieser Niederschlag mit kohlen-saurem Natron gekocht, so bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Kochend heiß kann sie von kohlen-saurem Bleioxyd abfiltrirt werden. Die gelatinirte Masse, auf ein Filtrum gebracht, läßt eine dunkelgrüne Flüssigkeit durchgehen, und die Gallert bleibt auf dem Papier zurück, ein wenig grün gefärbt. Beim Waschen fällt sie zusammen und löst sich etwas mit gelber Farbe auf. Dieses Waschwasser gelatinirt nach der Concentrirung in der Wärme und enthält also dieselbe Substanz. Nach dem Trocknen hat man eine blasgrüne, durchscheinende Haut auf dem Papier, die sich leicht ablösen läßt und blas grasgrün ist

von einem Hinterhalt von Biliverdin. Sie löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe und Zurücklassung von ein wenig grünem Fett. Aus dieser Lösung, mit Salzsäure vermischt, fällt vor dem Gelatiniren der aufgelöste Thierstoff in weissen Flocken, die nach dem Auswaschen weiss sind, mit einem Stich in's Grüne. Dieser Stoff, welcher so eigene charakteristische Eigenschaften zu haben scheint, ist nichts anderes als Margarinsäure, und der gelatinirende Körper ist das Bimargarat des Alkali's, entstanden durch das Unvermögen der Säure, mit kohlensaurem Alkali ein neutrales Salz zu geben. Der mit Säure ausgefällte gelatinöse Körper setzt, in wenig kochendem Alkohol gelöst, Krystalle von Margarinsäure ab.

---

## Ueber die Constitution der Essigsäure und Chloressigsäure; von *J. Dumas.*

---

In einer früheren Abhandlung\*) zeigte ich, dass das Chlor die Essigsäure, unter Einfluss des Sonnenlichts, in eine neue Säure zersetzt, welche ich Chloressigsäure genannt habe.

Ich habe bei dieser Gelegenheit die Ansicht aufgestellt, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure einem und demselben chemischen Typen,  $A_4 B_8 C_4$ , angehörten, indem die eine durch  $C_4 H_8 O_4$ , die andere durch  $C_4 \left. \begin{array}{l} H_2 \\ Cl_6 \end{array} \right\} O_4$  ausgedrückt werde.

Ich habe diese Ansicht weiter auszudehnen und zu zeigen gesucht, dass diese Typen dazu dienen können, die organischen Verbindungen in genau charakterisirte Klassen zu gruppiren.

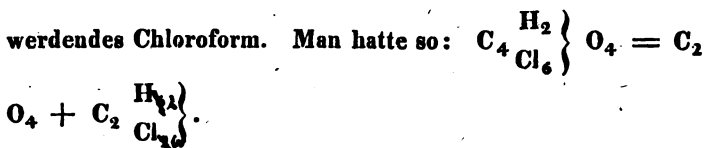
\*) *Annal.* Bd. XXXII. S. 101.

Hr. Berzelius, welcher meine Ansichten über die Substitutionstheorie nicht theilt, versuchte, so wie er von meiner Abhandlung Kenntniß bekam, eine Widerlegung der darin ausgesprochenen Ansichten. Dieser ausgezeichnete Gelehrte betrachtet die Essigsäure und die Chloressigsäure als sehr verschieden von einander, weil sie nicht dieselbe Dichtigkeit, noch denselben Siedpunkt, noch den gleichen Geruch u. s. w. haben.

Hr. Berzelius hat sich gewifs darin geirrt, was ich unter den Haupteigenschaften eines Körpers verstehe, denn ich weifs schon längst, daß wenn man in einer Verbindung den Wasserstoff durch Chlor ersetzt, man sie dadurch specifisch schwerer und weniger flüchtig macht, während gleichzeitig die Dichtigkeit ihres Dampfes zunimmt. Ich sehe auch klar ein, daß die von Hrn. Berzelius angeführten Einwürfe sich keineswegs auf die Gesichtspunkte beziehen, welche ich eigentlich bezeichnen wollte.

Zur Vermeidung eines jeden neuen Mißverständnisses will ich versuchen, meine Meinung durch ein Beispiel klar zu machen.

Bei Einwirkung irgend eines Alkali's auf die Chloressigsäure beobachtete ich eine sehr merkwürdige Reaction. Die Säure wird in zwei neue Körper umgewandelt, nämlich in Kohlensäure, die sich mit dem Alkali verbindet, und in frei werdendes Chloroform. Man hatte so:



Ich war überzeugt, und ich hatte es in gewisser Art in meiner Abhandlung ausgesprochen, daß die Essigsäure ein analoges Verhalten darbieten werde, d. h. daß sie unter Einfluß eines Ueberschusses einer Basis sich umwandeln werde in Kohlensäure und in einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_2 H_2$ . — Nach einigen unvermeidlichen Tastversuchen gelang

es mir vollkommen, diese merkwürdige Reaction hervorzubringen.

Es reicht hin 10 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron mit 30 oder 40 Grm. ätzendem Baryt zu mengen und das Gemenge in einer Retorte sehr gelinde zu erhitzen, um die Umwandlung der Essigsäure in Kohlensäure und in ein Gas, welches die Formel  $C_2 H_2$  hat, zu bedingen.

Nichts ist deutlicher als diese Zersetzung: Der Rückstand bleibt vollkommen weifs, es entwickelt sich nicht die geringste Spur von Oel oder Brenzessiggeist, nicht der mindeste Dampf, mit Ausnahme von reinem Wasser, welches das Gas begleitet.

Die Analyse dieses Gas durch das Eudiometer gab folgende Resultate:

Gas . . . . .	32	—	31	—	30.
Sauerstoff . . . . .	91	—	86	—	84.
Nach der Verpuffung blieb .	59	—	55,5	—	54.
Das Kali hinterliess . . .	27	—	25,5	—	24.
Man hatte also: Kohlenstoff	32	—	30	—	30.
— Wasserstoff	64	—	61	—	60,

d. h. das Gas bestand, wie man gewöhnlich sagt, aus einem Vol. Kohlenstoffdampf auf zwei Vol. Wasserstoff.

Dies ist aber genau die Zusammensetzung eines Gases, welches die Chemiker niemals hervorzubringen wußten, nämlich des Sumpfgases.

Man bemerkt leicht diese nahen Beziehungen zwischen dem Sumpfgas, als Produkt der freiwilligen Zersetzung organischer Materien und dem Sumpfgas, welches durch Zersetzung der Essigsäure entsteht, welche selbst durch die trockene Destillation des Holzes gebildet wurde.

Ich habe mir vorgenommen, eine ausführliche Untersuchung dieses Gases vorzunehmen und analoge Reactionen, wie die, wodurch es entstanden ist, weiter zu verfolgen. Für

den Augenblick beschränke ich mich darauf darzuthun, daß das Gas,  $C_2 H_8$ , als, nach der Substitutionstheorie, dem Chloroform  $C_2 \begin{matrix} H_2 \\ Cl_6 \end{matrix}$  } entsprechend, aus der Essigsäure gerade so entstanden ist, wie das Chloroform aus der Chloressigsäure, d. h. die Essigsäure und die Chloressigsäure besitzen, wie ich angegeben hätte, gleiche Haupteigenschaften und gehören demselben *organischen Typen* an.

---

## Ueber die Zersetzung organischer Materien durch Baryt;

von *J. Pelouze* und *E. Millon*.

---

Hr. Dumas hat gefunden, daß die von ihm entdeckte Chloressigsäure unter dem Einflusse alkalischer Basen in Kohlensäure und in Chloroform zerfällt und glaubt diese Umwandlung mit der vergleichen zu können, welche, unter denselben Umständen, die Essigsäure erfährt.

Die Entstehung des Sumpfgases findet in vielen Fällen statt, in keinem aber war sie auf so deutliche und auffallende Art dargethan, als in dem Versuch des Hrn. Dumas. Gleichwohl war derselbe Versuch, die nämlichen Resultate schon von Hrn. Persoz in seiner *Introduction à l'étude de la Chimie moleculaire* angeführt. Dieser Chemiker sagt ausdrücklich, daß man durch Zersetzung der Essigsäure in dem essigsauren Kali, mit 1 Aeq. Kalihydrat, 2 Aeq. kohlen-saures Kali und 4 Vol. Sumpfgas,  $C_2 H_8$ , erhält, das er seiner Zusammensetzung wegen Vierfach-Kohlenwasserstoff nennt. Hr. Persoz sieht hierin, obschon von theoretischen Vorstellungen geleitet, welche von denen des Hrn. Dumas verschieden sind, gleichfalls eine Beibehaltung des Typen.

Es hat uns gezeigten, als stehe die Bildung des Sumpfgases in keiner näheren Beziehung zur Constitution der Essigsäure. Es ist eine Erscheinung derselben Ordnung, wie diejenigen, welche vor einigen Jahren von einem von uns, bei der Zersetzung der Ameisensäure durch Kali, von Mitscherlich und Peligot bei der zersetzenden Einwirkung des Kalks auf Benzoesäure und von Bussy bei dem Margaron und Paraffin beobachtet worden sind.

Wir haben darin, mit einem Wort, eine wirkliche Zersetzung, eine Zerstörung der Substanz gefunden und von diesem Gesichtspunkt aus haben wir einige Untersuchungen unternommen.

Die Zusammensetzung des Alkohols ist so, daß sie sich als Kohlensäure und Sumpfgas,  $C_4 H_{12} O_2 = CO_2 + C_3 H_{12}$ , ausdrücken läßt; wir leiteten seinen Dampf, bei einer dem Dunkelrothglühen nahen Temperatur, über wasserfreien Baryt und er wurde vollständig in Kohlensäure, die mit dem Baryt verbunden blieb und in Sumpfgas, das sich in reichlichem Maaße entwickelte, zerlegt. Wir haben demnach in dem Alkohol eine neue Quelle von Sumpfgas, und gewiß, Niemand wird eine selbst entfernte Beziehung zwischen Alkohol und Sumpfgas bemerken können. Kann man mit mehr Recht eine Relation zwischen Essigsäure und Sumpfgas annehmen.

Die Ameisensäure,  $C_2 H_2 O_3, H_2 O$ , läßt sich durch  $C_2 O, H_4$ , d. h. durch Kohlensäure und reinen Wasserstoff darstellen; erhitzt man sie mit einem Oxyd, so zersetzt sie sich in der That in Kohlensäure, die mit dem Oxyd verbunden bleibt und in reinen Wasserstoff\*). In diesem Fall rührt die Hälfte des Wasserstoffs von dem Wasser her, welches durch den Kohlenstoff der Ameisensäure, unter Einfluß des Kali's zersetzt wurde. Diese schon weiter als die des

\*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XLVIII. p. 398. und Annal. der Pharm. Bd. II. S. 84.



Alkohols durch wasserfreien Baryt gehende Zersetzungsweise liefs uns bei dem Alkohol, unter Anwendung von Barythydrat, eine analoge Zerstörung voraussetzen. Wir leiteten daher das von der Zersetzung des Alkohols herrührende Sumpfgas über Barythydrat und erhielten Wasserstoff in grosser Menge.

Naphtalin verbrannte auf dieselbe Art unter Entwicklung von Wasserstoff.

Wasserfreie kleeure Salze geben bekanntlich beim Erhitzen mit Baryt Kohlenoxyd: bei Anwendung von Barythydrat erhielten wir Wasserstoff. Wir sind so darauf geführt worden das Kohlenoxyd selbst durch Barythydrat zu zersetzen; es lieferte reinen Wasserstoff.

Endlich geht Kohle, mit überschüssigem Barythydrat erhitzt, in Kohlensäure über, die sich mit der Base verbindet, während auch hier Wasserstoff frei wird.

Wir glauben, von den vorstehenden Versuchen ausgehend, den folgenden, sehr einfachen Schluss ziehen zu können: der wasserfreie Baryt entzieht den organischen Materien alle die Kohlensäure, welche sie ihrer elementaren Zusammensetzung nach liefern können; der wasserhaltige Baryt treibt die Zerstörung weiter und strebt dahin, allen Kohlenstoff zu verbrennen, während der Wasserstoff, welcher von der Substanz herrührt, sich mit dem durch die Zersetzung des Wassers entstandenen vereinigt und im freien Zustande auftritt. Man sieht ein, dafs nach dieser Regel die isomeren Körper, die in ihrer Constitution gewifs von einander verschieden sind, alle zu einer und derselben Endzersetzung gelangen müssen.

Zwischen den, aus dieser gewaltsamen Reaction hervorgehenden Produkten und der primitiven Substanz besteht kein weiteres Verhältnifs, als das, welches sich unmittelbar aus der Zusammensetzung dieser letzteren selbst ergibt. Ihre moleculare Anordnung, ihr Typus ist vernichtet; wir

können diese Wirkung des Baryts nicht besser vergleichen, als mit der des Kupferoxyds auf organische Materien. Bei dem Kupferoxyd entwickelt sich die, auf Kosten der organischen Materie gebildete Kohlensäure, und es bleibt Kupfer; bei Baryt bleibt die Kohlensäure damit verbunden. Der ganze Unterschied besteht darin, daß das Kupferoxyd leicht reducirbar ist und den Wasserstoff so gut wie den Kohlenstoff verbrennt, während der Baryt in keinem Fall reducirt wird. Es ist allein das Wasser des Baryt's, welches seinen Sauerstoff zur Verbrennung hergiebt und es muß also der Wasserstoff im freien Zustande sich entwickeln.

Was die Zusammensetzung und Verdichtung des aus Alkohol entstandenen Kohlenwasserstoffs betrifft, so sind sie vollkommen identisch mit denen des Sumpfgases selbst. Jedes Volum dieser beiden elastischen Flüssigkeiten hat als Formel  $C_4 H_2$ , denn das eine wie das andere erfordert zur Verbrennung sein zweifaches Volum Sauerstoff und erzeugt sein eignes Volum Kohlensäure.

Das bis jetzt so wenig gekannte Verhalten des Sumpfgases und vorzugsweise die so häufig zwischen den Kohlenwasserstoffen vorkommenden Isomerieen haben uns veranlaßt, unsere Untersuchungen über die beiden erwähnten Gase und das aus Essigsäure erhaltene, vergleichend zu verfolgen.

Wir haben in dem Verhalten des Broms gegen das Gas stagnirender Wasser und gegen das des Alkohols eine sehr große Verschiedenheit gefunden; ersteres wird davon im zerstreuten Lichte sehr schwierig angegriffen, während letzteres unter denselben Umständen mit außerordentlicher Heftigkeit zersetzt wird.

Auch zwischen Sumpfgas und dem Gas aus der Essigsäure scheint ein, obschon weniger deutlich hervortretender, Unterschied zu bestehen, so daß man drei, auf dieselbe Art zusammengesetzte und verdichtete Gase, aber von verschie-

denen Eigenschaften, oder mit anderen Worten, drei isomere Körper hätte.

Bei der Einwirkung des Broms auf das aus Alkohol erhaltene Gas, entsteht Bromwasserstoffsäure und eine ätherartige, mit dem Bromkohlenwasserstoff vollkommen identische Flüssigkeit. Die Bildung dieser Substanz, die auch direkt durch Brom und ölbildendes Gas entsteht, steht in Widerspruch mit dem Gesetz der Substitutionen des Hrn. Dumas, denn sie ist nur ein eigenthümlicher Fall des Gesetzes der chemischen Aequivalente.

Wir haben schon auf ganz entgegengesetzte Art wie Hr. Dumas, die Beziehung interpretirt, welche er zwischen zwei Reactionen, mit Essigsäure und Chloressigsäure, aufgestellt hat. Wir erwähnen nur noch, daß wir, zur Erklärung dieser Reactionen, zu Schlüssen gekommen sind, die sich nicht allein aus den von uns in dieser Notiz aufgeführten Versuchen ableiten ließen, sondern auch aus den Versuchen älterer Chemiker, als sie Kohle durch Kalihydrat verbrannten; aus denen von Chevreul, als er bei Einwirkung von Alkalien auf die Holzfaser reines Wasserstoffgas erhielt; aus denen von Gay-Lussac, als er mehrere organische Substanzen durch Kali zersetzte, und endlich aus Versuchen, worüber Hr. Persoz in seinem Werke eine Uebersicht giebt. Persoz hat, als er beobachtete, daß alle organische Materien durch einen grossen Ueberschuß von Kalihydrat, unter Bildung von reinem Wasserstoff zersetzt werden, dieß als ein Mittel angegeben, welches bei der Elementaranalyse in Anwendung gebracht werden könne. — Endlich haben schon vor ohngefähr einem halben Jahrhundert Austin und Higgen's die Bildung von Sumpfgas oder wenigstens eines damit isomeren Gases, bei Destillation von essigsauerm Kali beobachtet.

---

# Ueber die Einwirkung des Chlors auf den aus essigsauren Salzen entstehenden Kohlenwasserstoff;

von *J. Dumas.*

Die Essigsäure liefert, bei Behandlung mit Chlor, Chlor-essigsäure und diese verwandelt sich, unter Einfluss von Alkalien, in Kohlensäure und in Chloroform.

Wenn zwischen der Essigsäure und der Chloressigsäure eine Analogie des Typus existirt, so muß die erstere mit Alkalien einen Kohlenwasserstoff,  $C_2 H_8$ , geben, welcher dem Chloroform,  $C_2 H_2 Cl_6$ , entspricht. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs durch Alkalien ist nicht widerlegt worden.

Wenn aber der aus essigsauren Salzen gebildete Kohlenwasserstoff dem Chloroform entspricht, so muß daraus, mittelst Chlor, die folgende Reihe hervorgehen:

$C_2 H_6 Cl_2$	. . . . .	Chlorwasserstoffsäures Methylen.
$C_2 H_4 Cl_4$	. . . . .	dasselbe chloruré.
$C_2 H_2 Cl_6$	. . . . .	Chloroform.
$C_2 Cl_8$	. . . . .	Chlorkohlenstoff.

Ich habe viele Versuche gemacht, um die Bildung dieser verschiedenen Körper hervorzurufen.

Man kann Chlor und das Gas aus den essigsauren Salzen in allen Verhältnissen mengen, ohne daß unmittelbare Einwirkung eintritt; aber 1 Vol. des Gases aus den essigsauren Salzen und 3 Vol. Chlor bewirken bald, selbst im zerstreuten Lichte, eine heftige Explosion. Die Gefäße werden zertrümmert und es setzt sich Kohle ab. Mischt man das Gas aus den essigsauren Salzen mit seinem gleichen Vol. Kohlensäure, so wird die Einwirkung des Chlors gemäßiget und man erhält eine ölartige Flüssigkeit.

Setzt man durch eine geeignete Röhre ein mit Chlor und ein anderes mit Sumpfgas gefülltes Gefäß mit einander in Verbindung, so daß das erstere tiefer steht, so erzeugt sich durch die langsame Einwirkung eine große Menge der nemlichen ätherartigen Flüssigkeit.

Sie gab, rectificirt und getrocknet, bei der Analyse die folgenden Resultate.

- I. 0,962 gaben 0,011 Wasser und 0,261 Kohlensäure.  
 II. 1,049 „ 0,020 „ 0,309 „  
 III. 0,732 „ 0,017 „ 0,219 „

Dies entspricht in 100 Th.

Kohlenstoff . . . . .	7,51	—	8,14	—	8,20
Wasserstoff . . . . .	0,12	—	0,21	—	0,20
Chlor . . . . .	82,37	—	81,55	—	81,60
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Betrachtet man den Wasserstoff als zufällig, so stimmen diese Resultate mit der Analyse des Chlorkohlenstoffs  $C_2 Cl_8$ .

In mehreren Flaschen erhielt ich Produkte, welche nach Chloroform rochen, die Quantität war aber zu klein, als daß damit eine Analyse hätte ausgeführt werden können.

Da die Versuche von Regnault uns gelehrt haben, wie leicht das chlorwasserstoffsäure Methylen und das Chloroform durch Chlor in Chlorkohlenstoff  $C_2 Cl_8$ , umgewandelt werden, so kann man aus obigen Versuchen schließen:

Daß das Gas aus den essigsauren Salzen sich gegen Chlor so verhält, wie es das Gesetz der Substitutionen und die Theorie der Typen zum Voraus andeuteten, indem der Körper  $C_2 H_8$  sich in  $C_2 Cl_8$  umwandelt.

Wohlverstanden, dieser Schluß betrifft nur das Gas aus den essigsauren Salzen, denn ich habe mit dem eigentlichen Sumpfgase keinen Versuch angestellt und mich mit dem Gas aus Alkohol, welches wohl nur ein einfaches Gemenge sey

konnte, nicht viel beschäftigt. Ich beharre deshalb auf meinen früheren Schlüssen:

Die Essigsäure und die Chloressigsäure gehören demselben Typen an; dasselbe ist der Fall mit dem Chloroform und dem Kohlenwasserstoff aus essigsauren Salzen; denn die Essigsäure erzeugt den Kohlenwasserstoff unter den Umständen, wo die Chloressigsäure Chloroform giebt, und das Chloroform verwandelt sich, ebenso wie der Kohlenwasserstoff aus den essigsauren Salzen, unter Einwirkung von Chlor in Chlorkohlenstoff,  $C_2 Cl_2$ , der demselben Typen, wie sie selbst, angehört.

Ich werde später die Resultate bekannt machen, zu welchen ich gelangt bin, als ich doppelt Chlorschwefel, Phosphorchlorid, Antimonsuperchlorid und wasserfreie Schwefelsäure auf das Gas der essigsauren Salze einwirken liefs. Die Reactionen sind unglücklicherweise nicht deutlich ausgesprochen.

### Bemerkungen zu den vorstehenden Notizen.

Wenn man Chloressigsäure mit Alkalien erwärmt, so trennt sich davon aller Sauerstoff in der Form von Kohlensäure; als Resultat dieser Zersetzung tritt ein neuer Körper auf, welcher alles Chlor und allen Wasserstoff enthält, 2 Atome Kohlensäure  $C_2 O_4$  und 1 Atom Formylchlorid  $C_2 Cl_2 H_2$  enthalten die Elemente von 1 Atom Chloressigsäure.

Die Chloressigsäure ist entstanden aus dem Essigsäurehydrat, indem in der ersteren 6 Atome Wasserstoff vertreten wurden durch 6 Atome Chlor; mit dieser Substitution scheint sich die Form des Atoms der Essigsäure nicht im Geringsten geändert zu haben. Nach wie vor sind darin 2 Atome Wasserstoff ersetzbar durch 1 Aeq. Metall, oder 1 Atom Wasser kann darin vertreten werden durch 1 Aeq. Metalloxyd.

Der chemische Charakter der Verbindung ist der nemliche geblieben, das Produkt der Zersetzung der Essigsäure durch Chlor ist eine Säure, verschieden von der Essigsäure nur durch die Differenz der Atomgewichte des Chlors und Wasserstoffs. In diesem Sinne gehört die Essigsäure und Chloressigsäure einerlei Typus an. Niemand hat bis jetzt ernstlich die Essigsäure als aus Aceton und Kohlensäure oder die Chloressigsäure als aus Kohlensäure und Formylchlorid zusammengesetzt betrachtet, es sind diefs Produkte einer wirklichen Zersetzung, einer Zerstörung des ursprünglichen Typus der Substanz, so wie alle Zersetzungen ähnlicher oder unähnlicher Art es sind.

Eine Metamorphose der Essigsäure in der Art, wie sie die Chloressigsäure erleidet durch Alkalien, d. h. eine Spaltung des zusammengesetzten Atoms in Kohlensäure und eine Kohlenwasserstoffverbindung, welche eine mit dem Formylchlorid gleiche Atomzahl an Bestandtheilen enthält, ist bis jetzt so gut wie unbekannt gewesen; Herr Dumas zeigte nun, das diese Säure durch Barythydrat dieselbe Metamorphose erfährt, welche die Chloressigsäure unter denselben Bedingungen erleidet, das mithin auch in dieser Zersetzungsweise beide sich ähnlich verhalten. Zu den Gründen, die man hatte, um beiden eine ähnliche Constitution zuzuschreiben, ist also ein neuer gekommen. Ich halte dieses Verhalten für ganz interessant und würde mich nur dann gewundert haben, wenn sich ergeben hätte, das beide nicht einerlei Metamorphosen fähig gewesen wären.

Bis zu diesem Punkte liessen sich Schlüsse mit einiger Wahrscheinlichkeit machen, ob aber die Verbindung  $C_2 H_8$  oder  $C_2 H_6 H_2$  ein ähnliches Verhalten zeigen würde, wie der Körper  $C_2 Cl_6 H_2$ , diefs ist um so weniger zu erwarten, weil Chlor und Wasserstoff gegen andere Materien ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, verschieden nicht

blofs in der Form, sondern durch die Natur der Verbindungen, die sie mit andern bilden, aber an der Entstehung dieser Verbindungen haben die einwirkenden Körper einen Hauptantheil.

Dafs man aus dem Alkohol ebenfalls Sumpfgas erhält, finde ich ganz der Natur der Sache angemessen, denn aus Alkohol läfst sich ebenfalls Formylchlorid erhalten.

Die Formel des Acetons läfst sich ganz gut mit der des Formylchlorids vergleichen. Denkt man sich in der That in dem Sumpfgas 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq. Kohlenoxyd, so hat man die Zusammensetzung des Acetons  $C_2H_4O$ ; in dieser Form hat seine Verwandlung in Formylchlorid keine Schwierigkeit mehr.

Alle diese Formeln sind ja nichts wie Anhaltspunkte zu Vergleichen oder Erläuterungen von analogen Vorgängen. Sie haben den unschätzbaren Nutzen, dafs sie uns auf Transformationen führen, in denen wir Verbindungen von bekannter Constitution aus andern hervorgehen machen, deren Constitution uns unbekannt ist, und wenn es uns gelingt, die Wege aufzufinden, allen Transformationen, zu denen sich die Zahlen hergeben, Realität durch den Versuch zu geben, wenn wir zur Erzeugung des Allantoins aus Harnsäure durch Rechnung geführt werden können, so ist dann doch ein unermesslicher Schritt gethan. Ist die Zersetzung der Harnsäure deshalb minder interessant, weil die Kleesäure durch Zucker mit Salpetersäure gebildet werden kann, oder aus Stärke, oder aus Sägespänen mit Kalihydrat? Ich sehe dies nicht ein.

Für jede Zersetzung wird man einen Ausdruck finden, warum nun der Ausdruck und die Vergleichung des Herrn Dumas in Beziehung auf die Essigsäure falsch seyn soll, wenn Zersetzungen anderer Art ein ähnlicher Ausdruck unterlegt werden kann, dies ist, wie es mir scheint, zu viel gefordert.

J. L.



## Untersuchungen über die Aetherbildung; von F. Kuhlmann.

(Fortsetzung und Schluß der S. 110 abgebrochenen Abhandlung.)

### *Einwirkung der Wärme auf die Verbindung des Aethyloxyds mit Zinnchlorid.*

Da mir die Erfahrung gezeigt hat, daß die Einwirkung der Wärme auf die Verbindungen des Zinnchlorids mit Aether zu Resultaten führt, welche, je nach den Verhältnissen in welchen beide Körper zusammengebracht werden, variiren, so ist es von Wichtigkeit, die erhaltenen Resultate mitzutheilen, zuerst mit der aus 1 At. Chlorid und 1 At. Aether bestehenden Verbindung, dann mit den in verschiedenen anderen Verhältnissen gebildeten Gemengen.

Ich hielt es für nützlich, quantitative Resultate mitzutheilen, ohngeachtet der Schwierigkeit, welche in der getrennten Bestimmung von dem Volum oder Gewicht der Produkte einer Destillation liegt, wo man immer Gemenge verschiedener Körper erhält und wo die Resultate nicht nur an Quantität, sondern auch je nach der Schnelligkeit, mit welcher die Operationen geleitet sind, an Qualität verschieden ausfallen.

Obschon ich gestrebt habe, alle meine Versuche gleichförmig auszuführen, indem ich zur besseren Handhabung der Temperatur zu Oelbädern meine Zuflucht nahm und die Verdichtung immer mit schmelzendem Eis bewerkstelligte, so kann ich meine Zahlen doch nur als approximative Resultate betrachten, welche kein anderes Verdienst haben, als daß sie Vergleichungspunkte abgeben.

A. Bringt man 1 Atom (100 Th.)  $\text{Sn Cl}_4$  mit 1 Atom (35,87 Th.)  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  zusammen, indem man die freiwerdende Wärme mäfsigt, so entsteht eine bei gewöhnlicher

Temperatur teigartige Masse, welche in der Wärme sich auf folgende Weise verhält :

Bei 75° werden die Krystalle flüssig.

Bei 127° entwickelt sich etwas  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ .

Bei 135° bemerkt man schwaches Aufwallen, durch Entbindung von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ .

Bei 145° ist das Sieden noch nicht vollkommen, doch enthält das Produkt etwas Aether.

Bei 150° wird das Sieden regelmässig; es ging nur sehr wenig Säure über, aber ohngefähr  $\frac{1}{4}$  des Vol. vom angewendeten Alkohol an Gemenge von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  und etwas  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}$ .

Bei 135° destillirt noch Aether; fast Alles besteht aber, in Verbindung mit Chlorür, aus einer farblosen, öltartigen, schweren, mit Aether mischbaren Flüssigkeit.

Bei 160° — 180° destillirt von der ätherartigen Verbindung über.

Der Versuch wurde fortgesetzt, bis die destillirende klebrige Flüssigkeit sich etwas gelb färbte.

Von 135,87 Th. des Gemenges, blieben 28 Th. in der Retorte, welche noch von der Aetherverbindung enthielten, denn der Retortenhals bekleidete sich beim Erkalten mit schönen sternförmigen Krystallen.

Die ersten Destillationsprodukte bestanden, wie erwähnt, in reinem Aether, die zweiten von 155 — ohngefähr 200° erhaltenen waren eine farblose, etwas öltartige, nach Aether und Salzsäure riechende Flüssigkeit. Dieses Produkt ist ein Gemenge der Verbindungen von Zinnchlorid mit Aether und Chlorwasserstoffäther, mit etwas Salzsäure geschwängert. Setzt man nach und nach, bei ohngefähr 15°, das gleiche Volum wässriges Kali zu, so entweicht der Chlorwasserstoffäther theilweise als Dampf, während ein Gemenge von Aether und Salzsäure auf der Flüssigkeit schwimmt. Durch Vereinigung der ätherartigen Produkte dieser Zersetzung mit dem früher erhaltenen freien Aether, erhielt ich auf 100 Vol. angewendeten Alkohol 46 Vol. des Aethergemenges \*). Dieses ist, wie man sieht, fast die Hälfte des Volums vom angewendeten Alkohol; Verluste, sowohl an nicht condensirten Dämpfen, wie durch Auflösung in Wasser, sind fast unvermeidlich.

\*) Ich habe die Verhältnisse der Menge des erhaltenen Aethers zur Menge des zersetzten Alkohols in Volumen bestimmt, weil mir

Man bemerkt unter diesen Produkten weder Wasser noch Alkohol, und es folgt hieraus nothwendig, daß die Verbindung kein Aethoxyhydrat (Alkohol) enthalten kann.

B. Es wurde ein Gemenge gemacht, worin die Quantität des Alkohols etwas weniger betrug; auf 100 Gewichtstheile Zinnchlorid goss man 32,84 Th. absoluten Alkohol. Die ganze Masse wurde fest und krystallinisch, bei 70°—75° schmelzend. Bei 120° entwickelte sich etwas  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_4$  Sn.

„ 135° giug  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  und etwas  $\text{Cl}_4$  Sn über.

„ 140—150° destillirte wenig  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{Cl}_2$ , ohne  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$ .

„ 160° destillirte eine farblose, öartige aus  $\text{Sn Cl}_4$  und  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{Cl}_2$  bestehende Verbindung.

„ 165° fiug der Retorteninhalte an trocken zu werden; beim Erkalten krystallisirte er in seidenartigen Häufchen; durch Wasserzusatz schied sich kein Aether daraus ab; das erste Gemenge kam bei 80° ins Sieden, was bis zu 170° fortgesetzt immer Wasser und Alkohol gab. Ueber 170° wurde die Materie dick, blähte sich auf und enthielt

---

diese Bestimmungsweise hierbei von leichter Anwendung zu seyn schien und weil ich es mit Aethergemengen von verschiedener Dichtigkeit zu thun hatte, deren Scheidung mit der größten Schwierigkeit verknüpft war. Die Gegenwart von gewöhlichem Aether erhöht den Siedpunkt des Chlorwasserstoffäthers; wenn aber in diesem Gemenge nur wenig Aether vorhanden ist, so ist es schwierig, die Gegenwart dieses Körpers darzuthun, ohne zur Zersetzung seine Zuflucht zu nehmen. Durch stufenweise Destillation gelingt die Scheidung nicht; der Aether wird durch die Dämpfe des Chlorwasserstoffäthers fortgerissen und die zuletzt übergehenden Portionen von Aether enthalten noch Chlorwasserstoffäther, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man ein Gemenge von zwei getrennt bereiteten Aethern destillirt. Dies ist ohne Zweifel eine der Ursachen, welche so viel Ungewissheit in den verschiedenen, die Produkte der Einwirkung von Wärme auf die Gemenge von Alkohol und äthererzeugenden Chlorüren betreffenden Ansichten gelassen haben. Man erklärt sich so auch leicht, warum die Chemiker, die den Chlorwasserstoffäther aus Alkohol und Zinnchlorid darstellten, für dessen spec. Gew. niedrigere Zahlen gefunden haben, als Thénard, der den Chlorwasserstoffäther mittelst Salzsäure dargestellt hatte. (Gehlen's Journ. II. 206. — Memoires d'Arcueil I. 115—140.)

viel Zinnoxid, aber keine Spur Oxydul. Durch den Wasserzusatz ist hierbei der Alkohol regenerirt worden, gerade wie dieß bei der Schwefelweinsäure d. h. dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd der Fall ist.

C. Ein Gemenge von 2 Atomen (100 Th.)  $\text{Sn Cl}_4$  und 1 At. (17,93 Th.)  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}_2$  bildete eine reichliche Krystallisation der Aetherverbindung, ein großer Theil des Zinnchlorids ging aber nicht in die Verbindung ein und konnte durch Decantation davon geschieden werden. Bei  $75^\circ$  schmolzen die Krystalle in dem überschüssigen Zinnchlorid.

Bei  $100^\circ$ — $130^\circ$  destillirt  $\text{Sn Cl}_4$  ohne Aufwallen.

„  $140^\circ$  fängt das Sieden an, es verdampft  $\text{Sn Cl}_4$  und  $\text{Cl}_2 \text{H}_2$ .

„  $150^\circ$  wurde ohngefähr  $\frac{1}{3}$  des angewandten Zinnchlorids aufgefangen.

Bei  $160^\circ$  destillirte eine klebrige Verbindung von  $\text{Sn Cl}_4$  mit  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{Cl}_2$ .

Bei  $170^\circ$  scheidet sich die übergelende Flüssigkeit in zwei Schichten, wovon die obere Flüssigkeit mehr Aether enthält, als die untere.

Bei  $180^\circ$  bis  $200^\circ$  destillirt noch etwas von der klebrigen Flüssigkeit und ein wenig zu Boden sinkendes Oel. Während des ganzen Verlaufs der Destillation entwickelte sich sehr wenig gasförmiger Chlorwasserstoffäther, aller Aether wurde von dem Chlorid zurückgehalten.

Setzt man Wasser zu den Verbindungen von Zinnchlorid und Chlorwasserstoffäther so entweicht unter Temperatur-Erhöhung der Aether mit großer Heftigkeit; enthält die Verbindung viel Aether (was bei den zwischen  $160^\circ$  —  $180^\circ$  aufgefangenen Produkten der Fall ist) und man setzt sie einer künstlichen Kälte aus, so kann man etwas flüssigen Chlorwasserstoffäther erhalten, der oben auf schwimmt; ich habe bei diesem Versuch nicht eine Spur von gewöhnlichem Aether beobachtet.

Aus den drei vorstehenden Versuchen ersieht man, daß der gewöhnliche und der Chlorwasserstoff-Aether bei einer Destillation von absolutem Alkohol mit Zinnchlorid nicht in freiem Zustande auftreten, so lange als die Menge des Alkohols weniger als dem Gewicht von 1 Atom auf 1 At. Chlorid entspricht.

Aus den folgenden Versuchen wird sich ergeben, wo die Fähigkeit des Zinnchlorids, freien Aether mit Alkohol zu erzeugen ihre Gränze hat.

**D. 100 Th. Zinnchlorid und 44,50 Th. absoluter Alkohol bildeten beim Erkalten einen krystallinischen etwas flüssigen Teig.**

Bei 70° war die Masse geschmolzen.

Bei 110° entwickelte sich etwas Salzsäure.

Bei 145° — 160° ging, unter Sieden,  $C_4 H_{10} Cl_2$  mit  $C_4 H_{10} O$  gemischt über.

Bei 170° entweicht  $Cl_2 H_2$  mit  $C_4 H_{10} Cl_2$ .

Bei 180° destillirt  $C_4 H_{10} Cl_2$  und  $C_4 H_{10} O$  mit  $Sn Cl_4$  verbunden über; diese Verbindungen wurden durch ihr gleiches Volum Wasser zersetzt.

Bei 190° ätherartige, beim Erkalten krystallisirende Verbindung.

In diesem Versuch sammelte man auf 100 Vol. des angewandten Alkohols 44 Vol. Aether, die Destillation wurde aber nicht bis zum Aufhören der Entwicklung von ätherartiger Verbindung fortgesetzt.

**E. Bei 100 Th. Zinnchlorid und 46,25 Th. absolutem Alkohol wurde die teigartige Masse bei 70° flüssig.**

Bei 130° fängt das Sieden an, bei 140° bis 165° kommt Aether mit sehr wenig Alkohol, worauf von der Verbindung von  $C_4 H_{10} Cl_2$  und  $C_4 H_{10} O$  mit  $Sn Cl_4$  folgt.

Bei 170° syropdicke Flüssigkeit, wie vorher.

Bei 175° — 200° etwas  $Cl_2 H_2$ , mit ätherartiger Verbindung.

Gegen Ende ist die klebrige Flüssigkeit sehr sauer und enthält viel Wasser; bei neuem Wasserzusatz scheidet sich nicht merklich Aether daraus ab. Auf 100 Vol. Alkohol erhielt man 57 Th. freien und aus der Chlorverbindung abgeschiedenen Aether; dieser Versuch hat bis jetzt am meisten gegeben.

**F. Ein Atom (100 Th.) Zinnchlorid und 2 At. (71,74Th.) Alkohol geben eine beim Erkalten krystallisirende Verbindung, die sich in der Wärme in dem überschüssigen Alkohol auflöste.**

Bei 75° war die Masse geschmolzen.

„ 120° — 140° absoluter Alkohol.

„ 150° viel Alkohol mit Spuren von Aether.

„ 165° geht Aether über. Die Menge des zuerst abgeschiedenen Alkohols betrug 17,37 d. h. ohungefähr  $\frac{1}{4}$  der angewandten Menge. Die

Zersetzung des Alkohols in Aether fing demnach in dem Moment an, wo er 3 Atomen auf 2 Atome Chlorid entsprach, welches Resultat ganz mit dem der Versuche D. und E. zusammenfällt, wo sich bloß Aether, ohne Alkohol, bildete, indem man auf 100 Th. Chlorid 44 und 46 Th. absoluten Alkohol anwandte. Das Verhältniß von 3 At. Alkohol beträgt, auf 100 Th. Chlorid, 52,79 Th. Alkohol.

Bemerkenswerth ist in den obigen Resultaten, daß, obschon die Erwärmung absichtlich rasch bis zu 165° getrieben wurde und die Aetherbildung in niedrigeren Temperaturen statt finden konnte, erst in dem Moment Aether kam, wo aller mehr als 3 Atome (auf 2 Atome Chlorid) betragende Alkohol verjagt war. Das Gemenge des Versuchs F gab, über 165°, folgende Resultate:

Bei 170°  $C_4 H_{10} Cl_2$  und etwas  $C_4 H_{10} O$ .

„ 180°  $Cl_2 H_2$ .

„ 185° destillirt eine beim Erkalten krystallisirbare, mit Wasser sich in flüssigen  $C_4 H_{10} Cl_2$  zersetzende Verbindung. Wie erwähnt war aller Alkohol bei 165° abgeschieden; von da an bis zu 180° ging eine ätherartige Flüssigkeit über, welche mit ihrem gleichen Volum Wasser gemischt, etwas gasförmigen Chlorwasserstoffäther entwickelte; oben auf schwamm nur bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Aether; bis zu 185—190° bildete sich von der klebrigen Verbindung, welche mit Wasser noch etwas flüssigen Aether und viel gasförmigen  $C_4 H_{10} Cl_2$  lieferte. Die Totalmenge des erhaltenen Aethers betrug in Vol. 34 pCt. wenn man den zuerst übergegangenen unzersetzten Alkohol von der angewandten Quantität abzieht. Diese Quantität ist nicht größer als im vorhergehenden Versuch, ohne Zweifel, weil sich der Alkohol, der theilweise mit Aether übergegangen war, von letzterem nicht vollkommen scheiden liefs.

Der Retorteninhalt war gelblich und enthielt viel Zinnoxid, ohne Oxydul.

In den drei letzten Versuchen besteht der zuerst erhaltene Aether größtentheils aus Chlorwasserstoff- und gewöhnlichem Aether im freien Zustande; die gegen die Mitte und Ende der Destillationen erhaltenen Produkte, welche sich mittelst Wasser scheiden, enthalten Chlorwasserstoffäther, verbunden mit Zinnchlorid und Salzsäure. Diese Produkte

müssen mit Aetzlauge gereinigt werden, in keinem Falle wird aller Aether aus der ätherartigen Verbindung durch Wasser abgeschieden, woraus unvermeidliche Verluste hervorgehen, die unsere annähernden Resultate sehr unvollkommen machen.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß das Zinnchlorid den Alkohol zersetzt, indem es sich des Aethyloxyds bemächtigt und das Hydratwasser abscheidet. Die sich erzeugende Verbindung hält, da sie nicht die Rolle einer Säure spielt, dieses Wasser nicht zurück und dieß ist ohne Zweifel die Ursache, daß sie im krystallisirten Zustande erhalten werden kann. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf den Alkohol geht die Zersetzung des letzteren auf dieselbe Weise vor sich, das Wasser bleibt aber mit den sich bildenden sauren Salzen verbunden.

G. Die Gegenwart von Wasser verhindert die Aetherbildung durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Alkohol nicht. Diese Bildung fand bei einem Versuch, wo ich überschüssigen Alkohol anwandte, bei einer Temperatur von  $150^{\circ}$  statt. Der überschüssige Alkohol ging zuerst über, dann ein Gemenge von Chlorwasserstoffäther mit gewöhnlichem Aether und gleichzeitig Wasser. Ich fand selbst, daß man mit etwas wasserhaltigem Zinnchlorid leichter Aether erhält, als mit ganz wasserfreiem.

Synoptische Tabelle der Resultate von der Einwirkung der Wärme auf Alkohol bei Gegenwart von Zinnchlorid.

Ver- such	Gewichts- theile		Atomver- hältnisse der Gemeuge von Sn Cl <sub>4</sub> und C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gewicht des zerlegten Alkohols	Aether in Volumen auf 100 Vol. zer- legten Al- kohols	Beobachtungen.
	Zinn- chlorid	Alko- hol				
A.	100	35,87	1 + 1	35,87	46	
B.	100	32,84	—	32,84	—	Wenig freier Aether.
C.	100	17,93	2 + 1	17,93	—	Kein freier Aether. Es geht $\frac{1}{2}$ d. Chlorid vor d. Zersetzung des Alkohols über.
D.	100	41,50	—	41,50	41	
E.	100	46,25	—	46,25	57	
F.	100	71,74	1 + 2	51,37	48	Es destilliren 17,37 Alkohol vor der Aetherbildg. über.

Aus den vorstehenden Versuchen geht ferner noch hervor, daß jedesmal, wenn Zinnchlorid in Berührung mit Alkohol auf eine Temperatur erhitzt wird, welche 130—140° überschreitet, sich Chlorwasserstoffäther, gemengt mit gewöhnlichem Aether bildet; daß diese Aether nicht immer in freiem Zustande, sondern öfters, und besonders zu Ende der Operation, in Verbindung mit Zinnchlorid als krystallisirbare Verbindung übergehen; daß die zur Bildung des meisten freien Aethers geeigneten Verhältnisse, 1 Atom Chlorid und 1 Atom Alkohol, oder besser 3 At. Chlorid auf 4 Atom Alkohol, oder endlich 2 At. Chlorid auf 3 At. Alkohol sind. Nimmt man mehr Alkohol, als dem zuletzt angegebenen Verhältnisse entspricht, so destillirt ein Theil desselben vor der Aetherbildung über.

So wie man die Menge des Chlorids über 1 Atom, auf

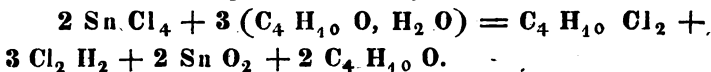
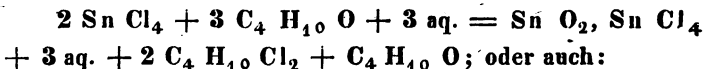


1 At. Alkohol, vermehrt, und wäre es auch nur um  $\frac{1}{10}$ , so vermindert sich die Bildung des freien Aethers beträchtlich; beträgt die Quantität des Chlorids mehr als 2 At. auf 1 At. Alkohol, so destillirt zuerst ein Ueberschufs von wasserfreiem Zinnchlorid über, und der Aether wird nur in Verbindung mit Chlorid erhalten; dieser Aether scheint alsdann ganz aus Chlorwasserstoffäther zu bestehen.

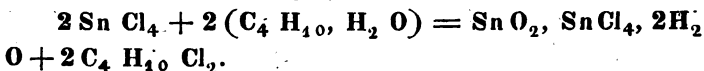
Nach diesen Resultaten ist die Alkohol-Verbindung des Zinnchlorids, welche bei ihrer Zersetzung am leichtesten freien Aether giebt, aus 2 Atomen Chlorid und 3 At. Alkohol oder auch aus 1 At. Chlorid auf 1 At. Alkohol zusammengesetzt, und die Reaction, wodurch der Aether entsteht, läßt sich, was die Proportionen betrifft, nicht leicht derjenigen anreihen, wo der Aether durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Alkohol, nach den allgemein angenommenen Vorstellungen gebildet wird, d. h. durch die eines sauren schwefelsauren Aethyloxyds oder der Aetherschwefelsäure.

Die Reaction durch Zinnchlorid läßt sich, wie mir scheint, durch die folgenden Formeln ausdrücken:

2 At. Zinnchlorid und 3 At. Aethyloxydhydrat zersetzen sich in 1 At. wasserhaltiges basisches Zinnchlorid, 2 Atome Aethylchlorür und 1 At. Aethyloxyd, nemlich:



oder wenn sich nur Aethylchlorür bildet:



*Einwirkung der Wärme auf die Verbindung von Eisenchlorid mit Aether.*

Mit Eisenchlorid in Berührung gebracht, erwärmt sich der Alkohol sehr stark. Die Resultate der Einwirkung bei-

der Körper in der Wärme und in verschiedenen Verhältnissen sind folgende:

**A.** Mischt man 1 At.  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  (100 Th.) mit 1 At.  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (28,91 Th.) so hat man eine in der Kälte dicke, beim Erwärmen etwas flüssiger werdende Masse.

Bei  $90^\circ$  fängt das Aufwallen an, indem freier Aether mit etwas Salzsäure überging, bis zu  $150^\circ$ , wo viel Säure mit Aether destillirte.

Bei  $160^\circ$  war der Retorteninhalt trocken; er gab noch Aether und viel Säure.

Bei  $170^\circ$  hörte die Entwicklung des Aethers auf; es entwich Säure stromweise. Der Rückstand in der Retorte war trocken, von krystallinischem Aussehen und enthielt noch viel Eisenchlorid. Die Quantität des bei diesem Versuch erhaltenen Aethers betrug 73 Vol. auf 100 Vol. Alkohol; es war Chlorwasserstoffäther; die Gegenwart von gewöhnlichem Aether konnte nicht gut nachgewiesen werden.

**B.** Ein Gemenge von 1 At.  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  (100 Th.) und 2 At.  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (57,82 Th.) fing bei  $120^\circ$  an etwas aufzuwallen.

Bei  $130^\circ$  entwickelte sich Chlorwasserstoffäther mit etwas gewöhnlichem Aether gemengt.

Bei  $140^\circ$  ebenso; gleichzeitig ging etwas Eisenchlorid über, welches den Aether gelb färbte.

Bei  $150^\circ$  destillirt noch Aether;

Bei  $155^\circ$  wird die Masse dick, und

Bei  $160^\circ$  ist sie trocken, indem sich Dämpfe von Salzsäure entwickeln.

Bei  $170^\circ$  ist der Retorteninhalt ganz trocken und giebt nichts mehr aus, als Salzsäure und etwas Wasser.

Die Untersuchung des Rückstandes zeigte, daß er aus Eisenoxyd und einem kleinen Ueberschuß von Eisenchlorid bestand.

Der erhaltene Aether entfärbte sich mit Wasser; es war Chlorwasserstoffäther, mit etwas gewöhnlichem Aether gemengt; seine Menge betrug 97 pCt. des angewendeten Alkohols.

**C.** Bei einem anderen, mit 1 Atom  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  (100 Th.) und 4 At.  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (115,63 Th.) angestellten Versuch, fing das Aufwallen bei  $75^\circ$  an, indem reiner Alkohol bis zu

140—145° überging, zu welchem Zeitpunkte Chlorwasserstoff- und gewöhnlicher Aether sich zu bilden anfangen.

Bei 150—160°  $C_4 H_{10} Cl_2$  und  $C_4 H_{10} O$ .

Bei 165° wurde die Masse dick und Salzsäure wurde frei.

Bei 170° wenig Aether, Salzsäure und etwas Wasser.

Bei 180° Wasser, Salzsäure und etwas Eisenchlorid.

Die Menge des abgeschiedenen Alkohols betrug 58,54, also genau die Hälfte der angewandten Quantität. Der mit Aether gemeugte, im Lauf der Operation erhaltene Chlorwasserstoffäther machte 85 Volumprocente von dem Alkohol aus, welcher Antheil an der Reaction genommen hatte, worunter also der zuerst übergegangene Alkohol nicht mit inbegriffen ist.

D. Ich unterwarf nun ein Gemenge von wasserhaltigem Eisenchlorid mit Alkohol der Destillation; die Reactionen waren beinahe dieselben; zuerst entwickelte sich überschüssiger Alkohol, dann bildete sich, gegen 140°, Chlorwasserstoffäther, mit Aether gemischt; letzterer in noch größerer Quantität als mit wasserfreiem Chlorid. Der Aether destillirte mit Wasser gemengt über, gegen Ende der Reaction enthielt er etwas süßes Weinöl. Zuletzt entwickelte sich viel Salzsäure und Wasserdampf.

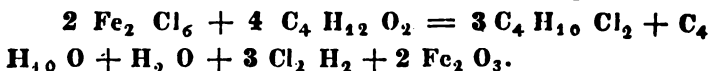
Bei einem Versuch, wo ein großer Ueberschuss von wasserfreiem Eisenchlorid angewendet wurde, zersetzte sich der Alkohol, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffäther, so wie das Gemenge auf 90° erhitzt war.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß 1 At. Eisenchlorid und 2 At. Alkohol das für die Aetherbildung günstigste Verhältniß ist. Nimmt man weniger Alkohol, so erhält man nichts als Chlorwasserstoffäther, ohne gewöhnlichen Aether. Die Bildung des letzteren scheint durch etwas Wasser erleichtert zu werden. Die Rückstände der Destillation von den Verbindungen mit wasserfreiem Chlorid bestehen aus Eisenoxyd und öfters noch überschüssigem Eisenchlorid.

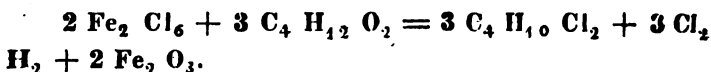
*Synoptische Tabelle über die Resultate der Einwirkung der Wärme auf den Alkohol bei Gegenwart von Eisenchlorid.*

Ver- such	Gewichtstheile		Atomver- hältnisse von Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> und C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gewicht des zerlegten Alkohols	Aether in Volumen auf 100 Vol. zer- legten Al- kohols	Beobachtungen.
	Eisen- chlorid	Alko- hol				
A.	100	28,91	1 + 1	28,91	73	
B.	100	57,82	1 ÷ 2	57,82	97	
C.	100	115,64	1 + 4	57,10	85	Der überschüssige Alkohol destillirte vor der Aetherbil- dung über.

Die Gleichungen, welche mir über den Vorgang bei den die Aetherbildung durch Eisenchlorid betreffenden Versuchen, am besten Aufschluss zu geben scheinen, sind folgende:



Und für den Fall, wo sich kein gewöhnlicher Aether bildet:



*Antimonchlorid und Alkohol.*

Bringt man Antimonchlorid mit Alkohol in Berührung, so findet eine beträchtliche Temperaturerhöhung statt; die Flüssigkeit färbt sich braun und krystallisirt nicht beim Erkalten. Unterwirft man die mit überschüssigem Alkohol erhaltene Verbindung der Destillation, so entweicht zuerst Alkohol, und gegen 140° erzeugt sich Chlorwasserstoffäther in großer Menge, welchem ohne Zweifel etwas Aether beige-mischt ist, dessen Gegenwart indessen nicht gut nachgewiesen werden konnte. Die Aetherbildung hörte gegen 170° auf,

worauf sich viel Salzsäure erzeugte. Der Rückstand enthielt basisches Antimonchlorür.

Bei einem mit viel überschüssigem Antimonchlorid angestellten Versuch begann die Bildung des Chlorwasserstoffäthers bei 85°.

*Arsenikchlorür und Alkohol.*

Beim Erwärmen von absolutem Alkohol mit Chlorarsenik schien keine Aetherbildung vor sich zu gehen; bei 115° fing der Alkohol an überzudestilliren; das Sieden hörte bei 130° auf und fing erst bei 180° wieder an, wo nichts mehr als reines Chlorarsenik überging; es blieb kein erheblicher Rückstand. Die Aetherbildung durch Chlorarsenik ist von verschiedenen Chemikern angegeben worden, meine Resultate gehen darauf hinaus, diese Angaben zu widerlegen.

*Chlorzink und Alkohol.*

Nimmt man wasserfreies Chlorzink und absoluten Alkohol, so erhält man bei der Destillation der Verbindung nicht so leicht Aether, als wenn man mit Zinn- und Eisenchlorid operirt, man bekommt auch fast nur Chlorwasserstoffäther, während man mit etwas wasserhaltigem Chlorzink viel gewöhnlichen Aether erhält; es ist indessen auffallend, daß ich bei allen mit diesem Chlormetall angestellten Versuchen gleichzeitig mit dem gewöhnlichen Aether auch Chlorwasserstoffäther beobachtete. Ich erwähne dieses Umstandes, weil Hr. Masson in seiner ganz neuen Arbeit keine Spur von Chlorwasserstoffäther erhielt, während er die Bildung des gewöhnlichen Aethers nachwies.

*Chloraluminium und Alkohol.*

Bei der Verbindung dieses wasserfreien Chlorids mit absolutem Alkohol wird viel Wärme frei; es entsteht eine klebrige, farblose oder gelbliche Flüssigkeit.

Unterwirft man das mit einem Ueberschuss von Alkohol dargestellte Gemenge der Destillation, so geht zuerst Alkohol, mit etwas Chlorid, über, welches ihm einen sehr unangenehmen Lanchgeruch ertheilt; bei  $170^{\circ}$  färbt sich das Gemenge in der Retorte etwas, es entwickelt sich, bis gegen  $200^{\circ}$ , Chlorwasserstoffäther, worauf sich viel Salzsäure bildet. Der Rückstand in der Retorte enthält viel Thonerde.

*Einwirkung der Wärme auf die Verbindungen von Alkohol mit Fluorüren.*

1. Fluorboron und Alkohol.

Gay-Lussac und Thénard haben zuerst die Existenz eines durch Einwirkung von Fluorborongas auf Alkohol gebildeten Aethers angekündigt \*); seitdem hat Desfosses \*\*) nachgewiesen, daß dies gewöhnlicher Aether sey. Da dieser Chemiker aber keinen völlig wasserfreien Alkohol angewendet und die Temperaturen nicht angegeben hat, bei welchen die Aetherbildung beginnt, so glaubte ich, daß es in den Kreis meiner Untersuchungen gehöre, diese Lücke auszufüllen. Ich sättigte demnach absoluten Alkohol mit Fluorborongas; die Verbindung ging unter Freiwerden von Wärme vor sich und das Resultat war eine farblose, sauerriechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit; beim Zusammenbringen mit Wasser roch man blofs den Alkohol.

Die Resultate bei Zersetzung dieser Verbindung durch Wärme sind folgende:

A. Sie kam bei  $80^{\circ}$  ins Sieden; es destillirte bis gegen  $135$  eine farblose, aus der Alkohol-Verbindung bestehende Flüssigkeit über, welche mit grüner Flamme und reichlichem weissen Rauche verbrannte und einen schwärzlichbraunen Rückstand hinterliefs; die zuerst übergegangenen Anthelle

\*) Recherches physico-chimiques. II. 39.

\*\*) Annal. de Chim. et de Phys. XVI. 72.

enthielten etwas Fluorsilicium; auch setzte sich, bei Wasserzusatz, etwas Kieselerde als durchsichtige Gallerte ab.

Von  $135^{\circ}$ — $140^{\circ}$  fing eine flüssige, farblose, ebenfalls mit grüner Flamme, unter Ausstofsen eines weissen Rauchs verbrennende Verbindung an überzugehen, welche aber aus Aether und Fluorboron bestand. Mit Wasser in Berührung verliert diese Verbindung ihren sauren Geruch und nimmt einen ätherartigen an. Gleichwohl scheidet sich der Aether nicht vollkommen ab; die Trennung wird erst durch Zusatz von etwas Kalilauge vollkommen.

Die Destillation der Aetherverbindung dauert bis  $170^{\circ}$ , worauf eine klebrige, am Retortenhalse anhängende Materie übergeht, welche durch eine Zersetzung des Aethers bedingt zu seyn scheint. In der Retorte bleibt nur eine sehr kleine Quantität von saurer, nur theilweise in Wasser löslicher Materie. Der unlösliche Theil hat ein gallertartiges Ansehen und scheint aus Kieselerde zu bestehen, welche von dem bei der Bereitung des Fluorborongases mit fortgerissenen Fluorsilicium herrührt. Die Einwirkung des Fluorborons auf Alkohol besitzt demnach eine auffallende Analogie mit der der ätherbildenden Chlorüre; der Alkohol geht bei  $140^{\circ}$  in Aether über, dieser Aether entwickelt sich aber niemals im unverbundenen Zustande. Um ihn zu erhalten muß man die Verbindung von Fluorboron mit Aether durch Wasser oder besser durch eine Auflösung von Aetzkali zersetzen.

B. Bei einem anderen Versuch wurde die Destillation bei  $155^{\circ}$  unterbrochen, als von der ätherartigen Verbindung eine große Menge, ohne Beimengung von Alkohol, übergegangen war. Der Retorteninhalt war fast farblos geblieben. Ich wollte mich überzeugen, ob dieser Rückstand noch eine Verbindung von Alkohol mit Fluorür sey, oder ob die Transformation des Alkohols in Aether schon vor sich gegangen sey: ich fügte demnach eine Auflösung von Aetzkali zu.

Das Gemenge erhitzte sich beträchtlich und entwickelte sogleich eine sehr große Menge von Aether. Bei der Destillation des Gemenges erhielt ich zuerst viel Aether, bald aber hörte der Aether auf und es ging reiner Alkohol über. Das Resultat dieses Versuchs ist deshalb merkwürdig, weil es darzuthun scheint, daß der Aether, in diesem Falle, sich in der Retorte vor seinem Freiwerden und durch den bloßen Einfluß der Wärme auf die Alkoholverbindung bildet, welche in eine Aetherverbindung übergeht. Was die gegen Ende des Versuchs eingetretene Bildung von Alkohol betrifft, so läßt sie sich auf zweierlei Art erklären. Diese Bildung kann der Zersetzung eines Theils der Alkoholverbindung, der noch nicht in die ätherartige Verbindung umgewandelt war, durch Wasser und Kali zugeschrieben werden, oder auch der Transformation von Aether in Alkohol im Moment seines Freiwerdens aus der Verbindung. Die Verbindung von Aether mit Fluorborsäure würde, nach dieser letzteren Hypothese, sich den Verbindungen von Aether mit organischen Säuren anschließen, welche, wie man weiß, mit Kali Alkohol liefern.

## 2. Fluorsilicium und Alkohol.

Die Fähigkeit des Fluorsiliciums, den Alkohol in Aether umzuwandeln, ist von mehreren Chemikern angeführt worden; ob sie das Resultat von direkten, diese Ansicht bestätigenden Versuchen ist, oder ob diese Ansicht aus der großen Analogie zwischen Fluorsilicium und Fluorboron hervorgegangen ist, dieß will ich nicht entscheiden. Ich habe mit Fluorsilicium, in derselben Weise wie im Vorhergehenden, mehrere Versuche angestellt; die Alkoholverbindung erzeugt sich immer unter Freiwerden von Wärme, geräth bei 80° ins Sieden und destillirt ohne Veränderung über; die Temperatur stieg nach und nach auf 150 — 160° und das Destillat war immer



dasselbe, nämlich die unveränderte, mit rother Flamme, unter Verbreitung weisser Dämpfe und Absatz von Kieselerde-verbrennende Alkohol-Verbindung. Sie wird durch Wasser und leichter noch durch Kali zersetzt, wobei sie immer Alkohol, niemals eine Spur Aether liefert. Nach einer Mittheilung von Liebig erhielt auch er niemals Aether mittelst Fluorsilicium. -- In der Retorte bleibt nur wenig Kieselerde, deren Bildung ohne Zweifel durch eine Spur Wasser erleichtert wurde.

Die Resultate meiner Versuche machen mich zweifelhaft, ob jemals Aether bei Einwirkung von Fluorsiliciumgas auf absoluten Alkohol erhalten worden ist. Es verhält sich hier mit ohne Zweifel wie mit der von Scheele und Gehlen angegebenen Bildung eines Fluorwasserstoffäthers, welcher niemals wieder hervorgebracht wurde.

### *Aetherification des Holzgeistes durch Chlorüre.*

#### 1. Zinnchlorid und Holzgeist.

A. Es wurde zuerst 1 At. Zinnchlorid (100 Th.) und 1 At. Holzgeist (24,89 Th.) mit einander in Berührung gebracht, da aber eine ziemlich bedeutende Quantität von Zinnchlorid unverbunden und im flüssigen Zustande blieb, so wurde noch 1 At. Holzgeist zugesetzt. Das angewandte Gemenge bestand also aus 1 At.  $\text{Sn Cl}_2$  (100 Th.) und 2 At.  $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O}_2$  (49,78 Th.); es verhielt sich bei nach und nach steigendem Temperaturgrade auf folgende Weise:

Bei  $90^\circ$  fing es an aufzuwallen.

Bei  $100^\circ$  entwickelte sich unter starkem Kochen, bei  $0^\circ$  nicht condensirbarer Methylchlorwasserstoffäther.

Bei  $120 - 130^\circ$  destillirt etwas einer farblosen Flüssigkeit, ohne Freiwerden von Salzsäure.

Bei  $135^\circ$  betrug die übergegangene Flüssigkeit 12 Volumprocente des angewendeten Holzgeistes; bei Wasserzusatz schied sich ohngefähr die Hälfte des Volums einer ätherartigen Flüssigkeit ab; nach der

Trennung des Aethers wurde die wässrige Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt, welche etwas aufgelöste Salzsäure sättigte und Zinnoxid fällte, das von mit dem Aether übergegangenem Zinnchlorid herrührte.

Die erhaltene ätherartige Flüssigkeit kocht erst bei  $60^{\circ}$ ; sie ist sehr entzündlich und verbrennt mit weißer, an den Rändern grünlicher Flamme, was wohl von etwas beigemengtem Methylchlorür herrührt. Auf die Hand gegossen, verursacht sie eine starke Kälte.

Bei  $140^{\circ}$  wird der Retorteninhalt dick, unter Entwicklung von viel Salzsäure.

Bei  $150$ — $160^{\circ}$  geht Methylchlorür und Salzsäure über. Es verdichteten sich noch bis zu 7 Volumproc. des angewandten Holzgeistes einer Flüssigkeit, welche mit ihrem gleichen Volum Kalilauge gemischt, 2 Volumproc. bei gew. Temp. flüssigen Methylenäther abschied.

Bei  $175^{\circ}$  wurde ein flüssiges Produkt aufgefangen, welches auf Zusatz von Kali Zinnoxid fallen ließ, unter Entwicklung von etwas dampfförmigem Methylchlorür.

Der Rückstand bestand aus einer braunen aufgeblähten Masse, die an Wasser viel Zinnchlorür abgab, unter Rücklassung einer pechartigen, unlöslichen, noch etwas Chlorür zurückhaltenden Materie.

**B.** Bei Anwendung von 1 At.  $\text{Sn Cl}_4$  (100 Th.) und 4 At.  $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$  (99,56 Th.) kam die flüssige Masse bei  $80^{\circ}$  ins Sieden, wobei die Hälfte des Holzgeistes, ohne eine Spur von Aether überging.

Bei  $120^{\circ}$  wurde die Masse dick, ohne daß Aether kam.

Bei  $125^{\circ}$  geht mit dem Holzgeist etwas verdichtbarer Methylenäther über, der bei Wasser- oder Kalizusatz auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich sammelt.

Bei  $140$ — $150^{\circ}$  Gas von  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$ .

Bei  $150^{\circ}$  ein condensirtes Produkt, aus dem sich durch Wasser noch etwas flüssiger Aether abschied; es enthielt viel Chlorid und Salzsäure.

Bei  $160^{\circ}$  kommt kein Aether mehr; das Destillat enthält Chlorid, Salzsäure und scheidet auf Wasserzusatz einige Oeltröpfchen ab.

Der Retorteninhalt besteht, wie im vorhergehenden Versuch, aus einer braunen pechartigen Materie und Zinnchlorür.

**C.** Bei diesem Versuch, wo 1 At.  $\text{Sn Cl}_4$  (100 Th.) und 3 At.  $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$  (74,67 Th.) angewendet wurden, kam die Mischung bei  $100^{\circ}$  ins Sieden.

Bis zu ohngefähr 125° entwickelte sich Holzgeist; von 125—140° war dem letzteren Méthylchlorür und Methyloxyd beigemengt.

Bei 145° Méthylchlorür und Salzsäure.

Bei 155° Méthylchlorür; die Blasen zeigen beim Aufwallen Regenbogenfarben.

Bei 160° scheidet sich aus der verdichteten Flüssigkeit etwas eines ölartigen Kohlenwasserstoffs ab.

Der Rückstand enthält Zinnchlorür.

D. Das Gemenge, zu welchem eine gröfsere Quantität von Zinnchlorid angewandt worden war, als bei Versuch A, kam gegen 110° ins Sieden.

Bei 120° ging etwas Méthylchlorür und Salzsäure, bei 130° eine Verbindung von Zinnchlorid mit Méthylchlorür über, welche in rhomboidalen Tafeln krystallisirte.

Die Destillation ging bis 180° fort, wo sich viel Säure und etwas Oel bildete.

Es ist auffallend, dafs sich bei dieser Destillation kein bei gew. Temp. verdichtbarer Aether erzeugte. Wenn man in dem Zeitpunkt, wo die krystallisirbare Aetherverbindung überzugehen anfängt, etwas Wasser in die Retorte giefst, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich und bei fortgesetzter Destillation entwickelt sich viel nicht verdichtbares Méthylchlorür und etwas Methyloxyd, welches sich bei Wasserzusatz im flüssigen Zustande abscheidet.

## 2. *Eisenchlorid und Holzgeist.*

A. Bringt man 1 At.  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  (100 Th.) und 2 At.  $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_2$  (40,19 Th.) zusammen, so bildet sich, indem die Masse warm wird, eine dicke, klebrige Flüssigkeit.

Bei 80° Aufwallen und Entwicklung von bei 0° nicht verdichtbarem Méthylchlorür, ohne eine Spur Holzgeist.

Bei 90° ebenso; die Masse wird dick.

Bei 100—110° Dämpfe von  $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{Cl}_2$  mit etwas  $\text{Cl}_2 \text{H}_2$ .

Bei 120—130° destillirt etwas einer farblosen Flüssigkeit.

Die Menge der bis dahin aufgefangenen Flüssigkeit betrug 15,42 Volumprocente des angewendeten Holzgeistes; bei Wasserzusatz schied sich ein wenig einer leichteren, ätherartigen Materie ab. Dieser flüssige Aether

hat einen Methylengeruch, entzündet sich leicht, selbst in gewisser Entfernung, und brennt mit weißer Flamme; es ist dasselbe Produkt, wie der mit Zinnchlorid erhaltene flüssige Aether.

Auf Zusatz von Kali zu der wässrigen Flüssigkeit entwickelte sich viel dampfförmiges Methylchlorür.

Bei 140° gab die Verbindung von Eisenchlorid mit Holzgeist nur noch wenig  $C_2 H_6 Cl_2$ , aber viel  $Cl_2 H_2$ .

Bei 142° keine Spur mehr von Aether.

Es wurden noch nach und nach 32,78 Vol. pCt. vom angewendeten Holzgeist, einer sehr sauren Flüssigkeit aufgefangen, die mit Wasser nur Spuren eines gelblichen Oeles abschied. Der Rückstand, bis zu 150° erhitzt, bestand aus einer grauen Masse, von metallischem Ansehen, die kein Eisenchlorid mehr, wohl aber Kohle und reines Eisenchlorür enthielt.

B. Bei einem anderen Versuch wurden folgende Verhältnisse angewandt: 1 Atom  $Fe_2 Cl_6$  (100 Th.) und 4 Atom  $C_2 H_8 O_2$  (80,28 Th.); das Sieden fing bei 80° an, wobei zuerst Holzgeist und gegen 120° ein Gemenge von Holzgeist mit Aether überging.

Die bis zu 120° aufgefangene Flüssigkeit betrug 39,67 Volumprocente des angewendeten Holzgeistes; mit Wasser gemischt schied sich etwas eines leichten Aethers oben ab, der mit weißer Flamme brannte; bei Zusatz von Kali entwickelte sich aus dem wässrigen Gemenge etwas dampfförmiges  $C_2 H_6 Cl_2$ .

Bei 130°—140° kamen Dämpfe von  $C_2 H_6 Cl_2$ ;

„ 145°—150°  $C_2 H_6 Cl_2$  und  $Cl_2 H_2$ . Das von 120° an aufgefangene Produkt betrug 37,78 Volumprocente; Wasser schied daraus ein oben aufschwimmendes Oel ab, Kali entwickelte aus der wässrigen Flüssigkeit  $C_2 H_6 Cl_2$ .

„ 155°—170° nahm der Aether immer mehr ab und die Säure zu, bis bei 170—200° nur noch Säure und Wasser kam.

Der Rückstand war trocken, von grauer Farbe; alles Eisenchlorid war in Chlorür übergegangen, dem viel Kohle beigemischt war.

C. Bei einer Destillation mit einem grossen Ueberschuss von Eisenchlorid kam das Gemenge bei 50° ins Sieden und lieferte sogleich gasförmiges Methylchlorür und Salzsäure, indem die Menge der letzteren nach und nach zunahm; bei

160° ging kein entzündliches Gas mehr über; bei 250° war die Säure von einer Spur Aether begleitet. Es wurde keine Spur von flüssigem Aether erhalten.

### 3. *Antimonchlorid und Holzgeist.*

Antimonchlorid wirkt sehr heftig auf den Holzgeist ein; das Gemenge färbt sich und kommt ins Aufwallen, auch wenn das Gefäß mit einer Kältemischung umgeben ist.

Bei 75° tritt Sieden ein, indem Holzgeist übergeht;

„ 100°—160° bildeten sich Dämpfe von  $C_2 H_4 Cl_2$  und  $Cl_2 H_2$ , von da an ist der übergelende Aether mit Antimonchlorid und Salzsäure verbunden. Diese Verbindungen werden, wenigstens theilweise, durch Wasser zersetzt, indem sich bei 0° verdichtbarer Methylenäther abscheidet; bei 170° bildet sich basisches Antimonchlorür; bei 200° destillirt nur noch Salzsäure mit einem Kohlenwasserstoff verbunden. Der Retorteninhalte besteht theilweise aus Antimonchlorür.

Nach allem Vorhergehenden hat die Einwirkung gewisser Chloride auf den Holzgeist mit der auf den Alkohol eine große Analogie; es bilden sich ebenfalls zwei verschiedene Aether, wenn das ätherbildende Chlorid nicht vorherrscht, und nur chlorhaltiger Aether, wenn dies der Fall ist. Diese Aether gehen meistens in Verbindung mit den Chlorüren, von denen sie durch Wasser abgeschieden werden, über. Die Aetherification des Holzgeistes geht im Allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen vor sich, wie die des Alkohols. Das bei gewöhnlicher Temperatur condensirbare Produkt bildet sich bei 120—130° und weicht in einigen seiner Eigenschaften wesentlich von dem mittelst Schwefelsäurehydrat erhaltenen Methylenäther ab; vielleicht ist es ein mit letzterem, der nach Dumas und Boullay noch nicht bei  $-16° - 0°$  sich verdichtet, isomerer Körper.

Bemerkenswerth ist, daß sich der Holzgeist mit den Chloriden immer färbt, was der Alkohol nicht thut; außerdem hinterläßt der Holzgeist immer einen Rückstand von

harzartigem Ansehen und bei Eisenchlorid viel Kohle. Die Chloride gehen endlich alle in Chlorür über, was bei dem Alkohol nicht der Fall ist.

### *Aetherification des Holzgeistes durch Fluorüre.*

#### *1. Fluorboron und Holzgeist.*

Wasserfreier Holzgeist absorbiert, wie der Alkohol, eine große Menge von Fluorborongas; das Produkt dieser Auflösung ist rothbraun gefärbt, raucht an der Luft; es scheidet sich nach und nach etwas einer gallertartigen in Wasser unlöslichen, in Aetzkali löslichen Materie ab. Diefs scheint Kieselerde zu seyn, von etwas Fluorsilicium herrührend, was sich gleichzeitig mit Fluorboron entwickelt, da man das letztere mittelst Schwefelsäure, Flussspath und Boraxsäure bereitet hatte.

Bei 80° trat Sieden ein; bei 100° destillirte eine Verbindung von Holzgeist mit Fluorboron die mit grüner Flamme braunte und durch Wasser zersetzt wurde unter Abscheidung von Holzgeist, der in der sauren Flüssigkeit aufgelöst blieb.

Bei 130° entwickeln sich Dämpfe, die erst bei 0° sich verdichten, mit grüner Flamme unter Ausstossung eines weissen Rauches brennen, und aus einer Verbindung von Methyleuäther mit Fluorboron bestehen; man scheidet den Aether mittelst Wasser oder besser Kali ab; der isolirte Aether brennt mit röthlich-blauer Farbe. — Bei 150° destillirt eine weisse, gelatinöse Materie und freies Aethergas. Von 175—200° destillirt eine Materie und eine ölartige saure, gelblich weisse Materie von gallertartigem Aussehen, aus welcher durch Wasser und Aetzkali viel gasförmiger Methyleuäther abgeschieden wird.

#### *2. Fluorsilicium und Holzgeist.*

Der Holzgeist absorbiert nur wenig Fluorsiliciumgas; in der Wärme entwickelt sich freies Gas aus dieser Auflösung, dann destillirt eine Verbindung von Holzgeist mit Fluorsilicium. Durch Wasser wird aus dem Destillat gallertartige Kieselerde und Holzgeist abgeschieden. Das bei 120° destillirte Produkt ist etwas gelb gefärbt, durch Wasser scheidet sich daraus kein Aether ab, bei 135° destillirte noch etwas von der gelben Holz-

geist-Verbindung und gleichzeitig Oel ohne Aether; bei 150° geht bloß ölarziger Kohlenwasserstoff über.

Die Resultate dieses Versuches stimmen mit den bei Einwirkung von Fluorsiliciumgas auf Alkohol erhaltenen überein; sie gereichen der Ansicht, daß das Fluorsilicium nicht fähig ist Aether zu bilden, zur Stütze.

### *Aetherification durch wasserfreie Säuren.*

#### *1. Schwefelsäure und Alkohol.*

Die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf absoluten Alkohol war der Gegenstand einer sehr merkwürdigen Arbeit von Magnus. Er zeigte, daß der mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigte und dann der Destillation unterworfenen Alkohol keine Spur von Aether liefert; daß aber beim Zusammenkommen beider Körper eine schön von Serturner beobachtete Säure, die Isäthionsäure, entsteht. Da aus meinen, die Einwirkung der wasserfreien Chlorüre auf den Alkohol betreffenden Versuchen hervorgeht, daß für die Aetherification das Verhältniß der angewendeten Körper von Einfluß ist, so wollte ich mich überzeugen, ob die wasserfreie Schwefelsäure bei Gegenwart von absolutem Alkohol in keinem Falle Aether bilden könne. Ich stellte daher eine Reihe von Versuchen an, indem ich die Verhältnisse der angewendeten Materien änderte, so wie ich dies mit den Chlorüren und elektronegativen Fluorüren gethan hatte.

A. Bei Anwendung von 1 Atom  $S O_2$  (100 Th.) und 1 Atom  $C_2 H_5 O_2$  (115,85 Th.) destillirte, ohne Aufwallen, von 120°—130° etwas Alkohol, bei 135°, wo Sieden eintrat, Alkohol und Aether, bei 140°—175° reiner Aether. Bei 175° erzeugte sich schweflige Säure und eine klebrige, farblose Materie, die in Berührung mit Wasser süßes Weinöl gab.

Von Anfang der Operation bis gegen 140° waren 21,23 Alkohol übergegangen, der etwas Aether enthielt; es wurden darauf 23,0 Th. Aether aufgefangen. Da sich hierbei 94,62 Alkohol zersetzten, indem der Rest vor der Aetherbildung überdestillirt war, so entspricht die erhaltene Menge

Aether 24,3 Gewichtsprocenten der Menge des Alkohols, welche der Zersetzung unterlag \*).

B. 4 Atome  $\text{SO}_2$  (100 Th.) und 3 Atome  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (86,68 Th.) bildeten eine farblose, klebrige, selbst bei  $-10^\circ$  nicht krystallisirbare Flüssigkeit. Bei  $140^\circ$ , wo das Sieden ganz eingetreten war, bildete sich sogleich bis zu  $175-180^\circ$  Aether, worauf etwas schweflige Säure bemerkbar war.

Bei  $200^\circ$  ölbildendes Gas; es destillirt eine klebrige, saure Flüssigkeit; die aus einer Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure zu bestehen scheint, sofern sich mit Wasser süßes Weinöl daraus abscheidet. — Die Menge des in diesem Versuche erhaltenen Alkohols betrug 44,25 pCt. des zersetzten Alkohols.

C. Bei Anwendung von 1 Atom  $\text{SO}_2$  (100 Th.) und 2 Atom  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (231,70 Th.) fing das Sieden bei  $120^\circ$  an; bis zu  $135^\circ$  waren 131,85 Th. Alkohol übergegangen; von da an bis zu  $170^\circ$  bildete sich Aether und dann schweflige Säure und ölbildendes Gas mit einer klebrigen Materie, welche mit Wasser süßes Weinöl lieferte. Die Menge des unverändert abgeschiedenen Alkohols betrug etwas mehr als die Hälfte des angewendeten, die Menge des erzeugten Aethers 24 pCt. des zersetzten Alkohols. Die Resultate sind demnach genau dieselben, wie mit 1 Atom Alkohol.

D. Da sich aus den 3 vorhergehenden Versuchen ergibt, daß bei der Destillation von 1 At. Alkohol und 1 Atom Schwefelsäure zuerst eine gewisse Menge Alkohol sich abscheidet und daß die Menge dieses Körpers, welche zersetzt wird, dieselbe ist, wenn man 2 Atome Alkohol, statt 1 At. anwendet, so suchte ich durch Vermehrung der Säure zu erfahren, bis zu welchem Punkte sie der Aetherbildung günstig ist.

3 Atome  $\text{SO}_2$  (100 Th.) und 2 At.  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (77,23 Th.) lieferten bei  $140^\circ-160^\circ$  Aether, ohne vorhergängigen Alkohol; bei  $170^\circ$  ölbildendes Gas und schweflige Säure, bei  $160-180^\circ$  schweflige Säure, Weinöl und Wasser. — Die Menge des Aethers betrug 16,13 pCt. des angewendeten Alkohols.

E. Bei Anwendung von 2 Atomen  $\text{SO}_2$  (100 Th.) auf 1 Atom  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{O}_2$  (57,92 Th.) entwickelte sich schon bei  $120^\circ-140^\circ$  schweflige Säure, bei  $150^\circ$  condensirte sich eine sehr saure, klebrige Flüssigkeit, welche mit Wasser Weinöl lieferte; bei  $160-170^\circ$  ölbildendes Gas und schweflige

---

\*) Da sich in diesen Versuchen nur ein Aether bildete, so konnte man die Verhältnisse der Menge des erhaltenen Aethers zur Menge des zersetzten Alkohols in Gewicht ausmitteln.



Säure; bei 180° destillirt viel der klebrigen Substanz, bei 200° bläht sich der Retorteninhalt auf.

Zu keinem Zeitpunkt der Operation bildete sich Aether.

F. Analoge Resultate wurden erhalten, wenn die Menge der Schwefelsäure noch mehr vermehrt wurde. Ein Gemenge von 4 Atom Säure auf 1 Atom Alkohol bildete eine schwach rauchende Flüssigkeit, aus der sich bei 0° Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure ausschieden. Ueberschreitet man die Menge der Säure noch mehr, so destillirt ein Theil der letzteren, noch vor der Zersetzung des Alkohols in ölbildendes Gas, über. In der nachstehenden Tabelle sind die verschiedenen, bei der Zersetzung des Alkohols durch wasserfreie Schwefelsäure erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Versuch	Gewicht der Schwefelsäure	Gewicht des Alkohols	Atomverhältnisse von $\text{SO}_3 + \text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gewicht des zersetzten Alkohols	Gewicht des Aethers auf 100 Th. zers. Alkohol	Bemerkungen.
A.	100	115,85	1 + 1	94,62	24,30	Der überschüssige Alkohol destillirte zuerst.
B.	100	86,88	4 + 3	86,88	41,25	
C.	100	231,70	1 + 2	99,75	24,0	Der überschüssige Alkohol destillirte zuerst.
D.	100	77,23	3 + 2	77,23	16,13	
E.	100	57,92	2 + 1	57,92	—	
F.	100	28,96	4 + 1	28,96	—	

Es geht hieraus klar hervor, dass man bei Anwendung von 1 At. Säure auf 1 At. Alkohol Aether erhält, dass sich die Menge des letzteren vermehrt, wenn man ein größeres Verhältniss von Säure nimmt, was aber gleichwohl bei 4 At. Säure auf 3 At. Alkohol eine Gränze erreicht. Mehr Säure vermindert progressiv die Menge des Aethers und bei 2 At. Säure auf 1 At. Alkohol erhält man gar keinen Aether mehr.

Es lässt sich hieraus entnehmen, dass die Gegenwart des Wassers bei der Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol von mächtigem Einfluss sey, und die Verhältnisse der

zur Aetherdarstellung anzuwendenden Materialien modificiren muß; man könnte sich sonst nur schwierig erklären, wie man dazu geführt wurde, den Aether als das Produkt der Zersetzung eines sauren schwefelsauren Salzes (Aetherschwefelsäure) zu betrachten. Wenn die Gegenwart des Wassers ohne Einfluß wäre, so dürfte man keinen Aether erhalten, wenn man, wie dies Liebig angiebt \*), ein Gemenge von 5 Th. Alkohol von 90 pCt. mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat, was 2 Th. Schwefelsäurehydrat auf 1 Th. absoluten Alkohol entspricht, erhitzt.

Aus dem folgenden Versuch ist der Einfluß des Wassers ersichtlich: 2 At.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (100 Th.) und 1 At.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  (47,31 Th.) kommen bei  $100^\circ$  ins Sieden und liefern sogleich bis zu  $165^\circ$  Aether, worauf sich viel schweflige Säure, etwas Essigsäure, Weuöl, ölbildendes Gas und Wasser bilden. Bei  $180^\circ$  bläht sich der Retorteneinhalt auf.

Die Menge des erhaltenen Aethers stieg auf 22 pCt. des zersetzten Alkohols. Dieses Resultat scheint mir zu beweisen, daß in dem Schwefelsäurehydrat die Eigenschaften der Säure zum Theil durch Wasser abgestumpft sind und demzufolge ihre Einwirkung auf den Alkohol weniger energisch ist. In diesem Fall kann die Rolle des Wassers als elektropositives Element nicht in Zweifel gezogen werden.

## 2. Wasserfreie Phosphorsäure und Alkohol.

Absoluter Alkohol bildet mit wasserfreier, durch Verbrennen von Phosphor in trockenem Sauerstoffgas bereiteter, Phosphorsäure eine syrupartige Flüssigkeit, unter beträchtlicher Wärmeentbindung. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit, wenn sie mit einem Ueberschuß von Säure bereitet ist, erhält man weder Alkohol noch Aether, sondern ölbildendes Gas.

Man löste nun wasserfreie Phosphorsäure in einem Ueberschuß von absolutem Alkohol auf.

Bei  $80^\circ$  trat Sieden ein, es entwickelte sich Alkohol bis zu  $140^\circ$ , worauf

\*) Handbuch der Pharmacie von Geiger. V. Aufl. I. 606.

das Sieden bis gegen 175° aufhörte; bei dieser Temperatur bildete sich eine sehr geringe Menge Aether.

Von 175—200° ölbildendes Gas; es destillirte auch etwas sehr saures, klebriges, Barytwasser nicht fallendes Produkt.

Die Aetherbildung durch wasserfreie Phosphorsäure scheint nur sehr schwierig vor sich zu gehen; bei dem ganzen Verlauf der Operation blieb der Retorteninhalte farblos.

### 3. *Wasserfreie Schwefelsäure und Holzgeist.*

Wasserfreie Schwefelsäure löst sich in absolutem Holzgeist unter Freiwerden von Wärme auf, indem sich die Flüssigkeit rothbraun färbt. Die Destillation der, mit einem Ueberschuss von Holzgeist dargestellten Verbindung giebt analoge Resultate wie mit Alkohol

Das Sieden fing bei 70° an, es destillirte Holzgeist bis zu 135°, worauf sich Methylenäther in sehr großer Menge erzeugte. Bei 160° geht etwas Oel über, bei 185° schweflige Säure und Kohlenwasserstoff. Der Retorteninhalte blähte sich auf.

### *Einfluss des Luftdrucks bei der Aetherbildung; Bildung von Weinöl in niederer Temperatur.*

Man hat bemerkt, dass bei allen den Versuchen, wo die Aetherification des Alkohols vor sich ging, die Entwicklung des Aethers oder der ätherartigen Verbindungen bei 130° bis 140° anfing.

Um mich zu überzeugen, ob dieses sonderbare Zusammentreffen ein zufälliges Resultat sey, oder ob der Aether sich bei der Zersetzung seiner Salze nur bilden könne, wenn diese Zersetzung bei den angegebenen Temperaturen statt findet, modificirte ich in einer Reihe von Versuchen den Zeitpunkt der Zersetzung der Aetherverbindungen, indem ich im leeren Raume oder unter einem geringeren Drucke, als der der Atmosphäre, destillirte.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, bestand aus ei-

ner Retorte, verbunden mit einer Vorlage, welche mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz umgeben war; der Tubulus der Vorlage stand mit dem Recipienten einer Luftpumpe in Verbindung. Die das zum Gebrauch bestimmte Gemenge enthaltende Retorte saß in einem Oelbade, so daß man die Temperatur stufenweise erhöhen konnte. In den vorhergehenden Versuchen haben wir gesehen, daß ein Gemenge von 2 Atomen Schwefelsäurehydrat und 1 Atom wasserfreiem Alkohol bei 146° Aether liefert, ohne vorhergängige Entwicklung von Alkohol; die Menge des erhaltenen Aethers betrug ohngefähr  $\frac{1}{4}$  des angewendeten Alkohols.

Ein Gemenge nach denselben Verhältnissen, und wovon ein Theil, auf dem gewöhnlichen Wege, bei 140° viel Aether entwickelte, wurde in die Retorte gebracht und darin ein Vacuum von 4 Centimeter Quecksilberstand unterhalten.

Man erhitzte stufenweise: bei 86° trat das Sieden ein, und es entwickelte sich absoluter Alkohol, was bis zu 104° fortdauerte; es war noch keine Spur Aether erschienen und die Menge des Alkohols war bis auf ohngefähr  $\frac{1}{4}$  des angewendeten gestiegen. Bei 104° erzeugten sich weiße Dämpfe, welche sich in der Vorlage als vollkommen farbloses Oel von scharfem Geschmack und aromatischem Geruch verdichteten. Dieses Oel erschien vor der schwefligen Säure, gleichzeitig mit ersterem destillirte viel Wasser über.

Die Temperatur wurde nach und nach bis auf 145° gesteigert, indem man fortwährend eine Leere von 4 Centimetern Quecksilberhöhe unterhielt, und man bekam immer Wasser, Oel und gegen Ende etwas schweflige Säure. Bei 145° wurde eingehalten und der Luftdruck wieder hergestellt. In der Wärme gab dann das Gemenge keine Spur von Aether mehr, sondern die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte des Alkohols bei Gegenwart eines großen Säureüberschusses. Auch bei zwei wiederholten Versuchen war es nicht möglich, die

geringste Spur von Aether zu verdichten; nur die zuletzt über-  
gegangenen Antheile von Alkohol hatten einen aromatischen, dem  
des Aethers ziemlich analogen Geruch, sie enthielten aber Oel  
aufgelöst, welches den Geruch des Alkohols modificiren konnte.

Ich halte diese Zersetzungsweise des Alkohols für sehr  
merkwürdig; wir sehen, daß die Alkoholverbindung unter  
dem alleinigen Einfluß des leeren Raumes bei einer Tempe-  
ratur von  $86^{\circ}$  sich zersetzt, ohngeachtet der Verwandtschaft  
der Säure zu den basischen Elementen des Alkohols, seyen  
diese nun Wasser, Aether oder endlich Alkohol selbst; wir  
sehen, daß sich bei dieser Zersetzung kein Aether bilden  
kann und daß sich da Alkohol entwickelt, wo unter den ge-  
wöhnlichen Bedingungen der Destillation keine Spur frei wird \*).

Endlich wurde das Oel, welches sich bei  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$  er-  
zeugt und das als ein pyrogener Körper betrachtet werden  
kann, bei  $104^{\circ}$  erhalten, bei einer Temperatur also, welche  
unzureichend ist, um den Alkohol allein durch Wärme zu  
zersetzen; in der Bildung dieses ölartigen Kohlenwasserstoffs  
vereinigt sich selbst in gewisser Art das ganze Resultat der  
Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, wenn man im  
leeren Raume operirt. Die Oelerzeugung ist nicht unbeträcht-  
lich und die gleichzeitige Entwicklung von Wasser und Oel  
bietet eine auffallende Analogie mit der Aetherification dar,  
wo man, aber bei anderen Temperaturen und unter anderen  
Bedingungen, Wasser und Aether auftreten sieht.

---

\*) H. Rose hat vor kurzem (Pogg. Ann. Bd. 48, S. 463) durch Ver-  
suche bewiesen, daß in Mischungen von Alkohol und Schwefelsäure,  
in denen ein größeres Verhältniß Alkohol vorhanden ist, als dem  
neutralen oder sauren Aethyloxyd entspricht, durch Temperaturen  
unter  $100^{\circ}$  schon Aether entwickelt wird, daß aber die Erzeugung von  
Aether auf diesem Wege von dem Augenblicke an aufhört, wo eines  
dieser Verhältnisse sich hergestellt hat. Aus den zur Darstellung des  
Aethers dienenden Mischungen entwickelt sich erst bei  $127$ — $140^{\circ}$   
Aether, und zwar dann, wenn die Mischung in wallendes Kochen  
gesetzt wird.

D. R.

Ich wollte mich überzeugen, ob die Erzeugung des Chlorwasserstoffäthers analoge Bedingungen erfordere; dies führte mich zur Wiederholung des beschriebenen Versuchs mit Anwendung eines Gemenges von Alkohol und Zinnchlorid. Das Gemenge bestand aus gleichen Volumen beider Flüssigkeiten und die Leere war bei 4 Centimetern Quecksilberhöhe. Bei 30° sublimirte etwas der Alkoholverbindung in dem Retortenhals in glänzenden Sternchen. Bei 60° waren die Krystalle durch Tröpfchen von Flüssigkeit ersetzt. Bei 75° schmolz die Masse und sogleich entwickelte sich reichlich Zinnchlorid, dessen Dampf sich in der Vorlage verdichtete; es bildeten sich noch einige Krystalle, die aber bald durch das Chlorid fortgerissen wurden; gleichzeitig wurde etwas Salzsäure frei. Man erhitze bis auf 100°, worauf Luft zugelassen wurde.

Die aufgefangene Flüssigkeit war, wie eine Kobaltauflösung, rosenroth gefärbt und rauchte an der Luft; sie war Zinnchlorid, das sehr wenig Alkohol enthielt.

Da der Rückstand in dem Balloa an der Luft reichliche Dämpfe von Zinnchlorid austiefs, so setzte ich die Hälfte, der früher angewandten Menge, Alkohol zu. Es wurde von Neuem unter einem Druck von 4 Centimetern Quecksilber erhitzt; das Sieden trat bei 85° ein, es destillirte fast so viel Alkohol über, als zugesetzt war; bei 95° ging auch etwas von der Alkoholverbindung über, die bei 125° durch die Destillation einer Verbindung von Salzsäure mit Zinnchlorid, begleitet von viel Salzsäure, mit fortgerissen wurde. Es erschienen kaum merkbare Spuren von Chlorwasserstoffäther, nach der Färbung der Flamme des bei 95° destillirten Alkohols zu schliessen; aus den verdichteten Flüssigkeiten liess sich kein Oel abscheiden.

Bei 160° wurde eingehalten; der Retorteninhalte war weifs, leicht, blähte sich in der Hitze auf, verkohlte unter

Entwicklung von viel empyreumatischem Oel. Es geht bei dieser Reaction etwas Zinnchlorid in Chlorür über.

Mit Eisenchlorid wurden analoge Resultate erhalten; zuerst ging ein grosser Theil des Alkohols über, dann kam Salzsäure und Wasser, die Bildung von Chlorwasserstoffäther konnte aber nicht gut nachgewiesen werden, da sich keine Spur davon condensirte, obschon die Vorlage auf  $-10^{\circ}$  —  $0^{\circ}$  erkaltet war.

Die Zersetzung des Alkohols durch ätherbildende Chloride unter schwachem Druck bestätigte die Resultate der vorhergehenden Versuche insofern, als dies die Unmöglichkeit betrifft, unter diesen Umständen Aether zu erzeugen; sie zeigt ausserdem, dass die Bildung des Chlorwasserstoffäthers ebenfalls den Bedingungen der Temperatur und des Drucks untergeordnet ist. Es besteht indessen, zwischen den zuletzt angeführten Resultaten und den durch Schwefelsäure erhaltenen, ein merklicher Unterschied, insofern als bei der Schwefelsäure bei  $104^{\circ}$  ein ölartiger Kohlenwasserstoff destillirt, während beim Zinn- und Eisenchlorid dieser in einem Zustand der Verbindung zurückgehalten wird, welcher stabil genug ist, um, unter einem Druck von 4 Centimetern Quecksilber, einer Temperatur von  $160^{\circ}$  zu widerstehen.

Es ist wahrscheinlich, dass die gleichzeitige Destillation von Wasser die Verdampfung des Oels erleichtert, wenn man mit Schwefelsäurehydrat operirt; dasselbe müsste aber der Fall seyn, wenn diese Destillation von Oel durch das Uebergeben von Zinnchlorid oder Salzsäure beschleunigt wird.

Der rasche Uebergang des Alkohols in Weinöl bei niedrigeren Temperaturen, ohne Bildung von Aether, deutet bei den ätherbildenden Körpern auf eine mächtige Neigung hin, die Bildung dieses Oels bei allen Temperaturen hervorzurufen, ohne dass die Erzeugung des Aethers als intermediäres Produkt nothwendig ist. Einen klaren Beweis von dieser Dis-

position liefern die Resultate des nachstehenden Versuchs: Es wurde absoluter Alkohol mit Fluorborogas gesättigt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit stiefs an der Luft reichliche weisse Dämpfe aus. Ein Theil dieser Flüssigkeit lieferte, bei ihrer Berührung mit Wasser, unveränderten Alkohol. Eine andere Portion davon wurde, bei  $12 - 15^{\circ}$ , in einer verschlossenen Flasche 15 Tage lang aufbewahrt. Sie hatte ihr Ansehen alsdann nicht geändert, schied aber, auf Zusatz von Wasser, ein wenig eines gelben Oels ab, während die Flüssigkeit einen sehr unangenehmen Lauchgeruch annahm. Dieses wässerige Gemenge lieferte bei der Destillation viel übelriechenden Alkohol, der eine ölartige, gelbe, in der Kälte sich theilweise abscheidende Materie mit sich fortrifs. Der unangenehme Geruch scheint von der Bildung dieser Materie herzurühren. In der Wärme nahm die Flüssigkeit in der Retorte eine rothbraune Farbe an, und es bildeten sich auf der Oberfläche Oeltröpfchen. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von Boraxsäure aus, welche mit dem gebildeten Kohlenwasserstoff verbunden zu seyn schien. Diese Krystalle sind warzenförmig, sehr schön rosenroth, werden in der Hitze schwarz, unter Abdestillation von Oel, und schmelzen alsdann. Diese saure Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich, wird von Kali zersetzt und scheint nicht sehr stabil zu seyn. Durch einen ätherbildenden Körper wurde also in der Kälte ein ölartiger Kohlenwasserstoff erzeugt und auch in diesem Fall bildete sich, vor dem Oel, kein Aether. Das Fluorboron ist indessen ein Körper, dessen ätherbildende Eigenschaften nach meinen Versuchen am deutlichsten ausgesprochen sind, da es zu keiner so complicirten Reaction Veranlassung giebt, wie die Schwefelsäure oder die Chloride, welche zu gewissen Zeitpunkten der Destillation, schweflige Säure oder Salzsäure und in letzterem Fall öfters 2 verschiedene Aether liefern. Man weifs, dafs bei  $140 - 160^{\circ}$  die



Verbindung von Alkohol mit Fluorboron in eine Aetherverbindung übergeht.

Ich habe versucht, diese Transformationen in verschlossenen Gefäßen hervorzubringen und zwar mit den Alkoholverbindungen von Fluorboron und Zinnchlorid, aber die Glasröhren, deren ich mich bediente, zersprangen immer gegen 160°; diese Versuche sind gefährlich wegen des dabei eintretenden hohen Drucks, es kann indessen doch von Nutzen seyn, sie im Interesse des Studiums der Aetherverbindungen von Neuem vorzunehmen.

---

## Ueber das Rutilin; von G. J. Mulder.

(Vom Verf. aus dem Bullet. des Scienc. phys. et naturell. de Neerl. mitgetheilt.)

Braconnot hat schon vor langer Zeit einer eigenthümlichen Substanz erwähnt, welche sich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salicin erzeugt. Die neueren verdienstvollen Untersuchungen von Piria über das Salicin, die ein helles Licht über die Zusammensetzung dieses Pflanzenkörpers verbreitet haben, umfassen nicht die Untersuchung des von Braconnot *Rutilin* genannten Produktes.

Ich habe früher mitgetheilt, daß sich das Phloridzin in einer etwas höheren Temperatur in Rutilin umwandelt, was das Salicin nicht thut. Die Erscheinungen sind übrigens bei beiden Substanzen gleich.

Dies veranlaßte mich, einige Versuche mit diesem Produkte anzustellen, namentlich in der Absicht, mit mehr Gewißheit die einfache Beziehung zwischen der Zusammensetzung

des Salicins und des Phloridzins \*), die mir vorhanden zu seyn schien, festzustellen, die aber in den Versuchen von Stafs \*\*) nicht angenommen ist. Ich vermuthete nach diesen Versuchen, das das nämliche Radikal  $C_7 H_5$ , welches die Grundlage der Benzoesäure ist und so leicht in  $C_7 H_6$  übergeht, sich eben sowohl in dem Phloridzin wie in dem Salicin vorfände, und das man, abgesehen für den Augenblick von dem wahren Atomgewicht des Phloridzins, ein so einfaches Verhältniß zwischen der Zusammensetzung beider Substanzen und zwischen ihren Eigenschaften nicht läugnen könne.

Bringt man Salicin oder Phloridzin in gewöhnliche Schwefelsäure, so das sich die organische Materie nicht über die früher erwähnten Temperaturen \*\*\*) erhitzt, so scheint es, das man die neugebildeten Körper durch Wasserzusatz augenblicklich wieder zersetzen kann, wenigstens verschwindet die rothe Farbe vollständig.

Erwärmt man das Gemenge etwas mehr, so werden die neuen rothen Produkte etwas stabiler und können durch mehrere wasserfreie Körper abgeschieden werden. Diese Produkte sind von verschiedener Beschaffenheit und selbst Braconnot's Rutilin ist ein Gemenge von wenigstens zwei ganz verschiedenen Körpern.

Die Umwandlung des Salicins oder Phloridzins in einen rothen Körper ist nicht das einzige Beispiel, welches man kennt. Zimmtsäure färbt sich durch Schwefelsäure schön roth, Wasserzusatz hebt die Farbe augenblicklich wieder auf. Benzoesäure wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure roth; die Säure sublimirt aber bei der Temperatur, wo der Körper sich bildet. Gallussäure wird beim Erwärmen mit Schwefel-

\*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIX. S. 297.

\*\*) Annal. d. Pharm. Bd. XXX. S. 201.

\*\*\*) Bullet. 1839. p. 86. (Bei Salicin  $10^\circ$ ; bei Phloridzin  $30^\circ$ . — D. R.)

säure schön roth; zugesetztes Wasser stellt die Gallussäure wieder her, wenigstens verschwindet die rothe Farbe vollkommen und es scheidet sich ein Pulver ab, welches die Eigenschaften der Gallussäure besitzt. Nach Robiquet bildet sich bei  $140^{\circ}$  eine eigenthümliche Säure, welche er *Metaedagsäure* genannt hat. Endlich gehören noch hierher mehrere Stearoptene, namentlich von Macis-, Majoran- und Bergamott-Oel, die ebenfalls durch Schwefelsäure schön roth werden.

Alle diese hieraus entstehenden rothen Körper für denselben organischen Stoff halten, würde vielleicht ebenso gewagt seyn, als wenn man alle die schwarzep, durch Säuren und Alkalien aus anderen organischen Substanzen erzeugten, Körper Humussäure nennen wollte.

Bevor wir die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Salicin, unter den Umständen wo sich Rutilin bildet, studiren, wird es gut seyn, den rothen Körper, der sich nach Stafs aus dem Phloridzin in höherer Temperatur erzeugt, und ein anderes Produkt aus dem Salicin zu betrachten. Den ersteren nenne ich *Rufin*, das letztere *Olivin*.

### *Rufin.*

Ich erhitzte, nach der Angabe von Stafs, Phloridzin in einem Oelbade; es verliert Wasser, schmilzt, und man bemerkt bei ohngefähr  $190^{\circ}$  ein Aufbrausen in der ganzen geschmolzenen Masse, ohne dafs sich ein Gas, wohl aber Dampf, entwickelt. Gleichzeitig färbt sich das Phloridzin roth. Es condensirt sich eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier nicht röthet\*). Bei  $235^{\circ}$  wurde

\*) Man muß sich hüten, Phloridzin anzuwenden, welches, im feuchten Zustande, nicht absolut weiß ist. Das lufttrockene Phloridzin kann durch seine Weiße eine merkliche Quantität eines Farbstoffs maskiren, welcher bei  $235^{\circ}$  saure Dämpfe liefert. Ganz reines Phloridzin giebt davon nicht die geringsten Spuren. Der Versuch in

die Erhitzung eingestellt, nachdem diese Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unterhalten war. Es bleibt eine harzartige, sehr schön rothe, brüchige Masse zurück, die sich leicht zu Pulver zerreiben läßt und in Alkohol mit tiefer Orangefarbe löslich, in Aether fast unlöslich ist. Wasser löst ihn in der Siedhitze auf, aber unter augenblicklicher Entfärbung; beim Erkalten wird die Auflösung milchig. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine schön rothe Auflösung, die durch Wasser entfärbt wird. Diefs ist dasselbe Verhalten, wie das des sogenannten Rutilin's, welches sich aus Salicin und Phloridzin in niederen Temperaturen mittelst Schwefelsäure bildet. Wenn man die wässrige Auflösung mit Kreide sättigt und den schwefelsauren Kalk abscheidet, so erhält man ein lösliches rothes Kalksalz, welches Schwefelsäure und dieselbe rothe Substanz enthält, welche wir *Rufin* nennen; dieselben Materien bilden sich aus Salicin wie aus Phloridzin bei ihrer Behandlung mit Schwefelsäure auf die unten beschriebene Art.

Von Salzsäure wird es nicht gelöst. Von Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, in gelinder Wärme aber unter Schwärzung und gleichzeitiger Zersetzung aufgelöst. Ammoniak und Aetzkali lösen es in der Kälte mit schön rother Farbe; verdünnte Schwefelsäure schlägt es daraus in der ursprünglichen Form nieder.

Die Analyse dieses Körpers, unmittelbar nach seiner Darstellung unternommen, gab die folgenden Resultate.

- I. 0,254 gaben 0,555 Kohlensäure und 0,122 Wasser.  
 II. 0,194, von einer anderen Bereitung, gaben 0,450 Kohlensäure und 0,090 Wasser. 0,364 lufttrockenes Phloridzin verloren bei  $235^{\circ}$ , 0,060 Wasser = 16,5 pCt.; Stafs

---

einer, über Quecksilber stehenden gekrümmten Glocke, zeigt nach dem Erkalten genau dieselbe Menge, in dem Apparat eingeschlossener atmosphärischer Luft, wie vor dem Versuch; es entwickelt sich demnach kein Gas.

fund 15,8 pCt., die folgende Rechnung giebt 16,7 pCt. wenn man das Rutilin mit  $C_{21} H_{30} O_{12}$  oder 1 At. krystallisirtem Phloridzin vergleicht.

Nach den angeführten Daten haben wir also für die Zusammensetzung des Rutilins.

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	64,19	— 64,16	— 14	— 64,56
Wasserstoff . . . . .	5,34	— 5,16	— 14	— 5,27
Sauerstoff . . . . .	30,47	— 30,68	— 5	— 30,17

Das Phloridzin verwandelt sich also durch Wasserverlust in Rutilin, denn  $2 (C_{21} H_{30} O_{12})$  oder  $C_{42} H_{60} O_{24} = 3 (C_{14} H_{14} O_5) + 9 \text{ aq.}$  Zwei Atome Phloridzin bilden demnach 3 Atome Rutilin und verlieren in höherer Temperatur 9 Atome Wasser. Ich werde später auf diesen merkwürdigen Körper zurückkommen.

### Olivin.

Gießt man concentrirte Schwefelsäure auf einmal auf Salicin, so erzeugt sich in den meisten Fällen ein eigenthümlicher olivenfarbiger Körper, ohne dafs sich etwas entwickelt oder noch ein anderer Körper, als Wasser, gebildet wird. Damit sich das Salicin nicht unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, darf man nicht mehr als 2—3 Grm. auf einmal davon nehmen und muß den Versuch bei 12—15° anstellen; er gelingt nicht immer, meistens aber, wenn man diese Vorsicht anwendet. Man hört in dem Moment der Berührung der Säure mit dem Salicin ein Geräusch, die Temperatur steigt und wenn sie 78° nicht überschreitet, so entwickelt sich keine schweflige Säure. Man erhält so ein Produkt, das sich durch successive Mischung der Säure mit Salicin in niedrigerer Temperatur und nachheriges Erwärmen, nicht bilden würde, wie wir später sehen werden.

Um den olivenfarbigen Körper ganz rein zu haben, wird

der Rückstand der Zersetzung nur mit Wasser gewaschen, was leicht von Statten geht; man entfernt hierdurch alle Schwefelsäure, die mit dem neuen Produkt nicht verbunden ist, sondern ihm nur schwach adhärirt.

I. 0,371 bei 130° getr., gaben 0,934 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

II. 0,380 gaben 0,957 Kohlensäure und 0,168 Wasser.

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	69,61	— 69,66	— 14	— 69,27
Wasserstoff . . . . .	4,70	— 4,91	— 12	— 4,84
Sauerstoff . . . . .	25,69	— 25,43	— 4	— 25,80.

Dieser Körper unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch einen Mindergehalt von 1 Atom Wasser. Er bildet sich aus dem Salicin auf folgende Art:  $2(C_{21}H_{28}O_{11}) = C_{42}H_{56}O_{22}$  oder 2 Atome krystallisirtes Salicin, sind gleich  $3(C_{14}H_{12}O_4) + 10 \text{ aq.}$  Die Schwefelsäure entzieht 2 Atomen Salicin, unter Bildung von 3 Atomen Olivin, 10 Atome Wasser.

Das Olivin bildet ein krystallinisches Pulver von dunkler Olivenfarbe; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Oliven- und Terpentinöl. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit violetter Farbe auf; in verdünnter Schwefelsäure löst es sich nicht. Salzsäure, selbst kochende, löst und verändert es nicht. Heiße Salpetersäure bildet damit einen schön rothen, in der Säure, in Wasser und Alkohol unlöslichen, in Ammoniak und Aetzkali mit rothbrauner Farbe löslichen Körper. Kochende Salpetersäure zersetzt das Olivin in gasförmige Produkte, nachdem es vorher zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst ist. Kochende Kalilauge löst das Olivin nicht auf, eben so Ammoniak.

Beim Erhitzen entwickelt es, wie das Salicin, bevor empyreumatische Gase kommen, den Geruch nach Piria's Salicylwasserstoff.

*Rutilin.*

Unter diesem unpassenden Namen betrachten wir die Körper, welche sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Salicin bilden, indem wir die über das Ruffin und Olivin erlangten Kenntnisse in Anwendung bringen, — Produkte, die zwar dasselbe Radikal,  $C_7 H_6$ , enthalten, deren Molecüle aber anders gruppirt zu seyn scheinen. Das Ruffin ist nach der Formel  $2 (C_7 H_6 O_2) + aq.$ , das Olivin nach  $C_7 H_6 O_2$  zusammengesetzt; ersteres weicht demnach von letzterem durch  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser ab, welches sich damit vereinigt findet.

Wirft man Salicin in kleinen Portionen in concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich die Säure roth, etwas ins orange-farbige gehend, indem das Salicin sich auflöst. Bringt man das Salicinpulver in ganz kleinen Portionen vorsichtig hinzu, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich durch Wasser entfärbt, aus der man aber nicht mehr alles Salicin wiedererhält. Sättigt man die entfärbte Flüssigkeit mit Kreide, so wird sie von Neuem roth, manchmal etwas orangefarbig, und enthält alsdann, aufer unverändertem Salicin, ein Kalksalz des Ruffin's, in Verbindung mit Schwefelsäure. Dieselben Erscheinungen treten mit Phloridzin ein, da dieses aber mit Schwefelsäure sich erst bei ohngefähr  $30^\circ$  roth färbt, so muß man das Gemenge so weit erwärmen.

Setzt man etwas grössere Portionen Salicin bei gewöhnlicher Temperatur zu der Schwefelsäure, so färbt sich letztere zwar ebenfalls, aber der grösste Theil des Salicins schrumpft zu einer mehr oder weniger bräunlichen, cohärenten Masse ein, an welche sich neue Quantitäten des zugesetzten und durch die Säure zersetzten Salicins anhängen. Gleichzeitig sieht man deutlich, daß die Schwefelsäure flüssiger wird. Wasser entfärbt diese Flüssigkeit nicht mehr, es bildet damit ein Liquidum, welches das Ansehen von mit Gerstenwasser gemischtem Johannisbeersaft hat. Man unterscheidet deutlich,

dafs es ein Gemenge eines rothen Körpers mit einem weissen ist, die durch Filtriren nicht von einander geschieden werden können, die aber durch's Filtrum laufen. Mit Kreide gesättigt, liefert die Flüssigkeit das oben erwähnte Kalksalz und einen anderen Körper, von dem unten die Rede seyn wird.

Setzt man, statt Wasser, Alkohol zu der letzteren Masse von Salicin und Schwefelsäure, so färbt sich derselbe braunroth, indem er die feste Masse auflöst und einen weissen, krystallinischen Körper absetzt, der alle Eigenschaften des Salicins besitzt; aus der, vom weissen Niederschlage abgossenen, alkoholischen Lösung der braunrothen Substanz erhält man mittelst Kreide dasselbe obenerwähnte Kalksalz. Man bemerkt aber beim Sättigen der Flüssigkeit mit Kreide noch eine andere, dunkelbraune, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz. Sie liegt in dem Gemenge von schwefelsaurem und kohlen-saurem Kalk zerstreut, wie Stücke eines harzartigen Körpers und erzeugt sich noch ferner beim Verdampfen der mit Kreide neutralisirten Flüssigkeit. Diese völlig neutrale Flüssigkeit wird beim Verdampfen sauer, scheidet schwefelsauren Kalk ab und Flocken von derselben Substanz; so dafs man genöthigt ist, die Saturation mit Kreide einigemal zu wiederholen, um endlich eine rothe Auflösung zu erhalten, die zur Trockene gebracht werden kann, ohne sauer zu werden. Sie giebt dann von Neuem das öfter erwähnte Kalksalz.

Die braune, mit dem Gyps gemengte Substanz ist das eigentliche Rutilin Braëonnot's. Es erzeugt sich allemal, wenn die Temperatur höher als  $20^{\circ}$  ist, so dafs man sehr viel davon bekommt, wenn man Salicin in kürzeren Intervallen in die Schwefelsäure bringt. Die Säure erwärmt sich durch die vorhergehende Zersetzung und die Erhöhung der Temperatur verursacht die Bildung des braunen Körpers. Ebenso erhält man mehr von dem braunen, und weniger von jenem



rothen, mit Basen verbindbaren Körper, wenn man ein in der Kälte bereitetes Gemenge von Salicin mit Schwefelsäure vorsichtig auf 20°, 30°, 40°, 50°, 60° und 70° erwärmt. Bei 87° tritt schweflige Säure auf, weshalb man nicht so weit erwärmen darf.

Es läßt sich indessen nicht die ganze Quantität des gebildeten braunen Körpers gewinnen; er ist löslich in Schwefelsäure und die Flüssigkeit hält folglich das meiste davon in Auflösung, wenn man überschüssige Säure genommen hat. Man muß deshalb, wenn man sich eine hinreichende Menge verschaffen will, einerseits wenig Schwefelsäure nehmen, anderseits die Säure rasch durch Substanzen entfernen, welche kein Wasser enthalten.

Dies erreicht man mit Alkohol und Aether, wiewohl mit einigem Verlust. Nachdem man die orangeroth gefärbte Schwefelsäure (welche bei 30—70° mit Salicin versetzt war) entfernt hat, übergießt man die zurückbleibende dunkelbraune Masse mit absolutem Alkohol, rührt um und gießt ab, was man mehrmals wiederholt. Sie wird dann, nach dem Zerreiben in einem Mörser und nochmaligen Waschen mit Alkohol, auf einem Filter so lange noch mit Wasser gewaschen, als Barytsalze noch freie Schwefelsäure darin anzeigen.

Ein anderes Mittel zur Entfernung der überschüssigen Säure ist wasserfreier Aether; er verbindet sich mit dem durch Schwefelsäure veränderten Salicin und man erhält zwei Schichten, wovon die untere braunroth, die obere milchweiss ist und aus Aether und beigemengter Schwefelsäure besteht. Man gießt die obere Schichte ab, setzt von Neuem Aether zu und wiederholt dies mehrmals, bis die meiste Säure entfernt ist, worauf man das Rutilin durch wasserfreien Alkohol aus der ätherischen Lösung fällt und wie oben damit verfährt. — Nimmt man wasserhaltigen Alkohol, so verliert man das meiste Rutilin.

Es war vor auszusehen, daß das bei verschiedenen Temperaturen erzeugte Rutilin nicht dieselben Eigenschaften, noch gleiche Zusammensetzung habe. Wenn es in niedriger Temperatur gebildet ist, z. B. bei 30—40°, so hat es, noch feucht, die Form einer halbdurchsichtigen, blaß braunrothen Gallerte. Getrocknet ist es leicht zu einem schön violetten Pulver zu zerreiben, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, mit Basen nicht verbindbar ist, sich aber in Salpeter- und Schwefelsäure mit der ursprünglichen Farbe löst. — Heiße Salpetersäure zersetzt es in gasförmige Produkte.

Das bei 30—70° entstandene Rutilin ist, je nach der Temperatur, dunkler; in höheren Temperaturen bildet es keine Gallerte mehr, sondern ein hartes Pulver, das nach dem Trocknen schwer zerreiblich ist. Es enthält, wie das vorhergehende, Schwefelsäure in constantem Verhältniß; es ist ebenfalls in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich und löst sich schwieriger in Säuren.

Die Analyse dieses Körpers ist, da er schwierig verbrennt, mit Blei- und Kupferoxyd, nebst chloresurem Kali, und in zwei Fällen mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt worden.

*Rutilin*, bei ohngefähr 40° entstanden.

I. 0,231 in Salpetersäure gelöst und mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,113 schwefels. Baryt.

0,207 gaben 0,496 Kohlens. und 0,088 Wasser.

II. 0,260, von einer anderen Bereitung, gaben 0,114 schwefels. Baryt.

0,230 gaben 0,549 Kohlens. und 0,095 Wasser.

	I.	II.	At.	Berechn.
Kohlenstoff . . .	66,25	66,87	28	67,07
Wasserstoff . . .	4,72	4,59	24	4,70
Sauerstoff . . .	12,62	13,47	4	12,53
Schwefelsäure . .	16,41	15,07	1	15,70.

Die Formel entspricht  $4 (C_7 H_6)_2 SO_3$ , oder dem ersten Oxyd des Radikals  $C_7 H_6$ , verbunden mit Schwefelsäure. Wenn es einmal getrocknet ist, so löst kochende Kalilauge keine Spur davon auf; wenn es aber mit überschüssiger Säure verbunden ist, so entstehen mit Ammoniak, Kali und Natron dunkelbraune Salze, die beim Verdampfen sauer werden, wie dies schon oben angeführt ist. Es ist das Rutilin, das sich von dem rothen Kalksalz abscheidet und mit dem Gyps gemengt ist. Alle Versuche, die damit verbundene Säure zu entfernen, um so das Oxyd des Radikals  $C_7 H_6$  für sich zu untersuchen, waren fruchtlos.

Dieses ist das Rutilin in seinem reinsten Zustande.

*Rutilin*, bei  $55^\circ$  entstanden. (I. und II. sind von verschiedener Bereitung.)

I. 0,308 gaben 0,185 schwefels. Baryt.

0,152 gaben 0,331 Kohlens. und 0,055 Wasser.

II. 0,328 gaben 0,219 schwefels. Baryt.

0,228 gaben 0,497 Kohlens. und 0,084 Wasser.

	I.	II.	At.	Berechn.
Kohlenstoff . . .	60,22	60,00	35	59,91
Wasserstoff . . .	4,02	4,09	30	4,20
Sauerstoff . . . .	15,21	12,96	6	13,44
Schwefelsäure . .	20,65	22,95	2	22,45.

Die Formel kann zerlegt werden in  $4 (C_7 H_6 O)_2 + 2 SO_3$ . Bei einer etwas höheren Temperatur bildet sich demnach dasselbe erste Oxyd des Radikals  $C_7 H_6$ , gleichzeitig aber auch ein höheres Oxyd, oder das oben beschriebene Olivin, welche sich mit dem ersteren mengt. Vielleicht ist die Zusammensetzung des letzteren Rutilins  $= 4 (C_7 H_6 O) SO_3 + C_7 H_6 O_2, SO_3$ .

*Rutilin*, bei  $70^\circ$  entstanden. Seine Zusammensetzung weicht von der des letzteren in sofern ab, als 1 At. Schwefelsäure darin durch 1 At.  $C_7 H_6 O_2$  ersetzt ist.

0,236 gaben 0,558 Kohlens. und 0,097 Wasser.

0,313 gaben 0,132 schwefelsaures Baryt.

	Gefund.		At.		Berechn.
Kohlenstoff . . . . .	65,80	—	42	—	66,38
Wasserstoff . . . . .	4,59	—	36	—	4,64
Sauerstoff . . . . .	18,31	—	9	—	18,61
Schwefelsäure . . . . .	11,30	—	1	—	10,37.

Dies giebt  $4 (C_7 H_6 O) SO_3 + 2 (C_7 H_6 O_2)$ .

Nach diesen Angaben ist das Rutilin rein, wenn die Temperatur  $40^\circ$  nicht überschreitet; es besteht alsdann aus einem, mit Schwefelsäure verbundenen organischen Körper, welcher das erste Oxyd des Radikals  $C_7 H_6$  vorstellt. Ueber diese Temperatur hinaus enthält es zwei verschiedene Oxyde desselben Radikals, die ihrerseits mit Schwefelsäure verbunden sind.

Zu den, mit den eben beschriebenen, sich gleichzeitig bildenden Produkten gehört noch das mehrmals erwähnte Rutilin, das auch mit Schwefelsäure verbunden ist.

*Rufinschwefelsaurer Kalk; Sulphorufate de chaux.* Die rothen, aus Salicin und Schwefelsäure erhaltenen schwefelsauren Flüssigkeiten enthalten alle dieselbe Säure, die mit Bisen verbindbar ist. Man erhält ein, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Kalksalz, wenn man die von dem Rutilin herrührenden alkoholischen Flüssigkeiten mit Kreide übersättigt und zur Trockne verdampft. Wasser löst die rothe Substanz, welche das fragliche Salz ist, auf. Wenn sie nach der Verdampfung sauer wird, so übersättigt man sie von Neuem mit Kreide, filtrirt und verdunstet im Wasserbade. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welcher das unzersetzte Salicin auflöst.

0,165 des bei  $130^\circ$  getr. Salzes, gaben beim Verbrennen und Sättigen des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,032 schwefels. Kalk = 8,06 pCt. Kalk.

0,4925 gaben 0,322 schwefels. Baryt = 22,48 pCt. Schwefelsäure.

0,5055 gaben 0,745 Kohlen. und 0,190 Wasser.

In 0,5055 Materie sind 0,0407 Kalk enthalten, welche 0,032 Kohlensäure zurückhalten. Diefs giebt 0,777 Kohlensäure in allem \*) und für die Zusammensetzung des Kalksalzes.

	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff . . . . .	42,50	— 28	43,69
Wasserstoff . . . . .	4,18	— 32	4,08
Sauerstoff . . . . .	22,78	— 12	24,50
Kalk . . . . .	8,06	— 1	7,27
Schwefelsäure . . . . .	22,48	— 2	20,46.

Diese Formel giebt also:  $2 (C_{14} H_{14} O_5)$ ,  $SO_3$ ,  $2 Aq.$  +  $CaO$ ,  $SO_3$ , wornach die organische Materie dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus Phloridzin bei  $235^\circ$  gebildete Rutilin. Das Rutilin scheint sich demnach mit Schwefelsäure zu einer Säure zu verbinden, welche die Basen mit ihrem halben Säuregehalt sättigt.

Das Kalksalz ist ein kastanienbraunes, in wenig Wasser lösliches, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlösliches Pulver. Schwefelsäure löst es mit rother, durch Wasser wieder verschwindender Farbe. Verdünnte Schwefelsäure löst es ohne Farbe, wässrige Salzsäure dagegen rothbraun. Verdünnte Salpetersäure zersetzt es wahrscheinlich, denn auf Ammoniakzusatz färbt sich die klare Flüssigkeit citrongelb.

Durch doppelte Zersetzung erhält man blaßrothes, in Wasser unlösliches rufinschwefelsaures Bleioxyd; Schwefelwasserstoff scheidet daraus die Säure ab, die sich aber beim Concentriren zersetzt. Man kann jedoch damit, auf direktem Wege, andere rufinschwefelsaure Salze bereiten, wie z. B. das Kupfer-, Silber- und Quecksilber-Salz, die in Wasser löslich sind. Das Kalksalz zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

\*) Direkte Versuche haben mir gezeigt, daß bei der Analyse einer mit Kalk und Schwefelsäure verbundenen organischen Substanz, bei Anwendung eines Gemenges von Blei- und Kupfer-Oxyd, der Kalk die Kohlensäure zurückbehält.

Durch Auflösen von Rutin in Schwefelsäure erhält man ebenfalls Rufinschwefelsäure.

Sättigt man die Schwefelsäure, die zur Zersetzung des Phloridzins oder Salicins gedient hat, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, mit Kreide, und filtrirt die ganz neutrale Flüssigkeit, so kann man daraus mittelst Alkohol ein rufinschwefelsaures Kalksalz abscheiden, das in Form einer Gallerte niederfällt. Es ist neutral und zersetzt sich beim Auflösen in Wasser und Verdampfen in das unten beschriebene Salz, indem es 1 At. schwefelsauren Kalk verliert. Das neutrale Salz hat dieselben Eigenschaften wie das saure, mit dem Unterschied jedoch, daß es leichter feucht wird.

0,344, bei 130° getr., gaben 0,324 schwefels. Baryt = 32,37 pCt. Schwefelsäure.

0,171 gaben 0,043 schwefels. Kalk = 10,44 pCt. Kalk.

0,538, worin 0,056 Kalk, gaben 0,657 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

	Gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	33,77	— 14	— 34,21
Wasserstoff . . . . .	3,30	— 16	— 3,19
Sauerstoff . . . . .	20,12	— 6	— 19,18
Kalk . . . . .	10,44	— 1	— 11,38
Schwefelsäure . . . . .	32,37	— 2	— 32,04

Die Formel ist also  $C_{14} H_{14} O_5, SO_3, aq. + CaO, SO_3$ .

Bei Behandlung von Phloridzin mit Schwefelsäure bei 30° u. s. w. erhielt ich rufinschwefelsauren Kalk, der alle Eigenschaften des ersten Salzes, aber folgende Zusammensetzung hatte:

0,228 gaben 0,202 schwefelsauren Baryt = 30,45 pCt.  $SO_3$ .

0,166 „ 0,058 „ Kalk = 14,51 pCt.  $CaO$ .

0,470, worin 0,068 Kalk, gaben 0,500 + 0,053 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

	Gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	32,53	— 28	— 32,37
Wasserstoff . . . . .	3,40	— 32	— 3,02
Sauerstoff . . . . .	19,11	— 12	— 18,15
Kalk . . . . .	14,51	— 3	— 16,14
Schwefelsäure . . . . .	30,45	— 4	— 30,32.

16 \*

$= 2 (C_{14} H_{14} O_5), SO_3, 2 aq. + 3 (CaO, SO_3)$ . Der Unterschied von den anderen Salzen rührt von der Bereitung her.

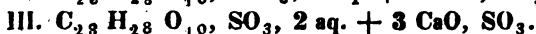
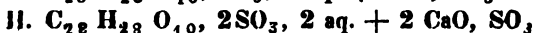
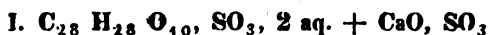
Aus den Untersuchungen über das Salicin und Phloridzin können wir nun schließen:

1. Die Schwefelsäure entzieht, bei ihrer plötzlichen Einwirkung, dem Salicin Wasser, wodurch ein olivenfarbiger Körper entsteht, der die Formel  $C_7 H_6 O_2$  hat. Er ist also ein höheres Oxyd des Radikals  $C_7 H_6$ . Das Salicin selbst, das nach Pilla die Formel  $C_{21} H_{28} O_{11}$  und im wasserfreien Zustande  $C_{21} H_{24} O_9$  hat, ist nun  $3 (C_7 H_6 O_2 + aq.)$

2. Aus dem Phloridzin entsteht bei  $235^\circ$ , indem es nichts als Wasser verliert, ein rother Körper  $C_{14} H_{14} O_5$ . Der Wasserverlust bei dieser Transformation beträgt gerade so viel, als die Formel  $C_{21} H_{30} O_{12}$  des Phloridzins verlangt, um  $C_{14} H_{14} O_5$  zu bilden. Der rothe Körper unterscheidet sich nun von dem vorhergehenden durch  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser, denn  $C_{14} H_{14} O_5 : 2 = C_7 H_6 O_2 + \frac{1}{2} aq.$  Das aus dem Salicin und Phloridzin durch alleinige Wasserabgabe entstandene Ruffin und Olivin sind demnach nur durch die Elemente des Wassers selbst von einander verschieden.

3. Das Ruffin ist ein basischer Körper, der sich mit 2 At. Schwefelsäure verbindet, deren eines ein Atom einer unorganischen Base sättigt. Diese Säure bildet sich unmittelbar beim Auflösen des, bei  $235^\circ$  aus Phloridzin dargestellten Ruffins in Schwefelsäure. Sie bildet sich aber auch aus Salicin und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und aus Phloridzin und Schwefelsäure bei ungefähr  $30^\circ$ . In dem einen wie in dem anderen Falle erhält man den rothen Körper  $C_{14} H_{14} O_5$ , der sich aus dem Salicin,  $C_{21} H_{28} O_{11}$ , und aus dem Phloridzin,  $C_{21} H_{30} O_{12}$ , durch Wegnahme von Wasser und eine andere Anordnung der Molecüle ableiten läßt.

Die Ruffinschwefelsäure bildet mit derselben Base, unter anderen Umständen, verschiedene Salze. Die 3 untersuchten Kalksalze sind.



Das Rufin ist demnach eine eigentliche Base, die sich mit Schwefelsäure (oder einer anderen Säure?) zu einem Salz verbindet, das sich seinerseits mit schwefelsauren Salzen mit unorganischer Basis vereinigen kann. Geht man von dem zweiten Salz =  $C_{14} H_{14} O_5 + SO_3, \text{ aq.}$  aus, so ist das erste und das letzte =  $2 (C_{14} H_{14} O_5), 2 \text{ aq.} + SO_3$ . Das schwefelsaure Rufin weicht also von der Benzoeschwefelsäure wesentlich ab, das Rufin aber von der Benzoesäure,  $C_{14} H_{10} O_2$ , nur durch  $2 H, O$ .

4. Aus dem Salicin und Phloridzin bildet sich in höherer Temperatur durch Schwefelsäure ein anderes Oxyd des Radikals  $C_7 H_6$ , nämlich  $C_7 H_6 O$ , welches mit Schwefelsäure einen unlöslichen, neutralen Körper,  $C_{28} H_{24} O_4, SO_3$  bildet; er ist das Braconnot'sche Rutilin im reinsten Zustande. Die sich gleichzeitig bildenden Produkte konnten nicht davon geschieden werden. Wenn aus 2 Atomen Salicin ein Atom Rutilin entsteht, so hat man  $C_{42} H_{48} O_{18} - C_{28} H_{24} O_4 = C_{14} H_{24} O_{14}$ . Es geht bei dieser Zersetzung nichts weg, aber es entsteht gleichzeitig  $C_{14} H_{14} O_5$ , woraus folgt, daß hierbei noch andere Materien gebildet werden müssen.

5. Wenn die Temperatur auf  $50^\circ - 70^\circ$  steigt, so wird das Rutilin zu einer Verbindung von 2 verschiedenen Oxyden des Radikals  $C_7 H_6$ , des ersten und zweiten Oxyds, wovon sich ersteres von Neuem mit Schwefelsäure zu einem neutralen Körper verbindet, der wieder, mit einem Ueberschuß irgend einer Säure, sich mit Alkalien zu dunkelbraunen löslichen Salzen verbindet. Je näher die Temperatur bei  $70^\circ$  ist desto mehr von dem zweiten Oxyd wird gebildet. Bei  $78^\circ$  tritt Zersetzung ein unter Bildung von schwefliger Säure und einem kohligen Produkt.

6. Piria hat aus dem Salicin mittelst saurem chrom



saurem Kali und Schwefelsäure einen ölartigen Körper dargestellt. Dieses Oel kann auch unmittelbar aus dem Salicin entstehen, indem es nur Wasser abgibt, denn  $1\frac{1}{2} (C_{14} H_{12} O_4) = C_{21} H_{18} O_6$ . Das Salicin,  $C_{21} H_{24} O_9$ , verliert also bei der Bildung des Salicylwasserstoffs, 3 Atome Wasser. Von dem Rutilin,  $C_{14} H_{14} O_5$ , unterscheidet sich letzterer nur durch  $H_2 O$ . Die oxydirenden Körper erzeugen ihn demnach wahrscheinlich nicht durch Oxydation, sondern die Schwefelsäure, indem sie sich des Wassers bemächtigt. Erhitzt man das Salicin vorsichtig, so bemerkt man deutlich, ehe es sich färbt, den charakteristischen Geruch des Salicylwasserstoffs, bald aber geht die Zersetzung in empyreumatische Gase vor sich, so daß es vielleicht unmöglich seyn wird, den gebildeten Salicylwasserstoff aufzufangen. Das Rutilin enthält immer rohen Salicylwasserstoff beigemischt.

7. Der Salicylwasserstoff wird nach Piria (Annal. Bd. XXX. S. 165) bei seiner Berührung mit heißer Kalilauge rothbraun. Vielleicht bildet sich in diesem Moment Rutilin,  $C_{14} H_{14} O_5$ , aus  $C_{14} H_{12} O_4$ .

8. Das Phloridzein im unverbundenen Zustande, das nach Stafs \*) die Formel  $C_{64} H_{90} N_6 O_{42}$  hat, nähert sich, wenn man die Zahl der Atome auf 1 Aeq. Ammoniak reducirt, sehr  $C_{21} H_{24} O_{18} + N_2 H_6 = 1\frac{1}{2} (C_{14} H_{14} O_5, H_2 O), O_4 + N_2 H_6$ . Von diesem Körper ausgehend, scheint es mir wahrscheinlich, daß sich das Phloridzein bildet durch Absorption von 4 At. Sauerstoff aus der Luft unter Einfluß des Ammoniaks. Das Resultat von Stafs nebst der Berechnung nach der obigen Formel ist:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	49,0	— 48,8	— 48,1	— 49,2	„	— 21	— 49,1
Wasserstoff	5,6	„	— 5,8	— 5,7	— 5,6	— 30	— 5,7
Stickstoff	5,0	— 5,4	— 5,1	„	„	— 2	— 5,4
Sauerstoff	41,4	„	— 41,0	„	„	— 13	— 39,8
$= C_{21} H_{24} O_9, O_4 + N_2 H_6$ .							

\*) Diese Annal. d. XXX. S. 212.

9. Endlich haben die Stafs'schen Analysen des wasserhaltigen und geschmolzenen Phloridzins zu viel Kohlenstoff gegeben, wenn man sie mit den Analysen von Erdmann und Marchand, Ettling und den meinigen vergleicht, als das man die Formeln  $C_{32} H_{42} O_{18}$  und  $C_{32} H_{36} O_{15}$  annehmen könnte. Das Bleisalz ist nach Stafs selbst zu veränderlich in seiner Zusammensetzung, als das man bei der Bestimmung des Atomgewichtes davon ausgehen könnte. Uebrigens hat Stafs, der aus diesem Salz, das er aber auf  $170^{\circ}$  erhitzt hat, bei  $140^{\circ}$  kein Wasser austreiben konnte, wahrscheinlich einen von dem trockenen Phloridzin verschiedenen Körper hervorgebracht. Bei  $200^{\circ}$  bildet sich das Rutilin aus Phloridzin durch Wasserverlust. Unter Einfluss von Bleioxyd beginnt die Umwandlung in Rutilin wahrscheinlich schon bei  $170^{\circ}$ , denn die Farbe des Salzes wird, nach Stafs, bei  $170^{\circ}$  dunkelgelb. Vielleicht bildet sich ein eigenthümlicher Körper,  $C_{24} H_{12} O_8$ , der in dem Phloridzein enthalten ist, denn  $C_{24} H_{30} N_2 O_{18} = C_{24} H_{22} O_8, O_4 + N_2 H_6, H_2 O$ . Aus der Analyse des bei  $170^{\circ}$  getrockneten Bleisalzes von Stafs lässt sich für die organische Materie recht gut die Formel  $C_{24} H_{22} O_8$  oder  $C_{24} H_{12} O_8 - H_2 O = 1\frac{1}{2} (C_{14} H_{14} O_5) \frac{1}{2} H_2 O$  berechnen, d. h. es ist Rutilin, das noch etwas Wasser zurückhält. Für die Zusammensetzung der organischen Materie in dem bei  $170^{\circ}$  getrockneten Bleisalz finden wir:

	Gefund.			Stafs.	
	I.	II.	III.	At.	Berechn.
Kohlenstoff . . . .	63,4	63,1	62,6	21	63,2
Wasserstoff . . . .	5,1	5,3	5,4	22	5,3
Sauerstoff . . . .	31,4	31,6	32,0	8	31,5.

Die Rechnung stimmt ganz mit den analytischen Resultaten. Es bleibt nun noch die Darstellung des Körpers  $C_{24} H_{12} O_8$  zu versuchen übrig.

## Ueber das kohlensaure Bleioxyd und das Bleioxydhydrat; von *Demselben*.

---

Prof. Stratingh in Gröningen ist, nach einem bis jetzt noch unbekanntem Verfahren dazu gelangt, ein sehr dichtes Bleiweiß von äußerst schöner Weise zu bereiten. Der Unterschied dieses Bleiweißes von dem gewöhnlichen Produkt unseres Landes und mehreren ausländischen Sorten, veranlaßte mich, eine Untersuchung der verschiedenen Arten dieses Fabrikats vorzunehmen, besonders deshalb, weil das Bleiweiß von Stratingh, mit Mohnöl gemengt und in dünner Lage auf eine Glasplatte aufgetragen, im Dunkeln sich fast unveränderlich erhält, während die meisten anderen, selbst schon nach einigen Tagen, eine mehr oder weniger grauliche Farbe annehmen.

Alle der Untersuchung unterworfenen Sorten waren reines Bleiweiß, d. h. sie waren nicht verfälscht, mit Ausnahme einer Sorte von Krems, die mit einer geringen Menge einer blauen organischen Materie, wahrscheinlich Indigo, gemengt war. Aetzkali und Salpetersäure lösten sie ohne Rückstand auf. Nach dem Glühen hinterließen sie reines Oxyd, ausgenommen das von Krems, welches gleichzeitig etwas, durch die Verbrennung der organischen Materie reducirtes metallisches Blei gab; die nach der in Holland gewöhnlichen Methode bereiteten Sorten enthalten, wie man weiß, eine sehr geringe Quantität von metallischem Blei und Schwefelblei, was von der unvollkommenen Bereitungsart herrührt.

Das Resultat der Untersuchung war, daß in dem Bleiweiß, außer neutralem kohlensaurem Bleioxyd, noch Bleioxydhydrat und einige zufällige Produkte enthalten sind.

Ich will das Verfahren angeben, welches ich bei dieser

Untersuchung befolgt habe, indem ich hoffe, daß auch die Sorten von Bleiweiß, welche nicht zu meiner Verfügung standen, geprüft werden, um einmal eine Methode zu finden, das Bleiweiß im vollkommensten Zustande zu bereiten.

Es wurde eine gewogene Quantität mit einem Ueberschufs von Kalk und destillirtem Wasser gekocht. Nach langer Behandlung wurde durch das Filtrat ein Strom von Kohlensäure geleitet, die Flüssigkeit aufgeköcht, filtrirt, verdampft, von Neuem filtrirt und zur Trockene gebracht. Die Holländischen, Kremser und Englischen Sorten gaben keinen essigsäuren Kalk in wägbarer Menge. Man bekam eine sehr kleine Menge eines zerfließlichen, in Alkohol löslichen Salzes, das durch klee saures Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Es war Chlorcalcium, das ohne Zweifel aus etwas Chlorblei entstanden war, welches sich mit dem kohlen sauren Bleioxyd gemischt fand. Dieses Chlorblei würde das Resultat der Zersetzung des Bleisalzes mit dem Kochsalz seyn, welches in jedem gewöhnlichen Wasser in geringer Menge vorhanden ist; es hat sich demnach, bei dem Kremser und englischen Weiß, wahrscheinlich während des Waschens gebildet; im holländischen Bleiweiß kann es schon während der Bereitung aus den Chlorüren der Alkalimetalle entstehen, welche sich in dem angewendeten gewöhnlichen Essig vorfinden.

Das Stratingh'sche Bleiweiß giebt, auf dem oben angegebenen Wege, kein Chlorcalcium, wohl aber einen wägbaren Rückstand von essigsäurem Kalk. Es geht daraus hervor, daß man bei seiner Bereitung ganz reines Wasser anwendet.

Wenn man das Bleiweiß in verdünnter Essigsäure auflöst, so bleibt bei allen holländischen Sorten etwas metallisches Blei, Schwefelblei, Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd zurück. Die beiden letzteren Salze sind auch im Kremser und englischen Weiß, nicht aber in wägbarer Menge im Stratingh'schen Fabrikat enthalten. Die Quantitäten, wel-

che 10 Grm. geben, sind selbst nicht hinreichend, darin die Bestandtheile auszumitteln. Läßt man den geringen Niederschlag in Wasser ablagern, so unterscheidet man in dem holländischen Bleiweiß mit der Loupe ganz deutlich schwarze und weiße Theilchen.

Behandelt man das, nach dem Glühen von holländischem, englischem und Kremser Bleiweiß zurückgebliebene Oxyd mit Salpetersäure in der Wärme, so zeigt salpetersaurer Baryt die Gegenwart von Schwefelsäure an, namentlich in den ersteren Sorten.

Zur Ausmittlung des hygroskopischen Wassers wurde eine gewogene Menge bei 130°, eine dritte bei 180° getrocknet, eine vierte wurde calcinirt und der Rückstand gewogen. Eine fünfte wurde endlich wie bei einer Elementaranalyse verbrannt. In der Chlorcalciumröhre sammelte sich das hygroskopische und das Hydratwasser; bei den Stratingh'schen Sorten auch noch die kleine Menge Essigsäure, die wohl theilweise in Aceton zersetzt wurde; im Liebig'schen Apparate wurde die Kohlensäure aufgefangen.

Diese Methode giebt die Menge der Kohlensäure richtiger als die, wornach man den Gewichtsverlust ausmittelt, welche das Bleiweiß durch eine Säure erleidet oder wenn man das entwickelte Gas mißt. Ich habe darüber mehrere vergleichende Versuche angestellt.

I. *Holländisches Bleiweiß.* 5,455 gaben 0,636 Kohlen- und 0,134 Wasser. — 3,360 gaben 2,902 Pb O. — 5,672 verloren bei 130° 0,018 Wasser. 10 Grm. gaben 0,055 Chlorcalcium und essigsauren Kalk, was einer sehr geringen Menge von Chlorblei und essigsaurem Bleioxyd entspricht.

II. Derselbe Versuch wurde wiederholt, um den kleinen Ueberschuß, welchen die Produkte zusammen genommen geben, zu vermeiden; das Resultat war aber dasselbe.

7,268 gaben 0,848 Kohlensäure und 0,177 Wasser. —

4,056 gaben 3,498 PbO.

Wir haben demnach für die Zusammensetzung dieses holländischen Fabrikats:

	I.	—	II.
Kohlensäure . . . . .	11,66	—	11,67
Hygroscopisches Wasser . . . . .	0,34	—	0,34
Hydratwasser . . . . .	2,12	—	2,09
Bleioxyd . . . . .	86,36	—	86,24
	<hr/>		
	100,48	—	100,34.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich nur durch die Formel  $Pb O, H_2 O + 2 (Pb O, C O_2)$ , oder zwei At. neutrales kohlensaures Bleioxyd und ein At. Bleioxydhydrat ausdrücken, denn wir haben:

	Berechn.
2 At. Kohlensäure . . . . .	11,41
1 „ Hydratwasser . . . . .	2,33
3 „ Bleioxyd . . . . .	86,26
	<hr/>
	100,00.

Ich komme später auf diese Zusammensetzung zurück:

Ein holländisches Bleiweiß aus einer anderen Fabrik, selbst aus einer anderen Stadt, gab fast dasselbe Resultat.

0,595 gaben 0,785 Kohlensäure und 0,146 Wasser. 3,701 gaben 3,174 PbO. — 5,229 verloren bei 130° 0,015 Wasser. 10 Grm. gaben 0,044 Chlorcalcium und essigsauren Kalk. Vernachlässigt man das letztere, so hat man nach der Formel  $Pb O, H_2 O + 2\frac{1}{2} (Pb O, CO_2)$ :

	Gefund.	—	At.	—	Nach der Formel.
Kohlensäure . . . . .	11,90	—	5	—	12,16
Hygroscopisches Wasser . . . . .	0,29	—	„	—	„
Hydratwasser . . . . .	1,92	—	2	—	1,97
Bleioxyd . . . . .	85,71	—	7	—	85,87
	<hr/>				
	99,82				100,00.

Eine Sorte, englisches Bleiweiß, dessen Ursprung ich nicht genau angeben kann, gab fast absolut dieselben Resultate.

Die Zusammensetzung eines Kremser Weißes stimmt mehr mit der Formel  $PbO, H_2 O + 2 (PbO, CO_2)$ , nämlich:

7,370 gaben 0,835 Kohlensäure und 0,175 Wasser. —  
 2,044 — 1,760 PbO. — 0,082 verloren bei 130°, 0,014  
 Wasser. 10 Grm. gaben 0,015 Chlorcalcium u. essigsauren Kalk.

Kohlensäure . . . . .	11,33
Hygroskopisches Wasser . . . . .	0,23
Hydratwasser . . . . .	2,15
Bleioxyd . . . . .	86,11
	<hr/>
	99,82.

Bei den erwähnten Bleiweifs-Sorten kann die analytische Methode keine trügerischen Resultate geben, wegen der sehr geringen Menge von Essigsäure, die sich als basisches Salz im Bleiweifs vorfindet. Das Stratingh'sche Bleiweifs, welches reicher an essigsaurem Salz ist, erfordert andere Vorsichtsmafsregeln.

Die 4 Proben sind von 4 verschiedenen Bereitungen.

- I. 6,434 gaben 0,764 Kohlensäure und 0,165 Wasser.  
 3,273 „ 2,804 PbO. — 5,376 verloren bei 130°,  
 0,030 Wasser; — 10 Grm. gaben 0,124 essigsauren Kalk.

Es ist hier zu erinnern, dafs die Kohlensäure etwas zu hoch ausfiel, wegen der geringen Menge von in Aceton umgewandelter Essigsäure, und dafs die Chlorcalciumröhre ausser dem Wasser auch unzersetzte Essigsäure und Aceton aufgenommen hat. Diefs gilt auch für die 2 folgenden Versuche.

- II. 5,596 gaben 0,689 Kohlensäure und 0,126 Wasser.  
 2,352 „ 2,012 Bleioxyd. — 4,582 verloren bei 130°  
 0,020 Wasser.
- III. 6,681 gaben 0,888 Kohlensäure und 0,171 Wasser.  
 2,284 „ 1,939 Bleioxyd. — 4,609 verloren bei 130°  
 0,035 Wasser. — 10 Grm. gaben 0,099 essigsauren Kalk  
 = 0,43 pCt. Essigsäure.
- IV. Dieser Versuch wurde ausführlicher angestellt:  
 1) 7,154 gaben 0,874 Kohlensäure und 0,173 Wasser.

2) 1,990 gaben 1,714 PbO. — 3) 7,237 verloren bei 130° 0,040 Wasser.

4) 4,234, bei 130° getr., verloren nach dem Trocknen bei 180° 0,074 Wasser = 1,75 pCt. Nach dem ersten Versuch mußte der Verlust = 2,42 weniger 0,55 hydr. Wasser seyn, = 1,87 anstatt 1,75. Hieraus ergibt sich, daß in dieser Bleiweißsorte 0,12 pCt. Essigsäure = 1,08 pCt. halb-basisches Salz enthalten sind.

Zu noch genauerer Bestimmung der Essigsäure, die sich entwickelt und bei der Erhitzung des Bleisalzes theilweise zersetzt, wurde eine gewisse Menge desselben Bleiweißes in eine Verbrennungsröhre gebracht und eine dicke Lage von Kupferoxyd vorgelegt. Letzteres wurde glühend gemacht und die flüchtigen Produkte des Bleiweißes darüber geleitet.

6) 11,700 gaben auf diese Art 1,471 Kohlensäure = 12,56 pCt. anstatt 12,22 (nach Vers. 1). 100 Essigsäure enthalten nun 47,54 C., welche 172 CO<sub>2</sub> geben; 0,12 Essigsäure (nach Vers. 5) geben also 0,21 CO<sub>2</sub>. Der Versuch gab 12,56 — 12,22 = 0,34 CO<sub>2</sub>, welche 0,18 anstatt 0,12 pCt. Essigsäure entsprechen; eine Abweichung, welche fast in den Gränzen der Beobachtungsfehler liegt.

Es folgt hieraus, daß das Bleiweiß des Hrn. Stratingh Essigsäure in wägbarer Quantität enthält, wahrscheinlich als halb-basisches essigsaures Bleioxyd. Die gefundene Zusammensetzung der 4 Sorten ist demnach:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlensäure . . . . .	11,87	— 12,31	— 12,54	— 12,22
Hygroscopisches Wasser	0,56	— 0,44	— 0,76	— 0,55
Hydratwasser } . . . . .	2,01	— 1,81	1,37	— 1,75
Essigsäure			0,43	— 0,12
Bleioxyd . . . . .	85,67	— 85,52	— 84,90	— 85,74
	<hr/>			
	100,11	— 100,08	— 100,00	— 100,38.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel PbO, H<sub>2</sub>O + 3 (PbO, CO<sub>2</sub>), welche in 100 Th. giebt:



3 At. Kohlensäure . . . . .	12,72
1 „ Hydratwasser . . . . .	1,72
4 „ Bleioxyd . . . . .	85,56
	<hr/>
	100,00.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, daß das reine künstliche Bleiweiß weder ein neutrales, noch ein basisches kohlen saures Bleioxyd ist, sondern ein Gemenge von kohlen saurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, welches man im isolirten Zustande noch nicht kannte; daß das holländische, ebenso wie das englische und Kremser Bleiweiß, hinsichtlich ihres Gehalts an Hydrat variiren; daß außer diesen beiden Materien noch eine geringe Menge von essigsaurem, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei darin enthalten ist und daß das holländische Bleiweiß endlich etwas metallisches und Schwefelblei enthält. — Das Stratingh'sche Bleiweiß zeichnet sich durch seinen größeren Gehalt an kohlen saurem Salz, durch die Abwesenheit von Blei, Schwefelblei, Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd aus; es enthält aber dafür mehr essigsaures Salz,

Darf man diesem letzteren den höheren Werth des Stratingh'schen Fabrikats und seine Fähigkeit im Dunkeln unverändert zu bleiben, wenn es mit Mohnöl gemengt und auf eine Glasplatte aufgetragen ist, zuschreiben? Dies scheint mir nicht wahrscheinlich, hauptsächlich weil es, selbst unter den gewöhnlichen holländischen Sorten, Bleiweiß giebt, die 0,5 pCt. Essigsäure enthalten und sich doch nach wenigen Tagen im Dunkeln verändern. Es scheint mir aber, daß der Hydratgehalt die Ursache dieser Farbenänderung ist und daß das Bleiweiß sich im Dunkeln um so besser hält, je weniger es davon enthält. Das Kremser Weiß, welches am wenigsten Kohlensäure bei der Analyse lieferte, verändert sich zuerst und am stärksten, während ein neutrales kohlen saures Bleioxyd, das ich mir selbst bereitet habe, mit Mohnöl gemengt, selbst im Dunkeln unverändert blieb.

Ich glaube demnach schliessen zu können, daß die Farbe um so hältbarer ist, je größer der Kohlensäuregehalt. Man muß also bei der Bleiweißbereitung dahin streben, die Quantität des kohlensauren Bleioxyds zu vermehren und die des Hydrats zu vermindern. Es ist aber nicht thunlich, dies durch einen Strom von Kohlensäure zu erreichen. Der folgende Versuch wird dies beweisen.

Ich leitete in ein Gemenge von gepulvertem Kremser Weiß und von Nro. IV. des Stratingh'schen Produkts mit Wasser 5 Stunden lang Kohlensäure ein. Das Pulver wurde bei 130° getrocknet und analysirt.

I. 6,730 Kremser Weiß gaben 1,012 Kohlensäure und 0,043 Wasser. — 2,176 gaben 1,846 PbO.

II. 3,902 Stratingh'sches Bleiweiß gaben 3,376 PbO.

	I.	II.
Kohlensäure . . . . .	15,04	
Hydratwasser . . . . .	0,59	
Bleioxyd . . . . .	84,83	84,85
	100,46.	

Beide neue Bleiweißsorten entfernen sich noch von dem neutralen Salz, welches 16,54 Kohlensäure und 83,46 Bleioxyd enthält, durch einen geringeren Gehalt an Kohlensäure; sie enthalten noch Hydrat, obschon der Gasstrom mehrere Stunden unterhalten wurde. Die Leichtigkeit, mit welcher das Bleioxyd Kohlensäure absorbiert, ist demnach in dem Bleiweiß durch irgend eine thätige Ursache aufgehoben und es scheint mir, daß diese Ursache nur in einer innigen Verbindung des Bleioxydhydrates mit dem kohlensauren Bleioxyd selbst gesucht werden darf. Die Essigsäure wird, bei der Darstellung des Bleiweißes mittelst Einleiten von Kohlensäure in ein basisches Bleisalz ihrerseits entgegenwirken. Die Analyse von französischem oder schwedischem Bleiweiß wird zeigen, ob sich darin, außer dem Hydratwasser, noch Essigsäure in merklicher Menge vorfindet.

Es ist ziemlich schwierig durch Fällung eines Bleisalzes mit einem kohlen sauren Alkali ein neutrales kohlen saures Bleioxyd zu erhalten. Bei der geringsten Abweichung in der Zusammensetzung des kohlen sauren Alkali's enthält das kohlen saure Bleioxyd Hydrat oder etwas eines Doppelsalzes oder endlich ein basisches Bleisalz, z. B. essig saures. Ich fällte reines essig saures Bleioxyd durch überschüssiges kohlen saures Kali, so rein, als ich mir es verschaffen konnte; der mit reinem Wasser gewaschene Niederschlag wurde bei 130° getrocknet. 6,934 gaben 0,986 Kohlensäure und 0,008 Wasser. — 2,742 gaben 2,292 PbO. — Dies entspricht:

	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlensäure . . . . .	16,34	— 1	16,54
Hydratwasser . . . . .	0,13	„	
Bleioxyd . . . . .	83,59	— 1	83,46
	<u>100,06</u>		<u>100,00.</u>

Der Versuch war mit vieler Sorgfalt ausgeführt und das Bleioxyd war vollkommen gelb. Der Verlust an Kohlensäure und der Ueberschuss an Bleioxyd beweisen beide, daß die 0,13 pCt. Wasser keine Fehler des Versuchs sind, sondern daß wirklich etwas Bleioxydhydrat beigemischt war, welches durch das freie Alkali des nicht völlig neutralen kohlen sauren Kali's gefällt wurde. Das Salz gab, in einer Glasröhre über der Spiritusflamme erhitzt, keine Spuren von Essigsäure, welche in dem gewöhnlichen Bleiweiß leicht zu unterscheiden sind.

Das Bleioxydhydrat, dessen Existenz in dem Bleiweiß wir oben angenommen haben, ist noch nicht für sich dargestellt worden. Payen hat ein krystallinisches Hydrat beschrieben, das nach ihm aus 3 Atomen Oxyd und 1 Atom Wasser besteht. Ein Hydrat von der nämlichen Zusammensetzung bildet sich durch Fällung von essig saurem Bleioxyd mit Aetzkali und Digestion des Niederschlags mit einem Ueberschuss von Alkali.

Das essig saure Salz wurde mit reinem Kali gefällt, die Flüssigkeit abgossen, ein Ueberschuss von Alkali zugesetzt

und lange gekocht um das basisch essigsaure Salz zu zerlegen. Das Oxyd wurde in einem verschlossenen Apparat, in den man vorher zur Entfernung der Kohlensäure in der Luft viel Aetzkali gebracht hatte, mit kohlen säure freiem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure gestellt. Nach 15 Tagen trocknete man 5,943 davon in einem reinen Luftstrom bei  $100^{\circ}$ . Sie verloren 0,017. Zwischen  $100^{\circ}$  und  $130^{\circ}$  verlor der Niederschlag nichts mehr, bei  $131^{\circ}$  ging aber von Neuem Wasser fort in dem Maasse mehr, als die Temperatur bis auf  $180^{\circ}$  stieg. Der Totalverlust betrug  $0,160 = 2,69$  pCt. Diefes giebt  $3 \text{ PbO} + \text{aq}$ .

Derselbe Versuch wurde noch zweimal von Hrn. Cop und mit ganz gleichem Resultat wiederholt.

3,5735 bei  $100^{\circ}$ , verloren bei  $187^{\circ}$   $0,0855 = 2,39$  pCt.

5,144 — — — —  $186^{\circ}$   $0,124 = 2,41$  pCt.

Es unterliegt also keinem Zweifel mehr, dafs ein solches Hydrat existirt; das Hydrat  $\text{PbO} + \text{aq}$ , das in dem Bleiweifs enthalten ist, bleibt indessen im freien Zustande noch darzustellen.

## Ueber das kohlen saure Bleioxyd und das Bleiweifs pflaster;

von *Aug. Bette*.

Es ist eine schon von Mehreren gemachte Erfahrung, dafs dasjenige Bleiweifs, welches nach der Methode von Thénard bereitet und das, welches durch Fällen einer neutralen Bleioxydsalzlösung mit kohlen sauren Alkalien erhalten wird, sich weit weniger gut zum Decken und zum Bleiweifs pflaster anwenden läfst, als dasjenige, welches durch Aussetzen dünner Bleiplatten der Einwirkung von Essigdämpfen dargestellt worden ist. Pfaff machte zuerst darauf aufmerksam, dafs

das Bleiweiß von der ältern Methode eine andere Zusammensetzung habe, als das nach der neuern Methode und das durch Fällen einer neutralen Bleisalzlösung mit kohlen sauren Alkalien erhaltene. Das letztere sey die neutrale kohlen saure Verbindung, das erstere hingegen ein basisches kohlen saures Bleioxyd, in welchen 2 Atome Bleioxyd mit 1 Atom Kohlen säure verbunden sey. Diese Angabe wurde allgemein als richtig angenommen und dem älteren Bleiweiß zur Pflasterbereitung und als Malerfarbe wegen seiner grösseren Deckkraft der Vorzug gegeben. Im Jahre 1836 machte Bischof eine Untersuchung bekannt, nach welcher sich heraus zu stellen schien, daß das Bleiweiß der älteren Methode keineswegs verschieden sey von dem der neuern Bereitungsweise; er fand nämlich, daß verschiedene Sorten von Kremserweiß eben so viel Bleioxyd enthielten, als diejenigen Sorten von Bleiweiß, welche durch Fällen einer basischen Bleioxydsalzlösung mit Kohlen säure erhalten worden waren. Allein Bischof begnügte sich nur damit, die Menge des Bleioxyds in den fraglichen Präparaten zu bestimmen und unterließ es, die Menge der damit verbundenen Kohlen säure gleichfalls auszumitteln. War demnach auch die Quantität des Bleioxydes bei den verschiedenen Produkten als nahe übereinstimmend gefunden, so liefs doch das Unterlassen der Kohlen säurebestimmung und der Umstand, daß das ältere Bleiweiß zum Decken und ganz besonders zur Bereitung des Bleiweißpflasters weit besser sich eignet, als das nach der neuen Methode dargestellte, noch einen Zweifel darüber, ob beide in ihrer Zusammensetzung wirklich identisch wären.

Um zu sehen, ob die beiden auf verschiedene Weise bereiteten Präparate eine gleiche Zusammensetzung hätten oder nicht, untersuchte ich zuerst ein Kremserweiß, welches aus einer alten Sammlung herrührte und von dem es gewiß war, daß es nicht nach dem von Thénard zuerst angegebenen Ver-

fahren bereitet seyn konnte. 10 Gran davon wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei keine Spur eines Rückstandes blieb; die Auflösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag auf ein doppeltes Filter gebracht, getrocknet und dann gewogen. Ein bestimmtes Gewicht wurde aus dem Filter genommen und geglüht, aus dem erhaltenen Verlust dann derjenige berechnet, welchen das auf dem Filter noch zurückgelassene erlitten haben würde, wenn es ebenfalls geglüht worden wäre. Auf diese Weise ergaben sich für das schwefelsaure Bleioxyd 11,55 Gran, worin 8,4967 Bleioxyd enthalten sind.

Die Bestimmung des Bleioxyds wurde wiederholt und dieses Mal von 10 Gran, 11,628 Gran schwefelsaures Bleioxyd oder 8,5539 Bleioxyd erhalten.

Um die Kohlensäure zu bestimmen, wurden 20 Gran des Kremserweisses in eine Retorte geschüttet, Wasser darauf gegossen und dann eine kleine Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure hineingeworfen und zwar so, daß sie in der Flüssigkeit stehen blieb. Nach dem Aufstecken des Stöpsels wurde die Retorte geschüttelt, dadurch die Glasröhre umgeworfen und so die Säure mit dem Bleiweiß in Berührung gebracht. Durch Erhitzen und Kochen wurde die Kohlensäure vollständig ausgetrieben und durch eine Auflösung von Chlorbaryum die mit kaustischem Ammoniak vermischt war, aufgefangen. Die Flüssigkeit hatte sich nur unbedeutend getrübt; das Gefäß wurde verschlossen und mehrere Stunden auf einer heißen Stelle stehen gelassen. Der jetzt entstandene kohlensaure Baryt wurde eben so wie das kohlensaure Bleioxyd gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen. Er betrug von den angewandten 20 Gran des Kremserweisses 11,115 Gran, die 2,40 Gran Kohlensäure anzeigen.

Die Kohlensäure wurde zum zweiten Male auf dieselbe Weise bestimmt und dieses Mal von 20 Gran Kremserweiß

11,484 Gran kohlen saurer Baryt erhalten, deren Kohlensäure 2,580 Gran beträgt.

Um ganz überzeugt zu seyn von der Richtigkeit der Kohlensäurebestimmung wurden auf's Neue 20 Gran in Arbeit genommen und die entwickelte Kohlensäure in einer mit kaustischem Ammoniak vermischten Auflösung von essigsauerm Baryt aufgefangen und dieses Mal 11,245 Gran kohlen saurer Baryt erhalten, welche 2,520 Kohlensäure berechnen lassen.

Es war möglich, dafs das in Untersuchung genommene Kremserweifs, aufser dem kohlen sauren Bleioxyd noch etwas essigsaueres Bleioxyd enthalten konnte; um diese zu finden, wurde 1 Drachme mit 2 Drachmen concentrirter Schwefelsäure destillirt und ein nach schwefeliger Säure riechendes Destillat erhalten, das mit kohlen saurem Baryt gesättigt in der abfiltrirten Lösung mit kohlen saurem Ammoniak versetzt nicht die geringste Spur eines Niederschlags hervorbrachte. Das Kremserweifs war demnach ganz frei von Essigsäure.

Die Resultate der Analyse bestehen also in Folgendem:

1) 8,4967 Bleioxyd	2) 8,5539 Bleioxyd	3) „ Bleioxyd.
1,245 Kohlensäure	1,294 Kohlens.	1,2691 Kohlens.
0,2583 Verlust	0,1521 Verlust.	

Das Mittel davon ist: — in 100 Th. also

Bleioxyd . . . . .	8,5253	—	85,2534
Kohlensäure . . . . .	1,2940	—	12,6530
Verlust . . . . .	0,2093	—	2,0936.

Der Verlust, welcher sich ergeben hat, kann nur im Gummi bestehen, welches in Wasser gelöst, dazu verwendet wird, das Produkt in Formen zu bringen.

Berechnet man aus diesen Daten das Atomverhältnifs, in welchem das Bleioxyd mit der Kohlensäure verbunden ist, so ergibt sich, dafs beinahe 3 Atome Bleioxyd mit 2 Atomen Kohlensäure in Verbindung stehen. Da nun bei den Bleisalzen das Verhältnifs von 3 Atomen Oxyd auf 2 Atomen Säure

nicht gewöhnlich ist, so ist anzunehmen, daß das untersuchte Kremserweiß eine Verbindung von gleichen Atomen neutralem und einfach basischem kohlen-sauren Bleioxyd repräsentirt =  $PbO \cdot CO_2 + CO_2, 2 PbO$ . Darnach berechneth müssen für 100 erhalten werden.

88,35 Bleioxyd

11,65 Kohlensäure.

Die untersuchte Verbindung giebt für 100 Th. 87 Bleioxyd und 13 Kohlensäure.

Ich lasse es dahin gestellt seyn, ob der Verlust, welcher sich bei der Analyse ergab, blos aus Gummi besteht oder ob er nicht auch noch Wasser enthält, welches mit dem überschüssigen Bleioxyd zu Hydrat verbunden ist.

Es war nun noch nöthig, auch dasjenige kohlen-saure Bleioxyd zu untersuchen, welches durch Fällen eines neutralen Bleisalzes mit kohlen-saurem Kali erhalten wird. Dieses war um so nothwendiger, als sich dabei ergeben mußte, ob bei den vorigen Versuchen die Kohlensäure richtig bestimmt worden war. Es wurde hierzu der Niederschlag verwendet, welcher bei der Bereitung des essig-sauren Kali's als Nebenprodukt abgefallen war. Zu bemerken ist noch, daß damals, wo ich das essig-saure Kali bereitete die Bleizuckerlösung vor dem Fällen nicht filtrirt wurde.

10 Gran dieses Bleiweißes lösten sich vollständig in Salpetersäure auf und gaben 11,55 Gran schwefelsaures Bleioxyd, also genau so viel, wie das Kremserweiß; darin müssen enthalten seyn 8,4967 Bleioxyd. 20 Gran gaben ferner aus der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumlösung 14,115 Gran kohlen-sauren Baryt, welche 3,1637 Gran Kohlensäure berechnen lassen. 10 Gran gaben mithin 8,4967 Bleioxyd und 100 : 84,967

1,5818 Kohlensäure	15,818
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
10,0785.	

Es wurde nun ein kohlen-saures Bleioxyd durch Fällen



einer filtrirten und mit etwas Essigsäure versetzten Auflösung von Bleizucker mit kohlen saurem Ammoniak bereitet. 10 Gran desselben gaben 11,34 Gran schwefelsaures Bleioxyd = 8,3492 Oxyd und 20 Gran lieferten aus der mit kaustischem Ammoniak versetzten essigsäuren Barytlösung 14,25 Gran kohlen sauren Baryt, folglich 3,2 Kohlen säure. Dieses Bleiweifs liefs also finden:

$$8,3492 \text{ Bleioxyd} = 83,492 \text{ Bleioxyd}$$

$$1,6 \text{ Kohlen säure} = 16,00 \text{ Kohlen säure.}$$

Die Analyse dieser beiden letzten kohlen sauren Bleioxyde beweist also unzweifelhaft, dafs die Bestimmung der Kohlen säure des Kremserweiffes richtig ausgefallen und dafs das letztere in seiner Zusammensetzung wesentlich verschieden ist von dem durch Fällen mit kohlen sauren Alkalien erhaltenen kohlen saurem Bleioxyd. Die Uebereinstimmung des Bleioxyd gehaltenes des Kremserweiffes und des zuerst untersuchten kohlen sauren Bleioxydes war überraschend und machte mich anfangs glauben, dafs beide von einander doch nicht verschieden seyn könnten, bis die Ausmittelung der Kohlen säure jeden Zweifel hob. Das einfach kohlen saure Bleioxyd, welches nach der Formel  $\text{PbO}, \text{CO}_2$  zusammengesetzt ist und aus 83,5 Bleioxyd und 16,5 Kohlen säure bestehen mufs, lieferte 71,25 pCt. kohlen sauren Baryt, während das Kremserweifs nur 56,4 Procent gab, folglich eine Differenz von nahe 15 Procent berechnen läfst.

Pfaff hat angegeben, dafs das nach der ältern Weise bereitete Bleiweifs 91 Procent Oxyd, und wenn das Fehlende Kohlen säure ist, 9 Procent derselben enthält, was genau 2 Atome Bleioxyd und 1 Atom Kohlen säure beträgt. Die von Pfaff gefundene Zusammensetzung ist demnach verschieden von der, welche ich erhalten habe und es wäre daher nicht unwahrscheinlich, dafs das nach der ältern Methode dargestellte Bleiweifs wechselnde Mengen von einfach basi-

schem kohlensaurem Bleioxyd enthielte, da die Bereitungsart allerdings die Bedingungen enthält, ein Produkt mit variirendem Bleioxydgehalt zu liefern. Ich muß bedauern, daß ich nicht im Stande gewesen bin, verschiedene Sorten des nach dieser Weise bereiteten Bleiweißes untersuchen zu können, da mir Fabriken, welche ein solches liefern, unbekannt sind.

Einen solchen verschiedenen Oxydgehalt des Bleiweißes scheinen die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung des Bleiweißpflasters anzudeuten, es wäre sonst nicht einzusehen, warum man nicht eine einzige Vorschrift als constant beibehalten hat, wie dieses bei dem Silberglätzpflaster geschehen ist, zu welchem gewiß allgemein 5 Theile Glätte auf 9 Theile Oel vorgeschrieben sind. So schreibt Spielmann vor in seiner Pharmacop. generelle 8 Th. Bleiweiß 6 Th. Oel

Pharm. Bavar. u. Saxon.	8	—	—	4	—	—
VanMons Ph. universelle	8	—	—	8	—	—
Swediaurs Ph. med. pract.	1	—	—	12	—	— 3 Th. Wachs
Pharm. Wirtemb. . . . .	8	—	—	1	—	— 4 — —
— Sardica . . . . .	8	—	—	8	—	— 2 — —
Disp. fuldense . . . . .	12	—	—	10	—	— 1 — —
Van Mons . . . . .	8	—	—	12	—	— 2 — —
Derselbe 16 Th. Glätte	8	—	—	32	—	— 8 — —

Nach der neuesten Preussischen Pharmacopoe sollen 1 Th. Glätte,  $4\frac{1}{2}$  Theile Oel und 7 Theile Bleiweiß zum Pflaster genommen werden, allein man erhält nach derselben bei Anwendung eines neutralen kohlensauren Bleioxydes kein festes Pflaster, wenn man sich nicht durch einen größeren Zusatz von Glätte und etwas Wachs zu helfen sucht. Bevor ich Gelegenheit hatte, mich von der verschiedenen Zusammensetzung des Kremserweißes zu überzeugen, legte ich einmal die Angabe von Pfaff zu Grunde und berechnete, wie viel Oxyd nöthig sey, mit dem neutralen kohlensauren Bleioxyd ein basisches Salz hervorzubringen. Nach dieser

Abänderung, die auf die Vorschrift der Pharmacopoe bezogen, 50 Theile Glätte, 46 Theile Bleiweifs auf 54 Theile Oel gab, wurde auf die schnellste Weise ein ausgezeichnet schönes Pflaster erhalten, allein dieses konnte nicht anders seyn, da das Verhältnifs der Glätte zum Oel gröfser ist, als im Silberglätzpflaster, und dies allein schon hinreichend seyn muszte, ein festes Pflaster zu bilden. Dieser Versuch beweist daher nur, dafs selbst bei einem so grosen Zusatz von Glätte ein Pflaster von ausgezeichneter Weifse erhalten wird.

Da nun gegenwärtig das meiste im Handel vorkommende Bleiweifs nach der neuern Methode bereitet worden ist und sich ohne Zusatz von Glätte nicht zum Pflaster eignet, so würde ich vorschlagen, so viel Glätte anzuwenden, als nöthig ist, mit dem Oel allein schon ein Pflaster zu bilden und das, was man an Glätte mehr genommen hat, von dem vorgeschriebenen Bleiweifs abzuziehen. Man wird dann auf 54 Oel, 30 Glätte und 66 Bleiweifs anzuwenden haben, wo dann stets ein gleichmäfsiges schönes Pflaster erhalten wird, das eben so gut auf dem Beindorff'schen Apparat bereitet werden kann, wie das Silberglätzpflaster. An ein Biegen des Apparats ist hierbei nicht zu denken, da der zinnerne Rand von einem eisernen Ring gestützt wird.

---

## Notiz über ein krystallinisches Produkt der Zersetzung des ätherischen Senföls.

Hr. Apotheker Joh. Ed. Simon in Berlin hat durch Behandlung des ätherischen Senföls mit kaustischem Natron eine krystallisirbare farblose, stickstoffhaltige Substanz erhalten, über deren Entstehung und Zusammensetzung in dem nächsten Hefte weitere Nachricht gegeben werden wird. D. Red.

---

ANNALEN  
DER  
CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXIII. Bandes drittes Heft.

Ueber das Gesetz der Substitutionen und  
die Theorie der Typen;

von *J. Dumas*.

In der vorliegenden Abhandlung werde ich verschiedene Regeln und ihre Folgerungen auseinandersetzen, die so oft der Gegenstand wichtiger Mittheilungen an die Academie waren, das ich es als unnütz betrachten würde, ihre Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen, wenn die Entwicklungen; in welche ich eingehen mußte, ihr nicht eine ungewöhnliche Ausdehnung gegeben hätte. Die Academie wird mir aber verzeihen, wenn sie die Wichtigkeit und die Mannigfaltigkeit der Fragen kennen wird, die ich darin zu vereinfachen mich genöthigt sah, und welche die folgenden sind:

1. Kann man in jeder Verbindung die Elemente durch einfache Körper oder durch zusammengesetzte, welche deren Rolle spielen, Aequivalent für Aequivalent, ersetzen?

2. Gehen diese Substitutionen nicht oft vor sich, ohne das dadurch die Natur der Verbindung im Allgemeinen verändert wird; gehören alsdann die so gebildeten Körper demselben *chemischen Typen* an, aus welchem sie entstanden sind?

3. Können diese Substitutionen in andern Fällen, Pro-

dukte liefern, die in ihrem Verhalten völlig verschieden sind von denjenigen, woraus sie hervorgingen, und ist es alsdann nichts desto weniger zulässig sie als demselben *molecularen Typen* angehörend zu betrachten?

4. Kann die Nomenclatur der organischen Verbindungen, von jetzt an, so gehandhabt werden, daß der Name von jedem Körper den chemischen Typen oder selbst den molecularen Typen ausdrückt, welchem er angehört?

5. Zwingen uns die Erscheinungen der Substitution dazu, den Werth sehr zu modificiren, welcher bis auf die neuesten Zeiten den organischen Radikalen beigelegt worden ist?

6. Ist die, durch die elektrochemische Theorie den Elementen der Verbindungen zugeschriebene elektrische Rolle nicht im völligen Widerspruch mit den Erscheinungen der Substitution?

Ich werde eine jede dieser Fragen, der Reihe nach, einer aufmerksamen Untersuchung unterwerfen, indem ich mich an das halte, was sie Allgemeines und Hervorragendes darbieten, ohne in weitere Details einzugehen, die ihre Stelle besser in speciellen Abhandlungen finden werden.

### *Substitutions-Gesetz.*

Vor einigen Jahren erwähnte Gay-Lussac in seinen Vorlesungen eines sehr einfachen Versuchs, der der Ausgangspunkt einer unermesslichen Folge von Untersuchungen und Entdeckungen geworden ist. Ich habe beobachtet, sagte dieser ausgezeichnete Chemiker, daß das Wachs bei seiner Behandlung mit Chlor, Wasserstoff verliert, indem es ein Vol. Chlor aufnimmt, welches dem des entzogenen Wasserstoffs ganz gleich ist.

Ich habe, meinerseits, das Terpentinöl ähnlichen Versuchen unterworfen und mich überzeugt, so wie dies Herr Deville kürzlich ebenfalls beobachtete, daß es mit Leichtig-

keit 8 Vol. Wasserstoff verliert und an deren Stelle 8 Vol. Chlor aufnimmt, wodurch also die Verbindung  $C_4 \left. \begin{matrix} H_{24} \\ Cl_8 \end{matrix} \right\}$ , abgeleitet von dem ursprünglichen Oel  $C_4 H_{32}$ , entsteht.

Gleichzeitig habe ich die Zusammensetzung einiger außerwöhnlichen, aus dem Alkohol hervorgegangenen Produkte untersucht, nämlich: das Chloral, Chloroform, Bromoform und Jodoform, wovon ich eine genaue Analyse gegeben und ihre Bildung zu erklären versucht habe.

Bei Gelegenheit dieser Arbeit wurde das Gesetz der Substitutionen zum erstenmal entwickelt. Da man aber damals glaubte, daß gewisse organische Materien und namentlich der Alkohol, fertig gebildetes Wasser enthielten, so schrieb das Substitutionsgesetz, so wie ich es zuerst auseinandersetzte, diesem Wasser eine Rolle zu, welche zu vielen Einwürfen Veranlassung gab. Auf diesen Punkt weitläufiger zurückzukommen, dies würde gegenwärtig ohne Interesse seyn, denn die Chemiker, welche die Realität von Substitutionen annehmen, haben meistens aufgehört, die Gegenwart von fertig gebildetem Wasser, in den Verbindungen, wo diese Substitutionen vor sich gehen, vorauszusetzen.\*)

Da nun die Rolle, die ich dem Wasser zugeschrieben hatte, nicht mehr in Betracht kommt, obgleich sie mit den chemischen Erscheinungen im Allgemeinen verträglich ist, so

\*) Man wird überdies bemerken, daß ich bei der Annahme, daß das Chlor dieses Wasser zersetze, sich des Wasserstoffs bemächtige und den Sauerstoff in der Verbindung lasse, eine sehr logische Supposition gemacht habe. Ein analoger Fall bietet sich dar, wenn das, mit Brom zersetzte, benzoesaure Silberoxyd, Bromsilber liefert, wo der Sauerstoff des Oxyds sich auf die Benzoesäure wirft.

Wenn ich hinzugesetzt hätte, daß der Sauerstoff selbst das in den Verbindungen enthaltene Wasser zersetzen könne, so ließe ich mich von der Theorie der Cementation leiten, bei der man annimmt, daß das Kohleneisen durch Eisen zersetzt werde.

mufs man das Gesetz der Substitutionen auf folgenden Ausdruck beschränken :

Wenn man eine wasserstoffhaltige organische Substanz mit Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff u. s. w. behandelt, so entziehen ihr diese Körper im Allgemeinen Wasserstoff und für ein Aequivalent des weggenommenen Wasserstoff geht ein Aequivalent Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff in die Verbindung ein.

Ist diese Erscheinung allgemein? Hat sie einen ihr eigenthümlichen Charakter? Diefs wollen wir nun untersuchen.

Jederman weifs, dafs bei der wechselseitigen Einwirkung der Körper gewisse Relationen im Gewichte stattfinden und dafs es nicht hinreicht zu sagen, dafs Schwefel, Sauerstoff sich verbinden oder einwirken auf Zink oder Blei, sondern man mufs sagen, dafs Massen von Schwefel, welche 201 wiegen, und von Sauerstoff die 100 wiegen, einwirken oder sich verbinden mit Massen von Zink, die 403 wiegen und von Blei, welche 1294 wiegen. Diese Massen sind die chemischen Aequivalente; eine jede chemische Action geht zwischen ihnen oder ihren Multipeln vor sich.

Wenn man nun sagt, dafs in einer organischen Verbindung ein Aeq. Wasserstoff entzogen und durch ein Aeq. Chlor ersetzt werden kann, so heifst diefs evident ein Gesetz aussprechen, das mit dem allgemeinen Gesetz der wechselseitigen Einwirkung der Körper nach Aequivalenten in vollkommenem Einklang steht. Jedermann begreift, dafs, wenn aus einem krystallisirten Körper durch Aufnahme von Chlor und Verlust von Wasserstoff, die aber nicht durch Aequivalente ausdrückbar sind, ein anderer ebenfalls krystallisirter Körper entstehen könnte, man daraus schliessen müfste, dafs die Aequivalententheorie falsch ist. Das Gesetz der Substitutionen mufs also mit der Theorie der Aequivalente in Einklang stehen, wie diefs übrigens der allgemeine Ausdruck, den man ihm gegeben hat, andeutet.

In der Aussage aber, daß das Gesetz der Substitutionen keinen eigenthümlichen Charakter habe, daß es nur ein besonderer Fall der Aequivalententheorie sey, darin liegt entweder ein Doppelsinn oder ein unermesslicher Schritt. Daß dieser Schritt übersprungen war, als das Substitutionsgesetz ausgesprochen wurde, daß nichts die Ursache davon, es einem theoretischen Prinzip anzureihen, vorhersehen liefse, begreife ich ohne Mühe. Auch nimmt, unter den Einwürfen der deutschen Chemiker gegen das Substitutionsgesetz, dieser immer den ersten Rang ein. Die Gelehrten, welche vor einigen Jahren es in dieser Weise betrachteten, hatten ohne Zweifel das Recht dazu, sie mußten aber ganz überrascht seyn, daß sich so viele geschickte Leute widersetzen, darin einen speciellen Charakter zu finden.

Was mich betrifft, so erwarte man nicht, wenn ich an die Fortdauer des Substitutionsgesetzes, an seine Wichtigkeit geglaubt habe, als ich vor 5 Jahren es allein vertheidigte, daß ich die Ansicht ändern könne, wenn der ausgezeichnetste Chemiker Englands, Graham, sie ohne Einschränkung annimmt, wenn sie Liebig, nachdem er sie lebhaft angefochten hat, gegenwärtig als eine Uebereinkunft der Wissenschaft acceptirt\*), wenn so viele, oft zu ihrer Bekämpfung unternommene Arbeiten ihr eine völlige Weihe gegeben haben; wenn wir endlich, weit entfernt in dem Substitutionsgesetz eine einfache Thatsache des Versuchs zu sehen, auf seine Ursache zurück gehen können.

Zu sagen also, wie dies Hr. Pelouze gethan hat, daß das Phänomen der Substitutionen nur ein besonderer Fall der Aequivalententheorie sey, dies heißt zwei vollkommen bekannte Dinge als eine Neuigkeit vorbringen, nämlich erstens: daß bei der Einwirkung zweier Körper nicht immer Substitution stattfindet und zweitens, daß, wenn dies der Fall

\*) Bis zur einer gewissen Grenze.



ist, dieß nach Aequivalenten vor sich geht. Dieß hindert nicht, daß das Phänomen der Substitutionen einen speciellen Charakter trägt und einen so besonderen Fall der chemischen Action ausmacht, daß man sie von jeder anderen, wie ich es gethan habe, absolut unterscheiden muß.

Um zur Ueberzeugung zu kommen, daß das Phänomen der Substitutionen nicht allgemein ist, dazu bedarf es keiner neuen Thatsachen, es reicht hin meine, seit einiger Zeit so oft citirte Abhandlung über die Chloressigsäure zu lesen. Man ersieht daraus, daß außer der, bei Einwirkung von Chlor auf die Essigsäure durch Substitution gebildeten Chloressigsäure, sich noch Kleesäure und Kohlensäure erzeugt, deren Bildung durch Substitution, wenigstens für den Augenblick, nicht erklärt werden kann. Es reicht ferner hin einen Blick auf meine Abhandlung über den Indigo zu werfen, worin gesagt ist, daß das Indigweiß, unter Einfluß des Sauerstoffs, ein Aeq. Wasserstoff verliert, ohne dafür etwas aufzunehmen. Es findet dabei also, ich bin davon überzeugt, keine Substitution statt. Die Hrn. Liebig und Wöhler haben später in ihren schönen Untersuchungen über die Harnsäure, Thatsachen derselben Art beobachtet; ganz neuerlich hat Hr. Kane solche in den Farbstoffen des Lackmus wieder gefunden.

Das Phänomen der Substitutionen ist also nicht allgemein; es ist dieß sogar eins seiner wesentlichsten Charaktere, wie man sogleich sehen wird.

Es ist nicht nur nicht allgemein, weil ein Körper unter Einfluß des Sauerstoffs, Wasserstoff verlieren kann, ohne dafür etwas aufzunehmen, sondern auch aus dem entgegengesetzten Grund. Das ölbildende Gas kann z. B., wie jedermann weiß, indem es 4 Aeq. Wasserstoff verliert, 6 Aeq. Chlor aufnehmen. Ein Chemiker, der nicht alle Zwischenstufen dieser Einwirkung analysirt hätte, wie dieß Hr. Regnault gethan hat, würde also, bei Vergleichung des ersten und

des letzten Gliedes, das Substitutionsgesetz fehlerhaft gefunden haben.

Im gegenwärtigen Augenblicke erklärt und begreift sich dies ohne Mühe, wenn man sagt, daß das Indigweiss, wenn es Wasserstoff verliert, ohne dafür etwas aufzunehmen, in einen neuen molecularen Typen übergeht; wenn man weiß, daß das ölbildende Gas einen demselben Typen angehörenden Chlorkohlenstoff und durch eine neue Aufnahme von Chlor eine neue Chlorverbindung eines verschiedenen Typen hervorbringen kann. Das Substitutionsgesetz wird also beobachtet, wenn die Körper ihren anfänglichen Typen beibehalten; im entgegengesetzten Fall ist es nicht mehr anwendbar; es dient dadurch selbst zur Unterscheidung der Körper, die ihren molecularen Typus beibehalten haben, von denjenigen, welche ihn einbüßten.

Es ist aber nicht nöthig zu dieser Erklärung seine Zuflucht zu nehmen, welche der Wunsch deutlich zu seyn, hier anzuführen mich veranlaßt hat, wenn man die Nothwendigkeit rechtfertigen will, das Substitutionsgesetz von anderen chemischen Reactionen zu unterscheiden.

Das Substitutionsgesetz drückt aus, daß man in einer organischen Verbindung 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff entziehen und sie durch 1, 2, 3 Aeq. Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff ersetzen kann. Es zeigt an, daß durch diese Substitutionen neue Körper entstehen, deren Eigenschaften man oft vorhersehen kann. Es deutet an, daß diese Reactionen solche sind, welche am häufigsten vorkommen, am wenigsten verändernd einwirken, und die leichtesten sind, welchen der Körper unterworfen werden kann.

Bevor das Substitutionsgesetz ausgesprochen war, wäre es niemand vorherzusehen möglich gewesen, wie sich ein wasserstoffhaltiger Körper unter Einfluß des Chlors oder Sauerstoffs verhalten würde. Gegenwärtig weiß es jedermann,

und ein solcher Chemiker führt, mittelst dieses Leitfadens, Arbeiten in einigen Tagen aus, die jahrelange Mühe erfordert hätten, bevor man sich seiner zu bedienen verstanden hatte.

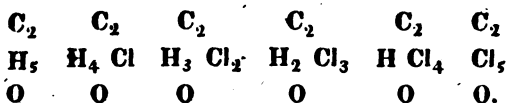
Fragen wir die Aequivalententheorie, was vor sich gehen muß, wenn man den Aether der Einwirkung des Chlors unterwirft, und sie wird uns ohnfehlbar antworten, daß sie davon nichts wisse oder auch, was auf dasselbe zurückkommt, sie wird uns hunderte von möglichen Fällen vorführen, zwischen welchen wir zu wählen haben.

Denn der Aether kann nach und nach die 5 Aeq. Wasserstoff, welche er enthält, verlieren, ohne dafür etwas aufzunehmen, wodurch 5 neue Körper entstehen; denn er kann, ohne etwas zu verlieren, 1, 2, 3, 4, 5 und noch mehr Aeq. Chlor aufnehmen, was, wenn man will, 10, 20, 30 neue Körper giebt; denn er kann, indem er ein einziges, oder zwei oder auch drei Aeq. Wasserstoff verliert, eine gröfsere oder geringere Anzahl Aeq. von Chlor aufnehmen und nach dieser letzteren Hypothese wird die Summe der Verbindungen fast unzählbar.

Endlich wird man eine fast unendliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen erhalten, wenn man hinzusetzt, daß der Sauerstoff des Aethers, sey es als solcher oder in der Form von Wasser oder von Kohlensäure, eliminirt werden kann.

Die Aequivalententheorie führt uns also die Bildung einer reichlichen Menge von Verbindungen vor Augen; sie ist zufrieden gestellt, vorausgesetzt, daß die Materien, welche der Aether verliert und die welche er aufnimmt, durch Aequivalente sich ausdrücken lassen.

Nicht so ist es mit dem Substitutionsgesetz. Nach ihm muß der Aether, wenn er Wasserstoff verliert, Chlor aufnehmen, und es giebt also nur 5 mögliche Verbindungen, deren Zusammensetzung vollkommen vorauszusehen war, nämlich:



Davon sind schon 3 bekannt und man hat nicht die geringste Gefahr zu laufen, wenn man die wahrscheinliche Entdeckung der beiden andern voraussagt.

Das Substitutionsgesetz sieht also in diesen 5 Verbindungen die *nächsten*, die *nothwendigsten* Modificationen des Aethers. Nach der Aequivalententheorie sind es irgend welche der mehr oder weniger *möglichen* Modificationen. Das eine sagt: Diese fünf Körper müssen sich zuerst, sehr leicht und in reichlicher Menge bilden; die andere sagte: sie können sich bilden und viele andere mit ihnen.

Bei der Essigsäure deutet die Theorie der Aequivalente die mögliche Bildung so zahlreicher Verbindungen an, daß der Beobachter durch nichts wird geleitet seyn. Das bestimmtere Substitutionsgesetz sieht und sagt vorher, daß die Essigsäure, wenn sie 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff abgibt, 1, 2, 3 Aeq. Chlor aufnehmen und so 3 neue Verbindungen bilden wird. Die eine davon ist die eigentliche Chloressigsäure.

Aus einer Menge möglicher und durch die Theorie der Aequivalente ohngefähr gleich vorausgesehener Reactionen scheidet das Substitutionsgesetz demnach mit Gewißheit diejenigen aus, welche sich zeigen werden; es sieht sie vorher, sagt sie vorher und bis jetzt war seine Beihülfe von einer wahrhaft unschätzbaren Wirksamkeit.

Wie würde man ohne dasselbe, in einigen kürzlich studirten Reactionen, dahin geführt worden seyn, sogleich 4 oder 5 gemengte, kaum von einander unterschiedene Produkte herauszufinden. Wie würde man außerdem wahrgenommen haben, daß die gewünschte Einwirkung noch nicht erschöpft ist, wenn die Formeln, durch die Unmöglichkeit sie mit dem

Substitutionsgesetz in Einklang zu bringen, nicht den Beobachter davon unterrichtet hätten.

Man erlaube mir eine aus der Reihe gewöhnlicher Vorstellungen gegriffene Vergleichung. Denken wir uns an die Stelle eines Menschen, der Schach spielen sieht, ohne die geringste Kenntnifs dieses Spiels zu besitzen. Er wird bald bemerken, daß man sich der Figuren des Spiels nach bestimmten Regeln bedienen muß. In der Chemie sind die Aequivalente unsere Figuren und das Substitutionsgesetz eine der Regeln, welche den Gang der Figuren beherrschen. Ebenso wie in dem schrägen Laufe der Bauern sich einer dem andern substituiren muß, ebenso muß bei den Substitutions-Erscheinungen ein Element an die Stelle des andern treten. Diefs hindert nicht, daß der Bauer sich vorwärts bewege, ohne etwas zu nehmen, so wie das Gesetz der Substitutionen nicht verbietet, daß ein Element auf einen Körper wirke, ohne darin etwas zu verdrängen oder zu ersetzen. Wie kann man glauben, daß die Kenntnifs der Regeln, welche das Spiel der Figuren unsers Schachspielers leiten, zur Erklärung der sich darbietenden Züge unnütz sey, oder um diejenigen vorherzusehen, welche aus den Verhältnissen der verschiedenen Figuren, der verschiedenen in Berührung gebrachten Agentien entstehen werden?

Es ist das, immer durch den Versuch gerechtfertigte, Vorhersehen, welches das Substitutionsgesetz charakterisirt. Wenn es sich an die Aequivalententheorie anknüpft, so rührt diefs daher, weil jede chemische Erscheinung durch Aequivalente ausdrückbar ist und weil die Thatsachen der Substitution chemische Erscheinungen sind; es rührt daher, weil jedes in der Chemie mögliche Ereignifs sich in Aequivalenten übersetzt und weil überhaupt eine *wahre* Thatsache immer eine *mögliche* seyn muß. Ebenso wie das Mögliche das

Wahre in sich begreift, ebenso und nicht anders, begreift die Theorie der Aequivalente das Substitutionsgesetz in sich.

Bis hierher bin ich davon ausgegangen, als wenn das Substitutionsgesetz sich wirklich nur auf die Ersetzung des Wasserstoffs, der die ersten Beispiele davon lieferte, anwenden liefse. Bekanntlich kann man aber in einer organischen Substanz nicht allein den Wasserstoff, sondern auch den Sauerstoff, den Stickstoff ersetzen, wie dies leicht durch zahlreiche Beispiele zu belegen ist.

Man kann ferner mit dem Kohlenstoff wahre Substitutionen vornehmen, was hinreichend darthut, wie künstlich diese Klassifikation der organischen Substanzen seyn würde, welche einzig und allein sich auf die bleibende Anzahl der Aequivalente des Kohlenstoffs in allen Verbindungen derselben Familie stützte.

In einer organischen Verbindung können demnach successiv alle Elemente verdrängt und durch andere ersetzt werden. Die Elemente, welche am leichtesten weggenommen werden, abgesehen von gewissen Bedingungen der Stabilität, die man noch nicht zum Voraus kennt, sind mit den energischsten Verwandtschaften begabt. Deshalb ist der Wasserstoff am leichtesten zu entziehen und zu ersetzen, deshalb ist der Kohlenstoff am widerspenstigsten, denn wir kennen nur wenige Körper, welche auf den Kohlenstoff nicht aber auf den Wasserstoff einwirken können.

Ich erwähne endlich noch, daß das Substitutionsgesetz nicht allein das Verschwinden gewisser oder aller Elemente der organischen Verbindung und ihre Ersetzung durch neue Elemente vorherzusehen erlaubt, sondern auch die Intervention gewisser zusammengesetzter Körper, wie z. B. des Cyans, Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, des Stickoxyds, der salpetrigen Säure, des Amids u. s. w., welche sich wie Ele-

mente verhalten und, indem sie die Stelle des Wasserstoffs einnehmen, zu neuen Verbindungen Veranlassung geben.

Das Substitutionsgesetz ist also eine fast unerschöpfliche Quelle von Entdeckungen. Es leitet die Hand des ihm vertrauenden Chemikers; es berichtigt seine Fehler, indem es ihm ihre Ursache zeigt; und aus einer Menge von möglichen aber ungewissen Reactionen hebt es einige heraus, welche nahe liegen, leicht hervorzubringen und von höherem Interesse sind.

### *Chemische Typen.*

Das Substitutionsgesetz bietet, an und für sich betrachtet, eine hinreichend praktische Wichtigkeit dar, um die Nothwendigkeit zu rechtfertigen, es von den allgemeineren chemischen Vorgängen zu unterscheiden.

Aber diese Unterscheidung wird noch nothwendiger, insofern dieser Art von Instinct, der dahin führt, es zuerst als ein Naturgesetz zu betrachten, fast die völlige Gewissheit folgt, dafs es mit einer der geheimnifsvollsten und wichtigsten Erscheinungen der Wissenschaft im Zusammenhange steht.

Ich meine die Existenz der chemischen Typen, die fähig sind, ohne zu zerfallen, die sonderbarsten Transformationen zu erleiden, worin alle Elemente nach und nach verschwinden und durch andere ersetzt werden können. Ich' meine diese organischen Typen, deren Aufnahme in das Gebiet der organischen Chemie mir, in Folge von durch das Substitutionsgesetz hervorgerufenen und sie am besten charakterisirenden Versuchen, unvermeidlich scheint.

So betrachtete ich, da die Essigsäure sich in Chloressigsäure verwandelt, ohne ihre Sättigungscapacität einzubüßen, letztere als Essigsäure, in welcher der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wurde; diese beiden Körper scheinen mir einem und demselben Typen, derselben Gattung anzugehören.

Als ich vor 5 Jahren die Analogie des Jodoforms, Bromoforms, Chloroforms und der wasserfreien Ameisensäure aufstellte, als ich hinzufügte, daß das Jod, Brom, Chlor und der Sauerstoff durch elektronegative Körper, wie Schwefel, Phosphor und Arsenik ersetzt werden könnten, stellte niemand die geringste Schwierigkeit entgegen; diese Reihe von Formeln hat ohne Hinderniß Eingang in die Wissenschaft gefunden.

Erst weil die fortschreitende Erfahrung gezeigt hat, daß das Chlor und der Wasserstoff die Fähigkeit besitzen einander in einer Verbindung zu vertreten, erheben sich gewisse Ueberzeugungen dagegen. Ich bin demnach dahin geführt worden zu untersuchen, was unter *organischen Typen* zu verstehen ist und will z. B. folgende Frage aufstellen: Kann man, da das Jod, Brom, Chlor und der Sauerstoff sich in einer Verbindung vertreten können, ohne ihren Typus zu zerstören, dieses Vermögen dem Wasserstoff verweigern? oder kann man, mit andern Worten, da das Jodoform, Bromoform, Chloroform und Oxyform als Arten einer und derselben Gattung angenommen sind, diesen Charakter dem Hydroform, d. h. dem Gas aus den essigsäuren Salzen, versagen, weil es Wasserstoff und nicht mehr einen elektronegativen Körper enthält?

Bevor ich meine Ansicht ausspreche, die übrigens wohl bekannt ist, ist es nothwendig über 3 Punkte ins Klare zu kommen, die Schwierigkeiten verursachen, dieß sind: die Definition der chemischen Typen, die der Haupteigenschaften und die Verwechslung der Rolle des Wasserstoffs und des Chlors in den Körpern.

Schon seit lange von der Nothwendigkeit durchdrungen, eine gute natürliche Klassifikation der organischen Körper aufzustellen, suchte ich deren Grundlagen in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften. Die Entdeckung der Chloressigsäure gab mir Gelegenheit, eine Ansicht dieser Art zu ent-



wickeln. Die Essigsäure und Chloressigsäure, als verschiedene Körper, bilden zwei Arten, die ich einer und derselben Gattung einverleibt habe, hinsichtlich der Analogie ihrer Haupteigenschaften und der Identität ihrer Formeln.

Ich schlage vor, auf diese Art alle Verbindungen, welche identische Formeln mit ähnlichen chemischen Eigenschaften besitzen, in einer und derselben Gattung zu vereinigen.

Das Chloroform, Bromoform, Jodoform constituiren eine Gattung; das ölbildende Gas und die verschiedenen, daraus abgeleiteten, chlorhaltigen Produkte eine andere, die Essigsäure und die Chloressigsäure eine dritte u. s. w.

Ich bringe demnach *die Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und welche mit denselben chemischen Haupteigenschaften begabt sind*, in eine und dieselbe Gattung oder was das nämliche sagen will, ich betrachte sie als demselben chemischen Typen angehörend. Aus der Definition des chemischen Typen folgt also die der Haupteigenschaften. An was erkennt man eine Haupteigenschaft? Diefs ist eine durch Beispiele, welche schlagend scheinen möchten, leicht zu beantwortende Frage.

Kocht man Chloressigsäure mit einem Alkali, so zersetzt sie sich sogleich in Kohlensäure und in Chloroform. Vereint man, wie ich es thue, die Essigsäure und Chloressigsäure in einer Gattung, so ist man genöthigt daraus zu schliessen, das die Essigsäure, mit Alkalien behandelt, sich ihrerseits in Kohlensäure und in einen dem Chloroform correspondirenden Kohlenwasserstoff oder in Sumpfgas zerlegen werde. Diefs ist genau das durch den Versuch erhaltene Resultat.

Aber, sagen die Hrn. Pelouze und Millon, diese Beziehungen sind rein zufällig. Wenn die Essigsäure sich beim

Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und in Sumpfgas umwandelt, so kommt dies daher, weil der Baryt ganz einfach die Bildung von Kohlensäure bedingt, weil er der Essigsäure alle Kohlensäure, welche sich ihrer Constitution nach zu bilden vermag, entzieht.

Nehmen wir für den Augenblick den ersteren Punkt an: warum bilden die übrigen Elemente der Essigsäure vorzugsweise Sumpfgas und nichts anderes? Es giebt 4 Gleichungen, die bei der niederen Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, gleich zulässig sind. Die Essigsäure kann, neben Kohlensäure, noch außerdem liefern:

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1. Kohle und Wasserstoff . . . . .            | $C_2 + H_8$     |
| 2. Methylen und Wasserstoff . . . . .         | $C_2 H_4 + H_4$ |
| 3. Oelbildendes Gas und Wasserstoff . . . . . | $2 C H_2 + H_4$ |
| 4. Sumpfgas . . . . .                         | $C_2 H_8$ .     |

Wenn man nur die allgemeinen chemischen Kräfte zu Rathe zieht, so bieten sich also wenigstens 4 Voraussetzungen dar, zwischen welchen zu wählen nichts berechtigt; es sind mögliche Reactionen. Zieht man aber die Betrachtung der Typen ins Spiel, so wählt sie unter diesen vier möglichen Reactionen die nothwendige, nämlich die, wodurch 4 Vol. eines Kohlenwasserstoffs entstehen, welcher dem Chloroform entspricht, den er bei dieser Zersetzung repräsentirt.

Es reicht demnach nicht hin, die Zersetzung der Essigsäure durch Alkalien zu erklären, indem man sagt, daß diese die Bildung von aller Kohlensäure, welche sich erzeugen kann, bedinge, man muß auch von der Entstehung des Sumpfgases Rechenschaft geben. Wenn aber 4 gleich mögliche Gleichungen sich darbieten, wie soll man wählen?

Man sieht wohl, die Kenntniß der organischen Typen stößt auf dieselbe Schwierigkeit wie das Substitutionsgesetz. Man führt die Typen auf die allgemeinen chemischen Kräfte

zurück, wie man die Substitutionen auf die Aequivalente zurückführte.

Die Antwort ist also dieselbe: wenn man blofs die allgemeinen chemischen Kräfte mit ins Spiel zieht, so ist die Zersetzung der Essigsäure in Kohlensäure und in Sumpfgas eine Möglichkeit; geht man von der zwischen Essigsäure und Chloressigsäure bestehenden Analogie aus, so ist sie eine Nothwendigkeit. In dem ersteren Falle wäre man vollkommen zufrieden gewesen, wenn sich Kohle abgesetzt, wenn sich Methylen oder ölbildendes Gase entwickelt hätte; im zweiten Falle muß absolut Sumpfgas frei werden.

Es ist aber evident, daß die Bildung von Kohlensäure und Sumpfgas, bei der Zersetzung der Essigsäure durch Alkalien eine Thatsache ist, welche gegen die allgemeinen Vorstellungen in der Chemie nicht anstößt und welche sich durch das Spiel allgemeiner Verwandtschaften erklärt. Es war nicht nöthig, diese darzuthun: die Wahrheit eines Factums begreift dessen Möglichkeit immer in sich. — Von allgemein chemischem Gesichtspunkte aus konnte sich also Sumpfgas bilden, von dem Gesichtspunkte der Theorie der organischen Typen aus mußte es sich bilden.

Gehen wir nun weiter: nehmen wir an, daß das Sumpfgas der Einwirkung des Chlors unterworfen wird, so werden, wenn man nur die allgemeinen chemischen Kräfte zu Rathe zieht, sehr verschiedene Reactionen entstehen können; nach der Theorie der organischen Typen stellt das Sumpfgas, wenn es dem Chloroform, dem Methylenäther u. s. w. entspricht, den Kohlenwassertoff dar, welcher den Ausgangspunkt dieser Reihe bildet, und es muß durch Chlor liefern:



$C_2 \left. \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} \right\}$  chlorwasserstoffs. Methylen monochloruré.

$C_2 \left. \begin{matrix} H_2 \\ Cl_6 \end{matrix} \right\}$  Chloroform.

$C_2 Cl_8$  Chlorkohlenstoff.

Aus den von mir kürzlich \*) publicirten Versuchen ersieht man, daß das aus essigsauren Salzen erhaltene Sumpfgas sich durch Chlor in diesen Chlorkohlenstoff,  $C_2 Cl_8$  umwandelt, welchen die Theorie der Typen als nothwendiges Produkt der Reaction vorhergesehen hatte. Ich erwähne noch, daß sich auch, bevor dieser Chlorkohlenstoff auftritt, Chloroform erzeugt. Wenn aber das Sumpfgas dem Chloroform entspricht, wie die Essigsäure der Chloressigsäure, so ist die Umwandlung des Sumpfgases in Chloroform eine Nothwendigkeit, ebenso wie die Umwandlung der Essigsäure in Sumpfgas.

Führt man den Beweis, daß diese Thatsachen möglich sind, daß sie mit den chemischen Gesetzen im Allgemeinen nicht im Widerspruch stehen, erst wenn diese nothwendigen Thatsachen durch den Versuch als wahr anerkannt sind, so behaupte ich, daß man die Schwierigkeit nicht überwunden hat. Man mußte in diesem Falle zeigen, wie die allgemeine Theorie vorhersehen läßt, daß die Essigsäure Sumpfgas geben und daß das Sumpfgas Chloroform geben muß.

Weit entfernt zu glauben, daß ich bei Aufstellung von Gattungen, um die Essigsäure und Chloressigsäure, das Sumpfgas und das Chloroform zu vereinigen, zu weit gegangen bin, habe ich mich im Gegentheil zu sehr reservirt.

Ich beharre demnach in meinem Vorschlag, *die Körper, welche eine gleiche Anzahl von auf gleiche Weise verbundenen Aequivalenten enthalten und welche mit gleichen chemischen*

\*) Annal. Bd. XXXIII. S. 187.

*Haupteigenschaften begabt sind*, in eine und dieselbe Gattung zusammenzufassen.

Bei dieser Auseinandersetzung der Charaktere der chemischen Typen und der eigentlichen den Haupteigenschaften der Körper beizulegenden Bedeutung habe ich noch nichts von der dem Chlor und dem Wasserstoff in der Essigsäure und der Chloressigsäure, in dem Chloroform und dem Sumpfgas, zugeschriebenen identischen Rolle erwähnt. Dies ist indessen, wie leicht vorherzusehen war, ein Punkt, bei welchem sich Herr Berzelius besonders aufgehalten hat und welchen er bekämpfte, indem er alle meine Formeln umänderte und sie durch neue ersetzte.

Ich habe bis jetzt nichts darauf erwidert, und habe in der That der von Herrn Liebig publicirten Anmerkung \*) zu dem Aufsatz von Hrn. Berzelius über die Substitutionstheorie nichts hinzuzufügen, weil die darin ausgesprochenen Ansichten mit den meinigen vollkommen übereinstimmen, als ich das Princip der Substitutionen mit dem Princip des Isomorphismus und die demselben chemischen Typen angehörenden Verbindungen mit den isomorphen Körpern selbst verglich.

Ich will nicht sagen, daß die Verbindungen desselben chemischen Typen die nämliche Form haben müssen; nach Allem zu vermuthen ist diese Bedingung nicht immer vorhanden, jedoch mangeln bis jetzt noch Untersuchungen über diesen Gegenstand.

### *Mechanische Typen.*

Als ich, auf eine meiner eigenen Ueberzeugung genügende Weise, die Existenz gewisser chemischer Typen festgestellt hatte, versuchte ich die allgemeine Anwendung dieser

\*) Siehe *Annalen der Pharm.* Bd. XXXI. S. 119.

Theorie der Typen auf alle bekannten, durch Substitution gebildeten Reihen und nahm dieses System von Vorstellungen, in meinen Vorlesungen an der *École de médecine*, zur Grundlage.

Dem experimentellen Gange immer getreu und weil ich mich davon niemals entfernen wollte, fragte ich mich, ob man wohl Körper mit derselben Formel und durch Substitution gebildet, aber in ihren am meisten in die Augen fallenden chemischen Eigenschaften wesentlich verschieden, neben einander stellen müsse. Ich sagte: die durch Substitution gebildeten Körper theilen sich in 2 Categorien: die einen gehören evident derselben Gattung, demselben chemischen Typen an, die ändern aber nicht. Welche Stelle ist dieser Art von Verbindungen anzuweisen?

Die Antwort lag nahe und sie erhebt das Substitutionsgesetz zu einem Grad von Allgemeinheit und Wichtigkeit, welchen hier zu entwickeln mir nicht zusteht, dessen Andeutung aber die Ideenfolge mir gebietet.

Die bewundernswürdige Arbeit des Hrn. Regnault über die Aether hat in der That der Theorie der Typen eine unerwartete Entwicklung gegeben. Nichts ist natürlicher, als Körper, die sich so nahe stehen, wie die Essigsäure und die Chloressigsäure, einer und derselben Gattung zuzuthemen, es gehören aber haltbare Gründe dazu, wenn man annehmen will, daß zwischen den folgenden Verbindungen wirkliche Analogie bestehe.

Sumpfgas . . . . .	$C_2 H_2 H_6$ .
Methylenäther . . . . .	$C_2 O H_6$ .
Ameisensäure . . . . .	$C_2 H_2 O_3$ .
Chloroform . . . . .	$C_2 H_2 Cl_6$ .
Bromoform . . . . .	$C_2 H_2 Br_6$ .
Jodoform . . . . .	$C_2 H_2 J_6$ .
Methylenäther, chloruré . . . . .	$C_2 O H_4 \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl_2 \end{array} \right\}$

Methylenäther, bichloruré . . . . .	$C_2 O H_2$	}
		$Cl_4$
„ perchloruré . . . . .	$C_2 O Cl_6$	
Chlorwasserstoffs. Methylen . . . . .	$C_2 Cl_2 H_6$	
Dasselbe chloruré . . . . .	$C_2 Cl_2 H_4$	}
		$Cl_2$
„ bichloruré . . . . .	$C_2 Cl_2 H_2$	}
		$Cl_4$
Der Chlorkohlenstoff . . . . .	$C_2 Cl_2 Cl_6$	

Man findet unter diesen Körpern, welchen man ohne Zwang noch die Blausäure und das Ammoniak anreihen könnte, Säuren, Basen und neutrale Verbindungen und folglich von dem gewöhnlichen chemischen Gesichtspunkte aus die am wenigsten zusammengehörenden Materien.

Herr Regnault nimmt an, und will es beweisen, dafs alle in dieser Reihe enthaltene, chemisch ausgedrückt, so entfernt stehende Körper, und dafs alle diejenigen, die in analogen Reihen sich zusammenfassen lassen, das gemeinschaftlich haben, dafs sie demselben mechanischen System angehören.

Ich wiederhole es, ich will hier nicht Ansichten auseinandersetzen, die später von ihrem Urheber weiter werden verfolgt werden, ich habe aber zu zeigen, in wie fern sie sich von den ihnen vorangegangenen unterscheiden, und wie sie das zu vervollständigen scheinen, was man nun die allgemeine Theorie der Substitutionen nennt. Es ist übrigens leicht diese Vorstellungen am klarsten in die folgenden drei Propositionen einzutheilen.

1. Der Versuch beweist, dafs ein Körper eins seiner Elemente verlieren und an dessen Stelle, Aequivalent für Aequivalent, ein anderes aufnehmen kann.

2. Wenn sich ein Körper in der Art verändert, so kann man annehmen, dafs sein Molecül immer ungeändert ge-

blieben ist, indem es eine Gruppe, ein System bildet, in welchem rein und einfach ein Element die Stelle eines andern eingenommen hat.

Nach diesem ganz mechanischen Gesichtspunkt, welcher der ist, den Hr. Regnault verfolgt, besäßen alle durch Substitution gebildeten Körper dieselbe Gruppierung und reichten sich demselben molecularen Typen an. In meinen Augen constituiren sie eine *natürliche Familie*.

3. Unter den durch Substitution gebildeten Körpern giebt es viele, welche bestimmt denselben chemischen Charakter beibehalten, indem sie die Rolle einer Säure oder Base auf dieselbe Weise und in demselben Grade, wie vor der Modification, welche sie erlitten haben, spielen.

Diefs sind die Körper, welche ich als demselben chemischen Typen angehörend betrachtet habe oder welche, um mit den Naturforschern zu reden, Theilganze derselben Gattung sind.

Auf diese Art erklärt sich das Substitutionsgesetz und auf diese Art giebt man sich Rechenschaft von den Umständen, in welchen es nicht beobachtet wird.

Allemaal wenn ein Körper sich verädert, ohne aus seinem molecularen Typen herauszutreten, verändert er sich nach dem Substitutionsgesetz. Allemaal, wenn ein Körper, bei seiner Modification, in einen anderen molecularen Typen übergeht, wird bei der Reaction das Substitutionsgesetz nicht mehr eingehalten. Das Indigblau gehört einem anderen Typen an, als das Indigweiß, das Kohlenstoffperchlorid einem anderen, als das ölbildende Gas; der Aldehyd ist aus dem Typen des Alkohols herausgetreten, die wasserhaltige Essigsäure gehört nicht dem Typen des Aldehyds an u. s. w.

Es kann der Academie nicht entgangen seyn, wie man sich, in dieser langen Folge von Untersuchungen, welche sechsjährige Arbeit und die Mitwirkung der geschicktesten Chemiker Frankreichs erfordert haben, nach und nach und



nur durch die Macht der Erfahrung, von einem dunkeln Punkte der Wissenschaft auf die allgemeinsten Vorstellungen der Naturphilosophie erhoben hat.

Ich nehme demnach an, dafs bei allen Substitutionen, welche ein zusammengesetztes Molecül erleiden kann, selbst wenn alle seine Elemente successiv durch andere ersetzt worden sind, so lange das Molecül ungeändert bleibt, die erhaltenen Körper immer der nämlichen *natürlichen Familie* angehören.

Wenn ein Körper, durch Substitution, in einen anderen transformirt wird, welcher dasselbe chemische Verhalten darbietet, so gehören diese beiden Produkte *derselben Gattung* an.

Der Alkohol, das Essigsäurehydrat, die Chloressigsäure gehören zu derselben natürlichen Familie; die Essigsäure und die Chloressigsäure zu derselben Gattung.

Diefs sind die Grundlagen der natürlichen Classification organischer Verbindungen, welche ich bald vor der Academie zu entwickeln Gelegenheit haben werde. Bevor ich weiter gehe, ist es aber gerecht, hier die Arbeiten der Chemiker zu bezeichnen, welche die Wissenschaft nach dem uns beschäftigenden Gesichtspunkte geleitet haben.

Hr. Regnault gehört hierin, nicht nur vermöge des Datums seiner Beobachtungen, zu einem der ersten, sondern man mufs diesen jungen Chemiker auch wegen der Wichtigkeit seiner Untersuchungen und seiner daraus entsprungnen Vorstellungen als denjenigen betrachten, welcher am meisten den Zustand der Wissenschaft in diesem Punkte vorwärts gebracht hat.

Gleichzeitig mit Hrn. Regnault haben sich zwei andere Chemiker, die Hrn. Persoz und Laurent mit die Substitutionstheorie betreffenden Untersuchungen beschäftigt. Der eine von beiden, Hr. Persoz, schien sich zwar nicht auf die

Anwendung dieser Theorie einzulassen, aber die Formeln, mit deren Hülfe er die Zusammensetzung vieler Mineralkörper auszudrücken versucht hat, sind in völliger Uebereinstimmung geblieben mit den Entwicklungen, welche die Substitutionstheorie nach und nach durch den Versuch erlangt hat. Das von Hrn. Persoz angenommene System von Formeln und die Ansichten, welche sie in der Mineralchemie ausdrücken, haben also bei vielen Thatsachen, welche durch die Substitutionstheorie in der organischen Chemie entdeckt wurden, eine glückliche Anwendung gefunden.

Hr. Laurent hat seinerseits zahlreiche Untersuchungen unternommen und eine Anzahl von Abhandlungen publicirt zur Stütze von Gesetzen, durch welche er alle Substitutionserscheinungen vorherzusehen und zu erklären versuchte. Da wir oben gesehen haben, daß der Haupteinwurf, welchen man der Nebeneinanderstellung der Essigsäure und der Chlor-essigsäure entgegengesetzt hat, in der ähnlichen Rolle liegt, welche man dem Chlor und dem Wasserstoff zuzuschreiben genöthigt ist, so ist es von Wichtigkeit hier zu bemerken, daß Hr. Laurent, lange bevor der Versuch dieß positiv entschieden hatte, auf der Identität der Rolle des Chlors mit der des Wasserstoffs in den durch Substitutionen gebildeten Körpern, bestanden hat.

Es kann in diesem Augenblick meine Absicht nicht seyn, eine Geschichte der Theorie, welche uns beschäftigt, zu entwickeln; erst wenn die Erfahrung nach und nach alle ihre Theile ergründet haben wird, wird man sich mit Nutzen der Discussion der Ideen a priori hingeben können, welche oft die Resultate davon vorhersehen konnten. Indem ich also jede historische Frage bei Seite lasse und mich nur an Thatsachen, an Versuche halte, die meiner eigenen Ueberzeugung als Basis dienen, mit einem Wort, indem ich nur meine persönlichen Eindrücke zu Rathe ziehe, muß ich erwähnen, daß

die ersten Resultate, in welchen ich entscheidend die Elemente einer bei diesem Gegenstand stehen gebliebenen Ansicht zu erkennen glaubte, diejenigen sind, welche die organische Chemie Hrn. Malaguti verdankt. Es ist bekannt, daß dieser geschickte Beobachter fand, daß sowohl der freie wie der gebundene Aether, immer 2 Aeq. Wasserstoff verlieren und 2 Aeq. Chlor aufnehmen kann, ohne daß eine seiner wesentlichen chemischen Eigenschaften dadurch verändert werde; denn sein Verbindungsvermögen bleibt genau dasselbe, der Chloräther ist also immer Aether.

Meine Ueberzeugung ist vollkommen geworden, als ich die Natur der Essigsäure erkennen konnte, als ich das Chlor allen Wasserstoff der Essigsäure ersetzen sah, ohne daß ihre Sättigungscapacität, ohne daß ihre *Haupteigenschaften* in etwas geändert wurden; die Chloressigsäure ist also immer Essigsäure.

Von diesen beiden Thatsachen ausgehend, in Verbindung mit denen welche Herr Regnault bei der Einwirkung des Chlors auf die Flüssigkeit der holländischen Chemiker beobachtet hat, suchte ich darzuthun, daß es in der organischen Chemie Typen giebt, welche fähig sind, ohne zu zerfallen, hinsichtlich der Natur ihrer Elemente die sonderbarsten Transformationen zu erleiden. Später hat Herr Regnault, in seiner Abhandlung über die Aether, indem er diesen Ansichten eine noch größere Ausdehnung giebt, die durch Substitution gebildeten Körper als demselben mechanischen System angehörig betrachtet. Man kann den Entwicklungen, welchen er diesen ersten Umrissen zu geben verspricht, mit Vertrauen entgegensehen.

#### *Organische Radikale.*

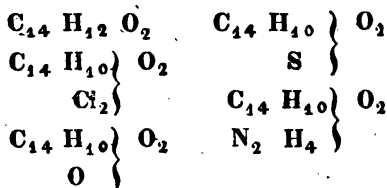
Die organische Chemie hat seit einigen Jahren einen so häufigen Gebrauch von *organischen Radikalen* gemacht, daß

es sonderbar erscheinen würde hier, wenn nicht ihre Existenz, wenigstens die Realität der Rolle, welche man sie spielen liefs, in Zweifel zu setzen.

Bekanntlich versteht man unter organischen Radikalen gewisse zusammengesetzte Körper, welche sich wie einfache verhalten können und welche, wie diese und nach denselben Gesetzen, mit den verschiedenen Naturkörpern in Verbindung treten können.

Wenn man mit organischen Radikalen Körper bezeichnen will, welche dem Cyan, dem Amid, dem Kleesäure- oder Benzoesäure-Radikal analog sind, so ist kein Zweifel darüber, dafs es nicht in der That zusammengesetzte Körper gibt, die sich wie einfache Körper, wie ihre Analoga der Mineralchemie, das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd und die salpetrige Säure verhalten. Wenn man aber, wie diefs Herr Berzelius verlangt, unter organischen Radikalen gewisse unveränderliche Verbindungen verstehen soll, welche die Rolle von Metallen spielen, so kann die Theorie der Typen, indem sie gleichwohl ihre Mitwirkung zugeibt, ihre Beständigkeit nicht annehmen.

Das Bittermandelöl ist, um unsere Vorstellungen festzusetzen, nach der Theorie der Typen, ein Type in welchem man ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff oder Amid substituiren kann, ohne dafs der Type verändert wird;



Wenn man auch annimmt, dafs das System  $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_2$  durch ein Element ersetzt werden könne, so betrachtet es die Theorie der Typen doch nicht als eine unveränderliche

Gruppe. Sie glaubt, daß man ihm Wasserstoff entziehen und durch Chlor ersetzen, oder daß man es jeder andern Modification unterwerfen könne, ohne daß seine hauptsächlichsten Eigenschaften dadurch verändert werden.

Man gelangt mit einem Wort, durch eine leicht vorherzusehende Reciprocität und welche zu ihrer ganzen Entwicklung ein Detail von Formeln erfordern würde, das hier nicht gegeben werden kann, zu dem Schluss, daß ebenso wie man in einer organischen Verbindung dem Wasserstoff schweflige Säure, welche die nämliche Rolle spielt, substituiren kann, man auch in gewissen organischen Verbindungen eine Gruppe von Moleculen, die einen zusammengesetzten Körper repräsentiren, durch einen einfachen Körper ersetzen kann.

Wenn man sagt, daß die salpetrige Säure in dem Nitrobenzin den Wasserstoff ersetzt, so ist dies dasselbe, als wenn man sagt, daß in dem Aether das Aethyl durch Kalium ersetzt werden kann.

Man darf hieraus aber nicht schließen, daß das Aethyl ein permanenter, unwandelbarer, unveränderlicher Körper ist, denn die Erfahrung zeigt das Gegentheil. Nach Allem zu vermuthen behält es, nur indem es Wasserstoff verliert und Chlor aufnimmt, seinen Charakter, ebenso wie der Aether, wovon es einen Bestandtheil ausmacht, den seinigen bewahrt. Ich nehme aber an, daß es in einem gegebenen Typen gewisse zusammengesetzte Gruppen giebt, die durch einfache Körper ersetzt werden können und welche, in dieser Eigenschaft, den Namen von Radikalen verdienen. Sie spielen dieselbe Rolle wie das Ammonium, welches in dem Alaun z. B., das Kalium ersetzt.

Ich kann also diese Gruppen nicht als unveränderliche Körper betrachten, denn die Erfahrung hat entschieden und jede Theorie, die absolut sich auf diese Grundlage stützte, würde gegenwärtig zu weit gehen. Unter den Untersuchungen,

welche am meisten dazu beigetragen haben, die Ansicht über die Rolle der organischen Radikale zu modificiren, stehen die wichtigen Beobachtungen des Herrn Laurent über das Bittermandelöl und die nicht weniger merkwürdigen des Herrn Piria über den Salicylwasserstoff oben an. Nichts hindert uns übrigens die Bezeichnung organische Radikale für gewisse moleculare Gruppen beizubehalten, die fähig sind, elementare Körper zu ersetzen und durch sie ersetzt zu werden; aber die Gruppen lassen sich ihrerseits durch Substitution, wie die anderen Körper, die sich nicht so verhalten, modificiren.

### *Nomenclatur.*

Unter den sich uns, als unmittelbare Folge der so eben entwickelten Ansichten, darbietenden Fragen giebt es eine, welche eine besondere Aufmerksamkeit verdient; sie hat das Princip unserer chemischen Nomenclatur und die Modificationen, die es durch das Vorsehreiten der Wissenschaft erlitten hat, zum Gegenstand.

Zu der denkwürdigen Zeit, wo die französischen Akademiker, unter dem Einflusse von Lavoisier's unsterblichen Entdeckungen, das Projekt einer Reform der alten chemischen Nomenclatur auffassten und entwickelten, stützte man sich auf den, von Lavoisier selbst zur Gewifsheit erhobenen Gesichtspunkt d. h. auf die Existenz der unzerlegten Körper, welche man als die materiellen Elemente von allen Körpern erkannte. Als man sah, daß mit diesen Elementen alle Naturkörper hervorgebracht werden konnten, daß beim Zusammenbringen von je zweien derselben binäre Körper und bei Verbindung von diesen letzteren unter sich Salze entstanden und daß die Salze ihrerseits wieder zu Doppelsalzen sich verbanden, so wollte man bei der Nomenclatur in allen ihren Entwicklungen das philosophische Princip befolgen. Die Namen der Elemente sollten in de-

nen der binären Verbindungen, in denen der Salze und in denen der Doppelsalze u. s. w. wieder vorkommen.

Was bei der Lavoisier'schen Chemie und bei der Nomenclatur, die davon die Folge und der Ausdruck war, in die Augen fällt, dieß ist der Antagonismus der zu binären Verbindungen sich vereinigenden Elemente, es ist der Antagonismus von Säuren und von Basen, die sich zu Salzen verbinden, es ist der Antagonismus der Salze, welche die Doppelsalze bilden u. s. w. Die Chemie von Lavoisier und ihre Nomenclatur scheinen also die elektrochemische Theorie, die nichts anders zu thun hatte, als den einen dieser antagonistischen Körper das positive Element und den andern das negative Element zu nennen, vorhergesehen und zubereitet zu haben.

Verlieren wir indessen Lavoisier's große Entdeckung nicht aus dem Gesichte, nämlich die Entdeckung von Elementen. Sie ist das Fundamental-Prinzip, durch welches er die Chemie und die Naturphilosophie erneuert hat. Man entdeckt keine Wahrheit dieser Art, ohne daß sie nicht allen unseren Gedanken ihr Siegel aufdrückt und eben dieß veranlaßte Lavoisier festzustellen, daß alle Naturkörper aus einigen Elementen entstehen könnten, er mußte dahin geführt werden, die zusammengesetzten Körper durch Elemente, welche ihre Bestandtheile sind, auszudrücken und dieß ist in der That das Prinzip, welches unsere Nomenclatur geheiligt hat.

Im gegenwärtigen Augenblick reicht uns die Nomenclatur von Lavoisier nicht nur nicht mehr hin, sondern sie drückt auch ein System von Vorstellungen aus, welches demjenigen geradezu entgegen ist, welches wir geltend zu machen suchen.

Sie genügt uns nicht mehr, weil man in der organischen Chemie Tausende von Verbindungen aus 3 oder 4 Elemen-

ten entstehen sieht und folglich die Namen derselben sich nicht eignen können, um alle daraus hervorgehenden Verbindungen zu benennen.

Sie ist dem oben aus einander gesetzten Systeme von Vorstellungen geradezu entgegen, weil sie jede Kenntnifs der Körper von der Natur ihrer Elemente abhängig macht, während diese nur noch einen sekundär zu nennenden Klassifications-Werth haben.

Jeder Type muß einen Namen haben, dieser Name muß in den zahlreichen Modificationen, welche er erleiden kann, sich wiederfinden und er darf so lange nicht verschwinden, als der Type selbst nicht zerstört ist.

Nach diesem Prinzip habe ich schon die folgenden Namen gebildet: *Essigsäure* und *Chloressigsäure*, — *Aether* und *Chloräther*; — *ölbildendes Gas* und *chlorölbildendes Gas*; — Namen, welche, wie man weiß, bezwecken, an die Permanenz der Typen zu erinnern, obschon noch Chlor zu den Verbindungen hinzugekommen ist.

Die Theorie der Typen betrachtet diese Körper in gewisser Art als Produkte aus derselben Form mit verschiedenen Materien. Sie beabsichtigt, daß die Nomenclatur immer an ihre fundamentale Molecular-Anordnung erinnere und stellt dieselbe an die Spitze, während die Lavoisier'sche Nomenclatur sich an die Materie hält, daraus die Natur wieder hervorgehen macht und dieser Kenntnifs den ersten Rang einräumt.

Die Theorie der Typen sagt uns: Im Chromalaun sieht die Lavoisier'sche Nomenclatur schwefelsaures Chromoxyd-kali, in der Form von Alaun. Der Alaun ist ein Type; alle Alaune werden in dasselbe Modell geworfen; die Theorie der Typen will hauptsächlich ihre Form ins Gedächtnifs rufen; dies erklärt im Wesentlichen jede von ihnen, in ihren Augen. Sie handelt hierin wie ein Künstler, der uns, beim



Anblick von aus derselben Form hervorgegangenen Statuen, sagen wird: Diefs ist die Venus von Milo in Gulseisen, in Blei, in Gyps. Den artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er an die Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dafs er uns Gulseisen, Gyps oder Bronze in der Gestalt der Venus von Milo zeigen will.

Eine völlige Reform der organischen und einiger Theile der unorganischen Nomenclatur scheint mir hiernach dringend und möglich.

### *Elektrochemische Theorie.*

Man hat so eben gesehen, wie sich das, durch die Lavoisier'sche Chemie in die Definition einer jeden chemischen Verbindung eingeführte Prinzip des Dualismus für den Begriff von dem, was man elektrochemische Theorie nennt, günstig zeigte. Man hat ebenfalls wahrgenommen, wie die Theorie von molekularen Typen sich von dieser Vorstellungsart entfernt, denn sie setzt in den Körpern nicht zwei antagonistische Elemente voraus, welche sich verhalten, wie zwei mit verschiedenen Elektricitäten begabte und durch die wechselseitige Thätigkeit dieser beiden Elektricitäten in Verbindung gehaltene Massen.

Bildet eine chemische Verbindung ein einfaches Gebäude oder ist ihre Construction doppelter Natur? Diefs ist die Frage. Nach der Theorie der Typen werden die Formeln vereinigt und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines jeden Körpers in zwei andere. Nach der elektrochemischen Theorie schreibt man sie in der Art, dafs dem Geiste fortwährend diese beiden Hauptabtheilungen des Gebäudes, welches sie vorstellen, vorgeführt werden.

Wir ersehen hieraus, wie die Theorie der Typen dahin geführt wurde sich von der elektrochemischen Theorie zu trennen oder was vielmehr letztere veranlafste, die erstere

seit ihrem Auftreten zu bekämpfen. Die Frage ist übrigens am klarsten in dem folgenden Briefe des Hrn. de la Rive ausgesprochen. Der geschickte Genfer Physiker, dessen Name an die Geschichte der Elektrochemie geknüpft bleiben wird, schrieb mir am letzten 25ten October :

„Ich habe Ihre Untersuchungen über die Substitutionen mit grossem Interesse gelesen. Sie haben mich um so mehr interessirt, als ich seit mehr als einem Jahre mit einer ziemlich grossen Arbeit über die elektrochemischen Theorien beschäftigt bin. Ich gestehe, ich wage es nicht, so weit zu gehen, wie Sie, und ohne an die Theorie von Berzelius zu glauben, so wie er sie ausgesprochen hat, kann ich mich nicht enthalten zu glauben, das etwas Gegründetes in der sich auf die chemischen Kräfte der Körper beziehenden Tafel liegt. Ich kann kaum annehmen, das der Wasserstoff genau die Rolle des Chlors spielen kann.“

„Erlauben Sie mir zu fragen, ob die Chemiker nicht etwas leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder Art gruppiren. Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Veränderungen etwas, was uns anderen Naturforschern nicht vollkommen Genüge leistet, und was etwas zu willfährig nach allen Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas Arbiträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahlen vornehmen? Sie gruppiren, um die elektrochemische Theorie anzugreifen, Ihre Formeln auf eine gewisse Weise; so gleich gruppirt sie Hr. Berzelius, um diese Theorie zu vertheidigen, auf eine andere Art: wo ist das Naturgesetz?“

Man wird mir die Citation dieses Briefes verzeihen; er malt uns recht gut die Ansichten der Gelehrten über Fragen, die für viele Gemüther noch zu neu und in jedem Fall für diejenigen noch zu dunkel sind, welche nicht Schritt für Schritt ihrer Entwicklung gefolgt sind.

Diejenigen, welche an den Experimental-Untersuchun-

gen, um die es sich handelt, Antheil genommen haben, wissen recht gut, daß die elektrochemische Theorie meine ersten Studien geleitet hat; daß ich sie lange Zeit lehrte und mich dazu, auf den Glauben ihrer Urheber hin, bekannte. Sie wissen auch, daß es die Macht der Dinge, daß es ein klarer und schlagender Versuch, die Bildung der Chloressigsäure ist, welche mich zu der Annahme geführt hat, daß der Wasserstoff und das Chlor in gewissen Verbindungen dieselbe Rolle spielen. Ich habe meine Formel nach der rein chemischen Erfahrung und mit von jeder allgemeinen Theorie freiem Geiste construirt.

Wenn man aber annimmt, daß das Chlor den Wasserstoff, unter Beibehaltung der Rolle des letzteren, ersetzen kann, so hiesse dies sich von den Chemikern trennen, welche alle Erscheinungen der Verbindung durch das, was man die elektrochemische Theorie nennt, erklären wollen. Ich habe es so verstanden und mußte mich ohne Rücksicht darüber erklären. Wie kann man überdies glauben, daß diese Folgerung dem durchdringenden Blick des Hrn. Berzelius entgangen sey, wenn man den ganzen Werth beobachtet, den er darauf legt von jeder Thatsache, womit sich die Substitutionstheorie mit jedem Tage bereichert, unmittelbar eine Erklärung nach der elektrochemischen Theorie zu geben und wenn man das hohe Talent zu schätzen weiß, welches er in der Aufstellung von Formeln entfaltet, welche seine Theorie erheischt.

Es ist nicht nöthig Hrn. Berzelius zu sagen, daß nach den Ansichten der Elektrochemie die *Natur* der elementaren Theilchen der Körper die Haupteigenschaften der letzteren bedingen muß, während es nach der Substitutionstheorie vorzugsweise die *Lagerung* dieser Theilchen ist, woraus die Eigenschaften hervorgehen.

Wir haben hierfür in dem Gebiete der Mineralchemie entscheidende Thatsachen. So bilden der Sauerstoff, der

Schwefel, das Selen, das Tellur, das Chrom, das Eisen, das Mangan, das Magnesium und der Wasserstoff eine Reihe von Körpern, welche fähig sind, sich einander zu ersetzen, ohne daß die Form oder die wesentlichen Eigenschaften der Verbindungen dadurch verändert werden.

Hr. Berzelius schreibt also der Natur der Elemente die Rolle zu, welche ich ihrer Lagerung zutheile: dieß ist der Hauptpunkt unserer respectiven Ansichten; gehen wir nun zu dem Punkte über, wo sie sich in der Praxis von einander entfernen.

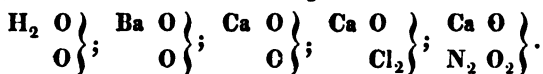
Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektrochemischen Theorie ist die Nothwendigkeit, alle chemischen Verbindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muß man, in jeder von ihnen, den positiven und den negativen Bestandtheil oder die Gesammtheit der Theilchen wiederfinden, welchen man diese beiden Rollen zuschreibt. Keine Ansicht war jemals geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie aufzuhalten. Alle Schwierigkeiten, welchen wir seit einigen Jahren bei der Aufsuchung der Grundformeln der Körper begegnet sind, die Streitigkeiten, die Mißverständnisse, die Irrthümer rühren von den Präoccupationen her, welche diese Ansicht in unserem Geiste hervorgerufen hat.

Einige Beispiele werden diese beiden Gesichtspunkte leicht verständlich machen.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd und zu Kohlensäure. Das Kohlenoxyd verbindet sich seinerseits mit Chlor zu dem von J. Davy entdeckten sauren Gase. Die elektrochemische Theorie muß in letzterem ein saures Chlorür des Kohlenoxyds sehen; die Theorie der Typen betrachtet es dagegen als Kohlensäure, in welcher die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Die Körper

$\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CS}_2$  sind also Modificationen desselben Typen \*).

Das Wasserstoffsperoxyd ist einer der am deutlichsten ausgesprochenen Typen, welchen die Chemie besitzt. Ersetzen wir den Wasserstoff durch ein Metall, so haben wir die Hyperoxyde von Barium, Calcium und Strontium und im Allgemeinen alle diese merkwürdigen Oxyde. Ersetzen wir ferner in diesen die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor, wie dies in der Chlorkohlensäure der Fall ist, so haben wir die bleichenden Chlorüre. Es gehören also das Wasserstoffsperoxyd, die Superoxyde und die Bleichsalze demselben Typen an, in welchen man auch noch die Verbindungen einreihen kann, welche das Stickoxyd mit den alkalischen Oxyden bildet, so daß man z. B. die folgende Reihe hat:



Diese Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren haben in dem elektrochemischen Systeme alle Arten von Auslegungen erhalten. Man hat daraus Chlorverbindungen des Oxyds, chlorigsaure Salze und unterchlorigsaure Salze gemacht, geleitet, wie man war durch die vorgebliche Nothwendigkeit in der Formel einer Verbindung immer zwei sich gegenüberstehende Körper, den positiven und den negativen, gegenwärtig zu haben.

Genau so ist im gegenwärtigen Augenblick der Charakter der Streitigkeiten zwischen der elektrochemischen und der Schule der molecularen Typen.

\*) Im Jahre 1828 sagte ich von dem Phosgengas folgendes: „Man bemerkt leicht, daß die Chlorkohlensäure der Kohlensäure selbst correspondirt 1 Vol. Chlor ersetzt in der That, in allen seinen Verbindungen  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff; es ist also gerade, als wenn man das Kohlenoxyd in Säure umgewandelt hätte, indem man das ihm dazu fehlende halbe Volum Sauerstoff durch ein Volum Chlor ersetzte.“ (Siehe mein *Traité de Chimie* Vol. I. p. 513.)

Hat man der Essigsäure allen ihren Wasserstoff genommen und ihn durch Chlor ersetzt, so sagen wir, daß die Essigsäure und die Chloressigsäure die nämliche moleculare Anordnung besitzen und daß sie dasselbe allgemeine Verhalten darbieten müssen, so lange ihr Molecül nicht zerfallen ist. Hr. Berzelius hat dagegen, durch die Ansichten des elektrochemischen Systems gespornt, aus der Chloressigsäure einen besonderen Körper gemacht, in welchem er die Elemente in 2 Gruppen, die er mit einander verbunden sich vorstellt, ordnet. Die Chloressigsäure wird für ihn zu einer Verbindung von Kleesäure mit Chlorkohlenstoff, eine Formel, welche durch nichts gerechtfertigt ist; denn die Chloressigsäure müßte dann, mit Alkalien behandelt, Chlorkalium und essigsäures Kali liefern, während sie, nach meinen Versuchen, in der Wirklichkeit in Kohlensäure und in Chloroform zerfällt.

Es ist absolut dasselbe, wenn man sagt, daß das Calcium-superoxyd und der Chlorkalk dem nämlichen Typen angehören, was durch die interessanten und entscheidenden Versuche des Hrn. Millon so schön dargethan ist, während Hr. Berzelius seinerseits, indem er sich auf sinnreiche Versuche stützte, aufstellte, daß bei der Vereinigung des Kalks mit Chlor ein chlorigsaures Salz entstehe.

Wenn Hr. Malaguti dem Aether 2 Aeq. Wasserstoff entzieht, so sieht die Theorie der Typen voraus und erklärt, daß an deren Stelle in dem neuen Produkte 2 Aeq. Chlor treten mußten. Sie hält das neue Produkt, was die Molecular-Constitution und die Haupteigenschaften betrifft, für Aether.

Hr. Berzelius vertheilt dagegen, wie man dies voraussehen konnte, die Elemente dieses neuen Körpers und die der Produkte, wozu er gehört, in der Art, daß er daraus binäre Verbindungen entstehen läßt, welche nach diesen Formeln

ein, dem von Hrn. Malaguti beobachteten, ganz entgegengesetztes Verhalten besüßen.

Ueberall, wo die Theorie der Substitutionen und der Typen gleichartige Molecüle annimmt, worin einige ihrer Elemente durch andere ersetzt seyn können, ohne dafs das Gebäude dadurch in seiner Form oder in seinem äußeren Verhalten modificirt ist, spaltet die elektrochemische Theorie diese nämlichen Molecüle, einzig und allein, darf man sagen, um darin *zwei sich gegenüberstehende Gruppen* zu finden, welche sie dann kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit mit einander verbunden sich denkt.

Meiner Ansicht nach hat also die elektrochemische Theorie den Kreis, welchen die Erfahrung uns vorschreibt, überschritten, wenn sie die neueren Thatsachen der organischen Chemie erklären wollte. Ist aber damit gesagt, dafs die elektrischen Eigenschaften der Körper ohne Einfluß auf die chemischen Erscheinungen seyen? Nein, ohne Zweifel. Man ist nur genöthigt übereinzukommen, dafs die Elektrizität ihre Wirkung erst äußert in dem Moment, wo die Verbindungen vor sich gehen und wo sie sich zersetzen. Wenn aber die elementaren Molecüle wieder ins Gleichgewicht getreten sind, so können wir keine Rechenschaft mehr geben von dem Einfluß, welchen ihre elektrischen Eigenschaften ausüben können und niemand hat darüber Ansichten aufgestellt, welche mit der Erfahrung in Einklang ständen.

Ich erkläre demnach, dafs die von mir entdeckten Thatsachen unvereinbar sind mit der elektrochemischen Theorie des Hrn. Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer positiv und das Chlor immer negativ seyn soll, während wir sie sich ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen.

Ich bin aber weit entfernt zu läugnen, dafs nicht die chemischen und elektrischen Kräfte die nämlichen seyn könnten und es ist da, wo es sich einfach um eine eigenthümli-

che elektrochemische Theorie handelt, nicht der Ort, die Vertheidigung der allgemeinen Rolle der Elektrizität bei den chemischen Erscheinungen zu übernehmen.

Was ich sagen wollte und was ich gesagt habe ist das, dafs wo man versucht hat, den elektrischen Zustand der verbundenen Molecüle darzustellen, man zu reinen Hypothesen ohne Resultat für die Wissenschaft gelangt ist. Suchte man dagegen, wie diefs Hr. Berzelius mit so viel Glück gethan hat, jene Elektrizität, die in dem Moment chemischer Verbindungen oder Zersetzungen auftritt, auszubeuten, so ist man zu den wichtigsten und fruchtbarsten Resultaten gelangt.

Zu dieser Klasse von Thatsachen gehören die schönen Entdeckungen von Davy, diejenigen, welche Hr. Becquerel mit einer so sehr durch Erfolg gekrönten Beharrlichkeit verfolgt und endlich das Erfahrungsgesetz, womit Hr. Faraday selbst ganz kürzlich die chemische Philosophie bereichert hat.

Alle Entdeckungen dieser grossen Naturforscher beziehen sich auf die Erscheinungen der chemischen Thätigkeit; sie sind vollkommen unabhängig von Ansichten, die sie über die Rolle der Elektrizität in den zusammengesetzten Körpern ausdrücken konnten.

Ich habe mich im Verfolg dieser Abhandlung zu wiederholten Malen des Verhaltens der Körper als des allein ganz geeigneten Mittels bedient, um deren eigentliche Natur zu entschleiern. Gleichwohl bietet sich in den Versuchen, auf welche ich den Leser öfters verwiesen habe, ein Einwurf dar. Ein Chemiker nämlich, der den Körper  $C_4 H_6 Cl_4 O$  untersucht haben würde, ohne seine Entstehung zu kennen, würde ihn gewifs, seinem Verhalten gegen Kali nach, wodurch er in Chlorkalium und in essigsäures Kali zerfällt, entweder für ein Chlorür des Essigsäureradikals, oder auch für Essigsäure gehalten haben, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor sich ersetzt fände; dieser Körper



ist indessen nichts anderes, als der Chloräther des Hrn. Malaguti.

Ebenso führte mich, als ich mich mit der Untersuchung des Chloroforms  $C_2 H_2 Cl_6$  beschäftigte, sein Verhalten gegen Kali, die Bildung von Chlorkalium und Ameisensäure, zu der Betrachtung, daß es Ameisensäure sey, in welcher der Sauerstoff durch äquivalente Quantitäten von Chlor ersetzt sey; Hr. Regnault hat aber in der letzten Zeit gezeigt, daß das Chloroform nichts anderes ist, als Methylchlorür, in welchem eine Portion des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist; der Körper  $C_2 H_6 Cl_2$  ist durch Substitution in  $C_2 H_2 Cl_6$  übergegangen.

Aus diesen Beispielen, die man noch vervielfältigen könnte, geht hervor, daß das Verhalten nicht immer ein treuer Führer ist, denn es führt uns dahin der Essigsäure einen aus dem Aether abgeleiteten Körper und der Ameisensäure einen Körper anzureihen, welcher den Chlorwasserstoffäther des Methyls repräsentirt. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, daß in der That

der Aether . . . . .	$C_4 H_{10} O$	}	O
der Chloräther . . . . .	$C_4 H_6 Cl_4$		
die Essigsäure . . . . .	$C_4 H_6 O_2$	}	O,

wirklich derselben molekularen Gruppe angehören und daß man eigentlich nichts Widersprechendes gesagt hat, wenn man sagt, daß der Chloräther aus dem Aether entspringt und daß er die Essigsäure erzeugt.

Anderseits sind

der Methylenäther . . . . .	$C_2 H_6 O$	}	O
die Ameisensäure . . . . .	$C_2 H_2 O_2$		
der Chlormethylenäther . . . . .	$C_2 H_6 Cl_2$	}	O
und das Chloroform . . . . .	$C_2 Cl_6 H_2$		

Körper der nämlichen molekulären Gruppe, in der Art, daß man das Chloroform als wasserfreie Ameisensäure oder als Éther chlorométhylique bichloruré betrachten kann, ohne daß diese beiden Betrachtungsweisen sich widersprechen.

Es geht daraus hervor, daß das chemische Verhalten, ohne den ihm öfters gegebenen absoluten Charakter zu haben, ein Vertrauen verdient, welches momentan erschüttert seyn konnte, welchem aber eine genauere Untersuchung seine wahre Stärke in unserem Geiste wieder ertheilte.

Wir haben in der That angenommen, daß die Substitutionen die moleculare Gruppierung der Körper entschleiern können, indem sie eine Reihe von Bedingungsgleichungen liefern, welchen die allgemeine Formel genügen muß. Es ist nun klar, daß die metamorphosirenden Reactionen sehr oft nur Mittel sind, Substitutionen zu bewirken, indem man verwickeltere Verwandtschaften in Anwendung zieht, als die sind, welche man bei den gewöhnlichen Substitutionen gebraucht.

Wir müssen also, mehr als jemals, uns an das Studium der Reactionen der Körper halten und uns nicht über den Abstand beunruhigen, welcher oft das Glied, von welchem man ausgeht, von demjenigen trennt, zu welchem man gelangt; denn es könnte sich sehr gut ereignen, daß diese beiden, in ihren Eigenschaften so unähnlichen Glieder sich durch die Substitutionstheorie wirklich einander anreihen und derselben molecularen Gruppierung angehören.

---

Das Substitutionsgesetz drückt also eine einfache experimentelle Relation aus, es deutet auf eine Beziehung hin zwischen dem, von einem der Einwirkung von Chlor unterworfenen wasserstoffhaltigen Körper, weggenommenen Wasserstoff und dem aufgenommenen Chlor. Dieses Gesetz stellt nur fest, daß wenn die Substanz 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff

verliert, sie 1, 2, 3 Aeq. Chlor aufnehmen wird; aber es erklärt diese Thatsache nicht.

Die Theorie der Typen geht weiter; sie erklärt das, was das Substitutionsgesetz bestimmt anzugeben sich begnügt. Sie betrachtet die organischen Körper als aus Theilchen bestehend, welche verdrängt und ersetzt werden können, ohne daß der Körper so zu sagen zerstört wird. In den oben erwähnten Fällen kann das Molecül der Essigsäure, das des Äethers, Wasserstoff verlieren und Chlor aufnehmen, ohne aufzuhören ein saures oder basisches, aus derselben Anzahl von Aequivalenten bestehendes und mit denselben Haupteigenschaften begabtes Molecül zu constituiren.

Diese Substitution, diese Ersetzung geht also deshalb vor sich, weil das Molecül der Essigsäure, damit es nicht zerstört werde, ein Aeq. Chlor aufnehmen muß, um den Wasserstoff, welchen es verliert, zu ersetzen. Die Theorie der Typen erklärt also das Gesetz der Substitutionen. Die Substitution eines Elements gegen ein anderes, Aequivalent für Aequivalent, ist die Wirkung; die Erhaltung des Typen ist die Ursache. Das organische Molecül, der organische Type stellen ein Gebäude vor, in welchem man gleichsam ein Gefach Wasserstoff durch ein Gefach Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzen kann, ohne daß die äußeren Verhältnisse des Gebäudes dadurch gestört sind. Man muß aber, wenn man ein Gefach Wasserstoff entzieht, etwas an dessen Stelle bringen, wenn das Gebäude nicht zerfallen oder sich umwandeln soll.

Kaum war das Substitutionsgesetz ausgesprochen, als es in Deutschland der Gegenstand strenger Beurtheilungen wurde, auf welche mir eine Antwort unnöthig schien. War dieses Gesetz richtig, so mußte die Erfahrung lehren; war es falsch, so konnte ebenfalls nur die Erfahrung darüber absprechen.

Jedenfalls mußte man der Zeit die Sorge überlassen ihm seine Stelle anzuweisen.

Kaum war die Theorie der Typen erschienen, als sich dieselben Kritiken reproducirten, wenigstens von Seiten des Hrn. Berzelius; und ohngeachtet aller meiner Ergebenheit für das Interesse der Wissenschaft, wollte ich nochmals der Zeit und der Erfahrung die Sorge überlassen über diese Debatten zu entscheiden.

Bei näherer Ueberlegung erschien es mir aber völlig gewifs, dafs die allgemeine Chemie, in Folge der Untersuchungen der organischen Chemie, zu einem der kritischen Zeitpunkte herangerückt sey, wo jeder der Wissenschaft den Tribut seiner Ueberzeugungen darbringen muß.

Man kann sich nicht verhehlen, dafs zwei Systeme von Vorstellungen vorliegen. Das eine hat die ganze Autorität der Vergangenheit, die durch einen nun fast hundertjährigen unangetasteten Besitz erlangten Rechte, die stillschweigende Anerkennung einer grossen Zahl von Chemikern für sich und unter ihren Vertheidigern steht ein unter den ausgezeichnetsten ausgezeichneten Gelehrte, Hr. Berzelius, an der Spitze.

Das andere, nach welchem die aus einer gleichen und auf dieselbe Art vereinigten Anzahl chemischer Aequivalente bestehenden Körper demselben molecularen und oft demselben chemischen Typen angehören, räumt der Zahl und der Anordnung der Theilchen einen Einfluß des ersten Ranges ein, welcher nach den Vorstellungen der Chemie, so wie sie uns gegeben ist, hauptsächlich ihrer Natur zukömmt. Das Substitutionsgesetz wird die experimentelle Darlegung dieses neuen Systems seyn und einige seiner Anhänger bewegt haben es anzuerkennen. Ich reklamire nicht dessen Aufstellung, denn es reproducirt und versinnlicht nur, unter einer allgemeineren Form, Ansichten, welchen man in den Schriften vieler Chemiker und besonders in denen der Hrn. Robiquet,

Mitscherlich, Liebig, Laurent, Person, Couerbe u. s. w., wieder begegnet. Gerade diese Uebereinstimmung der zahlreichen in Folge des Substitutionsgesetzes entdeckten Thatsachen mit den schon bekannten, sich auf den Einfluss gewisser präexistirender molecularer Anordnungen beziehenden Ansichten hat mir das, zur Anerkennung derselben meinerseits, nothwendige Vertrauen gegeben als ich organische Typen in Vorschlag brachte.

Wir haben also zwei Systeme vorliegen: das eine schreibt der Natur der Elemente die Hauptrolle zu, das andere aber der Anzahl und der Anordnung derselben.

Aufs Aeufserste getrieben wird, meiner Ansicht nach, ein jedes derselben ad absurdum geführt seyn. Durch die Erfahrung geleitet und in weisen Schranken gehalten, muß jedes einen bedeutenden Antheil bei der Erklärung von chemischen Erscheinungen nehmen; ich will endlich, um den Sinn anzudeuten, welchen ich ihren respectiven Rollen unterlege, anführen, daß in der Chemie die Natur der Molecüle, ihr Gewicht, ihre Form und ihre Lagerung einen reellen Einfluss auf die Eigenschaften der Körper ausüben müssen.

Der Einfluss der Natur der Molecüle ist von Lavoisier so gut definirt, der ihres Gewichtes von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisirt worden. Man kann sagen, daß die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Einfluss ihrer Form beziehen und die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind uns den Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welche ihrer Lagerung angehört.

---

### Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung.

Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welche Herr Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheorie verbindet; ich glaube, daß sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Aequivalenten vertreten, und daß in gewissen sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution der neuen Verbindungen sich nicht ändert. Diesen Fällen steht eine so große Anzahl anderer gegenüber, wo sich dies nicht zeigt, daß man sie eher für Ausnahme einer Regel als für den Ausdruck der Regel gelten lassen darf. Was Herr Dumas als eine unbedingte Annahme seiner Ansichten mittheilt, ist aus einer Anmerkung (Ann. Bd. XXXI. S. 119.) entnommen, wo ich die Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor in der Chloressigsäure mit der Vertretung des Mangans durch Chlor in der Uebermangansäure und Ueberchlorsäure verglichen habe, sie bezieht sich also lediglich auf diesen speciellen Fall. Wer könnte in der That die höchste Schweflungsstufe des Kaliums,  $KS_5$ , für schwefelsaures Kali ansehen, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kali's vertreten ist durch Schwefel,  $SS_3 + SK$ . Die Ansichten des Hrn. Dumas würden bei der geringsten Ausdehnung über specielle Fälle hinaus, unabwendbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel, Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüberstehen. J. L.

---

## Ueber das Substitutionsgesetz des Herrn Dumas; von J. Pelouze.

---

Das Substitutionsgesetz, welches von seinem Urheber später auch mit *Metalepsie* bezeichnet wurde, ist im Mai

1834 zum erstenmale zur Sprache gebracht worden und zwar in folgenden Ausdrücken:

1. Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der deshydrogenirenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. unterworfen wird, so nimmt er, für jedes Atom Wasserstoff, das er verliert, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2. Enthält ein wasserstoffhaltiger Körper Sauerstoff, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.

3. Enthält ein wasserstoffhaltiger Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne Ersatz und entzieht man ihm, von diesem Punkte an, eine neue Quantität Wasserstoff, so wird dieser, wie vorher, ersetzt.

Das Substitutionsgesetz hat sich, seit seiner Publication im Jahr 1834, auffallend verändert.

Zuerst als absolutes Gesetz aufgestellt, beschränkt man es gegenwärtig auf eigenthümliche Fälle, auf das, was man eine Erhaltung des Typen nennt. Im Jahr 1834 mußte es, unter Anderem, zur Ausmittlung der Verbindungen dienen, welche fertig gebildetes Wasser enthalten und zwar sollte es genau die Quantität dieses Wassers erkennen lassen. Im Jahr 1838 gestand Hr. Dumas, daß dieser wichtige Theil seines Gesetzes noch etwas unbestimmt sey; die Versuche mangeln, sagte er, um es festzustellen. Gegenwärtig spricht man davon kaum noch der Erinnerung wegen.

Das Substitutionsgesetz wurde 1834 benutzt, um die so bekannte Hypothese des Hrn. Dumas festzustellen, nach welcher der Alkohol als ein Hydrat des Doppelkohlenwasserstoffs betrachtet wurde, und die seiner Aethertheorie als Basis diene. Wenn die Substitutionstheorie angenommen ist, sagte Hr. Dumas, so wird die Aethertheorie erwiesen seyn.

Im gegenwärtigen Augenblick indessen, wo er mehr als jemals das Substitutionsgesetz aufrecht erhält, verwirft er

nichts desto weniger die alte Aethertheorie, er sucht sogar in dem Substitutionsgesetz, das ehemals zur Beweisführung diente, Einwürfe gegen sie auf.

Die Ansicht des Hrn. Dumas über die Rolle, welche der Wasserstoff und das Chlor in den durch Substitution gebildeten Körpern spielt, hat nicht weniger gewechselt. Auf eine Bemerkung von Berzelius, daß das so elektronegative Chlor nicht auf die Art wie der Wasserstoff in ein organisches Radikal eingehen könne, antwortete Hr. Dumas im Jahr 1839, daß Hr. Berzelius ihm eine Ansicht unterlege, welche der von ihm immer gehegten geradezu entgegen sey, daß nämlich das Chlor in diesen Fällen die Stelle des Wasserstoffs einnehme, ohne die Natur der Verbindung zu ändern.

„Aussagen der Art haben mir nie angehört, fügte er hinzu, und es möchte schwer halten, solche aus den Ansichten zu folgern, welche ich über diese Thatsachen aufgestellt habe. Wenn man mir die Angabe unterlegt, daß der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, welches ganz dieselbe Rolle spielt, so schreibt man mir eine Meinung zu, gegen die ich feierlich protestire, indem sie mit Allem, was ich je über diesen Gegenstand geschrieben habe, in direktem Widerspruch steht.“

Ungeachtet dieser klaren und unzweideutigen Einwürfe nimmt Hr. Dumas an, daß der Wasserstoff und das Chlor fähig sind eine und dieselbe Rolle zu spielen und sich in einer und derselben Funktion zu vertreten. Die verschiedenen hier angeführten Meinungen können unmöglich zu gleicher Zeit gültig seyn, in so fern sie sich widersprechen, aber gerade dadurch ist eine klare Widerlegung um so schwieriger, weil begreiflicher Weise jeder Grund, der gegen eine derselben gerichtet ist, zu der andern in keiner Beziehung steht.

In Bezug auf das erste Substitutionsgesetz von 1834 müs-



sen wir mit Liebig bemerken, daß sich daraus der sonderbare Schluß folgern läßt, daß der Sauerstoff in gewissen Fällen das in einer Substanz enthaltene Wasser zerlegt, um mit dessen Wasserstoff unmittelbar wiederum eine gleiche Quantität Wasser zu erzeugen.

Läßt man nun die Fälle, in welchen man fertig gebildetes Wasser in den Verbindungen annimmt, unberücksichtigt, und wendet man sich dagegen zur Anwendung des Substitutionsgesetzes von 1834 auf wasserstoffhaltige Körper, die der deshydrogenirenden Wirkung des Chlors unterliegen, so tritt nach demselben für jedes entzogene Atom Wasserstoff 1 At. Chlor an dessen Stelle.

Man würde ohne Zweifel zu weit gehen, wenn man sich wörtlich an dieses Gesetz hielte; in der That, warum sollte das Gesetz der multiplen Proportionen, welches auf eine so glückliche Weise das der Aequivalente ergänzt, aus der organischen Chemie ausgeschlossen seyn. Ist die Annahme zulässig, daß in keinem Fall 1 Aeq. Wasserstoff durch 2 oder 3 eq. Chlor ersetzt werden könne? Warum sollten nicht ebenso Fälle vorkommen, wo das Chlor oder der Sauerstoff geradezu und ohne Weiteres zu einer organischen Substanz hintritt, ohne irgend eins ihrer Elemente auszuscheiden.

Das Substitutionsgesetz von 1834 ist demnach, im rein wörtlichen Sinne aufgefaßt, unwahr. Es hätte im Gegentheil, um es bestimmt und mit der Erfahrung im Einklang auszusprechen, hinzugefügt werden müssen, daß es Ausnahmen erleidet, ja man hätte sogar die Fälle aufzählen müssen, in denen es nicht anwendbar ist, oder wenigstens umgekehrt diejenigen Verbindungen vermitteln ihrer besonderen Eigenschaften zusammenfassen müssen, die ihm seine Entstehung verdanken. Ohne dies ist in der That der eigenthümliche Charakter dieses Gesetzes verwischt, es ist und kann alsdann

nichts anderes als ein besonderer Fall der Aequivalententheorie seyn.

Auf keinen Fall kann die bloße Verstümmelung eines vorhandenen Gesetzes als Aufstellung eines neuen gelten. Hr. Dumas ist gegenwärtig weit entfernt, das Substitutionsgesetz in dem Grade auszudehnen wie 1834, indem er zugeibt, daß das Gesetz für sehr viele Fälle ungültig ist.

Nach seinem Ausspruch ist das Phänomen der Substitution keineswegs allgemein; aber gerade darin liegt ein wesentlicher Charakter desselben. Die Körper müssen nothwendig ihren ursprünglichen Typen unverändert beibehalten, wenn das Substitutionsgesetz wirksam ist. Im entgegengesetzten Fall hört seine Anwendbarkeit auf, ein Fall durch den sich Körper, welche ihren molecularen Typen beibehalten haben, von denen der entgegengesetzten Art unterscheiden lassen.

Herr Dumas hat ferner festgestellt, daß zwei Körper nur dann einem und demselben Typen angehören, wenn sie aus einer gleichen Anzahl von Aequivalenten, auf gleiche Weise verbunden, bestehen.

Die Einwürfe gegen diesen Punkt lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Unter dem Wort *Substitution* versteht man nichts anders als das Resultat einer Reaction, in deren Folge eine Substanz, z. B. unter Verlust von Wasserstoff und Aufnahme von Chlor, Aequivalent für Aequivalent, sich in eine andere genau charakterisirte umwandelt. Das Gesetz begreift demnach folgende zwei Hauptregeln in sich.

1) So oft sich ein Körper in einen andern von demselben Typen umwandelt, geschieht dieses jedesmal auf dem Wege der Substitution; 2) kommt diese nie in Betracht, wenn der Type bei dieser Umwandlung sich verändert.

Die erste dieser Regeln ist augenscheinlich bestimmt und wahr, denn insofern die Zahl der Aequivalente zweier Substanzen von demselben Typen gleich ist, muß auch diese Anzahl

der aufgenommenen Aequivalente, die aus dem Uebergang aus dem einen in den andern entsteht, gleich seyn der Anzahl der verlorenen Aequivalente. Gesetzt es seyen in zwei solchen Körpern 10 Aeq. vorhanden, so könnte, da die Anzahl 10 sich nothwendig gleich bleiben muß, der Verlust einer gewissen Anzahl davon nicht anders als durch eine entsprechende Menge ersetzt werden.

Es geht hieraus hervor, daß nur der zweiten Regel ein besonderer Charakter zukommt; unglücklicherweise steht sie aber mit der Erfahrung nicht im Einklang, denn die schönen Versuche von Regnault, denen Herr Dumas in seiner Abhandlung Gerechtigkeit widerfahren läßt, bieten mehrere Beispiele dar, zu denen man leicht noch andere hinzufügen könnte, in welchen die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor wirklich statt findet, ohne daß der ursprüngliche Type wieder erscheint.

Es bleibt also kein anderes Mittel übrig, um das Substitutionsgesetz mit der Erfahrung in Einklang zu bringen, als das Wort Substitution auf eine andere Weise zu definiren, als dies in der Abhandlung des Herrn Dumas geschieht, d. h. eine ganz neue Idee, die Idee der Erhaltung der Typen, hinzufügen; oder mit andern Worten: man hat unter diesem Ausdruck einzig und allein das Resultat derjenigen Reaction zu verstehen, durch welche ein Körper ohne Aenderung seines Typen in einen andern umgewandelt wird. Es muß alsdann als wahr gelten, daß sobald ein Körper seinen Typen ändert, von Substitution nie die Rede seyn kann, ebenso wie es als wahr gelten muß, daß bei jeder Substitution die abgetrennten Aequivalente durch eine gleiche Anzahl anderer vertreten werden. Wie man sieht, handelt es sich im ersten Fall um eine bloße Definition, im zweiten Fall aber um nichts als numerische Verhältnisse.

Nach der Definition des Wortes *Type* müssen zwei Kör-

per, wenn anders der Type des ursprünglichen und des abgeleiteten ein und derselbe bleibt, eine gleiche Anzahl Aequivalente umfassen oder was dasselbe ist, die Anzahl der neu hinzugekommenen Aequivalente kann nicht von der der weggenommenen verschieden seyn.

Es bleibt nun noch übrig zu untersuchen, von welchem Nutzen ein Gesetz seyn kann, welches auf bloßen Worten beruht.

Das Substitutionsgesetz muß, um das Gesagte zusammenzufassen, wenn es sich als von der Aequivalententheorie verschieden erweisen soll, um seinen eigenthümlichen chemischen Charakter aufrecht zu erhalten, entweder mit der Erfahrung im nothwendigen Widerspruch stehen, oder einem solchen Charakter durchaus entsagen um sich gewissermaßen auf die Theorie der Typen zu reduciren, mit welcher es zuverlässig ursprünglich in keiner Beziehung stand.

Nach diesen Auseinandersetzungen scheint mir die Aufrechthaltung der Substitutionstheorie eine Sache der Unmöglichkeit und ich wiederhole, daß, wenn man unter dem Wort *Substitution* die Vertretung eines Körpers durch einen andern, Aequivalent für Aequivalent, versteht, hierbei nicht immer der Type unangetastet bleibt, wenn man aber im Gegentheil a priori mit dem Wort *Substitution* die nothwendige Idee der Erhaltung des Typen verknüpft, so ist es klar, daß die Substitutions-Erscheinungen zur Definition der Typen auf keine Weise beitragen können, da sie selbst ja gerade durch diese Typen definirt sind.

Die vortreffliche Idee, chemische Verbindungen nach natürlichen Familien zu gruppiren, ist nicht neu, wir haben aber bis jetzt noch kein Mittel zu ihrer Verwirklichung vor Augen und erwarten darum mit Begierde die Bekanntmachung einer solchen Classifikation des Hrn. Dumas.

## Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen \*).

*Monsieur !*

Paris le 1. Mars 1840.

Je m'empresse de vous communiquer un des faits les plus éclatants de la chimie organique. J'ai vérifié la théorie des substitutions d'une manière extrêmement remarquable et parfaitement inattendue. C'est seulement dès à présent qu'on pourra apprécier la haute valeur de cette théorie ingénieuse et qu'on pourra entrevoir les découvertes immenses, qu'elle nous promet de réaliser. La découverte de l'acide chloracétique et la constance des types dans les composés chlorés, dérivés de l'éther et du chlorure d'éthyle m'ont conduit aux expériences que je vais maintenant décrire. J'ai fait passer un courant de chlore à travers une dissolution d'acétate de manganèse, sous l'influence directe de la lumière solaire. Après 24 heures j'ai trouvé dans le liquide une superbe cristallisation d'un sel jaune violacé. La dissolution ne contenait que le même sel et de l'acide hydrochlorique. J'ai analysé ce sel: c'était du chloracétate de protoxide de manganèse. Jusqu'ici rien d'extraordinaire, simple substitution de l'hydrogène de l'acide acétique par un nombre d'équivalens égaux de chlore, déjà connu par les belles recherches sur l'acide chloracétique. Ce sel chauffé à 110° dans un courant de chlore sec fut converti avec dégagement de gas d'oxigène en un nouveau composé jaune d'or, dont l'analyse conduisait pour sa composition à la formule  $Mn Cl_2 + C_4 Cl_6 O_3$ . Il y avait donc substitution de l'oxigène de la base par du chlore, ce qu'on a observé dans une foule de circonstances. La nouvelle matière se dissolvait dans du chloral bien pur

\*) Briefliche Mittheilung an J. L.

à l'aide de la chaleur, et je me servis de ce liquide, inaltérable par le chlore, pour pouvoir continuer le traitement par cet agent. J'y fis passer du chlore sec, pendant 4 jours, en tenant le liquide toujours très près de son point d'ébullition. Durant ce temps il se déposa constamment une matière blanche, qui dans un examen attentif, fut reconnu pour du protochlorure de manganèse. Je fis refroidir le liquide quelque temps après, ou il n'y avait plus de précipité et j'obtins un troisième corps en petites aiguilles, soyeux jaunes verdâtres. C'était  $C_4 Cl_{10} O_3$ , ou en d'autres termes c'était l'acétate de manganèse dans lequel tout l'hydrogène et l'oxide de manganèse étaient remplacé par du chlore. Sa formule devra être écrite  $Cl_2 Cl_2 + C_4 Cl_6 O_3$ . Il y avait donc 6 atomes de chlore dans l'acide, les quatre autres atomes représentaient l'oxide de manganèse. Comme l'hydrogène, le manganèse, et l'oxigène peuvent être remplacés par le chlore, on ne verra dans cette substitution rien de surprenant.

Mais ce n'était pas encore la fin de cette série remarquable de substitutions. En faisant agir de nouveau le chlore sur une dissolution de cette matière dans l'eau, il y avait dégagement d'acide carbonique et en refroidissant le liquide à  $+ 2^\circ$  il se déposa une masse jaunâtre formée de petites paillettes, ressemblant extrêmement à l'hydrate de chlore. Aussi ne contenait elle que du chlore et de l'eau. Mais en prenant la densité de sa vapeur j'ai trouvé qu'elle était formée de 24 atomes de chlore et de 1 at. d'eau. Voilà donc la substitution la plus parfaite de tous les éléments de l'acétate de manganèse. La formule de la matière devra être exprimée par  $Cl_2 Cl_2 + Cl_8 Cl_6 Cl_6 + aq$ . Quoique je sache, que dans l'action décolorante du chlore il y a remplacement de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes, qu'on blanchit maintenant en Angleterre d'après les lois de substitutions,

conservent leur types \*), je crois néanmoins que la substitution du carbone par le chlore atome pour atome, est une découverte qui m'appartient. — Veuillez bien en prendre note dans votre journal et recevez etc. S. C. H. Windler.

---

## Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes und über mehrere Punkte der Aethertheorie;

von *V. Regnault*.

---

Bei Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas entsteht, wie bekannt, eine ölartige Substanz, die Flüssigkeit der holländischen Chemiker, deren empirische Formel  $C_4 H_8 Cl_4$  ist, und welche nicht als das Resultat der einfachen Verbindung des Chlors mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff betrachtet werden darf; man muß annehmen, daß das Chlor 2 At. Wasserstoff, mit welchen es Salzsäure bildet, entzieht, und sie durch 2 Atome Chlor ersetzt. Die neugebildete Substanz hält die erzeugte Salzsäure in Verbindung zurück, es entsteht so die Flüssigkeit der holländischen Chemiker,  $C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$ . Die Zersetzungsweise dieser letzteren mit einer weingeistigen Kalilösung und mit Kalium giebt über diese Constitution hinreichenden Aufschluß.

Wenn man auf die Flüssigkeit der holl. Chemiker von neuem Chlor einwirken läßt, so entzieht man ihr noch mehr Wasserstoff, der durch eine entsprechende Quantität von Chlor

---

\*) Je viens d'apprendre qu'il y a déjà dans le magasins à Londre des étoffes en chlore filé, très recherchés dans les hopitaux et préférés à tout autres pour bonnets de nuits, caleçons etc.

ersetzt wird; es entsteht so eine Reihe von Verbindungen, die, bei Behandlung mit einer weingeistigen Auflösung von Kali, den Antheil von Wasserstoff und Chlor, welchen sie als Salzsäure enthielten, verlieren. Diese Reihe ist die folgende:

Oelbildendes Gas . . . . .	$C_4 H_8$ *)
$C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$ . . . . .	$C_4 H_6 Cl_2$
$C_4 H_4 Cl_4 + Cl_2 H_2$ . . . . .	$C_4 H_4 Cl_4$
$C_4 H_2 Cl_6 + Cl_2 H_2$ . . . . .	$C_4 H_2 Cl_6$
$C_4 Cl_{12}$ . . . . .	$C_4 Cl_8$

Bei Einwirkung von Chlor auf die Glieder der ersten oder der zweiten Reihe erhält man den Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_{12}$ ; dies rührt aber daher, weil der Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_8$ , der sich durch einfache Substitution bilden mußte, zum Chlor eine große Verwandtschaft hat, wie dies Faraday schon seit langer Zeit angegeben hat, und weil er sich selbst im isolirten Zustande, direkt mit einer neuen Quantität von Chlor verbindet, um  $C_4 Cl_{12}$  zu bilden.

Alle Glieder der zweiten Reihe zeigen dieselbe moleculare Anordnung wie das ölbildende Gas, wie man dies aus dem spec. Gew. des Dampfes ersieht. Ferner ist die Einwirkung des Chlors auf ein Glied der zweiten Reihe dieselbe, wie auf das entsprechende Glied der ersten Reihe, und die daraus resultirenden Produkte sind identisch. Man sieht in der That ein, daß es so seyn muß, wenn die Quantität von Wasserstoff und von Chlor, um welche die Glieder der ersteren Reihe reicher sind, als die der zweiten, im Zustande von Salzsäure vorhanden ist.

Dieses festgestellt, so ist es klar, daß, wenn der Chlorwasserstoffäther eine Verbindung von Salzsäure mit Doppelkohlenwasserstoff ist, wie man nach einer der am allgemeinsten angenommenen Aethertheorien voraussetzt,

\*) Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXIX. p. 151.



dafs dieser Körper das erste Glied unserer ersten Reihe bildet und das auf diesen Aether,  $C_4 H_8 + Cl_2 H_2$ , einwirkende Chlor wird, indem es seine Wirkung auf  $C_4 H_8$  beschränkt, nothwendig die Flüssigkeit der holländischen Chemiker  $C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$  bilden müssen.

Das Studium der Produkte der Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther ist demnach vorzugsweise geeignet uns über die wahre Natur der Aetherarten aufzuklären und von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die Untersuchungen unternommen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Meine Arbeit zerfällt in 3 Abtheilungen: in der ersten werde ich die Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols abhandeln; in der zweiten beschäftige ich mich mit den Produkten der Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes und in der dritten endlich will ich einige Untersuchungen über mehrere Punkte der Aethertheorie zusammenstellen.

### *Erste Abtheilung.*

#### *Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols.*

An einem dunkeln Orte übt das Chlor auf den Chlorwasserstoffäther keine Einwirkung aus; ist das Licht aber ein wenig lebhaft oder besser, ist der Ballon, in welchem man beide Gase zusammentreten läfst, dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt die Reaction unter Freiwerden von Wärme ein, es entwickelt sich Salzsäure und es condensirt sich eine ätherartige Flüssigkeit in reichlicher Menge. Am besten operirt man mit folgendem Apparat.

Den Chlorwasserstoffäther bereitet man durch Erhitzen eines Gemenges von Salzsäure und Alkohol in einem grossen Ballon; das Gas streicht durch eine erste Flasche, welche etwas Wasser enthält, dann durch eine zweite mit concentrir-

ter Schwefelsäure und endlich durch eine dritte Waschflasche mit Wasser; von da geht es in einen Ballon mit 2 Tubus und einer nach unten ausgezogenen Spitze, in welchen man gleichzeitig das Chlor einströmen läßt. Die Spitze des Ballons wird auf eine Flasche gesetzt, in welcher sich ein Theil des Produkts condensirt, der andere Theil begiebt sich in eine halb mit Wasser gefüllte und recht kalt gehaltene Flasche, welche gleichzeitig die sich in reichlicher Menge bildende Salzsäure zurückhält.

Der Ballon, in welchem sich die beiden Gase verbinden, muß, wenigstens beim Beginn des Versuches, dem Sonnenlicht ausgesetzt seyn; denn wenn die Reaction einmal eingeleitet ist, so hört sie im Schatten und selbst beim Herrannahen der Dunkelheit nicht mehr auf. Es muß darauf gesehen werden, daß der Chlorwasserstoffäther, im Verhältniß zum Chlor, im Ueberschuß verhanden ist; außerdem tritt eine nachfolgende Einwirkung auf das Produkt ein, wodurch ein zweites, an Chlor reicheres und weniger flüchtiges entsteht. Es ist übrigens ziemlich schwierig bei einer langdauernden Operation die Bildung einer kleinen Portion dieses zweiten Produkts zu vermeiden; da es aber weniger flüchtig ist, so bleibt es fast alles in der ersten Vorlegflasche. Wenn die beiden Gase im gehörigen Verhältnisse zusammentreten, so kommt fast nichts aus der zweiten Vorlegflasche heraus, und die ätherartige Flüssigkeit erzeugt sich in so reichlichem Maasse, daß es leicht ist, in einer Operation, welche 6—8 Stunden dauert, sich 250—300 Grammen zu verschaffen.

Man thut gut, die in den beiden Vorlegflaschen verdichteten Flüssigkeiten nicht zusammen zu gießen, besonders wenn man bemerkt hat, daß bei gewissen Zeitpunkten des Versuchs das Chlor in Ueberschuß zugegetreten ist. Man wäscht die Flüssigkeit mehrmals mit Wasser, destillirt sie dann im

Wasserbade und endlich, um sie ganz von Wasser und Salzsäure zu befreien, über Aetzkalk. Die zuerst übergehenden Tropfen werden auf die Seite gethan; sie enthalten öfters etwas unveränderten Chlorwasserstoffäther aufgelöst; eben so fängt man das letzte Viertel für sich auf, das eine kleine Menge des an Chlor reicheren Produktes enthalten kann.

Die so gereinigte Flüssigkeit ist farblos, sehr flüchtig, von ganz ähnlichem Geruch wie die Flüssigkeit der holländischen Chemiker, von süßem und zugleich pfefferartigen Geschmack. Ihr spec. Gew. ist = 1,174 bei 17°; sie siedet bei 64°. — Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,673 gaben 0,255 Wasser und 0,586 Kohlensäure.
- II. 0,666 — 0,252 — und 0,591 —
- III. 0,667 — 0,248 — und 0,598 —
- IV. 0,612 — 0,226 — und 0,538 —
- 0,469 — 1,352 Chlorsilber.

Diefs entspricht:

	berechu.	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
8 At. Wasserstoff .	40,92 — 4,03	4,31, —	4,20 —	4,13 —	4,10
4 — Kohlenstoff .	305,74 — 24,63	24,08 —	24,54 —	24,79 —	24,31
4 — Chlor . . .	885,30 — 71,34	„ —	„ —	„ —	71,12
	1240,96 — 100,00.				

Die Analysen wurden mit Flüssigkeiten angestellt, die in verschiedenen Operationen und in verschiedenen Zeitpunkten der Destillation erhalten worden waren. Die Bestimmung des spec. Gew. des Dampfs gab folgendes Resultat:

- Gewicht der Flüssigkeit . . . . . 0,483.
- Volum des Dampfs . . . . . 143 C. C.
- Temp. des Dampfs . . . . . 82°, 6.
- Barometerstand . . . . . 0,<sup>m</sup> 757.
- Höherer Quecksilberstand . . . . . 0, 018.

*Gew. des Liters* = 4,518 Gr. *Spec. Gew. des Dampfs* = 3,478.

Die Rechnung giebt:

8 Vol. Wasserstoff . . . . .	0,55040
4 — Kohlenstoff . . . . .	3,37116
4 — Chlor . . . . .	9,76132

---

berechnete Dichte =  $13,68288 : 4 = 3,421$ .

Man wird bemerken, daß diese Zusammensetzung, dieses spec. Gew. des Dampfes genau dieselben sind, wie die der Flüssigkeit der holl. Chemiker, und gleichwohl sind diese Substanzen gänzlich verschieden, wie man sogleich aus ihren physikalischen Eigenschaften allein ersehen wird. Die Flüssigkeit der holl. Chemiker kocht bei  $83^{\circ}$ , während die aus der Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther hervorgehende Substanz schon bei  $65^{\circ}$  kocht. Die spec. Gew. der beiden Flüssigkeiten liegen ebenfalls beträchtlich auseinander.

Beide isomere Substanzen unterscheiden sich auf eine noch auffallendere Weise durch ihre chemischen Eigenschaften, von denen einige davon ein helles Licht über ihre Constitution verbreiten. Dahin gehört:

1. Die Zersetzung, welche sie durch eine weingeistige Kalilösung erfahren, und
2. das Verhalten beim Erwärmen mit Kalium.

Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung von Kali die Flüssigkeit der holl. Chemiker, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium; die Flüssigkeit erwärmt sich stark, indem sich ein knoblauchartig riechendes Gas, Chloraldehyden =  $C_4 H_6 Cl_2$ , entwickelt.

Verfährt man mit der durch Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther erhaltenen Flüssigkeit eben so, so bildet sich kein Chlorkalium und sie erwärmt sich nicht. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, und vermischt das Destillat mit Wasser, so erhält man eine mit der primitiven ganz identische Substanz. 0,777 gaben 0,288 Wasser

und 0,689 Kohlensäure, was 4,12 pCt. Wasserstoff und 21,52 Kohlenstoff entspricht.

Erwärmt man die Flüssigkeit der holl. Chemiker mit Kalium, so entweicht ein Gemenge von Wasserstoffgas und Chloraldehyden, während das Kalium in Chlorür übergeht.

Die Flüssigkeit aus dem Chlorwasserstoffäther destillirt, mit Kalium erhitzt, ohne Veränderung über und das letztere behält seinen metallischen Glanz.

Diese Reactionen zeigen klar, wie man die Zusammensetzung dieser beiden isomeren Substanzen betrachten muß.

Die Flüssigkeit der holl. Chemiker ist  $C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$ . Die aus dem Chlorwasserstoffäther entstandene Flüssigkeit, welche ich Aldehydchlorid, (éther hydrochlorique monochloruré) nennen will, ist  $C_4 H_8 Cl_4$ .

Das Verhältniß des Kohlenstoffs zur Summe des Wasserstoffs und Chlors ist hier wie 4 : 12, anstatt wie in dem ölbildenden Gas und den durch Einwirkung des Chlors daraus hervorgehenden Produkten wie 4 : 8 zu seyn.

Diese Reaction scheint mir auf ganz unwiderlegbare Weise darzuthun, daß der Chlorwasserstoffäther kein ölbildendes Gas enthält.

Ich habe so eben erwähnt, daß das Aldehydchlorid durch eine weingeistige Kalilösung nicht verändert wird. Diefs ist nicht ganz richtig; es bildet sich immer, wenigstens bei der Destillation, ein geringer Absatz von Chlorkalium und ein braunes Harz, welches sich abscheidet, wenn man den Rückstand mit Wasser behandelt. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, daß ein kleiner Theil der Flüssigkeit  $C_4 H_8 Cl_4$  durch Kali in Aldehyd umgewandelt wird, welches seinerseits durch das überschüssige Kali verharzt wird. Der alkalische Rückstand hat den unangenehmen Geruch einer Kaliauflösung, welche eine gewisse Menge Aldehyd zersetzt hat. Uebrigens ist der hierbei zersetzte Antheil des Aldehydchlorids.

rids nur ein sehr kleiner Bruch von der ganzen dem Versuch unterworfenen Menge.

*Einwirkung des Chlors auf das Aldehydchlorid (ether hydrochlorique monochloruré)  $C_4 H_3 Cl_4$*

Chlor wirkt bei zerstreutem Lichte auf das Aldehydchlorid nicht merklich ein; es löst sich aber darin in grosser Menge auf, indem es die Flüssigkeit sehr intensiv gelb färbt. Bringt man die Flasche, welche die mit Chlor gesättigte Substanz enthält, in die Sonne, so tritt augenblicklich eine sehr lebhaft Reaction ein und die Flüssigkeit wird, wenn man nicht einige Vorsicht gebraucht, mit Gewalt aus dem Gefässe geschleudert. Nach einigen Minuten ist die Substanz vollkommen entfärbt, nachdem sich Ströme von Salzsäure entwickelt haben.

Giesst man eine kleine Menge Aldehydchlorid in eine grosse mit Chlor gefüllte Flasche, und setzt diese dann der Sonne aus, so ist nach kurzer Zeit aller Wasserstoff der Substanz entzogen und diese ist in Kohlenstoffchlorid,  $C_4 Cl_{12}$ , umgewandelt. Die Flüssigkeit  $C_4 H_3 Cl_4$  durchschreitet, bevor sie in Chlorkohlenstoff übergeht, mehrere intermediäre Zustände, welche man bei sorgfältigem Verfahren und bei einer grossen Menge von Materie, für sich darstellen kann.

Die Darstellung dieser intermediären Produkte ist eine schwierige und sehr delicate Operation. Sie stützt sich im Wesentlichen darauf, dass diese chlorhaltigen Substanzen um so schwieriger durch Chlor zersetzbar sind, je mehr Wasserstoff sie schon verloren haben.

Man bringt 600—700 Grammen Aldehydchlorid in einen grossen Cylinder unter eine Schichte Wasser und leitet Chlorgas auf den Boden des Gefässes, welches man mit einem kalt gehaltenen Recipienten verbindet, um die Flüssigkeit zu condensiren, welche in Folge der durch die Reaction erzeugten

Temperaturerhöhung übergehen kann. Das Gefäß wird zuerst an einen etwas dunkeln Ort gebracht, wo sich die Flüssigkeit ohne Einwirkung mit Chlor sättigt. Bringt man hierauf das Gefäß an einen helleren Ort oder selbst in die Sonne, so tritt die Reaction ein, die sich vorzugsweise auf das an Chlor ärmere Produkt erstreckt. Nach ohngefähr zweitägiger Einwirkung des Chlors destillirt man die Flüssigkeit und fractionirt sie in zwei Theile; die erste Hälfte wird von Neuem eine gewisse Zeit lang mit Chlor behandelt und dann mit der zweiten vereinigt. Die Gesammtmenge wird dann in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirt; man thut das erste und letzte Viertel auf die Seite und fängt das mittlere Produkt, welches bei einer ziemlich constanten Temperatur sieden muß, für sich auf; man kann es überdies in mehrere Antheile fractioniren, wo man dann sicher ist die gesuchte Substanz in vollkommen reinem Zustande zu erhalten.

Die Flaschen mit der reinen Substanz werden aufbewahrt; die anderen dienen zur Darstellung der folgenden, an Chlor reicheren Produkte; man behandelt sie nach und nach von Neuem mit Chlor, indem man mit den an Chlor ärmeren Produkten anfängt.

Die während der Einwirkung des Chlors sich verflüchtigende und in der erkälteten Vorlage condensirte Flüssigkeit dient zur Darstellung des letzten Produktes, des Kohlenstoffchlorids. Sie besteht, da sie in einer mit Chlor mehr oder weniger beladenen Atmosphäre destillirt wurde, aus Produkten, welche verschiedene Mengen von Chlor enthalten.

Die ersten chlorhaltigen Produkte erhält man ziemlich leicht; die Darstellung der letzten bietet aber viele Schwierigkeiten dar, weil die Menge der mit Chlor behandelten Flüssigkeit um vieles abgenommen hat, was die Scheidung durch Destillation äußerst schwer macht. Man ist genö-

thigt, von Zeit zu Zeit eine Analyse der Substanz zu machen, um die gewünschte Chlorstufe nicht zu überschreiten.

Nachdem ich das zur Isolirung der verschiedenen Produkte befolgte Verfahren summarisch angegeben habe, gehe ich nun zur Beschreibung dieser verschiedenen Substanzen über.

Zweites Produkt der Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther.

*Acetylchlorid (Éther hydrochlorique bichloruré)*. Der Geruch dieser Substanz gleicht dem des vorhergehenden Produkts; ihr spec. Gew. ist bei  $16^{\circ} = 1,372$ ; ihr Siedpunkt bei  $75^{\circ}$ .

I. 0,968 gaben 0,208 Wasser und 0,636 Kohlensäure.

0,496 — 1,601 Chlorsilber.

II. 0,842 — 0,170 Wasser und 0,559 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $C_4 H_6 Cl_6$ , nach welcher man hat:

		berechn.	Gefund.	
			I.	II.
6 At. Wasserstoff	. 37,44	— 2,24	— 2,39	— 2,25
4 — Kohlenstoff	. 305,76	— 18,30	— 18,17	— 18,33
6 — Chlor	. 1327,92	— 79,46	— 79,63	— „
		<hr/>		
		1671,12	— 100,00.	

Ein Versuch zur Bestimmung des spec. Gew. ihres Dampfes gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit . . . . . 0,510 Gr.

Vol. des Dampfes . . . . . 133,1 CC.

Temperatur . . . . .  $131^{\circ}, 3$

Barometer . . . . . 759,5<sup>mm</sup>

Höherer Quecksilberstand um . . . . . 27,5

Hiernach hat man:

Gewicht des Liters = 5,883 Gr. Dampfdichte = 4,530.



Die Rechnung giebt:

4 Vol. Kohlenstoffs . . .	3,37116
6 — Wasserstoff . . .	0,41280
6 — Chlor . . . . .	14,64198

berechn. Dichte =  $18,42594 : 4 = 4,606$ .

Das Chlor entzieht also dem Aldehydchlorid 2 Atome Wasserstoff, die durch 2 Atome Chlor ersetzt werden. Das neue Produkt, welches ich *Acetylchlorid (ether hydrochlorique bichloruré)* nennen will, ist seiner Zusammensetzung wegen merkwürdig, denn es ist klar, daß es sich zur Essigsäure gerade so verhält, wie das Chloroform zur Ameisensäure. Ueberdies ist es isomer mit dem ersten Produkt, welches man bei der Einwirkung von Chlor auf die Flüssigkeit der holl. Chemiker erhält, welches aber  $C_4 H_4 Cl_4 + Cl_2 H_2$  geschrieben werden muß, wie aus seiner Zersetzung durch Kali hervorgeht.

Das Acetyloxyd wird von einer weingeistigen Kalilösung kaum angegriffen, selbst in der Siedhitze. Erst nach wiederholter Destillation mit der weingeistigen Kalilösung erhält man eine merkliche Menge von Chlorkalium. Der völlig zur Trockene verdampfte Rückstand aller dieser Destillationen wurde in Alkohol wieder aufgenommen und das meiste Chlorkalium abgeschieden. Die alkoholische Flüssigkeit entwickelte von Neuem verdampft und mit Schwefelsäure behandelt, einen sehr entschiedenen Geruch nach Essigsäure. Das Acetylchlorid,  $C_4 H_6 Cl_6$  liefert also, mit einer weingeistigen Kalilösung, Essigsäure,  $C_4 H_6 O_3$ . Die über das Kali abdestillirte Flüssigkeit hat dieselbe Zusammensetzung wie vorher.

*Drittes Produkt.*

*Ether hydrochlorique trichloruré.* Seinen äußeren Eigenschaften nach gleicht es den beiden vorhergehenden Produkten. Spec. Gew. bei  $17^\circ = 1,530$ ; Siedpunkt gegen  $102^\circ$ .

0,868 gaben 0,097 Wasser und 0,447 Kohlensäure. Die Formel  $C_4 H_4 Cl_8$  giebt:

		Berechn.	Gefund.
4 At. Wasserstoff . . .	24,96	— 1,18	— 1,24
4 „ Kohlenstoff . . .	305,76	— 14,55	— 14,24
8 „ Chlor . . .	1770,64	— 84,27	
	<u>2101,36</u>	— 100,00.	

Die Dampfdichte wurde nach folgenden Resultaten = 5,799 gefunden:

Ueberschufs des Gewichts des Dampfs . . .	1,285
Temperatur . . . . .	18°,4
Barometer . . . . .	757,0 <sup>mm</sup>
Capacität des Ballons . . . . .	345,5 CC.
Rückgebliebene Luft . . . . .	0
Temperatur des Dampfs . . . . .	145°

Gewicht des Liters Dampf = 7,532; Spec. Gew. = 5,799.

Die Rechnung giebt:

4 Vol. Wasserstoff . . .	0,27520
4 „ Kohlenstoff . . .	3,37116
8 „ Chlor . . . . .	<u>19,52264</u>

Berechn. Dichte = 23,16910 : 4 = 5,792.

Die in dem Ballon gebliebene Flüssigkeit wurde analysirt: 0,734 gaben 0,116 Wasser und 0,496 Kohlenstoff, was 1,37 pCt. Wasserstoff und 14,68 pCt. Kohlenstoff entspricht.

Das dritte Produkt,  $C_4 H_4 Cl_8$  correspondirt in seiner Zusammensetzung der Aepfelsäure,  $C_4 H_4 O_4$ , gerade so wie das zweite Produkt der Essigsäure entspricht. — Mit einer weingeistigen Anflösung von Kali erhitzt, liefert das dritte Produkt eine gewisse Menge von Chlorkalium; ich fand aber bei dieser Reaction nichts deutlich Ausgesprochenes.

*Viertes Produkt.*

*Äther hydrochlorique quadrichlorur.* Dieses muß, in-

dem wir uns von der Analogie leiten lassen, die Formel  $C_4 H_2 Cl_{10}$  haben; ich bin nicht dazu gelangt es rein zu erhalten; die von mir analysirte Materie enthielt noch etwas von dem dritten Produkte,  $C_4 H_4 Cl_8$ . Ich hatte es von Neuem mit Chlor behandelt, um dieses letztere Produkt zu entfernen, da aber der Versuch etwas zu weit getrieben wurde, so enthielt es nachher etwas Kohlenstoffchlorid. Man erkennt dessen Gegenwart leicht, wenn man einen Tropfen der Substanz auf eine Glasplatte bringt und durch Blasen die Verdunstung beschleunigt; es bleibt endlich ein weißer Fleck; der selbst nach einigen Augenblicken verschwindet.

Das spec. Gew. der Flüssigkeit war = 1,604; ihr Siedpunkt lag bei 146°.

1,097 gaben 0,077 Wasser und 0,505 Kohlensäure. Die Formel  $C_4 H_2 Cl_{10}$  giebt:

		Berechn.	Gefund.
2 At.	Wasserstoff . . .	12,48	0,50
4 „	Kohlenstoff . . .	305,76	12,09
10 „	Chlor . . .	2213,25	87,41
		<hr/>	
		2531,49	100,00.

Die gefundenen Zahlen sind, aus dem eben angeführten Grunde, zu hoch. Das spec. Gew. des Dampfes mittelte ich nach der Methode von Dumas aus, indem ich eine ziemlich große Quantität Flüssigkeit anwandte. Der kleine Antheil des beigemengten dritten Produktes mußte, als flüchtiger, mit den ersten Dämpfen entweichen; der Ballon enthielt also zu Ende des Versuchs nur den Dampf des reinen vierten Produktes. Es stimmt auch in der That die gefundene Dichte völlig mit der theoretischen.

Uebergewicht des Dampfes . . .	1,235 Gr.
Temperatur . . . . .	22°
Barometer . . . . .	760mm
Volum des Ballons . . . . .	282 CC
Zurückgebliebene Luft . . . . .	0
Temperatur . . . . .	173°
<i>Gew. des Liters Dampf</i> = 9,061 Gr. <i>Spec. Gew.</i> = 6,975.	

Nach der Rechnung hat man:

2 Vol. Wasserstoff . . . .	0,13760
4 — Kohlenstoff . . . .	3,37116
10 — Chlor . . . . .	24,40330

berechn. Dichte =  $27,91206 : 4 = 6,972$ .

Die im Ballon gebliebene Flüssigkeit gab bei der Analyse genau mit der Formel übereinstimmende Resultate, nämlich:

0,796 gaben 0,046 Wasser und 0,350 Kohlensäure, was 0,64 pCt. Wasserstoff und 12,15 pCt. Kohlenstoff entspricht.

Ich glaube, daß die vorstehenden Versuche über die Existenz des vierten Produkts keinen Zweifel lassen, obschon ich es nicht im ganz reinen Zustande erhalten habe.

Von einer weingeistigen Kalilösung wird es leichter angegriffen als die vorhergehenden Produkte. Es wird hierbei Wärme frei und es setzt sich Chlorkalium ab. Das Destillat läßt, bei Wasserzusatz, eine ölartige Flüssigkeit fallen, welche eine, je nach der Zahl der Destillationen über Kali, wechselnde Zusammensetzung hat.

Kalium hat in der Kälte keine Einwirkung darauf; erwärmt man aber, so entsteht eine äußerst heftige Explosion, wobei sich Kohle absetzt.

*Fünftes Produkt.*

*Éther hydrochlorique quinto-chloruré ou perchloruré.* Dieses ist Faraday's Anderthalb-Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ .

Laurent hat angegeben\*), daß der in einer Flasche mit einem Ueberschuß von Chlorgas der Sonne ausgesetzte Chlorwasserstoffäther sich in Anderthalb-Chlorkohlenstoff umwandle. Da dieser Körper auch das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf das ölbildende Gas ist, so schloß

\*) Ann. de Chim. et de Phys. B. LXIV. S. 323.

Laurent hieraus, daß der Chlorwasserstoffäther selbst ölbildendes Gas enthalte. Dieser Schlufs ist unrichtig, nach dem was wir oben gesehen haben. Der Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_{12}$  läßt sich darstellen durch Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther  $C_4 H_{10} Cl_2$ , wobei die 10 At. Wasserstoff durch 10 At. Chlor ersetzt werden, eben so gut wie auf das ölbildende Gas; in letzterem Falle ist er aber das Resultat der Verbindung von 4 At. Chlor mit dem Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_8$ , der durch Substitution von 8 At. Chlor an die Stelle von 8 Wasserstoff entstanden ist.

Betrachtet man den Anderthalb-Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ , als aus dem ölbildenden Gase entstanden, so können darin 4 At. Chlor in einem Zustande vorhanden seyn, welcher verschieden ist von dem der anderen 8 Atome. Es sind in der That diese 4 Atome, welche sich mit der Verbindung direkt vereinigt haben, viel leichter zu entziehen und ohne Substitution zu entfernen, wie man aus dem folgenden Versuche ersehen wird.

Mit einer weingeistigen Kalilösung läßt sich der Anderthalb-Chlorkohlenstoff ohne merkliche Veränderung destilliren; man weiß, daß die demselben in der Reihe des ölbildenden Gases vorhergehenden Produkte unter denselben Umständen Salzsäure verlieren und die moleculare Anordnung des Doppelt-Kohlenwasserstoffs annehmen; in letzterem Falle entzieht das Kali ganz einfach Salzsäure. Es sind dabei zwei Affinitäten im Spiel: die des Wasserstoffs zum Sauerstoff und die des Kaliums zum Chlor, während bei der Behandlung des Chlorkohlenstoffs mit Kali das entzogene Chlor den Sauerstoff austreiben mußte.

Wenn man aber mit Schwefelwasserstoff gesättigtes und in Weingeist gelöstes Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff mengt, so tritt eine sehr lebhaft Reaction ein, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt,

und Chlorkalium niederfällt. Man setzt hier den Chlorkohlenstoff nur in kleinen Portionen zu, weil sonst die Reaction so stürmisch wird, daß die Flüssigkeit überläuft. Nach beendigter Gasentwicklung destillirt man und versetzt das alkoholische Destillat mit Wasser, wo sich sogleich eine farblose Flüssigkeit absetzt, welche schwerer als Wasser ist und die nun mit einer neuen Schwefelkaliumlösung ohne Veränderung destillirt werden kann. Sie ist ganz reiner Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_8$ . Es gaben nämlich 0,889, — 0,473 Kohlen- säure und 0,478 gaben 1,648 Chlorsilber. Diefs entspricht:

	Gefund.	berechn.
4 At. Kohlenstoff . . . . .	14,71	— 14,72
8 — Chlor . . . . .	85,06	— 85,28
	100,00.	

Der Destillationsrückstand giebt, mit Wasser behandelt, Chlorkalium, welches sich auflöst und eine braune, in Wasser und Weingeist unlösliche Masse, die sich wie Schwefel, gemengt mit etwas Kohle, verhält. Das Filtrat ist dunkelbraun; beim Sättigen mit Salzsäure setzt es, unter Entfärbung, eine geringe Menge einer braunen, klebrigen, sehr übel riechenden Materie ab. Ich betrachte dieses Produkt als zufällig und von einer zu weit gegangenen Einwirkung des Schwefelkaliums herrührend; man muß dann annehmen, daß bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums auf den Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ , 4 Atome Chlor 4 At. Schwefel deplaciren, welche niederfallen oder in dem überschüssigen Schwefelkalium sich auflösen; die mit dem Schwefelkalium verbundenen 4 At. Schwefelwasserstoff werden frei und der Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_{12}$  wird in  $C_4 Cl_8$  verwandelt.

Schwefelkalium hat also auf den Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_{12}$  dieselbe Wirkung, wie Kali auf die ihm in der Reihe des Doppelt-Kohlenwasserstoffs vorangehenden Produkte.

Es ist auffallend, daß das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf die Chlorverbindungen des Chlorwasserstoffäthers, welche dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff vorangehen, keine Einwirkung äußert. Man kann sie mit einer weingeistigen Auflösung davon ohne die mindeste Veränderung destilliren.

Die Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit dem Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_{12}$  ist, noch deshalb interessant, weil sie uns ein leichtes und rasches Mittel zur Darstellung des Chlorkohlenstoffs  $C_4 Cl_8$  an die Hand giebt. Das Verfahren von Faraday, durch Zersetzung von  $C_4 Cl_{12}$  in der Wärme liefert niemals dieses reine Produkt, denn es ist unmöglich zu vermeiden, daß nicht dieser, in einer Atmosphäre von Chlorgas sich entwickelnde, Chlorkohlenstoff sich in den kältern Theilen des Apparates von Neuem mit Chlor zu Chlorid verbindet; auch ist es mir bei meinen ersten Versuchen mit diesem Körper \*) nicht gelungen ihn rein zu erhalten.

Der Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_8$  hat bei  $20^\circ$  ein spec. Gew. = 1,619; er siedet bei  $122^\circ$ .

Einfach Schwefelkalium zersetzt das Kohlenstoffchlorid ganz ebenso, nur muß man davon die genau hinreichende Menge nehmen. Nimmt man einen Ueberschuß, oder läßt man die Temperatur sich erhöhen, so tritt eine sehr verwickelte Reaction ein, welche zu neuen Produkten Veranlassung giebt.

Die Bereitung des Chlorkohlenstoffs  $C_4 Cl_{12}$  ist mit Chlorwasserstoffäther viel bequemer und wohlfeiler als mit ölbildendem Gas, da die Darstellung des Aethers einfacher ist, als die des Gases. Man braucht nur ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Salzsäure zu erwärmen und das Gas durch 2 Flaschen leiten, deren erstere Wasser, die an-

\*) Annal. Bd. XXX, S. 250.

dere conc. Schwefelsäure enthält. Mit Chlorwasserstoffäther gelingt indessen der Versuch nur dann, wenn der Apparat in der Sonne steht.

Aus dem Vorhergehenden ersehen wir, daß das Chlor dem Chlorwasserstoffäther Wasserstoff entzieht, der sich mit Chlor zu Salzsäure verbindet, und die Menge des entzogenen Wasserstoffs durch eine entsprechende Menge von Chlor ersetzt. Der Chlorwasserstoffäther kann so seinen ganzen Wasserstoffgehalt verlieren und in Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ , übergehen. Man ist aber auch im Stande, alle intermediären Produkte zu isoliren, welche zu folgender Reihe führen \*).

Chlorwasserstoffäther . . . . .	$C_4 H_{10} Cl_2$
„ monochloruré . . . . .	$C_4 H_8 Cl_4$
„ bichloruré . . . . .	$C_4 H_6 Cl_6$
„ trichloruré . . . . .	$C_4 H_4 Cl_8$
„ quadrichloruré . . . . .	$C_4 H_2 Cl_{10}$
„ perchloruré . . . . .	$C_4 Cl_{12}$ .

Jedes Glied entspricht 4 Vol. Dampf.

Diese Reihe ist vollkommen von der folgenden, aus der Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas hervorgehenden verschieden.

Ölbildendes Gas . . . . .	$C_4 H_8$
1. Produkt, (Flüssigk. d. holl. Chem.) .	$C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$
2. Produkt — . . . . .	$C_4 H_4 Cl_4 + Cl_2 H_2$
3. Produkt — . . . . .	$C_4 H_2 Cl_6 + Cl_2 H_2$
4. Produkt (Faraday's Sesquichlorür) .	$C_4 Cl_{12}$ .

\*) Man kann sich leicht überzeugen, daß der Chlorwasserstoffäther,  $C_4 H_{10} Cl_2$ , bevor er zu  $C_4 Cl_{12}$  wird, alle diese intermediären Produkte durchläuft. Man braucht hierzu nur die Flüssigkeit  $C_4 H_8 Cl_4$  der Einwirkung des Chlors zu unterwerfen und von Zeit zu Zeit das Produkt zu analysiren. Man wird finden, daß sich in allen diesen Analysen die Summe der Atome des Kohlenstoffs zur Summe des Wasserstoffs und Chlors verhalten wird, wie 4 : 12.



Sehr merkwürdig ist, daß alle Glieder aus der Reihe des Doppelt-Kohlenwasserstoffs isomer sind mit den correspondirenden Gliedern aus der Reihe des Chlorwasserstoffäthers. Die Isomerie ist vollkommen; denn es ist nicht allein die Elementarzusammensetzung dieselbe, sondern auch die spec. Gew. der Dämpfe sind identisch. Bloss die Anordnung der Atome ist verschieden und das chemische Verhalten giebt hierüber ein klares Bild.

### *Zweite Abtheilung.*

#### *Einwirkung des Chlors auf das Methylchlorür.*

Das Methylchlorür wird von Chlor schwieriger zersetzt, als das Aethylchlorür; im zerstreuten Licht ist keine Einwirkung; im Sonnenlichte tritt sie bald ein, da aber die entstehenden Produkte viel flüchtiger als beim Aethylchlorür sind, so muß man zu ihrer Verdichtung besondere Vorsicht anwenden, weil sonst fast alles entweicht. Ich gebrauchte denselben Apparat, wie bei den Versuchen über das Aethylchlorür; nur wurden die Gase aus der dreihalsigen Flasche, welche zur Condensation des größten Theils des Produkts bestimmt war, in einen Kolben geleitet, der in einer kaltmachenden Mischung stand. In diesem Kolben verdichtete sich das reinste Produkt; in den beider Vorlegeflaschen findet man immer viel des an Chlor reicheren Produktes, dessen Bildung schwieriger, als bei den Versuchen mit Aethylchlorür, zu vermeiden war \*).

Die in dem kalt gehaltenen Kolben aufgesammelte Flüssig-

---

\*) Bisweilen bildeten sich bei diesem Versuch Krystalle von  $C_4 Cl_{12}$  an den Wänden des Ballons, was ich für zufällig halte und einer kleinen, vielleicht betrügerischen Beimengung von Alkohol zu dem käuflichen Holzgeiste zuschreibe. Dies wird dadurch noch wahrscheinlicher, daß ich mit englischem Holzgeist ziemlich viel dieses Chlorids erhielt, während der Holzgeist aus der Fabrik des Herrn Mollerau keine Spur davon gab.

keit ist sehr flüchtig, siedet bei 30,5° und besitzt einen starken, dem des Oels des ölbildenden Gases ähnlichen Geruch; sein spec. Gew. ist = 1,344 bei 18°.

I. 0,743 gaben 0,373 Kohlensäure.

II. 0,892 „ 0,446 „ und 0,195 Wasser.  
0,516 „ 1,745 Chlorsilber.

Die Flüchtigkeit der Substanz ist die Ursache, dass in den obigen Analysen der Kohlenstoff etwas zu gering erhalten wurde. Da man genöthigt ist, die Kügelchen, welche die Flüssigkeit enthalten, offen in die Verbrennungsröhren zu bringen, so ist es unmöglich zu vermeiden, dass nicht etwas davon sich verflüchtigt, bevor das Kupferoxyd die zur Verbrennung nöthige Temperatur erlangt hat. Um dies zu umgehen wurde die Flüssigkeit in ein Kügelchen mit 2 ausgezogenen Spitzen gebracht und eine dieser Spitzen mit der Verbrennungsröhre durch ein Caoutchoukröhrchen verbunden. Wenn das Kupferoxyd roth glüht, so bricht man die mit der Verbrennungsröhre verbundene Spitze innerhalb ab, wo die Flüssigkeit sogleich destillirt; durch Näherung einer Kohle regulirt man die Operation.

III. 0,922 gaben auf diese Art 0,198 Wasser u. 0,482 Kohlens. Dies entspricht:

		Gefund			
		Berechu.	I.	II.	III.
1	At. Wasserstoff	25,0 — 2,35 —	„ —	2,43 —	2,39
2	„ Kohlenstoff	152,9 — 14,38 —	13,89 —	13,80 —	14,44
4	„ Chlor	885,2 — 83,27 —	„ —	83,43 —	„
		1063,1 — 100,00. -			

Ein Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte gab:

Gewicht der Flüssigkeit . . . . .	0,406
Vol. des Dampfes . . . . .	159 C. C.
Temperatur des Dampfes . . . . .	66,7°
Barometer . . . . .	765 <sup>mm</sup>
Höheres Quecksilberniveau . . . . .	13.

Gewicht des Liters Dampf 3,917; spec. Gew. = 3,012.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Kohlenstoff . . . . .	1,68558
4 „ Wasserstoff . . . . .	0,27520
4 „ Chlor . . . . .	9,76132

$$\text{Berechnete Dichte} = 11,72210 : 4 = 2,94.$$

Bei Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung giebt die Flüssigkeit nur einen geringen Niederschlag von Chlorkalium und destillirt fast unverändert über.

Das Chlor wirkt also auf das Methylchlorür ähnlich wie auf das Aethylchlorür: es werden 2 At. Wasserstoff entzogen und durch 2 At. Chlor ersetzt, wodurch eine Substanz  $C_2 H_4 Cl_4$  entsteht, welche ich *ether hydrochlorique monochloruré* nenne, und die einer unbekanntenen Sauerstoffverbindung,  $C_2 H_4 O_2$ , dem Aldehyd der Methylreihe, correspondirt. — Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf die Flüssigkeit,  $C_2 H_4 Cl_4$ , entstehen die beiden folgenden sehr merkwürdigen Produkte.

*Zweites Produkt der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür (ether hydrochlorique bichloruré).*

Man erhält es gleichzeitig mit dem vorhergehenden; es verdichtet sich, da es weniger flüchtig ist, in den ersten Flaschen. Entwickelt man das Chlorgas etwas rasch und erkältet die Vorlagen nicht stark, so erhält man fast nur dieses Produkt.

Wenn man die Flüssigkeit destillirt und die zuerst übergehenden Antheile auf die Seite thut, so erhält man eine bei  $61^\circ$  siedende Substanz, von ähnlichem Geruch, wie der der vorhergehenden. Ihr spec. Gew. ist = 1,491 bei  $17^\circ$ .

- I. 1,078 gaben 0,090 Wasser und 0,397 Kohlensäure.  
 II. 0,950 „ 0,078 „ „ 0,348 „

Dieses entspricht:

		Berechn.		Gefund.	
				I.	II.
2 At.	Wasserstoff	12,5	— 0,84	— 0,93	— 0,91
2 „	Kohlenstoff	152,9	— 10,24	— 10,18	— 10,13
6 „	Chlor	1327,8	— 88,92	— „	— „
		<hr/>			
		1493,2	— 100,00.		

Ein Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte gab:

Gewicht der Flüssigkeit . . . 0,770 Gr.

Temperatur des Dampfs . . . 80,4°.

Volum „ „ . . . 182 C. C.

Barometer . . . . . 757<sup>mm</sup>

Höheres Quecksilberniveau . . . 0.

Gew. des Liters = 5,496. Spec. Gew. = 4,23.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Wasserstoff . . . . 0,13760

2 „ Kohlenstoff . . . . 1,68558

6 „ Chlor . . . . . 14,64198

Berechnete Dichte = 16,46516 : 4 = 4,116.

Dieses ist genau die Formel des Chloroforms, welches, nach Liebig, bei 60,8° kocht und ein spec. Gew. von 1,480, bei 18°, hat; man kann hiernach an der Identität beider Substanzen nicht zweifeln.

Das Chloroform gehört demnach der Methylreihe an und leitet sich aus dem Methylchlorür durch einfache Substitution von 4 At. Chlor, an die Stelle von 4 At. Wasserstoff, ab.

Man weiß daß das Chloroform, C<sub>2</sub> H<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub>, bei längerer Einwirkung von Kali sich in Ameisensäure, C<sub>2</sub> H<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, umwandelt, indem die 6 At. Chlor durch ihr Aeq. Sauerstoff ersetzt werden.

Leitet man den Dampf des Chloroforms durch eine erhitzte Röhre, so zersetzt es sich in ein Gemenge von Chlorgas

und Salzsäure, unter Absatz von Kohle; in dem vorderen Theil der Röhre und in der Vorlage findet man kleine nadel-förmige Krystalle des Julin'schen Chlorkohlenstoffs.

*Drittes Produkt der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür (ether hydrochlorique perchloruré).*

Das Chlor entzieht dem Chloroform noch Wasserstoff, aber, selbst in der Sonne, nur schwierig. Am besten bringt man das Chloroform in eine tubulirte Retorte mit Vorlage und leitet das Chlor durch den Tubulus in die Flüssigkeit, welche man dann mehrmals in dem Gasstrom destillirt, bis man keine Entwicklung von Salzsäure mehr bemerkt. Den Apparat stellt man in die Sonne. Die Flüssigkeit wird hierauf, zur Entfernung des aufgelösten Chlors, mit Quecksilber geschüttelt und destillirt.

Das neue Produkt riecht nicht mehr so angenehm, wie die vorhergehenden, sondern mehr nach Faraday's Sesquichlorür. Sein spec. Gew. ist = 1,599, sein Siedpunkt bei 78°.

I. 1,131 gaben 0,005 Wasser und 0,319 Kohlensäure.

II. 0,887 „ 0,004 „ „ 0,252 „

Hieraus erhält man:

		Berechn.		Gefund.	
				I.	II.
2 At. Kohlenstoff	152,88	—	7,95	— 7,80	— 7,86
8 „ Chlor	1770,56	—	92,05	— „	— „
	<u>1923,44</u>	—	<u>100,00</u>		

Dies ist also ein neuer Chlorkohlenstoff. In zwei Versuchen zur Ausmittelung des spec. Gew. des Dampfes wurde gefunden, nach der Methode von Gay-Lussac, die Zahl 5,245, nach der von Dumas, die Zahl 5,415.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Kohlenstoff	1,68558
8 „ Chlor	<u>19,52264</u>

Berechnete Dichte = 21,29822 : 4 = 5,302.

Mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium löst er sich unverändert destilliren; in der Wärme erleidet er aber eine merkwürdige Zersetzung, indem er einen Theil seines Chlors verliert. Es entstehen hierbei mehrere Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, deren Zusammensetzung, je nach der Temperatur in der die Zersetzung statt fand, wechselt.

Wenn die Röhre, durch welche man den Dampf der Verbindung  $C_2 Cl_8$  leitet, lebhaft roth glüht, so erhält man vorzugsweise  $C_4 Cl_8$ .

Nach dreimaligem Durchleiten einer gewissen Quantität von  $C_2 Cl_8$  durch eine mit Glasstücken gefüllte, rothglühende Röhre und Destillation der erhaltenen Flüssigkeit über Quecksilber, gab sie bei der Analyse 14,15 pCt. Kohlenstoff. Das spec. Gew. ihres Dampfes war nach einem Versuch = 5,58. Diese Zahlen nähern sich zu sehr denen, welche dem Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_8$  zukommen, als dafs man daran zweifeln könnte, dafs die analysirte Substanz nicht ganz daraus bestand.

War die Temperatur der Röhre höher, so erhält man kleine, seidenartige Krystalle des Chlorkohlenstoffs  $C_2 Cl_2$  von Julius.

Als ich die Röhre dunkelrothglühend hielt, glaubte ich zu beobachten, dafs sich der Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_8$  in eine, mit Faraday's Perchlorid isomere Verbindung  $C_2 Cl_6$ , aber von geringerer Dampfdichte (= 4,082) umwandle. Ich hatte zu wenig Materie, um dies weiter verfolgen zu können.

Das Chlor liefert demnach mit Methylchlorür analoge Substanzen wie mit Aethylchlorür; es entzieht ihm stufenweise Wasserstoff, welcher durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt wird. Man hat so folgende Reihe:

Methylchlorür . . . . .	$C_2 H_6 Cl_2$
„ monochloruré . . . . .	$C_2 H_4 Cl_4$
„ bichloruré (Chloroform) . . . . .	$C_2 H_2 Cl_6$
„ perchloruré . . . . .	$C_2 Cl_8$ .

Bei Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung liefern diese Produkte keine Salzsäure; sie erleiden aber bei längerem Kochen damit eine völlige Zersetzung, indem der Sauerstoff des Kali's die Stelle des Chlors einnimmt, welches sich mit dem Kalium vereinigt: vorzugsweise ist dies mit dem Chloroform der Fall, welches sich in Ameisensäure umwandelt.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

---

## Ueber einige aus der Harnsäure entstehende Produkte; von *W. Gregory*.

(Aus einem Briefe an J. L.)

---

Ich bin schon lange der Meinung gewesen, daß es zweierlei Murexide geben muß und habe Ihnen einen neuen Beweis dafür mitzutheilen. Ich habe nämlich das Murexid nach Ihrem letzten trefflichen Verfahren dargestellt; die besten Verhältnisse dabei sind 4 Th. Alloxantin, 7 Th. *wasserhaltiges* Alloxan, 240 Th. Wasser und 80 Theile einer Auflösung von kohlenurem Ammoniak. Bei dem ersten Versuche zeigte sich rothes Pulver. Ich wollte, da ich es für Uramil hielt, durch verdünntes Ammoniak entfernen, welches aber fast augenblicklich *Alles* mit tiefster Purpurfarbe auflöste. Ich wendete nun das von Ihnen angegebene Mittel zur Trennung des Uramils von Murexid an. Das eine Murexid ist demnach sehr löslich in Ammoniak, das andere darin unlöslich oder sehr schwer löslich. Das erstere liefert mit Salzsäure reichlich Murexan, das andere nicht. Das rothe Pulver war in diesem Fall ganz bestimmt Murexid in sehr kleinen Kry-

stallen, die sich in der Mischung stets bilden, wenn man sie mit einem Glasstabe umrührt, ganz so wie es mit Cremor Tartari geschieht. Das Umrühren muß also vermieden werden, wenn man schöne Krystalle haben will.

Zur Darstellung des Alloxans habe ich nie verdünnte, sondern eine Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 spec. Gew. benutzt. Ich trage in eine solche farblose Säure die Harnsäure mit der Vorsicht ein, daß die Reaction immer regelmäßig und gelinde vor sich geht, bis sich in der etwas warmen Flüssigkeit Alloxankrystalle bilden. Ich lasse nun erkalten und werfe den Krystallbrei auf einen mit etwas Asbest verstopften Trichter. Die Säure geht hindurch, die letzten Antheile derselben werden vorsichtig mit kaltem Wasser verdrängt, bis die filtrirte Flüssigkeit ihr ursprüngliches Volum wieder bekommen hat. Mit dieser Flüssigkeit verfährt man genau wie oben, mit Hülfe einer gelinden Wärme, wenn es nöthig ist und immer mit derselben Vorsicht, und erhält so eine zweite Krystallisation, was man 4—5mal wiederholt, wo man jedesmal Krystalle erhält. Man löst diese endlich auf den Trichtern in Wasser auf und verdampft die Auflösung in gelinder Wärme, wo sich fast bis zum letzten Tropfen Krystalle von wasserfreiem Alloxan absetzen. Ausgepreßt und getrocknet betragen sie 55—60 pCt. der angewendeten Harnsäure. Aus 18 Drachmen Harnsäure habe ich 10,8 Drachmen des reinsten wasserfreien Alloxans erhalten. Die syrupartige Mutterlauge lieferte, mit noch mehr Salpetersäure gekocht, eine große Menge Parabansäure oder oxalursaures Ammoniak u. s. w. Um kein Material zu verlieren muß man besonders darauf sehen, daß bei der Umkrystallisation die Auflösung, welche etwas Salpetersäure enthält, nicht stark erhitzt wird, sonst wird ein Theil des Alloxans in Alloxantin umgewandelt ohne Zweifel unter Bildung von saurem kleesaurem Ammoniak, wie bei Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure.



Man kann auch bei der Darstellung des Alloxans mittelst einer Säure von 1,32 spec. Gew. nach dem Hinzufügen der Harnsäure ohne Gefahr so stark erhitzen, als nöthig ist, um die Harnsäure mit regelmässigem Aufbrausen aufzulösen. Es geht so kein Alloxan verloren, denn ich erhielt bei einem späteren Versuch, wobei ich jedesmal auf dem Sandbade erhitze, aus 17 Drachmen Harnsäure über 10 Drachmen reines wasserfreies Alloxan. Ich verbrauchte dazu 2 Unzen Salpetersäure von 1,32—1,34, welche die 17 Drachmen Harnsäure in 5 Portionen nach einander auflösten. Die rückständige Mutterlauge ist syrupartig und enthält viel Alloxan, was von den übrigen Substanzen nicht getrennt werden kann.

Es scheint mir, daß bei der Bildung des dialursäuren Ammoniaks gleichzeitig einige noch nicht untersuchte Körper entstehen. Ich habe nämlich beobachtet, daß Schwefelammonium in einer Auflösung, welche wahrscheinlich Alloxantin neben Dialursäure enthielt, unter gewissen, noch nicht erforschten Umständen eine schöne himmelblaue Farbe hervorbringt, welcher Sie in Ihrer Abhandlung nicht erwähnen. Die hierbei gebildeten Körper sind aber so veränderlich, daß ich keinen auf befriedigende Art isolirt habe. Der blaue Stoff ist löslich in Weingeist, seine Farbe ist aber nicht permanent, wenigstens bei Gegenwart von Ammoniak.

Ich habe damit angefangen, die Wirkung des übermangansäuren Kali's auf Harnsäure zu studiren. Die Reaction ist sehr interessant und wird wahrscheinlich sehr schöne Resultate liefern. Wenn man Harnsäure in Wasser vertheilt und nach und nach eine heisse Auflösung des Kalisalzes hinzusetzt, so wird letzteres augenblicklich unter lebhaftem Aufbrausen zersetzt. Filtrirt man, sobald eine gewisse Menge des Salzes zugegossen worden ist, einen Theil der Flüssigkeit, so findet man, daß sie gelblich ist und eine große Menge Manganoxyd aufgelöst enthält. Führt man aber mit dem

Zusatz des Salzes fort, bis der Niederschlag tief schwarzbraun und die Flüssigkeit ganz farblos ist, so ist kein Manganoxydul mehr darin zu finden. Die Auflösung liefert, nach dem Verdampfen zu einem sehr kleinen Volumen, beim Erkalten schneeweisse, undurchsichtige, sehr kleine zusammengehäufte Prismen. Diese Krystalle scheinen (die Kohlensäure ausgenommen) das einzige Produkt dieser merkwürdigen Zersetzung zu seyn, da sie die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen liefert. Die Auflösung dieser Krystalle giebt mit Chlorbarium einen, in viel Wasser verschwindenden, mit Chlorcalcium einen in viel Wasser unlöslichen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd wird davon weiss gefällt; der Niederschlag wird beim Kochen gelblich, ohne Reduktion; mit Bleizucker erhält man einen weissen, durchs Kochen unveränderlichen Niederschlag.

Beim Erhitzen des Salzes für sich erhält man Dämpfe von Blausäure und Ammoniak und im Rückstand viel Cyankalium. Der Bleiniederschlag liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine in langen durchsichtigen Prismen krystallisierende, sehr sauer, schmeckende, in Wasser und Weingeist sehr lösliche Säure, die beim Uebersättigen mit Ammoniak ein leichtkrystallisirbares Salz bildet. Die genannten Verbindungen sind überhaupt, wie die Säure selbst, sehr beständig. Weder die letztere noch das Kali- oder Ammoniak-Salz derselben werden beim Erhitzen roth gefärbt, wie dies so häufig bei den Produkten der Harnsäure der Fall ist. Die Elementaranalyse wird zeigen ob diese Säure, wie dies nach dieser qualitativen Untersuchung wahrscheinlich ist, eine eigenthümliche ist.

Die Harnsäure kann, unter gewissen Umständen, auch ohne Aufbrausen durch übermangansaures Kali zersetzt werden und ich glaube, dass dieses Aufbrausen von der Einwirkung des ausgeschiedenen Superoxyds auf noch unzersetzte Harnsäure herrührt. Man kann es auf folgende Weise ver-

meiden: Man löst 1 Th. übermangansaures Kali in kochendem Wasser auf, verdünnt die Auflösung mit kaltem Wasser, bis sie eine Temperatur von 120° F. erreicht und fügt dann 1 Th. Harnsäure, in wenig Wasser vertheilt, auf einmal zu. Man rührt das Ganze sorgfältig um, bis alle Farbe der Flüssigkeit verschwunden und das Superoxyd in schwarzen durchscheinenden Klumpen abgeschieden ist. Die angegebenen Verhältnisse entsprechen sehr nahe gleichen Aequivalenten. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und manganfrei.

In Ihrer Abhandlung erwähnen sie als Zersetzungsprodukt der Harnsäure durch Manganhyperoxydhydrat einer neuen krystallinischen Substanz, welche wahrscheinlich meiner neuen Säure beigemischt seyn wird, wenn man das übermangansaure Kali mit überschüssiger Harnsäure kocht. Ich glaube, dafs der Körper, welcher hierbei entsteht, durch erneuerten Zusatz des Kalisalzes in die neue Säure übergeführt werden kann, denn ich beobachtete in den auf diese Art behandelten Auflösungen, nach Entfernung alles Manganoxyduls, nur einerlei Salz.

---

## Chemische Notizen;

von Dr. R. Böttger.

---

### 1. Neue Bereitungsweise der Jodstärke.

Dr. Fritzsche, dem wir treffliche Untersuchungen über Jodstärke, namentlich über deren Bereitung und Zusammensetzung zu verdanken haben, theilte vor einigen Jahren ein Verfahren, diesen Körper rein darzustellen, mit, das gewifs von Vielen mit Dank wird aufgenommen worden seyn, indem alle früheren Methoden, diesen Körper darzustellen, den

Stempel der Unvollkommenheit an der Stirn trugen. Nach ihm soll man Kartoffelstärke durch Kochen mit Wasser in Kleister verwandeln, diesem während des Erkaltens so viel concentrirte Salzsäure nach und nach zusetzen, bis Alles wieder zu einer dünnflüssigen Masse aufgelöst sey. Hierauf solle die Auflösung filtrirt und mit in Alkohol aufgelöstem Jod so lange versetzt werden, als noch ein blauer Niederschlag entstehe, wobei man aber Acht haben müsse, *nicht zu viel* alkoholische Jodlösung zuzusetzen, weil durch einen Ueberschufs von Alkohol leicht freie Stärke mit gefällt werden würde.

Abgesehen davon, dafs es in der That schwer ist, zur gehörigen Zeit den Punkt zu treffen, wo man, um alle Stärke an Jod zu binden, mit dem Hinzuschütten von Jodlösung aufhören müsse, so fand ich auch noch den Uebelstand, dafs bei dem erwähnten Verfahren die dem Präcipitate anhängende freie Salzsäure nur nach *sehr lange* fortgesetztem Aussüfsen sich gänzlich entfernen lasse, was natürlich stets mit einem nicht unbeträchtlichen Verluste an Jodstärke verknüpft ist. Vor einiger Zeit habe ich ein, wie mich dünkt, noch besseres Verfahren kennen gelernt, aus welchem gewifs an sich schon erkannt werden wird, dafs Jodstärke, über deren Zusammensetzung man lange im Ungewissen war, eine rein chemische Verbindung von Jod und Amylum seyn müsse.

Aus der zersetzenden Einwirkung eines hydroelektrischen Stromes auf ein Gemisch von schwefelsaurem Kali, Jodkalium und Kleisterlösung erkannte ich nämlich, dafs sich jedenfalls auch auf rein *chemischem Wege* eine *ähnliche* Reaction müsse bewerkstelligen lassen, wie mittelst der zersetzenden Kraft der galvanischen Säule. Löst man nämlich in einer Jodkaliumlösung bei der Siedhitze mit ein wenig kaltem Wasser zuvor angerührte Kartoffelstärke auf, so erhält man nach Filtration durch Leinwand eine wasserhelle Jodkalium

**haltige Kleisterlösung.** Setzt man dieser ganz klaren Lösung eine dem Atomgewichte des Jods entsprechende Menge Chlorwasser, dessen Gehalt an Chlor man kennt, hinzu, so scheidet sich augenblicklich Jodstärke in dicken dunkelblau aussehenden Flocken ab, während das gleichzeitig gebildet werdende Chlorkalium in Lösung bleibt und überaus leicht durch Aussüßen entfernt werden kann. Der Vorgang bei diesem Verfahren ist so einfach und für die von Dr. Fritzsche aufgestellte Behauptung so beweisend, dabei das entstehende Produkt so frei von aller Beimischung, daß wohl anzunehmen ist, die hier von mir beschriebene Methode werde nicht ganz unbeachtet gelassen werden.

**2. Ueber die Benutzung des in Gasfabriken als Nebenprodukt gewonnenen Harzöls, zur Speisung der Lüdersdorff'schen Dampf-Lampe.**

Es ist bekannt, daß in der neuesten Zeit an verschiedenen Orten Versuche angestellt worden sind, um zu ermitteln, welches Gas oder welches Material als Beleuchtungsmittel für Städte und Wohnungen sich wohl am vortheilhaftesten eigne. Hierbei fehlte es denn unter andern auch nicht an pomphaften Ankündigungen und Anpreisungen neuer, nicht selten mit den sonderbarsten Namen belegter Gasarten, die jedoch wenig Eingang gefunden zu haben scheinen, da sie, angestellten Versuchen zufolge, sich meist als unpraktisch (wenigstens im Großen angewandt) erwiesen. Ich selbst habe mit einigen von französischen Technikern in Vorschlag gebrachten Beleuchtungsmitteln, unter andern mit dem sogenannten Wassergase, mit dem Siderallichte u. s. w. Versuche im Kleinen angestellt, aber ebenfalls keine besonders befriedigende Resultate gewonnen. Ohne hier in das Detail der Versuche einzugehen, begnüge ich mich, auf einen an Kohlenstoff überaus reichen Körper aufmerksam zu machen

der unter andern, namentlich zur Speisung der Lüdersdorff'schen Dampf-Lampe mit Vortheil wird benutzt werden können, da der Preis desselben im Ganzen genommen, unbedeutend ist. Es ist dies das in Gasfabriken (in denen man sich, wie hiesigen Ortes, des *Harzes* zur Gewinnung des Leuchtgases bedient) in großer Menge in den kühl gehaltenen Vorlagen sich ansammelnde sogenannte *Harzöl*. Im rohen Zustande stellt es eine fast schwarz aussehende, überaus dünnflüssige, stark naphthalinhaltige, übelriechende, leicht entzündliche Flüssigkeit dar, die entzündet, mit heller, stark rufsender Flamme brennt. Unterwirft man diesen Kohlenwasserstoffhaltigen Körper der Destillation, so erhält man ein hell weingelb aussehendes Fluidum von weniger unangenehmem Geruch, das aber ebenfalls noch, beim Entzünden, mit stark rufsender Flamme brennt. Tränkt man damit den Docht einer gewöhnlichen Spirituslampe, entzündet diesen und läßt dann gleichzeitig durch die stark rufsende, hochauflodernde Flamme etwas comprimirtes Knallgas, dessen zwei Bestandtheile, der Gefahrlosigkeit wegen, aus zwei verschiedenen, von einander getrennten Behältern ausströmen können, streichen, so findet eine vollkommene Verbrennung des Oeles ohne die mindeste Rufsentwicklung statt. Hierbei entsteht ein so intensives Licht, daß das Auge fast unwillkürlich von der blendend weißen Flamme sich wegwenden muß. Durch das Hineinhalten eines kleinen Stückchen wohlgetrockneten Thonerdehydrats läßt sich das Licht noch mehr verstärken und übertrifft dann an Intensität sogar das sogenannte Drummond'sche. Mengt man 1 Theil des gereinigten Harzöles mit ungefähr 5 bis 6 Gewichtstheilen Alkohol, so erhält man ein Gemisch, das zur Speisung der Lüdersdorff'schen Dampf-Lampe ganz vorzüglich geeignet ist. Es erzeugt darin eine vollkommen rufsfreie, ganz weiße, stark leuchtende Flamme, die nicht den mindesten Geruch im Zimmer

verbreitet; aber beim *Anzünden* und *Auslöschen* in dieser Beziehung einige Vorsicht erheischt.

---

### 3. Ueber Phosphorescenz der Alkaloide u. sonstiger Pflanzenbildungstheile.

Da meines Wissens bis jetzt noch keine speciellen Versuche über Phosphorescenz der Alkaloide angestellt worden sind und man, den Beobachtungen von Jonas \*) zufolge, bisher nur wußte, daß schwefelsaures Chinin und schwefelsaures Cinchonin die Eigenschaft besitzen, beim schwachen Erwärmen zu phosphoresciren, so stellte ich einige hierauf Bezug habende Versuche an, in der Hoffnung, aufser den genannten zwei Körpern noch andere mit dieser Eigenschaft begabte Alkaloide oder Alkaloidsalze aufzufinden. Wenn gleich ich nun im Ganzen genommen nicht eben die günstigsten Resultate erhielt, so glaube ich doch einige dabei wahrgenommene zum Theil überraschende Erscheinungen hier nicht mit Still-schweigen übergehen zu dürfen.

Um die einzelnen Körper auf Phosphorescenz durch Erwärmung zu prüfen, verfuhr ich so, daß ich dieselben im trocknen, gepulverten Zustande auf einer Metallplatte oder auf einem Blättchen schwarzen Papiers in dünner Lage ausbreitete, die Platte oder das Papier sodann über einer gewöhnlichen Spirituslampe, die sich in einem verschließbaren blechernen Kästchen befand, schwach erhitze, hierauf das Kästchen durch einen Schieber schnell verschloß und den der Prüfung unterworfenen Körper im verfinsterten Zimmer betrachtete. Auf diese Weise fand ich denn bestätigt, daß das vollkommen reine schwefelsaure Chinin ziemlich lange und mit einem ungemeinen Glanze, dagegen das schwefelsaure Cinchonin zwar ebenfalls, aber mit einem lange nicht so intensiven

---

\*) Brandes Archiv des Apothekervereins Bd. XVII. S. 251.

Lichte phosphorescirt. Außerdem habe ich auch noch das *reine Chinin* \*) mit dieser Eigenschaft, und zwar in einem hohen Grade begabt gefunden, dagegen verhielten sich folgende Körper: phosphorsaures, essigsaures, gerbsaures und salzsaures Chinin, ferner reines Cinchonin, Brucin, Asparagin, Strychnin, Mekonsäure, Codein, Emetin, Morphin, Narkotin, Peucedanin, Phloridzin, Rhabarbarin, Piperin, Elaterin, Pikrotoxin, Thebain, Santonin, Lupulin, Salicin, Daturin \*\*), Caffein, Amygdalin, und chinusaure Kalk *völlig indifferent*.

Erwärmt man die phosphorescirenden Körper, insbesondere das auf einem Stückchen Papier in einer dünnen Lage ausgebreitete *schwefelsaure* oder das *reine Chinin*, so bemerkt man, sonderbar genug, *während des Erwärmens*, d. h. bei *zunehmender* Temperatur, wie lange diese auch ohne Beschädigung des Papiers gesteigert werden mag, nicht die mindeste Phosphorescenz, sondern nur erst dann, wenn eine bedeutende *Abnahme der Temperatur* eingetreten ist, also erst nach *Entfernung* der Lampe, und zwar erst nach einem Zeitintervall von 30 bis 40 Sekunden. Nach dieser Zeit beginnt das Leuchten des Körpers, und zwar zunächst an den *äußern Rändern*, schreitet dann stufenweis bis zur Mitte fort und dauert nicht selten einige Minuten. Fast möchte es scheinen, als ob bei diesem Vorgange (nämlich beim Ausgedehntwerden und Verdichten der das Papier zunächst berührenden Luftschicht) der Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine nicht unbedeutende Rolle spiele.

---

\*) Aus Schönebeck bezogen.

\*\*\*) Von Dr. Trommsdorff dargestellt.



4. Nachträgliche Bemerkungen zu meinem Aufsatz über das Calciumsulphydrat \*).

Bei Mittheilung jenes Aufsatzes, insbesondere bei der Herausgabe der bei Sauerländer erschienenen kleinen Brochüre, die Bereitung und Anwendung des Calciumsulphydrats betreffend, hatte ich nur die Absicht, die Chemiker auf eine merkwürdige Eigenschaft des Calciumsulphydrats aufmerksam zu machen, dabei den Technikern, und unter diesen besonders den *Gerbern* zu nützen, ohne jemals ein besonderes Gewicht auf die Benutzung des in Rede stehenden Stoffes als kosmetischen Mittels gelegt zu haben. Wenn es nämlich erwiesen ist, daß das Calciumsulphydrat in einem hohen Grade die Eigenschaft besitzt, das Haar binnen einigen Minuten in eine weisse, breiartige Masse zu verwandeln, die sich dann leicht mittelst eines gewöhnlichen Messers entfernen läßt, und ich selbst dies zu wiederholten Malen ausgesprochen, überdies auch angeführt, daß dasselbe vorzugsweise nur die Haarsubstanz angreife, die Epidermis dagegen kaum merklich afficire, so bezieht sich diese Angabe doch nur auf die minder porösen Stellen der Haut, denn wenn das Mittel messerrückendick auf die Haut *oberhalb des Mundes* aufgetragen wird, so empfindet man in der That nach wenigen Minuten schon ein ziemlich heftiges Brennen, während dasselbe, auf den *Arm* aufgetragen, noch einmal so lange, ja Viertelstunden lang daselbst liegen gelassen werden kann, ohne die bedeckt gewesene Stelle des Arms auch nur im mindesten unangenehm zu afficiren. Die Poren der Haut *oberhalb des Mundes* sind weit geöffneter als die des Armes, was man auch leicht schon daraus erkennen kann, daß an diesen Stellen unmittelbar nach dem gewöhnlichen Rasiren mittelst eines Messers, der Schweiß tropfenweis hervortritt, sobald man sich nur im

---

\*) Vergl. *Annal.* Bd. XXIX. S. 79.

mindesten echauffirt. Trägt man demnach das breiartige Calciumsulfhydrat auf das Barthaar, so ist gar nicht zu vermeiden, daß der flüssige Theil des Mittels tief in die Poren eindringt, und in Folge dessen eine Röthung der Haut und einen nicht unbedeutenden Schmerz verursacht. Die Haut mag sich nun zwar nach öfterm Gebrauch des Mittels gewissermaßen abhärten und weniger empfindlich zeigen, indess glaube ich, wird es als *Barthaar vertreibendes Mittel* bei der Männerwelt nie rechten Eingang finden, dagegen kann es den *Gerbern*, zur fast augenblicklichen Entfernung der Haare der Thierfelle, nicht genug empfohlen werden, da das Mittel, auf die todte Haut angewandt, nicht im mindesten corrosiv wirkt, selbst wenn man es Stunden lang darauf einwirken läßt. Bereits sind auf meine Veranlassung von verschiedenen Gerbern Versuche in dieser Beziehung angestellt worden, die sämmtlich so überaus günstig ausgefallen sind, daß gewiß kein einziger rationeller Gerber für die Folge zu einem andern Haarvertilgungsmittel als diesem seine Zuflucht nehmen wird. Ein Kalbfell, welches mit diesem neuen Mittel enthaart und gleich darauf dem eigentlichen Gerbeprozesse unterworfen worden, hat sich nach beendetem Gerbeprozesse in vielfacher Beziehung so ausgezeichnet bewährt, daß ich mich veranlasst gesehen, an verschiedenen größern Orten kundige Techniker aufzufordern, zu noch anderweitigen Versuchen dieses ausgezeichnete Mittel in Anwendung zu bringen, denn ich lebe der festen Ueberzeugung, daß das Brüchigwerden unseres zu Kutschenüberzügen, Pferdegeschirren, Fußbekleidungen u. s. w. dienenden Leders, nicht bloß dem Gebrauche einer schlechten Wichse, sondern vielmehr hauptsächlich dem sogenannten *Kälken* und *Schwitzen*, dessen man sich bisher zur Entfernung der Fellhaare bediente, zuzuschreiben ist \*).

\*) Ein mit dem von mir in Vorschlag gebrachten Mittel enthaartes

In Bezug auf meinen zuerst in diesen Annalen mitgetheilten Aufsatz über Calciumsulfhydrat, bemerke ich schliesslich noch, dass der Mitherausgeber des in Petersburg erscheinenden *Nordischen Centralblattes für Pharmacie*, Herr E. Siller, sich jenes Mittels zur Entfernung seines *Barthaars* bedient hat und darüber Folgendes auf Seite 134 des Jahrg. 1839 jener Zeitschrift veröffentlicht hat, welches jedoch sämmtlich in den so eben von mir mitgetheilten Bemerkungen seine Erledigung finden dürfte.

Es heisst am genannten Orte:

„Mit der Eigenschaft des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums, die Haare so weich zu machen, dass sie, einer Gallert ähnlich, sich mit einem stumpfen Messer, ja mit einem etwas zugeschräpften Holze, rein hinwegnehmen lassen, hat es seine volle Richtigkeit; nur ist die dazu erforderliche Zeit, je nach der Beschaffenheit und Härte der Haare, in ihrer Dauer sehr verschieden. Mit ein bis zwei Minuten möchten wohl nur sehr weiche, zarte Haare den nöthigen Grad der Auflösung erleiden, ich habe das Mittel an mir selbst versucht, bedarf aber reichlich 5 Minuten Zeit, ehe das Barthaar sich leicht hinwegnehmen lässt, wozu ich mich eines beinernen Briefstreichers bediene. Es wird ferner angeführt, dass die Epidermis von jenem Mittel nicht im mindesten angegriffen werde; diese Behauptung kann ich nicht ganz bestätigen. Denn namentlich bei der ersten Anwendung desselben wurde die Haut so sehr angegriffen, dass ich ge-

---

und gegerbtes Fell ist von einer durch den Gewerbeverein in Berlin ernannten Commission für tadellos befunden worden. Das Calciumsulfhydrat dürfte übrigens von solchen Orten, wo das Leuchtgas aus *Steinkohlen* bereitet wird und wo man Behufs der Reinigung dieses Gases, dasselbe durch Kalkmilch zu leiten gezwungen ist, jedenfalls zu billigen Preisen zu beziehen seyn, indem man den mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kalk bisher entweder als werthlos wegwarf oder höchstens als Dünger benutzte.

nöthigt war, um das unerträgliche Brennen zu lindern, die schmerzhaften Stellen mit Oel zu bestreichen. Bei wiederholtem Gebrauch gewöhnte sich die Haut aber daran und jetzt wende ich dieses Mittel an, ohne mehr Reiz auf der Epidermis zu spüren, wie bei Anwendung eines Rasirmessers.“

5. Ueber das von Atkinson in London empfohlene und bereits im Handel vorkommende Depilatorium.

Es lag mir daran, zu erfahren, aus welchen Stoffen das Atkinson'sche Haarvertilgungsmittel bestehe, besonders um zu sehen, ob es wohl ebenso wie das so nachtheilig wirkende *Rhusma*, *Schwefelarsenik* enthalte. Das Mittel kommt in ungefähr 8 Unzen Wasser fassenden eckigen Gläsern im Handel vor und besteht aus einem feinen gelblichen Pulver. Jedes Glas ist versiegelt, mit einem verklebten Umschlag und einer Gebrauchsanweisung versehen. Der Umschlag enthält in englischer Sprache geschriebene Worte folgenden Inhalts: „Haarwegnehmendes Mittel, nach dessen Gebrauche alle überflüssigen Haare im Gesichte, im Nacken und auf den Armen verschwinden und die Haut zarter und weicher wird, von J. et E. Atkinson in London Old Bond 24.“

Die Gebrauchsanweisung, ebenfalls in englischer Sprache geschrieben, lautet übersetzt, folgendermaßen: Atkinson's Depilatorium: Mische in einem Glase eine hinreichende Menge des Pulvers mit kaltem Wasser zur Consistenz eines dünnen Kleisters und trage diesen mit einem flachen Spatel bis zur Dicke eines halben Kronenthalers auf die zu enthaarende Stelle, auf welcher die Masse, je nach der Stärke des Haares, 3 bis 5 Minuten liegen bleiben muß, und hüte sich, sie länger als nöthig ist, liegen zu lassen, da sie bisweilen Entzündungen, besonders bei einer zarten Haut, verursacht; außerdem sehe man sich vor, daß sie nicht eine wunde Stelle

oder einen Ausschlag berühre. Nach erfolgter Einwirkung schabe man die Masse mit einem stumpfen Messer ab, und wasche den damit bedeckt gewesenen Theil des Körpers rein. Das Haar wird zum zweitenmale und zum drittenmale wachsen, aber bei noch mehrmals wiederholter Anwendung des Mittels werden die Haarwurzeln gänzlich zerstört werden.“

Die Eigenschaft, das Haar zu zerstören, fand ich bei diesem Mittel bestätigt, nur bedurfte es dazu nicht 5 Minuten, sondern deren *zehn* und darüber, um das Armhaar zu zerstören. Ich schritt hierauf zur Untersuchung des Pulvers und fand dasselbe zusammengesetzt aus *einem* Theile *Auripigment*, *sechs* Theilen *Aetzkalk*, etwas *Mehl* und einem *gelblichen Farbstoffe*.

Wegen seines Arsenikgehalts verdient dieses Mittel nicht nur nicht empfohlen, sondern der Verkauf desselben verboten zu werden.

6. Die Entzündung der mit Knallgas gefüllten Harzblasen betreffend.

In meinen *Beiträgen zur Physik und Chemie* \*), S. 13, habe ich ein Verfahren mitgetheilt, wie ganz dünne, den Seifenblasen ähnliche, große *Harzblasen* anzufertigen und mit Knallgas zu füllen seyen. Will man seinen Zuhörern die explosive Eigenschaft des Knallgases so recht ad oculos demonstriren, so fertige man eine ungefähr 20 bis 30 Kubikzoll fassende Harzblase mit Knallgas an, lasse sie, statt auf einen Bogen Papier, lieber auf einen mit Lycopodium bestreuten Porzellanteller vorsichtig vom Kopfe der Thonpfeife sich herabsenken, bestreue dann die innere Fläche der linken Hand ebenfalls mit Lycopodium, lasse die Blase vom Teller auf die flache Hand herabgleiten, fasse mit der Rechten eine brennende Kerze und entzünde damit, indem man die Blase etwas vom Körper abwärts hält, den Inhalt der Blase. Wie

\*) Erschienen bei Breenner in Frankfurt 1836.

heftig das oben angegebene Gasvolumen auch explodiren mag, so hat man doch *nicht die mindeste Erschütterung, noch viel weniger eine Verletzung der Hand zu befürchten.*

---

7. Anfertigung eines sehr zu empfehlenden Räucheressigs.

Von Freundes Hand ist mir die Anfertigung eines Räucheressigs mitgetheilt worden, der, obwohl im Ganzen genommen, etwas kostspielig, doch wegen seines überaus angenehmen, kräftigen Geruches allen denen, welche künstliche Räucherungsmittel lieben, ganz besonders zu empfehlen seyn dürfte. Man hat nur nöthig 6 bis 8 Tropfen davon auf eine erhitzte Ofenplatte oder ein Eisenblech zu schütten, um in wenig Minuten ein ziemlich geräumiges Zimmer mit dem erquickendsten Wohlgeruch zu erfüllen. Man mische zu dem Ende 6 Drachmen der stärksten Essigsäure (sogenannten Eisessig) mit 2 Scrupel 5 Gran Gewürznelkenöl,  $\frac{1}{3}$  Drachme Lavendelöl,  $\frac{1}{2}$  Drachme Cederöl, 15 Gran Bergamottöl, 15 Gran Thymianöl, 7 Gran Zimmtöl, 3 Drachmen absolutem Alkohol und  $\frac{1}{2}$  Unze Essigäther, filtrire das Ganze und bewahre es in einem wohlverkorkten Glase auf.

---

## Ueber das Arsenikjodür; von Aug. Bette.

---

Unter dem Namen Jodarsenik ist in neuern Zeiten ein Mittel gegen den Krebs eingeführt und von mehreren Aerzten mit Erfolg angewendet worden. Die erste Vorschrift zur Bereitung desselben ist von Plisson gegeben und die neueste von Thomson. Derselbe stellte es dar, indem er 15 Theile geschlammtes reines Arsenik mit 75 Theilen Jod

und 768 Theilen Wasser in einer Flasche so lange kochte, bis die Flüssigkeit citronengelb erschien, es wurde dann filtrirt und unter beständigem Umrühren bis zur Trockne verdampft und so ein ziegelrothes Pulver erhalten. Diese Vorschrift änderte ich dahin ab, daß ich 3 Theile Jod und 1 Th. Arsenik zusammenschmolz, dann in Wasser auflöste, filtrirte und im Dampfapparate zur Trockne brachte. Es wurde allerdings aus der schön gelbrothen Auflösung ein ziegelrothes Pulver erhalten, allein die Entwicklung von weißen und violetten Dämpfen beim Abrauchen liefs auf eine bedeutende Beimischung von arseniger Säure schließen. Auch veränderte sich das Präparat nach kurzem Aufbewahren in ein unansehnliches braunrothes Pulver, welches beständig Jod entwickelte.

Da nach dem Verfahren von Thomson keine reine Jodverbindung erhalten wurde, so mußte versucht werden, es auf eine andere Weise zu erhalten. Beim Schmelzen verbindet sich das Jod zwar leicht mit dem Arsenik, aber die geschmolzene Masse ist kein reines Jodarsenik, sondern dieses ist entweder mit Arsenik oder Jod gemengt, je nach dem man mehr oder weniger von dem einen oder andern genommen hat. Die geschmolzene Masse ist nicht ziegelroth, sondern mehr rothbraun und hat einen violetten Bruch. Wird sie in Alkohol aufgelöst, so entsteht mit Hinterlassung von arseniger Säure eine schön gelbrothe Auflösung, die nach dem Erkalten schön ziegelrothe glänzende Blättchen absetzt, die auf oft gewechseltem Papier so lange an einem mäßig warmen Orte gelassen werden müssen, bis alle Mutterlauge vollständig eingesogen und aller Geruch nach Jod verschwunden ist. Die davon abgegossene Flüssigkeit ist schwarzbraun geworden, entwickelt selbst bei ganz gelindem Verdampfen weiße Dämpfe von Jodwasserstoffsäure und setzt selbst nach mehreren Wochen weder arsenige Säure noch weitere rothe

Krystalle ab. Die Ausbeute, welche man auf diese Weise erhält, ist äußerst gering im Verhältniß zu dem angewandten Jod und Arsenik, die Krystalle sind aber die Verbindung im reinsten Zustande. Es wurde nun versucht, ob man nicht durch Sublimation einer Mischung von 3 Theilen Jod und 1 Theil Arsenik zum Ziel gelangen könne. Das Jodarsenik sublimirt sehr leicht, aber nur in sehr geringer Menge, weil das Sublimat wegen seiner lockeren Beschaffenheit immer wieder zurück fällt. Um es auf diese Weise zu erhalten, muß man das Sublimirgefäß öfter erkalten lassen und das Sublimat herausklopfen, was sich sehr leicht thun läßt, ohne daß es von den unsublimirten Theilen verunreinigt wird. Wenn man auf diese Weise nach dem jedesmaligen Erkalten auch nur wenig erhält, so beträgt im Ganzen die Ausbeute doch mehr, als wenn man die geschmolzene Masse in Alkohol auflöst und krystallisiren läßt. Das sublimirte Jodarsenik bildet hell ziegelrothe glänzende Blättchen, deren Farbe etwas heller ist, als die des durch Krystallisation aus dem Alkohol erhaltenen. Das krystallisirte bildet mit Wasser eine vollständige helle Auflösung, das sublimirte eine opalisirende, die jedoch beim Erwärmen ebenfalls klar wird. Erst nach längerer Zeit und beim öfteren Oeffnen des Gefäßes entwickelt sich etwas Jod, ohne daß sie milsfarbig werden, wie das durch Abdampfen der wässerigen Auflösung erhaltene. Mit Alkohol bilden beide ebenfalls eine klare Auflösung, welche neutral reagirt, während hingegen die wässerige Auflösung eine saure Reaction zeigt.

Die Zusammensetzung des Jodarseniks ist noch nicht ausgemittelt, Thomson giebt zwar an, daß sie aus 1 Atom Arsenik und 5 Atomen Jod bestehe, folglich die der Arseniksäure entsprechende Jodverbindung sey. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß diese Verbindung sich so leicht sollte darstellen lassen, da die entsprechende mit Chlor, wel-



ches in seinen Verwandtschaften weit stärker ist, als das Jod, bis jetzt noch nicht erhalten worden ist. Ferner liefs auch die Aehnlichkeit der Farbe mit der Verbindung des dem Arsenik so nahe verwandten Antimons, so wie das Entwickeln von Jodwasserstoffsäure und Absetzen von arseniger Säure beim Verdampfen der wässerigen Auflösung schliessen, das das Jodarsenik nichts anders, als Jodür seyn könne, was auch die Analyse bestätigt hat.

7 Gran des durch Sublimation erhaltenen Jodarseniks wurden in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit verdünnter Salpetersäure versetzt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, der Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgewaschen und nach dem Erhitzen über einer Spirituslampe gewogen. Er betrug 10,25 Gran, worin 5,52 Jod enthalten sind.

Bei einer zweiten Analyse wurden 7 Gran derselben Verbindung in Wasser aufgelöst und so lange Schwefelwasserstoff hineingeleitet, bis der Geruch desselben beim Erwärmen nicht mehr verschwand. Das Gefäfs wurde jetzt so lange auf einer warmen Stelle stehen gelassen, bis sich aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hatte. Um den Niederschlag von Schwefelarsenik zu bestimmen, wurde er auf zwei gleich schweren, in einandergesteckten Filtern gesammelt und nach dem Auswaschen auf dem Dampfapparat getrocknet und dann gewogen. Das eine Filter diente hierbei zur Tara des andern, da beide durchs Auswaschen gleich viel an Gewicht verloren haben mußten. Das getrocknete Schwefelarsenik betrug 2,25 Gran, worin 1,37031 Gran Arsenik enthalten seyn müssen. Es war möglich, das das Schwefelarsenik gleich dem Schwefelantimon bei der Temperatur, wobei es getrocknet war, noch etwas Wasser zurückgehalten haben konnte, was der Genauigkeit des Resultats Eintrag thun mußte; es wurde deshalb sammt dem Filter in Königswasser

und rauchender Salpetersäure digerirt, der abgesonderte Schwefel nach dem Festwerden getrennt und gewogen; derselbe betrug 0,333 Gran. Die Auflösung wurde filtrirt und mit Chlorbaryum niedergeschlagen. Der schwefelsaure Baryt wog nach dem Glühen und Abzug der Filterasche 3,956 Gran, darin sind 0,54579 Gran Schwefel enthalten. Die ganze Menge des Schwefels betrug mithin 0,87912, welche sich mit 1,3718 Arsenik zu Arseniksulfid =  $As_2 S_3$  verbinden. Dieses Resultat stimmt also mit der aus dem Sulfid berechneten Menge Arsenik so genau überein, als es nur möglich ist und beweist, daß das Schwefelarsenik durchs Trocknen auf dem Dampfapparat sein Wasser vollständig verliert. Aus der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit wurden mit salpetersaurem Silberoxyd 10,372 Gran Jodsilber = 5,5871 Jod erhalten.

Es war nun noch nöthig, das aus dem Alkohol krystallisirte Jodarsenik zu untersuchen, um zu sehen, ob es eben so zusammengesetzt sey, wie das sublimirte. Die wässerige Auflösung von 7 Gran gab mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen 10,54 Gran Jodsilber = 5,68 Jod. Bei einem zweiten Versuche gaben 7 Gran, zuerst mit Schwefelwasserstoff und dann mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, 2 Gran Schwefelarsenik = 1,2180 Arsenik und 10,70 Gran Jodsilber = 5,7638 Jod.

Wenn die sublimirte Verbindung Arsenikjodür =  $As_2 J_6$  ist, so müssen im ersten Falle 5,52 Jod mit 1,096 Arsenik verbunden seyn;  $5,52 + 1,096$  sind = 6,616, es bleibt ein Verlust von 0,384, welcher nur in arseniger Säure bestehen kann. Genauer stellt sich dieses bei der zweiten Analyse heraus. In diesem Falle müssen sich 5,5871 Jod mit 1,109 Arsenik verbinden; gefunden wurden 1,3703 Arsenik, also 0,2613 mehr, wie in das Jodür eingehen können. Dieser Ueberschuß muß also mit Sauerstoff verbunden als arsenige Säure darin enthalten seyn. 0,2613 Arsenik bilden mit

0,0816 Sauerstoff 0,3429 arsenige Säure. Demnach kommen auf 7 Gran sublimirtes Jodarsenik

5,5871 Jod  
1,1090 Arsenik  
0,3429 arsenige Säure  

---

7,0390.

Die untersuchte Verbindung besteht also in 100 aus:

95,66 Arsenikjodür  
4,808 arsenige Säure.

Das krystallisirte Jodarsenik gab

5,7638 Jod  
1,2180 Arsenik

und in 100 Theilen:

82,34 Jod  
17,40 Arsenik.

5,7638 Jod verbinden sich mit 1,144 Arsenik zu Jodür, es bleiben demnach noch 0,0740 Arsenik von den gefundenen übrig, die mit 0,0235 Sauerstoff zu arseniger Säure verbunden sind, nämlich zu 0,0975. Demnach besteht das krystallisirte Jodür aus

98,68 Arsenikjodür  
1,40 arseniger Säure.

Nach der Formel  $As_2 J_6$  muß das Jodür bestehen aus:

83,43 Jod  
16,57 Arsenik.

Als die krystallisirte Verbindung untersucht wurde, war sie über  $\frac{1}{4}$  Jahr alt und es fand sich, daß der Stöpsel von Jod etwas braun gefärbt war; es hatte sich also schon etwas Jod entwickelt. Diese Entwicklung konnte aber nur unter gleichzeitiger Bildung von arseniger Säure statt finden. Und nur aus dieser Quelle kann der Ueberschuß an Arsenik und das Minus von Jod herrühren, da ein Verlust nicht wahrscheinlich ist, weil das Jodsilber sowohl, wie das Schwefel-

arsenik sich sehr genau bestimmen läßt. Der Gehalt von arseniger Säure bei der sublimirten Verbindung ist leicht begreiflich, da bei der Sublimation in unvollkommen verschlossenen Gefäßen, die Bedingungen zur Bildung der arsenigen Säure gegeben sind. Nur das krystallisirte, was unmittelbar aus der alkoholischen Lösung erhalten wird, kann als reines Jodür betrachtet werden. Die Aushauchung von Jod war an demselben selbst nach den ersten Wochen nicht bemerkt worden und rührte wahrscheinlich von dem öfteren Öffnen des Gefäßes her.

---

---

## Ueber die Darstellung des Arseniks im Kleinen; von *Demselben.*

---

Die Bereitung des Arsenikjodürs gab Veranlassung zur Darstellung des Arseniks. Um dieses zu erhalten, schreiben die Lehrbücher fast durchgängig vor, die arsenige Säure mit Kohle oder schwarzem Fluß gemengt in einem Tiegel oder in einer Retorte zu reduciren. Dieses Verfahren wird, im Großen ausgeführt, allerdings ein sehr günstiges Resultat liefern, allein im Kleinen genügt es weit weniger dem Zweck. Sowohl bei Anwendung eines Tiegels, auf den ein anderer gekittet ist, als von Gläsern, entweicht schon vor der Reduction eine bedeutende Menge arseniger Säure und die Entwicklung derselben ist so stark, daß sie im ersten Falle den Kitt des Tiegels durchdringt und dazu nöthigt, die Arbeit zu unterbrechen. Derselbe Erfolg tritt ein, man mag gewöhnliche Holzkohle oder sogenannten schwarzen Fluß zur Reduction der arsenigen Säure anwenden. Ohne allen Ver-

gleich zweckmäßiger und leichter gelingt die Darstellung des Arseniks aus dem gewöhnlichen Fliegenstein. Um 3 Unzen Arsenik zu erhalten, braucht man nur ein gewöhnliches Medicinglas, welches 3 Unzen Wasser fassen kann, mit dem im Handel vorkommenden Scherbenkobalt bis zur Hälfte zu füllen, die Oeffnung mit einem Kreidestöpsel zu verschließen und im Sandbade zu sublimiren. Bei ganz mäßiger Hitze erhält man binnen einer Stunde einige Unzen Arsenik im Halse des Glases in glänzenden Krystallen sublimirt, ohne daß man besorgt zu seyn braucht, von schädlichen Dämpfen belästigt zu werden. Will man sehr schöne Krystalle erhalten, so nimmt man einen hessischen Schmelztiegel, stellt das Glas mit dem Fliegenstein hinein und umgiebt es bis zur Hälfte mit Sand; der Tiegel wird hierauf mit Kohlen umgeben und sobald die Sublimation im Gange ist, ein anderer Tiegel umgekehrt darauf gestellt, dann eine kurze Zeit mit Erhitzen fortgefahren und nun die Kohlen entfernt. Während des langsamen Erkaltens bilden sich die schönsten Krystalle. Das so erhaltene Arsenik hat selbst noch nach einem halben Jahr seine Festigkeit behalten und ich glaube deshalb, daß das öfters beobachtete Zerfallen nur bei demjenigen Arsenik eintritt, welcher durch Reduction der arsenigen Säure mittelst des schwarzen Flusses erhalten worden ist. Da dieser letztere kaliumhaltig ist, so muß auch das sublimirte Arsenik Kalium enthalten, welches, indem es sich nach und nach oxydirt, ein Zerfallen des Arseniks bewirkt.

---

### Analyse des methionsauren Baryts; von *Jos. Redtenbacher.*

---

Methionsauren Baryt, noch von demselben Salze, das Hr. Prof. Ljebig dargestellt und einer Untersuchung unter-

worfen, deren Resultate im 59ten Bd. der Annales de Chimie et de Physique pag. 184. bekannt gemacht wurden, habe ich zur Bestätigung seiner Zusammensetzung neuerdings untersucht. Der Hauptzweck dieser Untersuchung war vorzüglich die Menge des Schwefels, so wie die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, da über die des Baryts ohnedem kein Zweifel obwalten konnte.

0,4095 Grm. gaben, mit Salpeter und kohlensaurem Kali verbrannt, mit Salpetersäure behandelt und mit Chlorbarium gefällt 0,668 Grm. schwefelsaurem Baryt oder 134,8 Proc.; darin sind 18,59 Schwefel enthalten.

1,0359 Grm., mit Knopferoxyd verbrannt, gaben 0,1683 Wasser und 0,4459 Kohlensäure oder 1,805 Proc. Wasserstoff und 11,902 Proc. Kohlenstoff; Liebig fand 1,802 Proc. Wasserstoff und 3,588 Proc. Kohlenstoff.

Es zeigte sich, daß sich bei der Verbrennung schweflige Säure gebildet hatte, die vom Kali absorhirt und als Kohlensäure berechnet den verschiedenen Kohlenstoffgehalt geben mußte. Eine zweite Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, bei der zur Absorbtion der schwefligen Säure eine Röhre mit Bleihyperoxyd zwischen dem Chlorcalciumrohre und Kaliapparate angebracht war, gab bei 1,005 Grm. Substanz, 0,1614 Grm. Wasser und 0,126 Kohlensäure, d. i. 1,784 Proc. Wasserstoff und 3,467 Proc. Kohlenstoff, ein Resultat, das mit dem vom Prof. J. Liebig gefundenen und dem berechneten im Einklange steht.

	Gefunden		berechnet.
Kohlenstoff . . . .	3,467	—	3,317
Wasserstoff . . . .	1,784	—	1,722
Schwefel . . . . .	18,599	—	18,515,

wodurch die am citirten Orte gegebene Zusammensetzung sich bestätigt.

2 Schwefel . . .	402,330	—	18,515
7 Sauerstoff . . .	700,000	—	32,212
1 Kohlenstoff . . .	76,435	—	3,517
6 Wasserstoff . . .	37,488	—	1,722
1 Baryt . . . . .	956,890	—	44,033
	<hr/>		
	2173,083	—	100,000.

Man kann sich dieses Salz zusammengesetzt denken als eine Verbindung von schwefelsaurem Baryt mit Schwefelsäure oder schwefliger Säure und Wasser mit einem Kohlenwasserstoff:



## Ueber die krystallisirte Substanz aus dem Terpentinöl; von *A. Wiggers*.

Bekanntlich ist die Gewinnung der krystallisirten Substanz, welche sich bisweilen aus dem Terpentinöl abzusetzen pflegt und welche so zusammengesetzt ist, daß man sie als ein Hydrat des Terpentinöls betrachten könnte, bisher nur von Zufälligkeiten abhängig gewesen, wobei immer nur sehr kleine Mengen erhalten wurden. Ich habe jetzt eine Methode gefunden, nach welcher man diesen interessanten Körper in beliebig großen Mengen erhalten kann, nach welcher man also die Umwandlung des Terpentinöls in denselben in der Gewalt hat.

In der Gegend von Bremen wird nämlich von Thierärzten ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol, Salpetersäure und einer höchst geringen Menge Sassafrasöl angewendet. In diesem Gemisch hatte Herr Martfeld, Provisor der

Apotheke zu Ottersberg bei Bremen, die Bildung von Krystallen bemerkt, wovon er mir im September 1839 eine kleine Parthie zur Untersuchung mittheilte. Ich fand sehr bald, dafs sie der bereits bekannte sogenannte Terpentincampher waren. Ich bin hierdurch veranlafst worden, über die Ursache der Bildung und über die chemischen Verhältnisse dieses Körpers eine Untersuchung vorzunehmen, die mich schon seit jener Zeit beschäftigt und deren Resultate ich recht bald mittheilen zu können hoffe. Ich will hier nur so viel anführen, dafs man diesen Körper unzenweise erhalten kann, wenn man Terpentinöl mit Salpetersäure, am besten mit Alkohol, in gewissen Verhältnissen vermischt und monatelang stehen läfst, und dafs es die Modification des Terpentinöls, welche mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung bildet, zu seyn scheint, welche unter den obigen Umständen in den sogenannten Terpentincampher umgewandelt wird.

---

## Ueber die medicinische Wirksamkeit des Amygdalins.

---

Bei der allgemeineren Aufmerksamkeit, welche jetzt der Anwendung des Amygdalins, in Verbindung mit Mandel-Emulsion, an der Stelle der medicinischen Blausäure-Präparate, von Seiten der Aerzte geschenkt zu werden anfängt, halten wir es für angemessen, an einige frühere Versuche über die Wirksamkeit des Amygdalins auf den lebenden Organismus zu erinnern, die uns bei der Publikation unserer Untersuchungen über die Bildung des Bittermandelöls gänzlich entgangen waren und jetzt jedenfalls alle Aufmerksamkeit verdienen, da mit Bestimmtheit daraus hervorzugehen scheint,



dafs das Amygdalin, für sich in den Magen gebracht, keine giftigen oder sonst besonderen Wirkungen hervorbringe.

Die Resultate dieser Versuche, die durch eine 1832 von der medicinischen Fakultät zu München bekannt gemachte Preisaufgabe veranlaßt waren, sind im Auszuge in Buchner's Repertorium B. XLV. p. 428 enthalten. Als Beantwortung wurden zwei Abhandlungen eingereicht, die eine von Dr. Widtmann, die andere von Dr. Denk. Beide Verfasser haben die Versuche über die Wirkungen des Amygdalins sowohl an Thieren, als an sich selbst angestellt.

Widtmann gab Kaninchen Dosen von 2 bis 10 Gran Amygdalin, ohne dafs Störung der Gesundheit zu bemerken war. Mit demselben Erfolg nahm er selbst, nüchtern, dieselben Quantitäten; er glaubte nur eine Vermehrung des Hungers zu bemerken.

Denk mischte einem Hund sechs Tage lang unter das Futter Amygdalin, indem er mit 3 Gran anfing und allmählig bis zu einer Drachme, zuletzt bis zu 3 Drachmen pro Dosi stieg, ohne dafs der Hund krank wurde. Eben so wenig schien es, in eine Wunde bei diesem Thiere applicirt, eine Wirkung zu äufsern. Bei einer Katze, der es in Dosen von 5 Gran bis 1 Scrupel gegeben wurde, bewirkte es nur einmal Erbrechen.

Bei den an sich selbst angestellten Versuchen nahm Denk das Amygdalin in Dosen anfangs von 3 Gran, am folgenden Tage von 6 und 12 Gran, am dritten Tage von 20 Gran, zuletzt nahm er eine ganze Drachme, (also äquivalent fast 8 Gran wasserfreier Blausäure), ohne eine andere Wirkung als etwas Aufstossen, etwas Brennen im Schlunde und dergleichen unbedeutende Symptome, zu bemerken.

Hierans scheint also hervorzugehen, dafs das Amygdalin durch die verdauende Wirkung des Magens *nicht* in blausäurehaltiges Bittermandelöl verwandelt werden kann, dafs also der Arzt mit um so gröfserer Zuversicht und Zuverläs-

igkeit sich desselben, in Vermischung mit Mandelemulsion, als sicheren Blausäurepräparats bedienen kann, indem er nicht allein durch die Quantität des Amygdalins, sondern auch durch die Quantität der Emulsion seine Blausäure-Dosis in der Gewalt hat, da er von einem etwa angewandten Ueberschufs von Amygdalin, wenn es die zu seiner Zersetzung erforderliche Menge von Emulsion nicht vorfindet, keine nachtheilige Nebenwirkung zu befürchten hat. D. Red.

---

---

no.  
3

## Protein des Krystallkörpers; von G. J. Mulder.

(Vom Verf. aus dem Bull. de Neerl. mitgetheilt.)

Berzelins, der die Thierchemie mit nicht weniger zahlreichen Entdeckungen bereichert hat, als die unorganische Chemie, fand unter den Bestandtheilen des Krystallkörpers des Auges eine eiweissartige Materie, welche von dem Albumin durch ein ihr eigenthümliches Verhalten abwich. Die Materie, welche er zu 35,9 pCt. in dem Krystallkörper gefunden hat, gesteht nicht beim Coaguliren, wie das Albumin zu einer cohärenten Masse, sondern wird körnig. Im Uebrigen besafs es dieselben Eigenschaften wie letzteres. Es war wahrscheinlich, dafs die sogenannte Verschiedenheit nur von einer Beimischung herrühre, von einer entweder mit der Materie des Krystallkörpers oder Albumins verbundenen Substanz, gerade wie z. B. der Käsestoff von dem Faserstoff, und wie dieser seinerseits von dem Albumin des Serums oder der Eier abweicht.

Der Krystallkörper von 50 Kuhaugen wurde sorgfältig herausgenommen, mit Wasser gewaschen, zur Zerreiſung der Zellen zerrieben, mit Wasser gemischt und filtrirt. Die im

Wasserbade erhitzte Flüssigkeit coagulirte rasch krümlig. Nach dem Trocknen wurde die zerriebene Masse mit Wasser und Alkohol in der Siedhitze behandelt und bei  $130^{\circ}$  getrocknet.

Die so erhaltene Materie war vollkommen weiß und besaß alle Eigenschaften des Albumins, mit Ausnahme, daß sie sich sehr leicht zu einem unfehlbaren Pulver zerreiben liefs.

Beim Behandeln mit schwacher Kalilauge in einem Silbergefäße färbt sich das Metall schwarz. Die Materie enthält also freien Schwefel, aber in noch viel geringerer Menge als der Faserstoff, der Käsestoff und das Albumin. Sie enthält keinen freien Phosphor.

0,170 gaben 0,001 weiße Asche = 0,59 pCt.; Berzelius fand 0,5 pCt.

0,316, bei  $130^{\circ}$  getrocknet, worin 0,314 organische Materie gaben 0,629 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

Kohlensäure und Stickstoff wurden bei der Verbrennung gefunden im Volumverhältniß wie 10 : 5.

0,515 Materie gaben durch directe Bestimmung 16,51 pCt. Stickstoff.

Die Zusammensetzung der Materie des Krystallkörpers ist also:

	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff . . . . .	55,39	— 40	— 55,20
Wasserstoff . . . . .	6,94	— 62	— 7,00
Stickstoff . . . . .	16,51	— 10	— 16,01
Sauerstoff . . . . .	21,16	— 12	— 21,70.

Die Menge des damit verbundenen Schwefels kommt, auf 15 At. Protein, einem Atom gleich.

0,548, in Salpetersäure gelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,010 schwefelsauren Baryt = 0,00138 Schwefel = 0,252 pCt. freien Schwefel. Bei Wiederholung desselben Versuchs wurde von 1,000 Materie 0,020 schwefelsaurer Baryt erhalten. Vergleicht man die Materie des Krystall-

körpers mit dem Faserstoff, dem Albumin und Käsestoff, so findet man das sich 15 At. organischer Materie mit 1 At. Schwefel verbinden. Obschon dieselben organischen Elemente und in gleicher Relation vorhanden sind, so ist sie doch von den erwähnten Körpern wesentlich verschieden.

Die Materie des Krystallkörpers liefert, in Salpetersäure gelöst, mit einer salpetersauren Eisenoxydauflösung gemischt und durch Ammoniak gefällt, die nämliche Menge Phosphorsäure, welche eine salzsaure Auflösung derselben Materie giebt; die Phosphorsäure gehört dem phosphorsauren Kalk an. Die Materie enthält demnach keinen freien Phosphor, und nähert sich hierin dem Käsestoff, weicht aber insofern davon ab, als sich 15 At. organ. Materie mit 1 At. Schwefel, anstatt wie im Käsestoff 10 At. mit 1 At. Schwefel, verbinden. Die Arterie des Krystallkörpers hält demnach, bei Abscheidung der Materie, welche diesen prächtigen Körper bildet, von dem Protein des Blutserums nur 1 At. Schwefelphosphor und  $\frac{1}{3}$  At. Schwefel zurück, während das Protein des Blutserums, mit  $\frac{2}{3}$  At. Schwefel verbunden, daraus hervorkommt. Es ist dies also keine sehr verwickelte Secretion, aber sie betrifft nur die unorganischen Elemente. Die anderen löslichen Substanzen des Blutes, mit Ausnahme vielleicht von 3,7 pCt. extractiver Materien des Krystallkörpers, welche man nicht genau kennt, werden gleichzeitig davon zurückgehalten. Es kann seyn, das es dieselben sind, wie im Blute, es läßt sich indessen nichts Entscheidendes über ihre Natur festsetzen.

Bringt man die ganz trockene Materie des Krystallkörpers in concentrirte Schwefelsäure, so schwillt sie zu einer durchsichtigen, gallertartigen Masse auf, wie das Protein des Käsestoffs, des Faserstoffs u. s. w. Bei Zusatz von Wasser schrumpft sie zu einem harten Pulver ein. Sie hält, nach dem Waschen, die Schwefelsäure in demselben Verhältnisse zurück, welches man in der Proteinschwefelsäure findet.

0,567 einer solchen, bei 130° getr. Verbindung gaben in Salpetersäure gelöst und mit einem Barytsalz gefällt, 0,140 schwefels. Baryt. Zieht man hiervon 0,010 schwefels. Baryt als dem freien Schwefel des Krystallkörpers angehörend, ab, so beträgt seine Menge 0,130. Dies entspricht 0,0478 Schwefelsäure. Wir erhalten so für die Zusammensetzung der Proteinschwefelsäure aus dem Krystallkörper:

	Gefund.	At.	berechn.
Protein . . . .	91,37	— 1	— 91,69
Schwefelsäure .	8,63	— 1	— 8,31.

Es unterliegt also keinem Zweifel mehr, daß die Materie des Krystallkörpers Protein ist, da sie dieselbe Zusammensetzung und Atomgewicht, wie das reine Protein des Albumins, Faserstoffs, Käsestoffs u. s. w. hat.

---

## Ueber Drogenverfälschung in England;

von *R. D. Thomson*, M. D. in London.

(Dem brittischen Unterhause vorgelegt.)

Die Drogen werden in den Gegenden, aus welcher sie herkommen, von den Eingebornen eingesammelt und von dem Kaufmann, welcher sie bei uns einführt, eingehandelt. Durch einen Makler überschickt dieser Kaufmann die Drogen, wenn sie zu einer schnellen Prüfung geeignet sind, einem wissenschaftlichen Chemiker; die dahin gehörenden Arzneiwaaren sind vorzugsweise: Salpeter, Salmiak und andere auflöslie Substanzen. Der Großhändler läßt, nach dem Befund der Analysen, durch einen Makler für sich dann einkaufen, worauf ersterer die Drogen sortirt. Die reinsten Sorten verkauft er in ihrem natürlichen Zustande; die darauf

folgende Sorte wird zu Pulvern aufbewahrt und die schlechteste dient zu Tinkturen; letztere Sorte ist öfters schon in Zersetzung begriffen. Mit Ausnahme von 2 Ländner Handelshäusern, senden alle ihre Drogen in besonders hierzu eingerichtete Mühlen, worin sie zu Pulver zerrieben werden.

*Extracte* sind, je nach der in der Pharmacopoe angegebenen Vorschrift, sehr oft unbrauchbar, weil diese Vorschriften viele Aufmerksamkeit, hinsichtlich der Temperatur und Luftausschlufs, erfordern. *Wurzeln* können so leicht nicht verfälscht werden; es ist indessen eines Falls Erwähnung geschehen, wo Jalappenwurzel verfälscht wurde, indem Stücke einer schlechteren Sorte mittelst Kleister zusammengefügt und mit einer Tinktur von Jalappe getränkt wurden, um ihnen den Geruch der Pflanze zu ertheilen.

Wenn die Drogen in Massen vorkommen, so werden sehr häufig Betrügereien ausgeübt. — So enthält *Opium* öfters Stücke von eingeknetetem Eisen; *Calomel*, ein in der Medicin unentbehrliches Quecksilberpräparat, besteht zum Theil fast ganz aus schwefelsaurem Baryt; bisweilen wird *weisses Quecksilberpräcipitat* als Calomel verkauft. Die auffallendste Verfälschung ist aber die des *Scammoniums*; der von den Drogisten dafür aufgesetzte Preis ist so gering, daß ausländische Kaufleute es unmöglich zu diesem Preise liefern können. Die als Verfälschungsmittel dienende Substanz ist im Allgemeinen Kreide. Der wirksame Bestandtheil dieses Scammoniums wechselt oft zwischen  $8\frac{1}{2}$  bis  $81\frac{1}{4}$  pCt.

Von *Gummi-Gutt*, einem sehr häufig angewendeten Purgirmittel, kommt eine Sorte vor, welche ein Kunstprodukt ist. *Schwefelmilch*, wie sie im Handel vorkommt, enthält die Hälfte ihres Gewichts Gyps, welches man daran erkennt, wenn man sie erhitzt, wo der Schwefel weggeht, während der schwefelsaure Kalk zurückbleibt.

Gewisse, in Pulverform vorkommende vegetabilische Sub-

stanzen, werden von dem Drogenpulverer mit einer gewissen Menge fremdartiger Materie, scheinbar in der Absicht, die Mühle zu reinigen, gewöhnlich bis zu 14 pCt., gemengt; hierher gehören: *Aloe, arabisches Gummi, spanischer Pfeffer, Cubeben, Euphorbium, Guajacum* und *Storax*. Ein Droguist, welcher seine eigenen Drogen pulverisirt, theilte mir mit, daß es gar nicht nothwendig sey, irgend eine dieser fremdartigen Materien zuzusetzen.

*Chinarinde* wird von dem Drogenpulverer öfters aus Kohle, Venetianischem Roth, Carthagena-Rinde, Lignum Vitae und Atlasholz fabricirt; dieses Gemenge wurde vor etwa 40 Jahren von der Apotheker-Compagnie verkauft und auch, als Chinarinde, an die Armee abgeliefert. Eine hierher gehörende Thatsache ist folgende: ein Droguist schickte dem Drogenpulverer 20 Kisten reiner, ächter Rinde; letzterer that 18 Kisten davon für sich selbst auf die Seite, pulverisirte die beiden anderen Kisten und mischte 18 Kisten voll fremdartiger Materie zu; die 18 Kisten ächter Rinde verkaufte er für seinen eigenen Vortheil.

*Galmey* oder kohlensaures Zinkoxyd enthält, wie er im Handel vorkommt, sehr wenig Zink, sondern besteht hauptsächlich aus Schwerspath, der mit etwas Eisen roth gefärbt ist.

*Ingwer* wird mit 50 pCt. spanischem Pfeffer, Atlasholz, Sägespänen und Mehl verfälscht; der als Ingwer verkaufte Artikel enthält aber öfters nicht mehr als 30 pCt. wahren Ingwer.

*Gepulverte Jalappenwurzel* wird, auf den Centner, mit 28 Pfd. Gerstenmehl und auch mit Pulver von Lignum vitae verfälscht; gewöhnlich werden 84 Pfd. Jalappenwurzel überschickt, um daraus einen Centner (112 Pfd.) zu machen.

*Süßholzpulver* wird meistens nach folgender Vorschrift verfertigt und als Pferdepulver gegeben:  $\frac{1}{2}$  Centner gemeiner

Zucker,  $1\frac{1}{2}$  Centner Gerstenmehl und 7 Pfund Curcumpulver. — *Gummi-Lack* und *Plumbago* werden mit Kohle versetzt.

*Opium*, ein in der Heilkunde unentbehrliches Mittel, wird mit dem Extract von Sennesblättern verfälscht, um es gelinder wirkend zu machen, bisweilen enthält es von 30—60 pCt. Wasser.

*Rhabarber* wird von dem Drogenpulverer oft aus 14 Pfd. Mehl, 8 Unzen Curcuma und 98 Pfd. Rhabarber zusammengesetzt; dieses Gemenge wird noch als ein sehr guter Artikel betrachtet; bisweilen enthält es aber nicht mehr als die Hälfte seines Gewichts an Rhabarber.

Der von dem Chirurgen und dem Arzte so häufig gebrauchte *Höllenstein* wird mit einer beträchtlichen Menge von salpetersaurem Bleioxyd verfälscht.

Die *Tincturen* werden mit Wasser verdünnt.

Diejenigen Drogen, welche dem Drogenpulverer überschickt werden, sind immer von einer schlechteren Qualität. Das Verfahren, nach welchem die Drogen zu Pulver verwandelt werden, besteht im Trocknen der Substanz und Mahlen in einer Mühle, die mit einer Mehlmühle Aehnlichkeit hat. Der Verlust an Pulver während dieser Operation variirt in jedem besonderen Fall; man kann ihn aber auf 6 bis 12 pCt. schätzen und gegenwärtig schicken alle Drogen-Pulverer in London, einen einzigen ausgenommen, ihre Pulver mit einem constanten Verlust von 4 pCt. zurück. Jalappenwurzel verliert ohngefähr 8 pCt., so daß, da durchschnittlich 84 Pfd. Wurzel zu einem Centner genommen werden, die Verfälschung 36 Pfd. oder nahe  $\frac{1}{3}$  betragen würde. Zu weiterer Beleuchtung mag hier noch erwähnt werden, daß einem Droguisten kürzlich Jalappenwurzel zu demselben Preise angeboten wurde, um welchen man sie durch den Agenten eines Drogenpulverers im Lagerhause kaufen kann. Hier muß



die Verfälschung wenigstens dem darauf lastenden Zoll gleich gekommen seyn.

Ein früher sich mit dem Drogenhandel beschäftigender Mann theilte mir mit, daß ihm jedes beliebige Pulver zu 36 *shilling* der Centner angeboten worden sey, und als Derjenige, welcher dieses Anerbieten machte, gefragt worden war, ob diese Pulver ächt seyen, antwortete er, daß sie die besten wären, welche er für diesen Preis liefern könne.

Man muß indessen zugeben, daß die ausgewähltesten Drogen in London zu haben sind, wenn man sich an den geeigneten Ort wendet.

---

## Das Wachsen einer Pflanze \*).

Wie das Entstehen einer Pflanze durch irdische allgemeine Thätigkeit bedingt ist, so auch ihr Wachsen und Be-

---

\*) Wir drucken in dem Obigen einen Abschnitt aus einer „*Forstbotanik*“ (von Dr. J. A. d. Reum, Prof. in Tharand und Mitglied mehrerer wissenschaftlichen Vereine. Dresden und Leipzig in der Arnold'schen Buchhandlung) ab, welche 1837 die dritte Auflage erlebt hat, ihre sonstigen Vorzüge oder gute Seiten also haben muß. Man kann beim Lesen der Ansicht des Autors über das Wachsen einer Pflanze ein tiefes Bedauern, ein Gefühl von Scham nicht unterdrücken, daß die zahllosen wichtigen und dem Anscheine nach für die Pflanzenphysiologie so folgereichen Entdeckungen an den Männern, in deren Hand ihre weitere Entwicklung und Anwendung liegt, vorübergegangen sind, ohne eine Spur zu hinterlassen; man glaubt sich in der That in das vorige Jahrhundert versetzt. Dieser Mann ist offenbar ein Opfer der naturphilosophischen Schule, deren schlimmste Seite offenbar ist, daß sie den Augen die Fähigkeit des Sehens nimmt, daß sie den Geist tödtet, indem sie ihm die Mittel raubt, die Sprache der Natur d. h. die Erscheinungen zu verstehen, daß sie an ihre Stelle Ideen zur Reife kommen läßt, die man für Vorstellungen eines Kindes oder als Ausgeburten der Phantasie eines Irren, der alle Eindrücke verkehrt empfängt, ansehen muß. Es ist eine Schande für die deutsche Literatur und ein Unglück für die Jugend, für

stehen. Das Wachsen der Pflanzen geschieht allseitig und nur vorherrschend stärker nach gewissen Richtungen unter bestimmten Umständen. Um die Gesetze, nach welchen das Wachsen und das Gestalten der Pflanzen stattfindet, nur einigermaßen begreiflich finden zu können, muß man die folgenden naturwissenschaftlichen Ansichten sich deutlich gemacht haben.

1) Jeder stoffige Körper ist seinem Wesen nach der *Schwere* unterworfen und auch der Pflanzenkörper folgt ihr und die Pflanze überwindet nur theilweise durch eigene Selbstthätigkeit diese Kraft.

2) Das Licht offenbart sich in der Natur als das unendlich Schaffende, so daß es (nach Steffens) das für die Natur ist, was das Bewußtseyn für das geistige Leben. Durch Licht ist daher alles Leben erst möglich und jede Pflanze verlangt ihrem Wesen nach eine bestimmte Einwirkung des Lichtes, so daß bei zu viel Licht die Pflanze an Ueberreiz, und bei zu wenig Licht aus Mangel an Reiz stirbt.

3) Kälte und Wärme sind begleitende Erscheinungen der Dinge beim Uebergange zum Formlosen, theils zum Besonderen mit innerem Gegensatze und sie zeigen überhaupt nur Zustände der Dinge an. Da nun im Zustande der Kälte Alles erstarrt, und nur in dem der Wärme etwas thätig oder flüssig seyn kann, so können auch Pflanzen nur im Zustande der Wärme thätig seyn, also entstehen und wachsen, und jede besondere Pflanze wird einen besonderen Zustand der Wärme verlangen.

4) Das Erdige, zusammengesetzt aus Kohlenstoff, Sauer-

---

deren Unterricht Bücher dieser Art bestimmt sind, das sich unter den Botanikern keiner gefunden hat, der bei der zweiten und dritten Auflage des Buchs nicht sein Bestes that, um einen solchen Schandfleck zu verwischen. So lauge aber ein Härchen an einem Blattstiel für eine Entdeckung gilt, muß man freilich auf die Entwicklung des Lebendigen in der Botanik verzichten. . J. L.

stoff und Wasserstoff, ist ein Hauptbestandtheil der Pflanze. Weil jedoch der *Kohlenstoff* als die Grundlage der Erde, als Element, erscheint, so ist dieser die unentbehrlichste Nahrung für die Pflanzen; darum sind auch alle Pflanzen verbrennlich und verwandeln sich durch das Verbrennen in Kohle. Im luftförmigen Zustande (als Gas) ist der Kohlenstoff nicht rein, sondern mit dem Sauerstoffgas als *kohlensaures Gas* (Kohlensäure, *Ursäure*, wie Schwere die Urkraft ist) verbunden, und diese Kohlensäure ist ja so ungeméin.günstig zum Gedeihen der Pflanzen.

5) Das *Wasser* ist der sichtbarste Bestandtheil (oft  $\frac{2}{3}$ ) der Pflanzen, so dafs ohne dasselbe ebenfalls keine Pflanze möglich ist. Da mithin das Wasser hauptsächlich aus *Sauerstoff*, etwas vom sogenannten Wasserstoff und einem Minimum des Kohlenstoffs besteht, so stellt der Sauerstoff die Grundlage des Wasserelements dar. Ohne den Sauerstoff keimt nicht einmal ein Saamen, geschweige dafs eine Pflanze ohne ihn wachsen-könnte.

6) Durch die Luft, als Element, wird beim Einathmen jedes Leben der Pflanzen (und Thiere) erhalten, und wenn durch ihre Einwirkung, wegen ihrer grossen Leichtigkeit, auch die Pflanzenmasse nicht sehr vergröfsert wird, so müssen, zum Belebtseyn, doch alle Theile von ihr stetig durchdrungen und umgeben seyn. Die Grundlage der Luft ist das *Stickgas*; da dieses aber nicht einfach, sondern mit dem Sauerstoff gemengt erscheint, welche luftförmige Verbindung dann *Wasserstoff* genannt wird (weil sie beim Zersetzen des Wassers in einer glühenden eisernen Röhre entsteht), so kann man sagen, die Luft bestehe aus Sauerstoff, *Wasserstoff* (*Stickstoff*) und Kohlenstoff, und der *Wasserstoff* macht einen wesentlichen Bestandtheil der Pflanzen aus.



**ANNALEN**  
DER  
**C H E M I E**  
UND  
**PHARMACIE.**

---

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
<i>Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.</i>		<i>Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.</i>
Band LI.		Band LXIX.

Unter Mitwirkung der  
**HH. Dumas** in Paris u. **Graham** in London  
herausgegeben  
von  
**Friedrich Wöhler** und **Justus Liebig.**

---

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1840.

**ANNALEN**  
DER  
**C H E M I E**  
UND  
**PHARMACIE.**

Unter Mitwirkung der  
**HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London**  
herausgegeben  
von  
***Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.***

---

**Band XXXIV.**

---

---

**Heidelberg.**

**Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.**

**1840.**



# Inhaltsanzeige des XXXIV. Bandes.

---

---

## Erstes Heft.

---

	Seite.
Ueber die trockne elektrische Säule. Von H. Buff, Professor der Physik in Giessen . . . . .	1
Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes und über mehrere Punkte der Aethertheorie. Von V. Regnault. (Schluß der im vorigen Band S. 334 abgebrocheneu Abhandl.) . . . . .	24
Untersuchungen über das Verhalten der Citronsäure in höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Produkte. Von Gust. Ludw. Crasso aus Meissen. . . . .	53
Chemische Notizen. Von Dr. R. Böttger. . . . .	84
1) Ueber eine einfache, neue Methode, Kupfer und Messing auf sogenanntem <i>nassen</i> Wege mit einer spiegelblanken, festhaftenden Zinkschicht zu überziehen. . . . .	84
2) Der Ruß, ein ganz unwesentlicher Bestandtheil der Braconnot'schen Tinte. . . . .	86
3) Ueber den mit einem lebhaften Erglühen begleiteten Zer-	



	Seite.
setzungsprozefs gewisser Stoffe beim Zusammenreiben mit Bleiüberyd, und die Aufertigung einiger neuen Pyrophore.	87
4) Ueber die Anwendung des Kreosots bei Verbrennungen.	93
5) Ueber Entstehung der Ameisensäure bei der Zersetzung der Weinsteinssäure durch Mennige . . . . .	94
6) Ueber die Darstellung des Xyloidins . . . . .	94
Untersuchung der Flüssigkeit der Froschgeschwulst (Ranula). Von Leopold Gmelin in Heidelberg. . . . .	95
Der Zustand der Chemie in Preussen. . . . .	97

---

## Zweites Heft.

---

Ueber den Einfluß des Kontakts und der Oxydation auf die Entwicklung und Fortdauer der elektrischen Ströme. Von Dr. H. Buff, Professor der Physik in Gießen. . . . .	129
Untersuchungen über das Cassienöl und Zimmtöl. Von G. J. Mulder.	147
Zusammensetzung der Benzoecharze. Von A. F. van der Vliet.	177
Ueber einige Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls. Von N. Zinin, aus Kasau. . . . .	186
Chemische Untersuchungen über das Helenin. Von C. Gerhardt.	192
Thatsachen zur Geschichte der Weinsäure. Von E. Soubeiran und H. Capitaine. . . . .	204
Neues Mineral von Langbaushytta bei Fahlun. Beschrieben und analysirt vom Professor O. B. Kühn in Leipzig. . . . .	211
Phosphorsaures Kupferoxyd von Hirschberg an der Saale im Reufs. Voigtlande. Analysirt von Demselben. . . . .	218
Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in höherer Temperatur. Von K. Völckel. . . . .	220

	Seite.
Untersuchungen über die Bildung des ätherischen Senföls. Von Bussy. . . . .	223
Untersuchung des schwarzen und weissen Senfsamens. Von F. Boutron und E. Fremy. . . . .	230
Ueber eine leichtere Darstellung der Rhodizonsäure, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung. Von J. F. Heller. . .	232
Ueber die Säure im Terpentiniöl. . . . .	235
Reactionen. . . . .	235
Unterscheidung des Arsens vom Antimon bei Vergiftungsfällen. Von J. Marsh. . . . .	237
Beitrag über Leinöl und Leinölfirniß und über das Verhalten von Phosphor gegen einige ätherische Oele. Von L. Jonas, Apotheker in Eilenburg. . . . .	238
Jodgehalt der Pottasche. Von J. Preuss. . . . .	239
Vorkommen des Jods in einigen Pflanzen. . . . .	240

---

### Drittes Heft.

---

Ueber die veränderliche Stärke galvanisch-elektrischer Erregungen zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten Von H. Buff. . . . .	241
Einiges über Löslichkeit. Von Hermann Kopp. . . . .	260
Ueber Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure. Von Aug. Laurent. . . . .	272
Ueber verschiedene Verbindungen des Anthracen's. Von Demselben. . . . .	287
Ueber die Nitrobenzinsäure. Von G. J. Mulder. . . . .	297
Ueber die Camphene. Von E. Soubeiran u. H. Capitaine. . . . .	311
Die Wechselwirthschaft und der Dünger . . . . .	332

	Seite.
Ueber einen neuen Alaun. Von Dr. Mohr. . . . .	345
Neue blaue Tinte aus Berlinerblau. Mitgetheilt von Demselben.	346
Notiz über das Probiren des Goldes. Von Lewis Thompson.	350
Gewinnung der Boraxsäure in den Lagunen von Toskana. Von Dr. Bowring. . . . .	350
Vermeintlicher Kupfergehalt einer Manna. . . . .	354
Verfälschung von Wachs. . . . .	354
Analyse der Asche von Salsola Tragus. . . . .	355
Berichtigungen. . . . .	356

---

# ANNALEN

DER

## CHEMIE UND PHARMACIE.

---

XXXIV. Bandes erstes Heft.

---

---

Ueber die trockne elektrische Säule;  
von *H. Buff*, Professor der Physik in Giessen.

---

**B**ereits vor mehreren Jahren hat der Professor Fechner eine Verbesserung von Bohnenbergers Elektroskop beschrieben \*) und eine Reihe von Versuchen, die er damit angestellt, bekannt gemacht, durch welche die Entstehung von Elektrizität beim Kontakte ungleichartiger Stoffe, als Thatsache über jeden Zweifel gestellt worden ist.

Durch diese Versuche sind die ursprünglichen Volta'schen Ansichten über die Berührungselektricität theils gerechtfertigt, theils aber auch berichtigt und ausgedehnt worden. Der gegenwärtige Stand der Sache ist, kurz zusammengefasst, der folgende:

Wenn man die Oberfläche zweier ungleichartiger Körper in Berührung bringt, sodann beide an isolirenden Handhaben wieder von einander trennt, so haben beide einen gleich starken aber entgegengesetzten elektrischen Zustand angenommen. Vertauscht man z. B. die untere Condensatorplatte des Elektroskops mit einer Zinkplatte, die obere mit einer Kupferplatte, beide an den Berührungsflächen eben geschliffen

---

\*) Pogg. Annual. Bd. 41. S. 225.

und frisch gereinigt; hebt man die Kupferfläche genau parallel von der Zinkfläche ab, so erfolgt ein sehr bemerkbarer positiver Ausschlag des Goldblättchens. Dieser Ausschlag verschwindet, wenn beide Platten wieder in Berührung treten, um bei abermaliger Trennung von Neuem und mit gleicher Stärke wie früher zu entstehen.

Diese Wirkung auf das Goldblättchen eines empfindlichen Elektroskops findet statt: so oft und zu welcher Zeit und bei welcher Beschaffenheit der Luft man den Versuch wiederholt; gleichgültig ob beide Platten vor der Trennung isolirt oder nicht isolirt waren; ob man Metalle oder nicht metallische Substanzen, leicht oxydable oder auch solche gewählt hat, welche in der Luft nicht im mindesten angegriffen werden, wie Silber mit Platin oder selbst Gold mit Platin. Auch ist, sind nur die Berührungsflächen recht glatt und rein, der übrige Oberflächenzustand beider Körper ganz gleichgültig. Hat man z. B. das Zink-Kupferpaar überall, nur nicht an den Berührungsflächen, mit einer dicken Schicht Firnis umgeben; der Ausschlag erfolgt nach der Trennung nicht weniger sicher und nicht mit geringerer Stärke.

Die Ablenkung des Goldblättchens wird um so größer, je glätter und größer die einander berührenden Oberflächen sind und, wenn es Metalle sind, je weiter dieselben in der bekannten elektrischen Reihe von einander abstehen.

Dieser entgegengesetzte elektrische Zustand zweier ungleichartigen Flächen, wenn auch nach erfolgter Trennung am deutlichsten bemerkbar, ist doch, unter der Voraussetzung, daß beide isolirt erhalten werden, schon vor der Trennung, wiewohl in ungleich geringerem Grade sichtbar.

Man berühre das auf dem Elektroskop an der Stelle der Condensatorplatten befestigte Zink-Kupferpaar abwechselnd an der Zink- und Kupferseite, entweder mit dem Finger

oder mit einem gleichartigen Metallstäbchen, mit jeder Berührung wird ein, allerdings sehr kleiner aber doch bestimmt wahrnehmbarer Ausschlag erfolgen, ganz so, wie man es unter ähnlichen Umständen bei einem geladenen Condensator beobachtet, und zwar den Abfluss einer kleinen Menge freier positiver oder freier negativer Elektrizität anzeigend, je nachdem die Zinkplatte oder die Kupferplatte berührt worden war.

*Also von der ganzen durch Berührung zweier ungleichartigen Flächen erregten Menge entgegengesetzter Elektricitäten kann man abwechselnd von der einen oder andern Seite einen kleinen Antheil ableiten und dadurch ein elektrisches Uebergewicht bald auf der einen, bald auf der andern Platte hervorbringen, genzu so, wie es bei dem geladenen Condensator oder einer Kleist'schen Platte der Fall ist.*

Nur dadurch unterscheidet sich das Volta'sche Paar von dem Condensator, dafs man jenen Versuch mit ersterem beliebig oft wiederholen kann, ohne dafs die Stärke der Ladung sich ändert, d. h. ohne dafs, wenn man endlich die Platten trennt, die Stärke des Ausschlags, von dem unter gleicher Bedingung, anfänglich beobachteten verschieden ist.

Also, was nun auch die Ursache der elektrischen Erregung beim Contacte seyn mag, so ist es gewifs, dafs dieselbe, so lange wie die Berührung fort dauert, und dafs eben aus diesem Grunde die erregten Elektricitäten nicht direkt, nämlich nicht durch die Punkte der Erregung selbst, zu einander überzutreten vermögen. Aber eben so wenig werden sie von den Berührungsflächen abgestofsen, vielmehr binden sie einander bis zu einer gewissen von der erregenden Kraft abhängigen Gränze freier elektrischer Spannung, in ähnlicher Weise wie die auf den Platten eines Condensators angehäuften Elektricitäten, bis zur Gränze des Widerstandes der zwi-

schen beiden befindlichen Harzschicht einander binden, ohne daß sie vermögen, direkt zu einander überzutreten.

Diese aus dem Experiment unmittelbar hervorgegangene Ansicht der Sache unterscheidet sich wesentlich von der Vorstellung, welche sich Volta von diesem Vorgange machte. Er glaubte nämlich, ganz im Widerspruche mit dem, was uns die gewöhnlichen elektrischen Erscheinungen darbieten, annehmen zu müssen, daß die durch Contact erzeugten Elektricitäten, weit entfernt einander zu binden, vielmehr von dem Orte der Erregung abgestossen würden \*), und suchte hierdurch die bestimmte Richtung der Bewegung, so wie die Verstärkung des Effectes mittelst der von ihm erfundenen Säule zu erklären.

Nun sehen wir aber, daß zwischen den durch Contact entwickelten entgegengesetzten Elektricitäten nichts vorgeht, was nicht unter allen Umständen eintritt, sobald Körper, die mit entgegengesetzten Elektricitäten beladen sind, einander nahe kommen: Nämlich beide Kräfte, wenn sie durch irgend einen Grund verhindert sind, sich zu vereinigen, binden einander. Diese Bindung kann jedoch immer nur auf einer Seite vollständig seyn, und zwar kraft eines Ueberschusses auf der andern Seite. Versucht man denselben abzuleiten, so stellt sich das Gleichgewicht nicht wieder her, sondern ein Uebergewicht bildet sich jetzt auf der Seite, auf welcher vorher vollständige Bindung stattfand u. s. f.

Genau so verhält sich ein Volta'sches Paar während des Contactes, und hiernach erklärt sich sehr leicht der folgende Versuch: Körper von gleichartiger Oberflächenbeschaffenheit, werden durch den Contact nicht elektrisch gemacht; wenn man daher die Berührungsflächen eines Paares Zink-Kupferplatten, beide mit einer dünnen aber gleichförmigen Lage Schellackfirnis überzieht, und dieselben statt der gewöhn-

\*) Gehler's phys. Wörterbuch Art. Galvanismus. S. 750.

lichen Condensatorplatten mit dem Elektroskop verbindet, so erhält man nach erfolgter Trennung derselben keine Wirkung auf das Goldblättchen. Hat man aber zuvor beide Platten durch einen Kupferdraht, der entweder mit der Hand oder auch isolirt gehalten wird, einen Augenblick in leitende Verbindung gesetzt, und hebt dann die obere Platte ab, so bemerkt man eine starke Ablenkung des Goldblättchens.

Die Quelle dieser elektrischen Ladung ist offenbar die Berührungsstelle des Zinks und Kupferdrahts, von welcher aus sich freie positive Elektrizität über die Zinkplatte, und freie negative Elektrizität über die Kupferplatte verbreitet. Beide sammeln und binden sich an der Harzschiicht, so lange bis die elektrische Spannung beider Platten bis zu der an der Erregungsstelle möglichen gesteigert, und vollkommenes Gleichgewicht überall eingetreten ist. Die Stärke der auf diese Weise erhaltenen Ladung hängt übrigens, wie man leicht einsieht, nicht von der Gröfse der Erregungsstelle, sondern nur von der Stärke der Erregung und der Beschaffenheit des Condensators ab.

Die Anhänger der Berührungselektrizität hegen ziemlich allgemein die Ansicht, dafs nicht metallische Körper, vergleichungsweise zu den Metallen untereinander, nur eine sehr geringe erregende Kraft ausüben und folglich gegen diese fast als indifferent betrachtet werden dürfen. Flüssigkeiten, Papier und andere Halbleiter spielen, dieser Ansicht nach, in einer Volta'schen Combination nur die Rolle eines indifferenten Leiters.

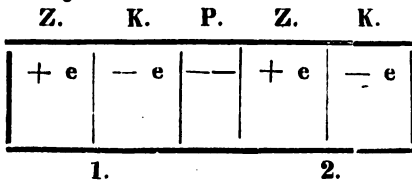
Auf diese Ansicht und die schon vorher erwähnte Hypothese einer an den Erregungsstellen stattfindenden Repulsionskraft nach bestimmter Richtung gründete Volta die Möglichkeit einer Fortpflanzung der Elektrizität von einem Paare zum andern seiner Säule und einer Anhäufung an den Polen.

Verlassen wir indessen jene Hypothese, welche, wie be-



reits gezeigt wurde, durch die Erfahrung nicht bestätigt wird. Wir haben gesehen, das Volta'sche Paar ist ein dem Condensator ähnlicher Apparat. Beide Elektricitäten befinden sich darin vorrätzig und im gebundenen Zustande; nur das hier durch eine *thätige* Ursache, die *erregende Kraft* bewirkt wird, was man bei dem Condensator durch den passiven Widerstand der schlecht leitenden Harzschicht erhält. Die Bindung ist jedoch, den allgemeinen Gesetzen gemäß, an keiner Seite vollständig, wenn beide Platten isolirt zusammengefügt wurden. An der einen Seite, gleichgültig an welcher, kann daher durch die erste Berührung ein kleiner Antheil Elektricität, den wir mit  $e$  bezeichnen wollen, abgeführt werden. Dadurch nun entsteht auf der andern Seite ein Uebergewicht, und so lange dies sich erhält, läßt sich von der ersten Seite nichts weiter ableiten.

Gesetzt nun, es werden zwei Paare, durch einen indifferenten Leiter, z. B. eine Papierscheibe getrennt, übrigens isolirt, zusammengeschichtet.



Es wird sogleich  $- e$  der ersten Kupferplatte und  $+ e$  der zweiten Zinkplatte durch das leitende Papier zu einander übertreten. Hierdurch gelangt aber auf der ersten Zinkplatte die Menge  $+ 2 e$ , auf der zweiten Kupferplatte  $- 2 e$  in freien Zustand und kann abgeleitet werden. Ist z. B.  $+ 2 e$  abgeleitet worden, so kann endlich vom zweiten Kupfer nicht nur  $- 2 e$ , sondern, weil sich die frühere Ordnung der Dinge wiederholt,  $- 4 e$  weggenommen werden. Dies ist die Gränze der Wirksamkeit zweier Paare, welche zu einem System combiniert sind.

Aber verhält sich hierbei das Papier in der That nur als indifferenten Leiter? haben wir nicht vielmehr gerade in seiner unvollkommenen Leitfähigkeit die Ursache seiner Brauchbarkeit bei der Aufbaueung der Säule zu suchen? oder wenn dieß nicht der Fall ist, warum kann man nicht mit den weit besser leitenden Metallen auch weit kräftigere Wirkungen hervorbringen?

Angenommen, das Papier werde mit einer Metallscheibe vertauscht.

Heterogene Metallflächen, welche einander berühren, verhalten sich nie indifferent. Die zwischen beiden Erregerpaaren eingeschobene Metallscheibe wird daher die benachbarten Flächen, Zink und Kupfer, entweder beide positiv, oder beide negativ erregen, oder ihr elektrisches Verhalten wird zwischen dem des Zinks und Kupfers liegen.

Betrachten wir den ersten Fall; die eingeschobene Platte sey Platin.

Man verbinde mit dem Elektroskop einen Condensator, dessen untere Platte aus Zink, dessen obere aus Platin besteht. Beide werden einen Augenblick durch einen blanken Zink- oder Platinstreifen in Berührung gesetzt. Nach der Trennung erscheint das Zink positiv elektrisirt.

Hierauf verbinde man beide Platten eine kurze Zeit durch einen blanken Kupferstreifen. Das Zink erscheint nach der Trennung wieder positiv, und zwar eben so stark wie vorher elektrisirt. Es folgt aus diesem Versuche, daß die Wirkung des Platins auf Kupfer sich zu der des Kupfers auf Zink addirt hat, oder daß das Platin bei unmittelbarer Berührung das Zink nicht stärker elektrisiren kann, als bei mittelbarer durch Dazwischenkunft eines anderen Metalls.

Die Anordnung Zink, Kupfer, Platin, Zink muß sich also wie eine einfache Zinkplatte verhalten; oder wenn beide Con-

densatorplatten aus Zink bestehen, und durch einen Kupferplatinbogen verbunden werden, so erhält man nach der Trennung nicht den geringsten Effekt.

Aus denselben Gründen wird sich die Anordnung Kupfer, Zink, Platin, Kupfer wie eine einfache Kupferplatte verhalten.

Man sieht hieraus, warum Substanzen, deren Erregungsfähigkeit in der elektrischen Reihe unter der des Zinks und Kupfers steht, oder welche sich ähnlich dem Platin verhalten, das Papier zwischen den Zink-Kupferpaaren einer elektrischen Säule nicht zu ersetzen vermögen.

Angenommen jetzt das elektrische Verhalten des leitenden Zwischenkörpers liege zwischen dem des Zinks und des Kupfers, oder derselbe habe in der elektrischen Reihe seine Stellung über dem Kupfer und unter dem Zink. Das Zinn bietet uns ein Beispiel dieser Art.

Man wähle eine Collectorplatte aus Zinn und verbinde sie mit der unteren Kupferplatte des Condensators durch einen Kupferbogen. Diese Kupferplatte wird negativ geladen. — Man nehme statt des Kupferbogens einen Zinkbogen. Die Ladung ist von gleicher Qualität und Stärke wie vorher. Also nur die Differenz der Wirkung von Kupfer und Zinn auf Zink, oder nur die Wirkung zwischen Kupfer und Zinn konnte sich dem Condensator einprägen. Die Combination Kupfer, Zink, Zinn, Kupfer muß sich demnach wie eine einfache Kupferplatte und aus demselben Grunde die Combination Zink, Kupfer, Zinn, Zink, wie eine einfache Kupferplatte verhalten.

Eben so leicht läßt sich durch das Experiment beweisen, daß Substanzen, deren elektrisches Verhalten über dem des Kupfers und Zinks steht, als Trennungsscheiben der einzelnen Kupfer-Zinkpaare der elektrischen Säule unanwendbar sind.

Also überhaupt kein Stoff kann das Papier ersetzen, der in der elektrischen Reihe seinen Platz über dem Zink oder

zwischen Zink und Kupfer, oder endlich unter dem Kupfer findet. Da nun alle Metalle in dieser Reihe eine bestimmte Stellung einnehmen, so sieht man den Grund, warum kein Metall geeignet seyn kann, die leitende Verbindung von einem Erregerpaare zum andern herzustellen.

Die vollkommnere Leitfähigkeit der Metalle kommt hierbei nicht im geringsten in Betracht; wir haben folglich keinen Grund, die Tauglichkeit des Papiers oder irgend eines andern Körpers, als Trennungsglied zweier Volta'schen Paare in ihrer Eigenschaft als schlechtere Leiter zu suchen.

Wir haben noch zu untersuchen, ob das Papier mit Recht als indifferent gegen die Metalle betrachtet werden darf.

Man bringe eine glatte Papierscheibe auf die untere Condensatorplatte, man bedecke sie mit einer reinen Platte von Zink oder Kupfer und entferne letztere wieder. In beiden Fällen erfolgt ein positiver Ausschlag. Also das Papier wurde durch den Contact positiv, das Metall negativ elektrisirt.

Diese positive Elektrizität des Papiers läßt sich übrigens auch auf dem Condensator sammeln.

Man nehme zur Kollektorplatte eine Scheibe von Holz, welche unten gefirnißt, oben mit Papier bedeckt ist; die untere Platte sey Kupfer oder Zink. Indem man die Communication durch einen Metallstreifen bewerksetzligt, wird die Metallplatte negativ, das Papier positiv geladen, und nach der Trennung der Platten erfolgt eine ziemlich starke Ablenkung des Goldblättchens.

Was wird nun geschehen, wenn das Papier von beiden Seiten durch verschiedene Metalle erregt wird?

Zur Beantwortung dieser Frage wähle man die eine Condensatorplatte von dem einen die andere von dem andern dieser Metalle; die eine z. B. Zink, die andere Kupfer. Werden sie durch einen Kupferbogen in leitende Verbindung gesetzt, so erhält wie gewöhnlich das Zink die positive, das

Kupfer die negative Ladung. Unterbricht man aber den Metallcontact des Kupferbogens mit der Zinkplatte durch einen Streifen lufttrocknen Papiers, so wird das Zink schwach negativ das Kupfer schwach positiv geladen. Dieses Verhalten stimmt der Qualität nach mit der Wirkung des Zinks auf Papier überein, und ist derjenigen des Kupfers auf dasselbe Papier entgegengesetzt; es entspricht also der Differenz des Effectes beider Erregungen.

Hat man zu diesem Versuche statt des lufttrocknen, mit Wasser befeuchtetes Papier angewendet, oder wurden beide Condensatorplatten durch die Finger verbunden, so nimmt das Zink, wie vorher, eine negative und nur durch grössere Stärke ausgezeichnete Ladung an; zum Beweise, das die Feuchtigkeit in ähnlicher Weise wie das Papier, oder in entgegengesetzter Weise wie der unmittelbare Metallcontact auf die Metallflächen einwirkte.

In ganz ähnlicher Art wie Kupfer und Zink, wenn sie durch Papier oder Wasser getrennt sind, verhält sich Platin und Zink, oder Platin und Kupfer oder auch Kupfer und Zinn; d. h. diese verschiedenen Metalle werden zwar sämmtlich vom Papier negativ erregt, aber immer hat die Wirkung auf das elektropositivere das Übergewicht. *Also die erregende Kraft des Papiers oder Wassers auf die Metalle befolgt eine der Wirkung der Metalle unter einander entgegengesetzte Ordnung; oder die in der elektrischen Reihe am höchsten stehenden Metalle werden durch den Contact mit Papier gerade am stärksten negativ.*

Es ist nunmehr leicht vorherzusehen, welches Resultat Combinationen wie die folgenden:

Kupfer, Zink, Papier, Kupfer;

oder Zink, Kupfer, Papier, Zink;

hervorbringen werden:

Der Unterschied der Actionen des Kupfers und Zinks

auf das Papier muß offenbar diejenige des Kupfers auf das Zink unterstützen; aus demselben Grunde, warum z. B. die erregende Kraft des Kupfers auf Zink durch diejenige des Platins auf das Kupfer (in der Combination Platin, Kupfer, Zink) gesteigert werden kann.

Dieser Schluss wird durch die Erfahrung bestätigt. Denn wenn die obere Kupferplatte des Condensators mit Papier bedeckt und dieses durch einen Zinkbogen mit der unteren Kupferplatte verbunden wird, oder wenn man in ähnlicher Weise die Combination Zink, Papier, Kupfer, Zink bildet, so erhält man sehr bemerkbar stärkere Ladungen, als es durch den Contact zwischen Kupfer und Zink allein geschieht.

Dasselbe lehrt in Beziehung auf das Wasser, aber vielleicht noch auf überzeugendere Weise, der folgende Versuch.

Ein kleines Glasgefäß wurde mit ausgekochtem destillirtem Wasser angefüllt, zwei Blättchen Platin und Zink, jedes von 1 Zoll Länge und 4 Linien Breite, beide an Platindrähten befestigt, die nach außen gingen, parallel einander gegenüberstehend, eingesenkt und die Oeffnung durch einen Korkstößel und Siegelack in der Weise fest verschlossen, daß die Communication nach außen nur noch durch eine heberförmig gebogene Röhre, in welcher man das Wasser durch Quecksilber abschloß, vermittelt wurde.

Aus diesem Raume war die Luft so vollständig entfernt, daß während eines Zeitraums von 6 Wochen nicht das kleinste Luftbläschen darin sichtbar wurde und das Zink, welches nicht amalgamirt worden war, seinen anfänglichen Glanz unverändert beibehielt.

Der elektrische Strom, welchen dieses Paar, nachdem es einige Zeit ruhig gestanden hatte, erzeugte, lenkte die Galvanominternadel um  $15^{\circ}$  ab. Dann ließ die Wirkung nach, erneuerte sich aber nach Verlauf einiger Zeit.

Als der eine Platindraht mit der oberen, der andere mit

der untern Messingplatte des Condensators einen Augenblick in Verbindung gesetzt und dann beide Platten getrennt wurden, divergerten die Goldblättchen eines sehr empfindlichen Bennet'schen Elektrometers um  $2^{\circ}$ . Dasselbe geschah als beide Condensatorplatten aus Zink bestanden. Bestand aber nur die eine aus Zink, die andere aus Platin, und hatte man den vom Zinkblättchen ausgehenden Platindraht mit der Zinkplatte des Condensators, das andere Drahtende mit der Platinplatte verbunden, so war die Ladung so schwach, daß die nach der Trennung der Platten erfolgende Divergenz nicht gemessen werden konnte. Der Grund ist, weil in diesem letzteren Falle die Wirkung des Wassers auf das Metallpaar durch den Metallkontakt zwischen Zink und Platin nicht unterstützt worden war; oder weil sich der Condensator allein nur durch die Differenz der Erregungen zwischen Wasser auf Zink und Wasser auf Platin geladen hatte. Denn als man hierauf umgekehrt verfuhr, d. h. das Drahtende des Platinblättchens mit der Zinkplatte des Condensators, dagegen das Zinkblättchen des Erregerpaares mit der Platinplatte verband, so daß der Metallkontakt doppelt in Anspruch genommen wurde, divergerten die Goldblättchen des Elektrometers um  $3-4^{\circ}$ .

Es folgt aus dieser Untersuchung, daß die Brauchbarkeit des Papiers oder Wassers in der Organisation der elektrischen Säule nicht sowohl auf seiner Indifferenz, als vielmehr darauf beruht, daß seine elektrischen Beziehungen beim Kontakte mit Metallen, die verkehrte Ordnung der Metalle unter einander befolgen, und daß es daher die Wirkung des Metallcontactes nicht nur nicht zu vermindern, sondern sogar zu verstärken strebt.

Um indessen das Spiel der trocknen Säule auf einen einfachern Gesichtspunkt zurückzuführen, kann man sich immerhin die Papierscheiben als indifferente Leiter, dagegen die

Wirksamkeit zwischen den Platten jedes Paares um etwas vergrößert vorstellen.

Jedes solches Paar für sich bildet nun ein Reservoir für beide Elektricitäten aber beide in einem Zustande von der Art, dafs nur ein sehr kleiner Antheil auf einmal abgeleitet werden kann. Die Wirkung der Säule geht dahin, einen gröfseren Theil dieser gebundenen Elektricitäten in den Zustand freier Beweglichkeit zu versetzen.

Angenommen, es seyen 5 Zink-Kupferpaare, durch Papierscheiben getrennt, zu einem System vereinigt.

1.                      2.                      3.                      4.                      5.

Z.	K.	Z.	K.	Z.	K.	Z.	K.	Z.	K.
+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e
+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e
+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e
+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e
+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e	+e	-e

Der kleine Antheil Elektricität, welchen jedes Paar, im isolirten Zustande, bei der ersten Berührung abgeben kann, sey + e oder - e; die fünfte Kupferplatte werde mit dem Finger berührt, so ersieht man aus dem Schema, was vorgehen muß. Es wird nämlich aus der fünften Kupferplatte die Quantität - 5 e abgeleitet, während zugleich vom 4ten zum 5ten Paare - 4 e, vom 3ten zum 4ten Paare - 3 e, vom 2ten zum 3ten Paare - 2 e und endlich vom 1sten zum 2ten Paare - e übergehen und sich mit der entsprechenden Menge positiver Elektricität vereinigen.

Mehr als - 5 e kann aus der fünften Kupferplatte nicht entweichen, weil in der benachbarten Zinkplatte gerade das erforderliche Uebergewicht von freiem + e vorhanden ist, um den Rest der Elektricität des Kupfers gebunden zu er-



halten. Aus demselben Grunde kann aus dem 4ten Paare nicht mehr als  $-4 e$  u. s. w., und endlich aus dem ersten Paare nur  $-e$  sich entfernen.

Nachdem sich auf die angegebene Weise zwischen den entgegengesetzten Kräften ein gewisses Gleichgewicht hergestellt hat, ist also alle freie  $-E$  aus dem System verschwunden. Wir finden aber im ersten Paare die Quantität  $+5 e$ , im zweiten  $+4 e$ , im dritten  $+3 e$ , im vierten  $+2 e$  und endlich im fünften  $+e$  im Zustande freier Spannung; oder wir finden von einem Pole zum andern eine Abnahme in arithmetischem Verhältnisse, genau so wie es gewöhnlich vorausgesetzt wird und auch schon von Volta angenommen wurde.

Wie viel Elektrizität kann aber nunmehr vom Zinkpole abgeleitet werden? Es werden augenscheinlich nicht nur  $+5 e$ , sondern, weil dadurch die Säule in den natürlichen Zustand des Gleichgewichtes zurücktritt, nochmals  $+5 e$ , also überhaupt  $+10 e$  fortgeführt werden können. Dasselbe kann hierauf an dem Kupferpole geschehen u. s. f.

Um dieses statische Verhalten der trocknen elektrischen Säule auch durch die Erfahrung zu prüfen, liefs ich eine Säule von 1000 Paaren aus unächtem Gold- und Silberpapier und von 3 Zoll Durchmesser verfertigen.

Jede Scheibe Goldpapier war mit dem Silberpapier des folgenden Paares auf der Papierseite zusammengeleimt, und allemal an dem 50sten Paare blieb eine hervorstehende Zunge von demselben Metallpapier. Sie diente, um die elektrische Beschaffenheit an dieser Stelle mit Bequemlichkeit prüfen zu können.

Es war eine Vorrichtung angebracht, die es möglich machte, die Säule mehr oder weniger stark zusammen zu pressen. Der Grad der Pressung schien jedoch keinen be-

sonderen Einfluss weder auf die Stärke noch auf die Schueligkeit der Ladungen zu äufsern.

Als diese Säule auf die äufsere Platte eines Goldblattelektrometers, dessen inneren Raum man durch Chlorcalcium beständig trocken erhielt, gestellt und der obere Pol mit dem Finger berührt wurde, divergirten die Goldblättchen um 15,5 Grad; und diese Divergenz änderte sich nicht, wenn man die Metallmasse, die mit den Goldblättchen in leitender Verbindung stand, vergrößerte; nur schien in dem letzteren Falle die volle Ladung etwas mehr Zeit zu erfordern.

Die Divergenz verschwand, als man den unteren Pol berührte und stellte sich nach Entfernung des Fingers nicht wieder her. Eine kurze Berührung des oberen Pols reichte aber hin, um sie in ihrer ganzen Stärke wieder zu erhalten. Beide Pole wurden hierauf durch einen isolirten Leiter in Verbindung gesetzt, um den Zustand des Gleichgewichts der isolirten Säule wieder herzustellen.

Nach Entfernung des Leiters divergirten die Pendel anfangs nur wenig; ihre Ablenkung vermehrte sich aber allmählig (sehr langsam und offenbar nur in dem Maafse, als das obere Ende an der Luft verlor) doch ohne selbst nach Verlauf mehrerer Stunden die Gränze von  $8^{\circ}$  zu übersteigen.

Die an beiden Enden isolirte Säule besitzt also in der That nur die Hälfte der Kraft, welche man an derselben beobachtet, sobald sie nur an dem einen Pole isolirt ist. Verluste ersetzen sich im letzteren Falle fast augenblicklich, im ersteren nur sehr langsam wieder; ganz so wie es die Theorie verlangt.

Um die Vergrößerung der Wirkung durch Vermehrung der Paare kennen zu lernen, wurde zuerst der obere Pol allein, dann zugleich mit diesem Pole die hervorstehende Zunge des 750sten, 500sten und endlich des 250sten Blättchens mit der Hand gefasst, wodurch gleichsam Säulen von einer im-

mer kleineren Anzahl Blättchen entstanden. Man erhielt für eine

Säule von	1000 Paaren	die Divergenz	15,5°
— —	750 — —	—	11,5°
— —	500 — —	—	8°
— —	250 — —	—	4°.

Hieraus geht deutlich hervor, daß die Kraft der Säule der Anzahl der Paare direkt proportional ist.

Noch entstand die Frage, ob übereinstimmend mit der Theorie die elektrische Spannung irgend eines Paares innerhalb der Säule, dem Abstände dieses Paares vom Pole proportional ist. Um dies zu erfahren, wurde, während man den einen Pol in der Hand hielt, zuerst der andere Pol, dann in der Reihenfolge das 750ste, 500ste und 250ste Paar (vom nicht isolirten Ende aus gerechnet) mit dem Elektrometer verbunden. Man erhielt von dem

1000sten Blättchen	eine Divergenz von	15,5°
750sten	„ „ „ „	11,5°
500sten	„ „ „ „	7,6°
250sten	„ „ „ „	3,5°.

Es ist also nicht zu bezweifeln, daß ein beliebiges Paar, z. B. das 500ste einer Säule, deren einer Pol mit der Erde in leitende Verbindung steht, sich gerade so verhält, wie der isolirte Pol einer Säule von 500 Paaren; oder mit andern Worten, daß die Spannung in arithmetischem Verhältnisse steigt.

Die Stärke der Spannung, welche die an einem Pole isolirte Säule zeigt, ist übrigens ganz unabhängig von der Größe der Scheiben; denn eine Säule von derselben Anzahl Paaren, deren jedes aber nur 6 Linien Durchmesser hatte, wirkte auf die Goldblättchen des Elektrosops ganz so wie die größere Säule. Dieses Verhalten ist leicht verständlich und war vorher zu sehen. Merkwürdig aber ist es, daß die-

selbe Divergenz der Goldblättchen selbst dann erhalten wurde, als die Säule in einem luftleeren Raume eingeschlossen wurde, so dafs nur ihre Pole in metallischer Verbindung nach Aussen standen.

Die Fähigkeit der trocknen Säule, sich auch im luftleeren Raume zu laden, ist schon früher von Berzelius bemerkt worden. (Jahresb. Bd. 7. S. 32.)

*Wirkungen der geschlossnen trocknen elektrischen Kette.*

Es ist häufig nicht geglückt, durch die trockne elektrische Kette eine Wirkung auf die Magnethadel oder chemische Zersetzungen hervorzubringen. Wenn man aber daraus auf die gänzliche Abwesenheit elektrischer Ströme in der trocknen Säule geschlossen hat, so ist man zu weit gegangen\*).

Die Möglichkeit, mit der trocknen Säule einen Strom zu erhalten, ergibt sich eigentlich schon aus der Fähigkeit derselben, und selbst der eines einzelnen Paares, den Condensator zu laden. Denn diese Eigenschaft bezeichnet in der That nichts anderes, als eine Fortpflanzung oder Strömung der Elektrizität durch eine Kette von Leitern; nur dafs die Begrenztheit der condensatorischen Kraft, zwar immer eine gewisse Gröfse der Spannung, zugleich aber nur einen geringen Aufwand elektrischer Thätigkeit in Anspruch nimmt.

Da bekanntlich das flüssige Jodkalium sehr leicht und schon durch ganz schwache Ströme zersetzt wird, so wurde ein damit befeuchtetes Papier auf einer isolirenden Glasplatte zwischen die Endpunkte zweier dünnen Platindrähte gebracht, von welchen der eine zu der Metallseite eines Stücks unächtem Goldpapier von 1 Q. F. Fläche, der andere zu einem gleich grofsen Stücke unächtem Silberpapier führte. Beide waren auf der Papierseite zusammengeleimt und vor dem Versuche scharf getrocknet worden.

\*) Zu vergl. Berzelius Jahresb. Bd. 10. S. 34.

Es zeigte sich nicht gleich eine Wirkung; nachdem jedoch das Papier einige Zeit der Luft ausgesetzt und also durch aufgenommene Feuchtigkeit etwas leitender geworden war, bildete sich an der von der Goldseite herkommenden Platinspitze ein brauner Fleck, der nach Verlauf mehrerer Stunden eine beträchtliche Gröfse erreichte; zum Beweise, dafs Jod selbst durch die Wirkung einer einfachen trocknen Kette ausgeschieden wurde.

Durch Anwendung mehrerer Paare und besonders wenn man statt des Zinnpapiers (des unächten Silberpapiers) Zinkplatten mit dem Goldpapier überzieht, geht die Zersetzung der Jodverbindung ungleich leichter und schneller vor sich.

Durch Anwendung der Säule von 1000 Paaren gelang es selbst in durch Schwefelsäure gesäuertem Wasser eine, allerdings sehr langsam fortschreitende Zersetzung zu bewerkstelligen. Denselben Versuch hat übrigens Bohnenberger schon vor längerer Zeit und auch mit einer weit geringeren Zahl von Paaren ausgeführt\*).

Ebenso beweisend für das Dasein eines Stroms in der trocknen Kette sind deren Wirkungen auf die Magnethadel.

Als man die vorerwähnte grofse Doppelscheibe zwischen die Drahtenden eines sehr empfindlichen Galvanometers von Gourjon einschaltete, wich die Nadel fast um 90° aus ihrer Gleichgewichtslage.

Bei Anwendung kleinerer Stücke des zusammengeleimten Papiers war auch die Ablenkung geringer, blieb indessen selbst bei einem Stücke von 1 Q. Z. noch bemerkbar. Man sieht hieraus, dafs die Stärke des Stroms nicht sowohl von der Berührungstelle beider Metalle (denn diese blieb bei allen Versuchen dieselbe) als vielmehr von der Gröfse der zusammenhängenden Papierstücke abhängt.

\*) Gilb. Ann. B. 53. S. 352.

Dieser Einfluss des Papiercontactes auf Entstehung und Stärke des Effectes, zeigt sich noch deutlicher aus folgenden Versuchen.

Zwei Stücke Gold- und Silberpapier auf der Papierseite zusammengelegt wirkten nicht auf die Nadel. Es entstand selbst dann keine Wirkung, als man sie zwischen ebenen Metallplatten stark zusammenpresste. Aber nur eine kleine Fläche, zusammengeleimt, reichte hin, die Nadel zu bewegen.

Goldpapier mit der Papierseite auf eine glatte und reine Zinkplatte von 4 Zoll Durchmesser gelegt, gab keinen bemerkbaren Strom. Als aber das Papier mit Gummi auf dem Zink befestigt, getrocknet und wieder geprüft wurde, entstand ein sehr starker Strom.

Es ist also nicht nur zwischen Papier und Metall, sondern auch zwischen gegenüberstehenden Papierflächen eine sehr große Zahl von Berührungspunkten oder ein sehr inniger Contact, so wie er nur durch Zusammenleimen erhalten werden kann, durchaus nothwendig, um eine bemerkbare Menge von Electricität in Bewegung zu setzen.

Aber entwickelt sich dieser Strom nur vermöge des Contactes zwischen Papier und Metall? Denn bei allen vorhergehenden Versuchen standen die Metallflächen beider Papiere nicht in unmittelbarer Berührung, und der Metallcontact war nur durch den Galvanometerdraht, da wo er an einer einzigen Stelle das elektropositive Metall berührte, hergestellt. Konnten diese wenigen Punkte einen Einfluss auf die erzeugte in Bewegung sich befindliche Electricität äußern?

Es wurden zwei Doppelscheiben auf einander gelegt um den Metallflächen mehr Berührungspunkte zu bieten. Die Wirkung auf die Nadel war wie bei einer einzigen Scheibe. Eine größere Anzahl Scheiben, lose zusammengeschichtet oder stark zusammengepresst, ja die ganze Säule von 1000 Paaren hatte keinen andern Effect.

Um die Anzahl der Berührungspunkte zwischen beiden ungleichartigen Metallen möglichst zu vergrößern, wurde die mit Goldpapier überzogene Zinkplatte, auf der reinen Zinkseite verkupfert. Auch dieser Kupferüberzug vermehrt nicht im geringsten die Kraft der Kette.

Gleichwohl halte ich für unwahrscheinlich, daß der Metallkontakt auf den durch den Kupferdraht einer geschlossenen trocknen Kette cirkulirenden Strom ohne Einfluß sey, während er doch die elektrische Spannung und somit die Kraft zur Fortleitung der Elektrizität, also zur Erzeugung eines Stroms in so hohem Grade vermehrt, sobald es sich darum handelt, die gegenüberstehenden Platten eines Condensators zu laden.

Es müssen, so scheint es mir, hier folgende Umstände nicht unberücksichtigt bleiben: Es ist zwar eine wohlerwiesene Thatsache, daß die elektrische Erregung, gleichwie zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten, so auch bei dem Contact ungleichartiger Metalle unter einander, der Anzahl der Berührungspunkte proportional sey; um jedoch diese ganze erregte Menge in Cirkulation setzen zu können, ist eine Bahn von hinlänglicher Breite erforderlich, d. h. eine der vorhandenen elektrischen Spannung und Güte des Leiters entsprechende Dicke desselben. Nun übertrifft die Leitfähigkeit des Kupfers die des lufttrocknen Papiers um mehrere Millionen mal; um mithin alle E., welche sich durch einen Draht bewegen kann, mit derselben Schnelligkeit durch eine Papierscheibe zu führen, würde eine außerordentlich große Fläche desselben erforderlich seyn. Hat man nun eine Zinkplatte auf der einen Seite mit Kupferpapier, auf der andern Seite mit Kupfer überzogen, so wird zwar eine der Differenz der Erregungskraft des Papiers auf Kupfer und Zink, vermehrt um die Wirkung zwischen Zink und Kupfer, entsprechende Spannung entstehen, und mit dieser Spannung ein

derselben verhältnißmäßiges Streben einen Strom in Bewegung zu setzen. Allein die bewegte Elektrizität findet in Folge des schlechten Leiters, welcher die Kette schließt, keine hinlänglich breite Bahn vor, der größte Theil wird daher zurückgehalten und es ist für den Effekt ganz so, als ob die Erregung an einer weit kleineren Stelle statt gefunden hätte.

Hierdurch wird es begreiflich, daß selbst wenige Berührungspunkte, welche Kupferdraht und Zink einander darbieten, für sehr verschiedene Breiten des Papiers einen genügenden Reichthum von E. zu erregen und fortzutreiben vermögen, und daß gleichwohl bis zu einer gewissen Gränze hin der elektrische Strom der Gröfse der Papierfläche proportional seyn muß.

Der elektrische Strom, welchen eine trockne Kette in Cirkulation setzte, verminderte sich in dem Maafse, als die Doppelscheibe ausgetrocknet wurde. Scharf getrocknet und unmittelbar nachher geprüft, entwickelte selbst das größte Paar von zusammengeklebtem Kupfer-Zinnpapier, welches ich anwendete, keinen Strom von hinlänglicher Stärke, um die Nadel zu bewegen.

Als man aber ein Paar von  $\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser, nachdem es ganz unwirksam geworden war, zwischen Kupferplatten erhitzte, wurde ein starker Strom, stärker als im lufttrocknen Zustande, erhalten, der sich bei allmählicher Abkühlung verminderte und endlich wieder ganz verlor. Eine Zinkplatte von derselben Gröfse mit dem Kupferpapier überzogen, verhielt sich auf gleiche Weise, nur daß sie, auf dem Ofen zu einer Temperatur von  $70^{\circ}$  C. gebracht, die Nadel noch stärker ablenkte und Jodkalium noch kräftiger zersetzte.

Die Wärme kann in den beiden zuletzt beschriebenen Versuchen wesentlich nur dahin gewirkt haben, das Papier zu einem bessern Leiter zu machen; dies geht aufs deut-



lichste daraus hervor, weil eine mit Kupferpapier überzogene Kupferscheibe, oder auch zwei Doppelscheiben von Metallpapier mit den gleichartigen Flächen zusammengelegt- (also Combinationen, ganz unfähig, einen Strom selbstständig zu entwickeln) die man der Kette eines gewöhnlichen galvanischen Paares einschaltete, wenn sie ganz trocken und kalt waren, den elektrischen Strom völlig unterbrachen, dagegen erhitzt, denselben größtentheils durchliefsen.

Es ist also einleuchtend, daß der nothwendige Wassergehalt in den sogenannten trocknen Säulen, wenn er auch zuweilen die Zerstörung eines solchen Apparates herbeigeführt haben mag, wesentlich doch nur dazu dient, die Papierscheiben zu Leitern der Elektrizität zu machen.

Nichts ist begreiflicher, als daß eine Eigenschaft, welche jede Doppelscheibe besitzt, in einer Zusammenschichtung mehrerer derselben wieder gefunden wird. Die von Jäger entdeckte Eigenschaft der trocknen Säule, durch fortgesetzte Erwärmung die anfangs verlorne Wirksamkeit allmählig wieder zu gewinnen, erklärt sich hiernach sehr leicht.

Aber Jäger hat ferner bemerkt, daß die völlig ausgetrocknete Säule auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz unwirksam ist, und daß die Stelle des trocknen Papiers selbst noch durch weit schlechtere Leiter, z. B. eine dünne Harzschicht, welche wie das Papier, je zwei Metallscheiben fest verbindet, ersetzt werden kann. Säulen dieser Art unterscheiden sich nur dadurch, daß sie zur Erneuerung ihrer Ladungen sehr viel Zeit bedürfen \*).

Diese Beobachtungen von Jäger, welche seither wiederholt bestätigt worden sind, stehen mit dem inneren Wesen der Säule, so wie es in dieser Abhandlung erklärt wurde, nicht in Widerspruch.

\*) Gilb. Ann. Bd. 49. S. 47 und Bd. 52. S. 229.

Man denke sich das Papier zwischen je zwei Paaren Kupfer und Zink, durch eine Schicht Schellackfirnis vertreten. Die Elektricitäten  $+e$  und  $-e$  können sich jetzt nicht ungehindert zu dem natürlichen Zustande vereinigen; aber da das Streben dazu vorhanden ist, so werden sie sich auf beiden Seiten des Harzes condensiren. Die so construirte Säule zeigt daher im Anfange einige Wirksamkeit; diese mindert sich aber, je mehr Elektricität condensirt worden ist und hört ganz auf, wenn die auf beiden Seiten jeder Harzschicht gebundenen Elektricitäten die, der Erregungskraft der Paare entsprechende Spannung besitzen.

Die Säule würde von diesem Augenblick an völlig unbrauchbar seyn, wenn der isolirende Zwischenkörper wirklich ein vollkommener Nichtleiter wäre. Dem ist aber nicht so. Alle Körper leiten die Elektricität; nur geschieht es bei den einen in unmeßbar kurzer Zeit, während die andern dazu je nach der vorhandenen Spannung einer mehr oder weniger langen Zeit bedürfen.

Die condensirten Elektricitäten werden demnach durch die Harzschicht allmählig zu einander übergehen, ihre freie Spannung mindert sich, eine neue Condensirung wird möglich und als Folge derselben neue Ansammlung freier Elektricität an den Polen. So kommt es, daß nach und nach eine der Anzahl der Erregerpaare proportionirte Ladung erhalten werden kann, wenn nicht die Entladungen, sey es nun durch die Feuchtigkeit der Luft oder aus andern Gründen, zu schnell auf einander folgen.

---

Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes und über mehrere Punkte der Aethertheorie;

von *V. Regnault*.

(Schluß der im vorigen Heft S. 334 abgebrochenen Abhandl.)

*Dritte Abtheilung.*

*Ueber das Aethylsulfür und das Mercaptan.*

Das Aethylsulfür war bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Man erhält es sehr leicht durch wechselseitige Zersetzung, wenn man Aethylchlorür mit einer weingeistigen Auflösung von einfach Schwefelkalium zusammenbringt. Das einfach Schwefelkalium bereitet man sich, indem man eine weingeistige Kalilösung in zwei Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoff sättigt, und den anderen damit mischt. Ein geringer Ueberschufs von Aetzkali, was mit dem einfach Schwefelkalium gemischt ist, schadet hierbei nichts, wohl aber überschüssiger Schwefelwasserstoff. Man leitet durch die in einer tubulirten Retorte enthaltene weingeistige Auflösung des einfach Schwefelkaliums einen Strom von Aethylchlorürgas, welches sich in grosser Menge darin auflöst, bis die Auflösung übersättigt erscheint, worauf man einige Kohlen unter die Retorte bringt; es setzt sich bald viel Chlorkalium ab. Man unterhält während der Destillation den Strom des Aethylchlorürgases; beim Verdünnen des alkoholischen Destillats mit Wasser, scheidet sich auf der Oberfläche eine ätherartige Flüssigkeit ab, welche das Aethylsulfür ist. Läßt man die weingeistige Auflösung des einfach Schwefelkaliums erkalten und sättigt sie von Neuem mit Schwefelwasserstoff, so erhält man noch mehr Aethylsulfür. Um es

rein zu erhalten, schüttelt man es wiederholt mit Wasser, gießt es ab und destillirt über etwas Chlorcalcium.

Das Aethylsulfür riecht knoblauchartig, sehr durchdringend, unangenehm, aber viel weniger widerlich, als das Mercaptan. Sein spec. Gew. bei 20° ist = 0,825; es siedet bei 73°.

Bei der Analyse dieser Materie wurde in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre, um die schweflige Säure zurückzuhalten, eine 4 Zoll lange Lage von Bleioxyd gebracht.

I. 0,292 gaben 0,298 Wasser und 0,570 Kohlensäure.

II. 0,326 — 0,633 Kohlensäure.

Hiernach erhält man:

			Gefund.	
	berechn.		I.	II.
10 At. Wasserstoff . .	62,4	— 10,96	— 11,11	— „
4 — Kohlenstoff . .	305,8	— 53,71	— 53,97	— 53,70
1 — Schwefel . .	201,2	— 35,33	— „	— „
	<hr/>			
	569,4	— 100,00.		

Das spec. Gew. seines Dampfes ist nach dem Versuch = 3,100, und seine Verdichtungsweise ist dieselbe, wie die des Aethyloxyds; die Rechnung giebt in der That:

10 Vol. Wasserstoff . . . .	0,6880
4 — Kohlenstoff . . . .	3,3712
1 — Schwefel . . . .	2,2180

berechn. Dichte = 6,2772 : 2 = 3,1386.

Ersetzt man, in dem so eben beschriebenen Verfahren das einfach Schwefelkalium durch eine weingeistige Auflösung von gut gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, so erhält man völlig reines Mercaptan, ohne Beimengung von Thialöl oder eines anderen Produktes.

Diese neue Bildungsweise des Mercaptans setzt seine Constitution außer Zweifel. Das durch das einfach Schwe-

felkalium, KS, zersetzte Aethylchlorür,  $C_4 H_{10} Cl_2$ , giebt Chlorkalium und Aethylsulfür,  $C_4 H_{10} S$ ; wird derselbe Körper mit  $KS + SH_2$  zersetzt, so entsteht Chlorkalium und Mercaptan,  $C_4 H_{10} S + H_2 S$ . Das Mercaptan ist folglich Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff und verhält sich zum Aethylsulfür gerade wie der Alkohol zum Aether.

Die Elemente des Mercaptans sind auch auf dieselbe Weise verdichtet, wie die des Alkohols; das spec. Gew. seines Dampfs ist nach dem Versuch = 2,188; die Rechnung giebt:

4 Vol. Kohlenstoff . . . . .	3,3712
12 — Wasserstoff . . . . .	0,7756
2 — Schwefel . . . . .	4,4361

berechn. Dichte =  $8,5829 : 4 = 2,145$ .

Das Methylsulfür erhält man genau wie die entsprechende Aethylverbindung; man hat nur die Vorlage stärker abzukühlen, weil es flüssiger ist.

Es ist eine sehr bewegliche, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit. Sein spec. Gew. bei  $21^\circ$  ist = 0,845; siedet bei  $41^\circ$ .

0,406 gaben 0,360 Wasser und 0,579 Kohlensäure. Die Formel  $C_2 H_6 S$  giebt:

	berechn.		gefund.		
6 At. Wasserstoff . . . . .	37,44	—	9,56	—	9,85
2 — Kohlenstoff . . . . .	152,88	—	39,05	—	39,39
1 — Schwefel . . . . .	201,16	—	51,39	—	„
	<hr/>		<hr/>		
	391,48	—	100,00		

Das spec. Gew. seines Dampfes entspricht dem des Methylsulfids; nach dem Versuch ist es = 2,115; nach der Rechnung:

6 Vol. Wasserstoff . . . . .	0,41280
2 — Kohlenstoff . . . . .	1,68558
1 — Schwefel . . . . .	2,21805

berechn. Dichte =  $4,31643 : 4 = 2,158$ .

*Einwirkung des Chlors auf Aethyloxyd.*

Malaguti hat gezeigt \*), dafs, wenn man den Aether so lange mit Chlor behandelt, als sich noch Salzsäure bildet, man ihm 4 Atome Wasserstoff entzieht, die durch 4 Atome Chlor ersetzt werden. — Andererseits erhielt F. d'Arcet bei Darstellung des Oels des ölbildenden Gases \*\*) eine Substanz, welcher er den Namen *Chloretheral* gab; sie hat die Formel  $C_4 H_8 Cl_2 O$ . Diese Substanz bildet sich augenscheinlich bei Einwirkung von Chlor auf Aetherdampf, womit das ölbildende Gas stark beladen ist, wenn man es nicht durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Das Chloretheral entspricht 2 Vol. Dampf.

Wir haben nun schon 2 auf einander folgende Produkte der Einwirkung von Chlor auf den Aether,  $C_4 H_{10} O$ , nämlich:

Das Chloretheral . . . .  $C_4 H_8 Cl_2 O$ .

den Éther chloruré . . . .  $C_4 H_6 Cl_4 O$ .

Um mich zu überzeugen; ob das Chlor nicht mehr als 4 Atome Wasserstoff entziehe, stellte ich folgenden Versuch an.

150 Grammen wasser- und alkoholfreier Aether wurden in einem Ballon, der in Wasser von gew. Temp. stand, mit trockenem Chlorgas behandelt. Nach 12stündiger Einwirkung färbte sich die Flüssigkeit von aufgelöstem Chlor gelb; der Ballon wurde dann aus dem Wasser genommen und in die Sonne gesetzt. Nach einiger Zeit schied sich an den Wänden des Ballons und in einem damit verbundenen Recipienten eine reichliche Krystallisation ab; die Flüssigkeit hielt von dieser krystallinischen Verbindung so viel aufgelöst, dafs beim Erkalten noch viel davon niederfiel. Um die Chlor-

\*) Anual. der Pharm. Bd. XXXII. S. 15.

\*\*) Ebeud. Bd. XXVIII. S. 82.

wirkung zu beendigen, wurde der flüssige Theil in große, mit trockenem Chlor gefüllte Flaschen übergossen, welche dann in die Sonne gestellt wurden. Man erhielt so eine neue Quantität von Krystallen. Um sie rein zu erhalten, preßt man sie zwischen Papier und löst sie in kochendem Alkohol. Dieser läßt, in den ersten Momenten des Erkaltsens, öltartige später fest werdende Tröpfchen fallen und hierauf krystallinische Schuppen, welche die Substanz in ihrem reinsten Zustande sind. Sie hat mit Faraday's Sesquichlorür Aehnlichkeit und riecht theilweise wie dieses, theilweise wie Chloral. Sie schmilzt aber schon bei 69°. Bei 80° siedet sie noch nicht und wird nach dem Erkalten bisweilen erst nach einigen Stunden wieder fest. Es scheint hiernach, daß sie in höherer Temperatur eine vorübergehende isomere Veränderung erleidet.

- I. 0,998 gaben 0,006 Wasser und 0,416 Kohlensäure.  
 II. 1,020 — 0,004 — und 0,429 —  
 0,358 — 1,225 Chlorsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $C_4 Cl_{10} O$ , d. h. eines *ether perchloruré*, worin aller Wasserstoff durch sein Aequivalent an Chlor ersetzt ist. Nämlich:

	berechn.	Gefund.	
		I.	II.
4 At. Kohlenstoff . . .	305,76 — 11,67	11,59	11,63
10 — Chlor . . .	2213,25 — 84,60	84,41	„
1 — Sauerstoff . . .	100,00 — 3,83	„	„
	<hr/> 2619,01 — 100,00.		

Bei Destillation mit einer weingeistigen Kalilösung zer-  
 setzt er sich in ein flüssiges, nicht untersuchtes Produkt.

Das Chlor entzieht dem Aether also unter Einfluß der  
 direkten Sonnenstrahlen allen seinen Wasserstoff und ersetzt  
 ihn durch eine äquivalente Menge von Chlor. Es ist sehr

wahrscheinlich, daß zwischen dem Malaguti'schen Körper,  $C_4 H_6 Cl_4 O$ , und dem von mir beschriebenen extremen Produkt  $C_4 Cl_{10} O$ , die intermediären Verbindungen  $C_4 H_4 Cl_6 O$  und  $C_4 H_2 Cl_8 O$  existiren, die aber wahrscheinlich nicht zu isoliren sind, weil sie sich nicht ohne Veränderung destilliren lassen.

Es ist gut, bei der Einwirkung des Chlors auf den Aether letzteren beim Beginn des Versuchs nicht zu sehr abzukühlen, damit das sich reichlich bildende Aethylchlorür entweichen kann; ohne dies erhält man sehr complexe Produkte, indem sich damit die Zersetzungsprodukte des Aethylchlorürs durch Chlor und namentlich das Sesquichlorür  $C_4 Cl_{12}$ , damit mengen, welche schwierig von dem éther perchloruré,  $C_4 Cl_{10} O$ , zu scheiden sind.

Ich habe, ebenso wie Malaguti, unter den Zersetzungsprodukten des Aethers durch trockenes Chlor, Chloral gefunden. Die Bildung desselben erklärt sich leicht, wie wir weiter unten sehen werden.

#### *Einwirkung des Chlors auf Methyloxyd.*

Es ist a priori sehr wahrscheinlich, daß das Chlor mit Methyloxyd ein analoges Produkt geben wird, mit dem, welches Malaguti mit Aethyloxyd erhielt, d. h. den Körper  $C_2 H_2 Cl_4 O$ , welchen dieser Chemiker überdies in den mit Chlor behandelten zusammengesetzten Aetherarten des Methyls gefunden hat; es war mir aber von Wichtigkeit, auszumitteln, ob das Chlor demselben nicht ebenfalls allen Wasserstoff durch Substitution entzieht.

Die Einwirkung des Chlors auf Methyloxyd ist äußerst heftig und der Versuch ist schwierig, ja selbst gefährlich auszuführen. Am besten verfährt man wie folgt:

Das Methyloxyd bereitet man wie gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. conc. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas passirt zuerst eine



Flasche mit Wasser, dann eine zweite mit Kalilauge, um die schweflige und Kohlensäure zurückzuhalten, endlich eine lange Röhre mit Chlorcalcium. Das Chlor wird zuerst durch Wasser, dann durch conc. Schwefelsäure geleitet. Beide Gase treten in einem großen Ballon zusammen mit zwei Oeffnungen und einer Spitze, ähnlich wie man ihn gewöhnlich zur Aetherbereitung anwendet.

Die äußersten Enden der beiden Röhren, durch welche die Gase in den Ballon treten, müssen von einander entfernt seyn, damit die beiden einwirkenden Gase, mit viel andern, schon gebildeten, Gase gemengt, zusammenkommen. Die Spitze des tubulirten Ballons wird in einen Vorstofs eingeschoben und das äußerste Ende von diesem, welches offen bleiben muß, reicht in einem gewissen Abstände über eine Flasche mit Trichter, worin sich das Produkt aufsammeln soll.

Wenn der Apparat an einem hellen Orte steht, wohin aber nicht das direkte Sonnenlicht gelangt, so währt es öfters länger als eine Stunde, ehe man eine Einwirkung bemerkt, obschon die Gase sich reichlich entwickeln. Ist die Reaction aber einmal eingetreten, was man an dem Beschlagen der Gefäßwände mit Flüssigkeit und an einer reichlichen Entwicklung von Salzsäure wahrnimmt, so müssen die Verhältnisse der Gase mit der größten Sorgfalt regulirt werden. Die Gase müssen so zusammentreten, daß sie sich gegenseitig und zwar ziemlich langsam, genau zersetzen und daß sich in dem Ballon keine große Quantität des explosiven Gemenges anhäuft. Geht eins der Gase zu rasch, so muß man an dem Apparate, woraus es kommt, schnell einen Stopfer lüften, damit es nicht in zu großem Verhältnisse sich ansammelt. Färbt sich z. B. der Ballon deutlich durch einen Ueberschuß an Chlor, indem die Entwicklung des Methyloxyds sich verlangsamt hat, und man beschleunigt das letztere durch einige Kohlen, so ist eine Explosion unvermeidlich; man muß dann

mit der Chlorentwicklung schnell einhalten und nur wenig Methyloxyd zulassen, bis sich der Ballon entfärbt hat, was man leicht durch partielle Oeffnung einer der Waschflaschen erreicht. Ungeachtet aller dieser Vorsicht entzündet sich bisweilen das Chlor und brennt in dem überschüssigen Aether mit rother Flamme. Die Produkte sind alsdann zerstört; an den Wänden des Ballons setzt sich Kohle ab.

Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Destillation gereinigt; sie ist leicht beweglich, von erstickendem dem der Chlorkohlensäure ähnlichen Geruch; reizt die Augen zu Thränen. An der Luft stößt sie saure Dämpfe aus, was wahrscheinlich von dem in der Atmosphäre befindlichen Wasser herrührt, denn sie läßt sich ohne Veränderung destilliren. Sie siedet bei  $105^{\circ}$ ; ihr spec. Gew. ist = 1,315 bei  $20^{\circ}$ . Von Wasser wird sie, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, sehr langsam zersetzt.

I. 0,881 gaben 0,200 Wasser und 0,665 Kohlensäure.

II. 0,867 „ 0,293 „ „ 0,672 „

0,514 „ 1,282 Chlorsilber.

Dies entspricht:

		Berechn.		Gefund.	
				I.	II.
4 At.	Wasserstoff	24,96	— 3,47	3,65	— 3,66
2 „	Kohlenstoff	152,88	— 21,21	20,58	— 20,96
2 „	Chlor . .	442,66	— 61,44	61,53	— „
1 „	Sauerstoff	100,00	— 13,88		
		<hr/>			
		720,50	— 100,00.		

Das Methyloxyd hat also 2 At. Wasserstoff verloren, die durch 2 At. Chlor ersetzt wurden, und die dadurch entstandene Substanz,  $C_2 H_4 Cl_2 O$ , der *ether methylique monochloruré* hat dieselbe Verdichtung, zu 2 Vol., beibehalten, wie das Methyloxyd. Man hat in diesem Fall für die berechnete Dichte:

4 Vol. Wasserstoff . . . . .	0,2752
2 „ Kohlenstoff . . . . .	1,0856
2 „ Chlor . . . . .	4,8806
1 „ Sauerstoff . . . . .	1,1026

$$7,9440 : 2 = 3,972.$$

In einem Versuch, nach Gay-Lussac's Methode, fand man als spec. Gew. des Dampfs 3,770; in einem andern, nach dem Verfahren von Dumas, 4,047. — Die in dem Ballon zurückgebliebene Flüssigkeit besafs dieselbe Zusammensetzung wie vorher.

Die Verbindung  $C_2 H_4 Cl_2 O$  wird an einem ganz hellen Orte durch Chlor leicht angegriffen, in der Sonne kann selbst Entzündung eintreten. Das Methyloxyd verliert nach und nach allen seinen Wasserstoff und geht endlich in den *éther methylique perchloruré*,  $C_2 Cl_6 O$ , über. Bei allen vorhergehenden Produkten stieg der Siedpunkt immer in dem Maafse, als das Chlor eine gröfsere Menge Wasserstoff eliminirte. Diefs findet auffallender Weise bei dem Methyloxyd nicht Statt. Der *éther methylique bichloruré* ist weniger flüchtig als das erste Produkt. Der *éther perchloruré* ist aber flüchtiger, als alle ihm voranstehenden. Diese Anomalie wird sich aus dem Folgenden leicht erklären.

Der *éther methylique bichloruré* hat einen analogen Geruch, wie das erste Produkt, nur weniger stark; sein spec. Gew. bei  $20^\circ$  ist = 1,606; er siedet gegen  $130^\circ$ . Dieser Siedpunkt wurde nicht genau bestimmt.

1. 0,705 gaben 0,073 Wasser und 0,330 Kohlensäure.

0,787 — 0,077 — und 0,375 —

0,331 — 1,032 Chlorsilber.

Diefs entspricht :

	berechn.	Gefund.	
		I.	II.
2 At. Wasserstoff . . . . .	12,48 — 1,09	1,15	1,10
2 — Kohlenstoff . . . . .	152,88 — 13,28	12,95	13,18
4 — Chlor . . . . .	885,30 — 76,94	„	76,92
1 — Sauerstoff . . . . .	100,00 — 8,60	„	„
	<hr/>		
	1150,60 — 100,00.		

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 6,367 gefunden; die Rechnung giebt:

2 Vol. Wasserstoff . . . . .	0,1376
2 — Kohlenstoff . . . . .	1,6856
4 — Chlor . . . . .	9,7612
1 — Sauerstoff . . . . .	1,1026

---

12,6970 : 2 = 6,3485.

Der *ether methylique bichloruré* hat demnach ebenfalls dieselbe Verdichtung wie das primitive Methyloxyd.

Im Sonnenlichte mit Chlor behandelt tauscht er seinen ganzen Wasserstoffgehalt gegen Chlor um und geht in *ether methylique perchloruré* über.

Letzterer riecht außerordentlich stark und erstickend; sein spec. Gew. ist = 1,594; er siedet ohngefähr bei 100°.

0,854 gaben 0,012 Wasser und 0,295 Kohlensäure,

0,331 — 1,122 Chlorsilber.

Dies entspricht:

	berechn.	gefund.
2 At. Kohlenstoff . . . . .	152,88 — 9,66	9,55
6 — Chlor . . . . .	1327,98 — 83,99	83,62
1 — Sauerstoff . . . . .	100,00 — 6,35	„
	<hr/>	
	1580,86 — 100,00.	

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 4,670 gefunden; nach der Rechnung ist es:

2 Vol. Kohlenstoff . . . . .	1,6856
6 — Chlor . . . . .	14,6418
1 — Sauerstoff . . . . .	1,1026

---


$$17,4300 : 4 = 4,300.$$

Diese Verbindung besitzt demnach nicht mehr die Verdichtung des Methoxyds zu 2 Vol., was ihm eine Dichtigkeit = 8,715 gegeben haben würde; seine Molecule sind weiter auseinander gelagert und in 4 Vol. vertheilt. Diese Anordnung erklärt seinen niedrigeren Siedpunkt.

Die für das spec. Gew. des Dampfs gefundene Zahl ist etwas hoch. Dies rührt von einer kleinen Beimengung des zweiten Produktes her; um dieses zu entfernen wurde der Ueberrest der Flüssigkeit in einen grossen, mit trockenem Chlor gefüllten Ballon gebracht und der Sonne ausgesetzt. Nach zweitägiger Insolation wurde die, über Quecksilber destillirte, Flüssigkeit analysirt.

- I. 0,956 gaben 0,005 Wasser und 0,812 Kohlensäure.
- 0,446 — 1,535 Chlorsilber.
- II. 0,995 — 0,006 Wasser und 0,325 „
- 0,415 — 1,435 Chlorsilber.
- III. 0,974 — 0,007 Wasser und 0,320 „

Dies entspricht:	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . . . .	9,02	— 9,04	— 9,03
Chlor . . . . .	84,91	— 85,30	— „

Diese Versuche scheinen anzudeuten, das das Chlor, ausser dem Wasserstoff, auch noch den Sauerstoff zu ersetzen fähig ist, in der Art, das das Endprodukt der Chlorkohlenstoff  $C_2 Cl_2$  sein würde, welchen wir bei der Zersetzung des Methylchlorürs durch Chlor erhalten haben. Dies ist jedoch nur eine Vermuthung, da ich nicht Materie genug hatte, um dies weiter zu verfolgen.

*Einwirkung des Chlors auf Aethylsulfür.*

Das Aethylsulfür wird, unter Freiwerden von Salzsäure,

vom Chlor lebhaft angegriffen; tröpfelt man es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so entzündet es sich.

30 Gr. Aethylsulfür wurden in einen trocknen Ballon gebracht und dieser dann mit Chlor gefüllt. Das Gas wurde bald absorbirt, unter Entwicklung von viel Salzsäure. Durch abwechselndes Füllen mit Chlor und Aussetzen der Flasche an immer lebhafteres Licht, verwandelte sich das Aethylsulfür in eine gelbe, öartige Flüssigkeit, von unerträglich stinkendem, bleibendem Geruch; ihr Siedpunkt ist gegen 160°, sie verändert sich aber beim Destilliren. Sie wurde 24 Stunden lang in den leeren Raum über conc. Aetzlauge gebracht. Ihr spec. Gew. bei 24° = 1,673.

I. 0,714 gaben 0,060 Wasser und 0,332 Kohlensäure.

II. 1,000 — 0,080 — und 0,494 —

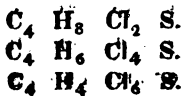
0,500 — 1,550 Chlorsilber.

Dieses entspricht:

		berechn.		Gefund.	
				I.	II.
2 At. Wasserstoff . .	12,48 —	0,55 —	0,93 —	0,81	
4 — Kohlenstoff . .	205,76 —	13,34 —	12,86 —	12,54	
8 — Chlor . . . .	1770,56 —	77,31 —	„ —	76,48	
1 — Schwefel . . .	201,16 —	8,80 —	„ —	„	
		<hr/>			
		2289,96 — 100,00.			

Das spec. Gew. des Dampfes, dieses *ether hydrosulfurique quadrichloruré*, konnte, seiner Veränderlichkeit wegen, nicht ausgemittelt werden.

Das Aethylsulfür verliert also, bei längerer Einwirkung des Chlors im direkten Sonnenlicht, 8 At. Wasserstoff, welche durch 8 At. Chlor ersetzt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es hierbei folgende intermediäre Verbindungen durchläuft:



*Einwirkung des Chlors auf Methylsulfür.*

Bei Einwirkung des Chlors auf das Methylsulfür muß man, um eine Zersetzung zu vermeiden, die Flüssigkeit anfangs abkühlen. Nach einiger Zeit bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine gelbe ölartige Flüssigkeit, deren Menge fortwährend zunimmt, bis das farblose Liquidum verschwunden ist. Es hat sich dann wahrscheinlich ein an Chlor ärmeres Produkt gebildet, welches aber wenig stabil ist; es läßt sich nicht ohne Veränderung destilliren und wird von Chlor, unter Salzsäurebildung, noch lebhaft angegriffen. Ich brachte dieses erste Produkt in einen großen, mit trockenem Chlor gefüllten Ballon und stellte es in die Sonne. Die erhaltene Flüssigkeit roch äußerst stinkend und war unverändert destillirbar. Die Analyse gab nur 0,17 pCt. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß das Aethylsulfür allen Wasserstoff gegen Chlor austauscht.

Die Zusammensetzung des *Sulfure de methyle perchloruré* ist dann:

		berechn.
2 At. Kohlenstoff . . .	152,88	— 9,13
6 — Chlor . . . . .	1327,86	— 78,91
1 — Schwefel . . . . .	201,16	— 11,96
	<hr/>	
	1681,90	= 100,00.

Der unerträgliche Geruch dieser Verbindungen machte mir eine gründlichere Untersuchung unmöglich.

*Ueber das unlösliche Chloral.*

Man weiß, daß das Chloral, in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen, sich nach und nach in eine weißse, amorphe, porzellanartige, in Wasser unlösliche Materie umwandelt, welche Liebig *unlösliches Chloral* genannt hat. Die Analysen dieser Substanz haben zu einer Formel geführt, welche sich nicht genügend aus der des gewöhnlichen Chlorals ableiten liefs. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers wieder aufgenommen und gefunden, daß er genau

dieselbe Zusammensetzung hat, wie das wasserfreie Chloral, und dafs das letztere folglich blofs eine isomere Modification erleidet.

Das untersuchte unlösliche Chloral hatte sich aus sehr reinem wasserfreiem Chloral gebildet, welches zu den Versuchen von Dumas gedient hatte und seitdem in der Sammlung der *École polytechnique* aufbewahrt war. Es war fast alles zu einer Masse gestanden, bis auf wenige Tropfen von gewöhnlichem Chloral, die bei Wasserzusatz krystallinisch wurden.

- I. 0,996 Theil an der Luft getrockneten Verbindung gaben 0,088 Wasser und 0,572 Kohlensäure.
- II. 0,967, bei 120° getr., gaben 0,570 Kohlensäure.
- III. 0,998, mit Wasser gekocht, gewaschen und bei 120° getr., gaben 0,088 Wasser und 0,592 Kohlensäure.
- IV. 0,997 gaben 0,087 Wasser und 0,587 Kohlensäure.  
0,493 — 1,417 Chlorsilber.

Hieraus erhält man:

	I	II.	III.	IV.
Wasserstoff . . .	0,98 —	„ —	0,98 —	0,97
Kohlenstoff . . .	16,01 —	16,30 —	16,40 —	16,35
Chlor . . . . .	70,90 —	„ —	„ —	„

Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chlorals ist:

2 At. Wasserstoff . . .	12,50 —	0,70
4 — Kohlenstoff . . .	305,74 —	16,35
6 — Chlor . . . . .	1327,92 —	71,93
2 — Sauerstoff . . . .	200,00 —	10,82

---

1846,16 — 100,00.

Die Identität beider Substanzen läfst sich überdiess noch auf sehr einfache Weise darthun. Man bringt einige Stücke unlösliches Chloral in eine an einem Ende geschlossene, heberförmig gebogene Röhre und zieht den offenen Theil vor der Lampe aus. Erhitzt man das die Materie enthaltende Ende in einem Oelbade auf 200 — 250°, so bemerkt man bald an dem



anderen Ende der Röhre eine Flüssigkeit, die nichts anderes als ganz reines gewöhnliches Chloral ist. Das unlösliche Chloral kann so vollkommen destillirt und in gewöhnliches umgewandelt werden.

*Ueber das süsse Weinöl.*

Mit diesem Namen bezeichnet man mehrere, wahrscheinlich sehr verschiedene Substanzen. Was ich hier erwähne, bezieht sich auf die ölartige, bei der Aetherbereitung im Großen erhaltene Substanz, wenn man diesen über Kalk destillirt. Man hat davon folgende Eigenschaften angegeben: gelbe Flüssigkeit, von der Consistenz des Olivenöls, spezifisches Gew. = 0,917, Siedpunkt bei 280°; dies bezieht sich indefs nur auf eine unreine Materie. Man erhält es auch als ein sehr flüssiges, ganz farbloses Liquidum, wenn man das rohe Oel ein- oder zweimal über Aetzkalk und dann über Kalium destillirt.

Das süsse Weinöl absorbirt sehr rasch Sauerstoff und verharzt sich; das Harz färbt es, indem es sich in unverändertem Oel auflöst, gelb und macht es klebrig. Es verschluckt in einigen Tagen sein 35faches Volum Sauerstoffgas. Man bewahrt deshalb dieses Oel am besten in zugeblasenen Röhren auf.

Das reine Oel siedet bei 285°; sein spec. Gew. bei 17° ist = 0,897.

- I. 0,284 gaben 0,301 Wasser und 0,909 Kohlensäure.
- II. 0,3003 „ 0,316 „ und 0,958 „
- III. 0,293 „ 0,307 „ und 0,935 „

Dies entspricht:

		Gefund.			
		berechn.	I.	II.	III.
8 At.	Wasserstoff	49,92 —	11,55 —	11,77 —	11,69 — 11,64
5	Kohlenstoff	382,20 —	88,45 —	88,50 —	88,23 — 88,23
		432,12 —	100,00 —	100,27 —	99,92 — 99,87

was dieselben Verhältnisse wie im Terpentinsel sind.

Das spec. Gew. seines Dampfes lässt sich sehr leicht nach dem Verfahren von Dumas ausmitteln, nur muß der Ballon vorher mit Kohlensäure gefüllt werden, weil sich das Oel bei höher Temperatur durch den im Ballon enthaltenen Sauerstoff der Luft verharzen würde.

Zwei Versuche gaben die Zahlen 9,391 und 9,561 die berechnete Dichte ist:

10 Vol. Kohlenstoffdampf. . . . .	8,4279
16 — Wasserstoff . . . . .	1,1006

berechn. Dichte = 9,5285.

Diese ist genau doppelt so groß wie die des Terpentindampfes.

Wir kennen nun in dem von Boussingault aus den Bitümen dargestellten *Petrolen*, welches er als deren flüssiges Princip betrachtet, einen Kohlenwasserstoff, der mit dem Terpentinöl isomer ist und eine doppelte Verdichtung hat. Vergleicht man die Eigenschaften des süßen Weinöls mit denen des *Petrolens*, so kann man keinen Augenblick über ihre Identität in Zweifel sein.

	Spec. Gew.	Siedp.
Süßes Weinöl bei . . . . .	17° 0,897	— 285°.
Petrolen bei . . . . .	21° 0,891	— 280°.

Das chemische Verhalten beider Materien ist in Allem gleich.

Das süße Weinöl, wenigstens das wovon hier die Rede ist, hat demnach eine sehr verwickelte Zusammensetzung; nimmt man in seinem Atom 4 Vol. Dampf an, so hat man die Formel  $C_{40} H_{64}$ . Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß es nicht aus dem Alkohol, sondern eher aus den demselben beigemengten Oelen entsteht, welche von den der Gährung unterworfenen Materien herrühren.

*Theoretische Schlussfolgerungen.*

Aus der Natur der aus dem Aethylchlorür durch Chlor

entstehenden Produkte habe ich im Anfange dieser Abhandlung gefolgert, daß dieser Aether kein ölbildendes Gas enthalten könne. Die Theorie, welche dieses Gas als das Radical der Aetherverbindungen betrachtet, muß also, meiner Meinung nach, verlassen werden.

Sehen wir nun, wie diese Reactionen nach der Aethyltheorie sich erklären. Nach dieser ist:

Aethylchlorür . . . . .  $C_4 H_{10}, Cl_2$

Die daraus durch Chlor entstehenden Pro-

dukte müßten sein . . . . .  $C_4 H_8 Cl_2, Cl_2.$   
 $C_4 H_6 Cl_4, Cl_2.$   
 $C_4 H_4 Cl_6, Cl_2.$   
 $C_4 H_2 Cl_8, Cl_2.$   
 $C_4 Cl_{10}, Cl_2.$

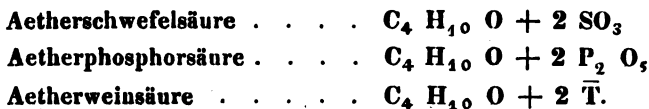
d. h. in allen diesen Produkten müssen 2 At. Chlor in einem Zustande der Verbindung enthalten sein, welcher verschieden ist von dem der anderen; ihr chemisches Verhalten dient dieser Thatsache aber nicht als Stütze. Die ersteren dieser Produkte sind ohne Veränderung über Kalium destillirbar; in keinem Falle geben sie einen Theil ihres Chlors ab. Sie verlieren es, bei Behandlung mit gewissen Agentien, ganz und in diesem Falle wird das Chlor meistens durch sein Aequivalent eines anderen Körpers ersetzt. Dies tritt bei längerem Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung ein, wo das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird. Der anderthalb-Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ , ist der einzige, welcher mit der weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium eine partielle Zersetzung erleidet; er verliert aber hierbei nicht 2, sondern 4 Atome Chlor, woraus erhellt, daß er aus der Aethylreihe in die des ölbildenden Gases übertritt.

Die einfachste Betrachtungsweise dieser Materien, nach welcher alle Aetherverbindungen in einer Theorie sich zusammenfassen lassen, scheint mir darin zu bestehen, wenn

man den Chlorwasserstoffäther, nicht als das Chlorür eines unbekanntes Kohlenwasserstoffs, sondern als einen Körper  $C_4 H_{10} Cl_2$  betrachtet, abgeleitet, wenn man will, von einem hypothetischen Kohlenwasserstoff,  $C_4 H_{12}$ , durch Substitution von 2 At. Chlor an die Stelle von 2 At. Wasserstoff. Dieser hypothetische Kohlenwasserstoff kommt indessen bei der von mir vorgeschlagenen Theorie gar nicht in Betracht.

Nach dieser Ansicht würde der gewöhnliche Aether die Formel  $C_4 H_{10} O$  haben, und alle bis jetzt aus dem Alkohol oder Aether erhaltenen Produkte lassen sich mit der größten Einfachheit und Wahrscheinlichkeit durch einfache Substitutionen aus diesem, als primitives Molecül betrachteten, Körper  $C_4 H_{10} O$  ableiten. Der Aether  $C_4 H_{10} O$  verhält sich gegen Sauerstoffsäuren als Base; indem er sich damit verbindet, bildet er die zusammengesetzten Aether der dritten Klasse, wie den Essigäther,  $C_4 H_{10} O + \bar{A}$ , den Kleesäureäther,  $C_4 H_{10} O + \bar{O}$  u. s. w.; ist die Sauerstoffsäure Wasser, so hat man  $C_4 H_{10} O + H_2 O$ , d. h. das Hydrat des Aethers oder den Alkohol.

Mit gewissen Säuren verbindet sich der Aether in einem doppelt so großen Verhältniss, als in den zusammengesetzten Aetherarten; er bildet alsdann die



Läset man auf den Aether oder sein Hydrat Salzsäure einwirken, so wird sein Sauerstoff, indem er sich mit dem Wasserstoff der Säure verbindet, ersetzt und durch eine entsprechende Menge von Chlor ersetzt; man hat dann den Chlorwasserstoffäther  $C_4 H_{10} Cl_2$ .

Der durch eine weingeistige Auflösung von einfach Schwefelkalium zersetzte Chlorwasserstoffäther bildet Schwefelwasserstoffäther, indem das Chlor darin durch sein Aequivalent

Schwefel ersetzt wird. Der Schwefelwasserstoffäther verhält sich gegen Schwefelsäuren als Base, gerade so wie der gewöhnliche Aether gegen Sauerstoffsäuren; er verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu einer dem Alkohol correspondirenden Verbindung,  $C_4 H_{10} S + S H_2$ , dem Mercaptan. Mit gewissen Schwefelmetallen bildet er die Mercaptide, welche die zusammengesetzten Aether des Schwefelwasserstoffs sind.

Wird der Aether oder sein Hydrat einer nicht zu kräftigen oder zu lange dauernden Einwirkung unterworfen, so verliert er 2 At. Wasserstoff, welche durch 1 At. Sauerstoff ersetzt werden; es entsteht Aldehyd,  $C_4 H_8 O_2$ . Man weiß, nach den schönen Untersuchungen Liebig's, daß sich in diesem Falle Aldehyd bildet.

Wird die oxydirende Wirkung verlängert, so werden noch 2 At. Wasserstoff entzogen und durch 1 At. Sauerstoff ersetzt; man erhält Essigsäure,  $C_4 H_6 O_3$ , die unter Aufnahme von 1 At. Wasser, Hydrat,  $C_4 H_6 O_3 + aq.$  bildet \*).

Das Chlor liefert bei seiner Einwirkung auf den Chlorwasserstoffäther die im ersten Theile dieser Abhandlung erwähnte Reihe von Produkten, indem successiv 2 At. Chlor an die Stelle von 2 At. Wasserstoff substituirt werden. Alle diese

\*) Der Alkohol liefert unter oxydirenden Einflüssen noch ein anderes Produkt, nämlich das Acetal, welches Liebig als einen dreibasischen essigsauren Aether betrachtet. Dieser ist indessen noch so unvollkommen untersucht, daß es schwierig ist, ihm die Stelle unter den organischen Verbindungen anzuweisen. Diese Schwierigkeit ist durch Malaguti's Untersuchung von Kane's Formo-methylal noch vermehrt worden. Die Zusammensetzung des Acetals scheint durch die Analysen von Liebig, welcher ihm die Formel  $C_6 H_{12} O_3$  giebt, noch nicht festgestellt zu sein. Man kann es aus dem Aether,  $C_4 H_{10} O$ , auf folgende Art ableiten: nehmen wir an, daß zwei Moleküle Aether sich zu einem einzigen,  $C_8 H_{20} O_2$ , gruppiren, so wird dieses doppelte Molekül unter oxydirendem Einfluß 2 At. Wasserstoff verlieren, die durch 1 At. Sauerstoff ersetzt werden, es entsteht Acetal,  $C_8 H_{18} O_2$ .

Produkte enthalten, ebenso wie der Chlorwasserstoffäther, woraus sie entstanden sind, 4 Vol. Dampf.

Dem Aether,  $C_4 H_{10} O$ , entzieht das Chlor zuerst 2 At. Wasserstoff und ersetzt sie durch 2 At. Chlor, es entsteht d'Arcet's Chloretheral,  $C_4 H_8 Cl_2 O$ ; bei weiterer Substitution von 2 At. Chlor erhält man Malaguti's *ether chloruré*,  $C_4 H_6 Cl_4 O$ . Ersteres enthält wie der Aether, woraus es entstanden ist, 2 Vol. Dampf; bei letzterem konnte, seiner Zersetzbarkeit wegen, die Dampfdichte nicht ausgemittelt werden. Im direkten Sonnenlichte kann man dem Aether allen Wasserstoff entziehen und den *ether perchloruré* erhalten. Wahrscheinlich durchläuft der Aether hierbei die beiden neuen Produkte,  $C_4 H_4 Cl_6 O$  und  $C_4 H_2 Cl_8 O$ .

Schwefelwasserstoffäther erleidet durch Chlor eine analoge Zersetzung; es wird nach und nach Wasserstoff, als Salzsäure, entzogen und durch Chlor ersetzt, wodurch endlich ein *ether hydrosulfurique quadrichloruré* entsteht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man die intermediären Produkte isoliren und folgende Reihe bilden kann:

Éther hydrosulfurique . . . . .	$C_4 H_{10} S$ .
— — — — — monochloruré . . . . .	$C_4 H_8 Cl_2 S$ .
— — — — — bichloruré . . . . .	$C_4 H_6 Cl_4 S$ .
— — — — — trichloruré . . . . .	$C_4 H_4 Cl_6 S$ .
— — — — — quadrichloruré . . . . .	$C_4 H_2 Cl_8 S$ .

Die Reaction des Chlors auf Alkohol ist sehr verwickelt und durch den Versuch noch nicht völlig aufgeklärt; man weiß nur, daß man durch Erschöpfung der Chlorwirkung Chloral,  $C_4 H_2 Cl_6 O_2$  erhält. Man kann sich davon auf folgende Art Rechenschaft geben:

Nehmen wir an, daß ganz wasserfreier Alkohol und vollkommen trockenes Chlor angewendet wird. Die erste Wirkung des Chlors wird oxydirend seyn; das Atom Wasser wird sich, unter Bildung von Salzsäure, zersetzen, und sein Sauer-

stoff entzieht dem Aether 2 At. Wasserstoff und ersetzt sie durch Substitution. Man erhält so Aldehyd,  $C_4 H_8 O_2$ . Die ersten Zersetzungsprodukte des Alkohols durch Chlor enthalten in der That viel Aldehyd. Wenn das Wasser des Alkohols zersetzt ist, so wirkt das Chlor auf den gebildeten Aldehyd und liefert als Endprodukt Chloral, indem 6 At. Wasserstoff in ersterem durch 6 At. Chlor substituirt werden.

Es ist klar, daß die 6 At. Wasserstoff nicht auf einmal entzogen werden, und daß man die intermediären Produkte  $C_4 H_6 Cl_2 O_2$  und  $C_4 H_4 Cl_4 O_2$  auch erhalten muß.

Die mit den Namen *Chlorweïnöl* (*huile chloralcooolique*) und *schwerer Salzäther* bezeichneten Flüssigkeiten sind solche Gemenge der dem Chloral vorangehenden Produkte in wechselnden Verhältnissen. Sie müssen selbst mit den Zersetzungsprodukten des Chlorwasserstoffäthers durch Chlor gemengt sein, der sich beim Beginn des Versuchs immer in merklicher Menge bilden muß; ich fand auch wirklich bei einer Darstellung von Chloral etwas Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ .

Ist der angewendete Alkohol wasserhaltig oder ist das Chlor nicht ganz trocken, was eine schwierig zu erfüllende Bedingung ist, wenn es sich um beträchtliche Quantitäten handelt, so können die Produkte noch viel verwickelter sein. Man sieht ein, daß in diesem Fall die erste oxydirende Periode des Chlors sich auch auf den Aldehyd ausdehnt, und daß eine gewisse Quantität davon in Essigsäure umgewandelt wird. Letztere wird mit dem Alkohol Essigäther bilden und in Folge dessen wird man in dem Gemenge auch die Zersetzungsprodukte des Essigäthers durch Chlor haben. Dumas hat in der That beobachtet, daß bei Behandlung von Alkohol mit hinreichend Chlor viel Essigäther gebildet wird.

In dem dritten Theil dieser Arbeit ist erwähnt worden, daß die Zersetzungsprodukte des gewöhnlichen Aethers durch Chlor viel Chloral enthalten. Die Bildung dieses Körpers

hängt von der Gegenwart von Wasser bei der Reaction ab; in den ersten Momenten der Einwirkung des Chlors auf den Aether erzeugt sich viel Chlorwasserstoffäther, durch die Reaction der gebildeten Salzsäure auf den Aether  $C_4 H_{10} O$ , wodurch  $C_4 H_{10} Cl_2$  und  $H_2 O$  entsteht. Der Aether nun, welcher der Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser in statu nascenti unterliegt, befindet sich in demselben Fall, als wenn er als Alkohol vorhanden wäre, und er muß die nämlichen Produkte, d. h. zuerst Aldehyd, dann Chloral, liefern. Ist der Aether und das Chlor nicht ganz wasserfrei, so ist es möglich, daß die Menge von erzeugtem Chloral größer wird. So viel ist gewiß, daß man bei Behandlung von wasserhaltigem Aether Produkte erhält, welche sehr verschieden von denen sind, welche wasserfreier Aether liefert.

Die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd ist bis jetzt noch nicht untersucht worden; nach Fehlings Beobachtungen scheint sich indessen hierbei viel Chloral zu bilden; es ist in der That wahrscheinlich, daß dieser Körper das Endprodukt der Einwirkung ist und daß die anderen beigemengten Substanzen nur die dem Chloral vorangehenden Produkte sind.

Aus den letzten Untersuchungen von Dumas ist uns die Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure bekannt. Wahrscheinlich geht hierbei die Essigsäure nicht auf einmal in die Verbindung  $C_4 Cl_6 O_3$  über, sondern es bilden sich die intermediären Verbindungen  $C_4 H_4 Cl_2 O_3$  u.  $C_4 H_2 Cl_4 O_3$ , deren Untersuchung das größte Interesse darbieten würde.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, daß alle den Aetherarten angehörende Körper sich, durch bloße Substitutionen, sehr einfach von einer und derselben molecularen Zusammensetzung,  $C_4 H_{12}$ , welche so lange constant bleibt, als sie nicht sehr heftigen Einwirkungen unterworfen ist, ableiten lassen. Diese moleculare Zusammensetzung verhält sich als Base, wenn sie  $C_4 H_{10} O$  oder  $C_4 H_{10} S$  ist; sie ist



fast indifferent als  $C_4 H_8 O_2$  und wird eine Säure, wenn sie in  $C_4 H_6 O_3$  übergeht.

In gewissen Fällen wird die Molecular-Gruppierung des Aethers,  $C_4 H_{12}$ , zerstört und geht in die des ölbildenden Gases über. Dies tritt ein, wenn man Aether oder Alkohol mit einem Ueberschuss von conc. Schwefelsäure oder den Chlorkohlenstoff,  $C_4 Cl_{12}$ , mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium behandelt. Wird nun das Molecül  $C_4 H_8$  chemischen Einflüssen unterworfen, so geht daraus eine neue Reihe von Produkten hervor, welche sehr verschieden von denen des Aethers sein werden, da sie immer die Molecular-Gruppierung  $C_4 H_8$ , anstatt  $C_4 H_{12}$ , darbieten.

Die Betrachtung dieser Molecular-Gruppierungen, die sich zu erhalten streben, scheint mir für die chemische Theorie von der höchsten Wichtigkeit. Vielleicht wird man in der Folge finden, dass der Isomorphismus nur ein eigenthümlicher Fall davon ist.

Die folgende Tabelle enthält alle, den Aethern sich anreihende Substanzen, nach den eben ausgesprochenen Vorstellungen classificirt. Ich unterscheide darin nur zwei Arten von Aether: die einfachen und die zusammengesetzten Aether. Zu den ersteren gehört der gewöhnliche Aether,  $C_4 H_{10} O$  und alle daraus, durch Vertretung des Aeq. Sauerstoff durch Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Cyan u. s. w. entstehenden Verbindungen; folglich alle durch Wasserstoffsäuren gebildeten Aether.

Der gewöhnliche und der Schwefelwasserstoffäther enthalten 2 Vol. Dampf, während der Chlor-, Brom- und Cyanwasserstoffäther 4 Vol. enthält. Diese Abweichung findet man in den Wasserstoffsäuren wieder. Die Aeq. des Wassers und Schwefelwasserstoffs enthalten 2 Vol., während die Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure 4 Vol. Dampf enthalten. — Diejenigen abgeleiteten Verbindungen, welche noch nicht isolirt worden sind, sind mit einem Fragezeichen (?) bezeichnet.

*Zusammenstellung der aus dem Aether, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O abgeleiteten Verbindungen.*

*Einfache Aether. Zusammengesetzte Aether von C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O.*

	2 Vol.	4 Vol.	
Aether . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> .	— Alkohol . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, H <sub>2</sub> O. 4 Vol.
Schwefelwasserstoffäther	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> .	— Essigäther . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, A. 4 —
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> I <sub>2</sub> .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, Ö.	—
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cy <sub>2</sub> .	u. s. w.	—

*Aethersäuren. Zusammengesetzte Aether von C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S.*

Aetherschwefelsäure . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 2 SO <sub>3</sub> .	— Mercaptan . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S, H <sub>2</sub> S. 4 Vol.
— phosphorsäure . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	— Quecksilbermercaptid C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S, Hg <sub>2</sub> S.
— weinsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 2 T̄.	— Bleimercaptid . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S, Pb S.
— oxalsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 2 Ö.	— Goldmercaptid . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S, Au S.
— kohlsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 2 CO <sub>2</sub> .	

*Produkte der Einwirkung des Sauerstoffs.*

<i>Auf den Aether, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O.</i>	<i>Auf den Alkohol C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, H<sub>2</sub>O.</i>
Aether . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 2 Vol. — Alkohol . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, H <sub>2</sub> O.
Aldehyd . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , 4 — — Aldehyd . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> .
Essigsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> — — Essigsäure . . . . . C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> .

## Produkte der Einwirkung des Chlors.

Auf den Aether,  $C_4H_{10}O$ .

Aether . . . . .  $C_4H_{10}O$ . 2 Vol. — Chlorwasserstoffäther,  $C_4H_{10}Cl_2$ . 4 Vol.  
 Chlorätheral . . . . .  $C_4H_8Cl_2O$ . 2 — — monochloruré . . .  $C_4H_8Cl_4$ . 4 —  
 Éther bichloruré . . . . .  $C_4H_6Cl_4O$ . — — bichloruré . . . . .  $C_4H_6Cl_6$ . 4 —  
 . . . . .  $C_4H_4Cl_6O$  (?) — — trichloruré . . . . .  $C_4H_4Cl_8$ . 4 —  
 . . . . .  $C_4H_2Cl_8O$  (?) — — quadrichloruré . . . . .  $C_4H_2Cl_{10}$ . 4 —  
 Éther perchloruré . . . . .  $C_4Cl_{10}O$ . — — perchloruré . . . . .  $C_4Cl_{12}$ . 4 —

## Auf den Schwefelwasserstoffäther.

Schwefelwasserstoffäther .  $C_4H_{10}S$ . — Auf Alkohol . . . . .  $C_4H_{10}O, H_2O$ . 4 Vol.  
 — monochloruré . . . . .  $C_4H_8Cl_2S$  (?) — 1. Periode, oxydir. Wirkg, . . . . .  $C_4H_8O_2$ . 4 —  
 — bichloruré . . . . .  $C_4H_6Cl_4S$  (?) — Aldehyd . . . . .  $C_4H_6Cl_2O$  (?)  
 — trichloruré . . . . .  $C_4H_4Cl_6S$  (?) — 2. Periode . . . . .  $C_4H_4Cl_4O_2$  (?)  
 — quadrichloruré . . . . .  $C_4H_2Cl_8S$ . — Chloral . . . . .  $C_4H_2Cl_6O_2$ . 4 Vol.

## Auf die zusammengesetzten Aether.

Auf Essigäther . . . . .  $C_4H_{10}O, A$ .  
 Ether acetique chloruré  $C_4H_6Cl_4O, A$ .

## Auf die Essigsäure.

Auf den Aldehyd.  
 $C_4H_6Cl_2O_2$  (?) — Essigsäure . . . . .  $C_4H_6O_3, H_2O$ .  
 $C_4H_4Cl_4O_2$  (?) — — monochloruré  $C_4H_4Cl_2O_3, H_2O$  (?)  
 Chloral . . . . .  $C_4H_2Cl_6O_2$ . 4 Vol. — bichloruré . . . . .  $C_4H_2Cl_4O_3, H_2O$  (?)  
 — — Chloressigsäure . . . . .  $C_4Cl_6O_3, H_2O$ . 4 Vol.

Die aus dem Holzgeist abgeleiteten Produkte bilden eine analoge Reihe, deren sämtliche Glieder durch Substitution in dem Molecül  $C_2 H_6 O$  erhalten werden können.

Der Holzgeist verwandelt sich, unter oxydirendem Einfluß, durch Substitution von 2 At. Sauerstoff an die Stelle von 4 At. Wasserstoff sogleich in Ameisensäure,  $C_2 H_2 O_3$ . Das intermediäre Produkt,  $C_2 H_4 O_2$ , der Aldehyd der Methylreihe, konnte bis jetzt noch nicht isolirt werden. Destillirt man Holzgeist mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man Kane's Formomethylal, welches als ein dreibasischer Aether betrachtet wurde. Malaguti \*) hat kürzlich gezeigt, daß es nur ein Gemenge ist von Methylenameisenäther mit einer neuen Substanz, *Methylal*, deren Formel,  $C_6 H_{16} O_4$ , 4 Vol. Dampf enthält. Ich halte letzteres für die in der Methylreihe, dem Acetal der Aethylreihe entsprechende Verbindung, die man aus dem Molecül  $C_2 H_6 O$  auf folgende Weise ableiten kann. Denken wir uns 3 Molecüle  $C_2 H_6 O$  zu einem einzigen vereinigt, so haben wir  $C_6 H_{18} O_3$ . Dieses wird durch oxydirenden Einfluß 2 At. Wasserstoff verlieren, an deren Stelle 1 At. Sauerstoff tritt, und es entsteht  $C_6 H_{16} O_4$  oder Methylal.

Das Chlor entzieht dem Methylenäther Wasserstoff und ersetzt ihn durch sein Aeq. an Chlor; es entstehen die abgeleiteten Produkte  $C_2 H_4 Cl_2 O$ ,  $C_2 H_2 Cl_4 O$  und endlich  $C_2 Cl_6 O$ . Bei den beiden ersteren ist die Verdichtung zu 2 Vol. sich gleich geblieben, in dem letzteren aber entfernen sich die Molecüle und das Aeq. enthält 4 Volumina.

Das Methylchlorür,  $C_2 H_6 Cl_2$  liefert mit Chlor eine Reihe von Produkten, in welchen die primitive Verdichtung zu 4 Vol. constant bleibt.

Man weiß, daß man ebenfalls Chloroform erhält, wenn

\*) *Annal. der Pharmacie.* Bd. XXXII. S 55.

man Alkohol mit Bleichkalk destillirt oder Chloral mit einem Alkali zersetzt. In beiden Fällen wird die Molecular-Anordnung des Aethers zerstört, das Molecül spaltet sich, indem einerseits Ameisensäure entsteht, die sich mit der Base vereinigt, andererseits das Methyl-Molecül  $C_2 H_6 O$ . Diese Entstehungsart des Chloroforms ist der Aufmerksamkeit werth, denn sie zeigt die Möglichkeit, den Alkohol in Holzgeist umzuwandeln. Chloral entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd oder auf Alkohol. Wir haben angenommen, daß hierbei die 6 At. Wasserstoff dem Aldehyd nicht auf einmal entzogen würden, sondern daß sich folgende Zwischenprodukte bilden müssen:

Aldehyd . . . . .	$C_4 H_8 O_2$ .
— monochloruré . . . . .	$C_4 H_6 Cl_2 O_2$ .
— bichloruré . . . . .	$C_4 H_4 Cl_4 O_2$ .
— trichloruré . . . . .	$C_4 H_2 Cl_6 O_2$ . (Chloral).

Chloral liefert, mit Alkalien behandelt, Chloroform,  $C_2 H_2 Cl_6$ , und Kohlenoxyd,  $C_2 O_2$ , das mit den Elementen von 1 At. Wasser Ameisensäure bildet. Wenn die Zersetzungsweise der Alkalien mit den, dem Chloral vorangehenden Produkten dieselbe ist, so mußte das Produkt  $C_4 H_4 Cl_4 O_2$  Ameisensäure und  $C_2 H_4 Cl_4$  liefern; das Produkt  $C_4 H_6 Cl_2 O_2$  wird Ameisensäure und  $C_2 H_6 Cl_2$  geben. Letzteres zersetzt sich aber mit einer wässrigen Kalilösung in Salzsäure und in Holzgeist  $C_2 H_6 O$ ,  $H_2 O$ .

*Zusammenstellung der aus dem Methylenäther abgeleiteten Verbindungen.*

*Einfache Aether.*

*Zusammengesetzte Aether.*

2 Vol.                      4 Vol.

Aether .  $C_2 H_6 O$  .  $C_2 H_6 Cl_2$ . Holzgeist .  $C_2 H_6 O$ ,  $H_2 O$ . 4 V.

$C_2 H_6 S$  .  $C_2 H_6 Br_2$ . Essigs. Me-

thylen .  $C_2 H_6 O$ ,  $\bar{A}$ .                      4 —

$C_2 H_6 I_2$ . Klees. Methylen  $C_2 H_6 O, \bar{O}$ . 2 Vol.  
Schwefels. —  $C_2 H_6 O, SO_3$ , 4 —

*Aethersäuren.* *Zusammengesetzte Aether von*  
 $C_2 H_6 S$ .

Methylschwefelsäure .  $C_2 H_6 O, 2 SO_3$ . Holzgeist-Mercaptan . . . .  $C_2 H_6 S, H_2 S$ .  
— phosphorsäure  $C_2 H_6 O, 2 P_2 O_5$ .  
— weinsäure . .  $C_2 H_6 O, 2 \bar{T}$ .  
— kohlsäure .  $C_2 H_6 O, 2 CO_2$ .

*Produkte der Einwirkung von Sauerstoff.*

*Auf den Methylenäther oder sein Hydrat.*

Methylenäther . . . . .  $C_2 H_6 O$ . 2 Vol.  
— aldehyd (unbekannt) . .  $C_2 H_4 O_2$  (?).  
Ameisensäure . . . . .  $C_2 H_2 O_3$ .  
Methylal . . . . .  $C_6 H_{16} O_4 = 3 (C_2 H_6 O) - H_2 + O$ . 4 Vol.

*Produkte der Einwirkung von Chlor.*

*Auf den Methylenäther.*

Methylenäther . . . . .  $C_2 H_6 O$ . 2 Vol.  
— monochloruré . . . . .  $C_2 H_4 Cl_2 O$ . 2 —  
— bichloruré . . . . .  $C_2 H_2 Cl_4 O$ . 2 —  
— perchloruré . . . . .  $C_2 Cl_6 O$ . 4 —

*Auf das Methylsulfür.*

Methylsulfür . . . . .  $C_2 H_6 S$ . 2 Vol.  
— monochloruré . . . . .  $C_2 H_4 Cl_2 S$ .  
— bichloruré . . . . .  $C_2 H_2 Cl_4 S$ .

*Auf Methylchlorür.*

Methylchlorür . . . . .  $C_2 H_6 Cl_2$ . 4 Vol.  
— monochloruré . . . . .  $C_2 H_4 Cl_4$ . 4 —  
4\*

- bichloruré (Chloroform) .  $C_2 H_2 Cl_6$ . 4 Vol.
- perchloruré . . . . .  $C_2 Cl_8$ . 4 —

*Auf die zusammengesetzten Aether.*

Auf Holzgeist . . . . . unbekannt.

Auf essigsäures Methylen . . .  $C_2 H_6 O, \bar{A}$ .

Éther acétique chloruré . . .  $C_2 H_2 Cl_4 O, \bar{A}$ .

Bei Behandlung von Methylenäther  $C_2 H_6 O$ , oder seines Hydrats, des Holzgeistes, mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure bildet sich niemals das Methylen, oder der Kohlenwasserstoff  $C_2 H_4$ . Ebenso giebt der Chlorkohlenstoff,  $C_2 Cl_8$ , mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zersetzt, keine dem Methylen correspondirende Verbindung  $C_2 Cl_4$ . Diese Thatsachen lassen vermuthen, dafs das Methylen nicht existirt, d. h. dafs es keinen Kohlenwasserstoff giebt, der in der Holzgeistreihe die Stelle des ölbildenden Gases in der Alkoholreihe einnimmt.

(Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXXI. S. 352.)



## Untersuchungen über das Verhalten der Citronsäure in höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Produkte;

von *Gust. Ludw. Crasso* aus Meissen.

Die über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten verdanken wir *Lassaigne*, *Dumas*, *Baup*, *Robiquet*, *Dahlström* und *Berzelius*.

*Lassaigne* \*) entdeckte zuerst als Produkt der trocknen Destillation der Citronsäure, eine Brenzcitronsäure, deren Zusammensetzung von *Dumas* \*\*) bestätigt wurde. *Boullay* beobachtete später die Erzeugung von Aceton.

*Baup* \*\*\*) beschrieb zwei isomerische Säuren, eine in Wasser schwerlösliche, von ihm *acide citricque* und eine leicht lösliche, *acide citribique* genannte, welche letztere er mit der, von *Lassaigne* und *Dumas* untersuchten, für identisch hielt. Die erstere untersuchte er ausführlich, von letzterer führt er indessen nur an, daß ihr Silbersalz kristallisirbar sey und ein Atom Wasser enthalte. *Baup* beobachtete zugleich, daß beim Erhitzen der Citronsäure bis zum Auftreten empyreumatischer Produkte eine dritte, in dem Rückstande befindliche, Säure sich bilde, welche er mit dem Namen *acide citridique* bezeichnete.

Diese letztere Säure ist auch von *Dahlström* einer Untersuchung unterworfen worden, und *Berzelius* schloß aus dem Verhalten des Natronsalzes derselben, daß sie Aconitsäure sey.

\*) *Annal. de chim. et de phys.* Bd. XXI. S. 100.

\*\*) *Annal. der Pharm.* Bd. VIII. Heft 1.

\*\*\*) *Annal. der Pharm.* Bd. XIX. Heft 1.



Aus Robiquet's \*) gründlicher Arbeit geht endlich hervor, daß sich bei der trocknen Destillation der Citronsäure, aufser den obigen Produkten, noch Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickle.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich zwar die Existenz dreier, bei diesem Zersetzungsprozesse auftretender Säuren, ohne daß indess ein genügender Zusammenhang unter denselben, sowie der Citronsäure daraus zu entnehmen wäre.

Diesen Zusammenhang aufzufinden, veranlafte mich Herr Prof. Liebig, eine neue Untersuchung vorzunehmen.

Nach den Beobachtungen von Robiquet hinterläßt die Citronsäure, wenn man sie bei sehr rasch gesteigerter Temperatur der trocknen Destillation unterwirft, einen nur sehr unbedeutenden Rückstand. Daher schien es zweckmäfsig, nur mit kleinen Quantitäten der Säure zu arbeiten, um die zu ihrer Zersetzung erforderliche Temperatur möglichst schnell zu erreichen, und überhaupt die Einwirkung der Hitze zu verkürzen. Es wurden daher stets nur 70 bis 80 Grammen kristallisirter Citronsäure zur jedesmaligen Destillation angewendet, dieselbe in einer bis zur Hälfte damit angefüllten Retorte der Flamme einer grossen Weingeistlampe ausgesetzt und auf die ganze Operation nicht mehr als zehn Minuten verwendet. Zur Abkühlung der Destillationsprodukte diente ein Liebig'scher Kühlapparat, in dessen Rohr der Hals der Retorte unmittelbar einmündete. Durch diese Vorrichtung gelang es, die Temperatur beliebig zu steigern, sowie auch eine vollständige Abkühlung der Destillationsprodukte zu erreichen.

Sobald die Säure in ihrem Krystallwasser geschmolzen ist, geräth sie in ein starkes Aufwallen, welches mit Entwicklung einer farb-, geruch- und geschmacklosen Flüssigkeit,

---

\*) Annal. d. Pharm. Bd. XXV. S. 146.

die sich in der Vorlage ansammelt, verbunden ist; sie ist das Krystallwasser der Säure.

Nach kurzer Zeit zeigen sich im Halse der Retorte weisse Nebel, welche sehr bald bis in die Vorlage dringen. Sie haben einen geistig sauren und zugleich erstickenden Geruch und brennen, wenn man sie anzündet, mit blauer Flamme. Aceton und Kohlenoxyd waren unzweideutig zu erkennen. — Die Zersetzung der Citronsäure beginnt also offenbar mit der Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd. Um zu erfahren, ob die Citronsäure bis dahin schon eine Veränderung erlitten habe, wurde die Einwirkung der Hitze, nachdem die weissen Nebel sichtbar geworden waren, unterbrochen; der Inhalt der Retorte mit möglichst wenig Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit stehen gelassen. Nach zwei Tagen war Alles zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche durch Umkrystallisiren ansehnlich grosse Krystalle von der Form der Citronsäure lieferte. Stets blieb hierbei ein geringer Theil einer unkrystallisirbaren Mutterlauge zurück, welcher um so mehr betrug, je länger die Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd gewährt hatte.

Um sicher zu seyn, dafs die obigen, durch Unterbrechung der Destillation, aus dem Rückstande erhaltenen Krystalle, wirklich Citronsäure seyen, wurde die Analyse davon angestellt.

0,830 der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 1,114 Kohlensäure und 0,310 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.
12 At. Kohlenstoff . . .	917,220	— 37,94	— 37,29
16 — Wasserstoff . . .	99,836	— 4,13	— 4,15
14 — Sauerstoff . . .	1400,000	— 58,93	— 58,56
	2417,056	— 100,00	— 100,00,

Dieses ist genau die Formel der bei 100° getrockneten Citronensäure, nämlich  $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O$ .

Daraus läßt sich mit Zuverlässigkeit schließen, daß die Citronensäure vor Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd keine Veränderung erleidet.

Wird die Citronensäure weiter erhitzt und die Temperatur so rasch gesteigert, als es die stark aufschäumende Masse zuläßt, so bemerkt man, daß die weißen Nebel allmählig abnehmen und daß die aus der Vorlage entweichenden gasförmigen Destillationsprodukte ihre Entzündlichkeit verlieren. In der Vorlage sammelt sich eine farblose Flüssigkeit von saurem Geschmacke, welche ansehnlich viel Aceton enthält. Sobald die weißen Nebel gänzlich aufhören, erkennt man an den ölartigen Streifen, welche an dem Halse der Retorte herabfließen, die Bildung eines neuen flüssigen Destillationsprodukts.

Unverkennbar tritt nunmehr ein neuer Zersetzungsprozess ein. Ob derselbe durch die erhöhte Temperatur bedingt werde, oder ob die Citronensäure eine gänzliche Umänderung erlitten habe, konnte nur aus der Untersuchung des Rückstandes hervorgehen. In dieser Absicht wurde die Destillation, sobald jene ölartigen Streifen sich zeigten, unterbrochen und der gelbgefärbte Rückstand in sehr wenig Wasser aufgelöst. In der concentrirten Flüssigkeit bildeten sich, selbst nach mehreren Tagen, keine Krystalle, obgleich die Temperatur dem Eispunkte sehr nahe war. Hieraus liefs sich schließen, daß der etwa noch darin befindliche Gehalt von Citronensäure sehr gering seyn müsse. Da die Citronensäure nur sehr wenig in Aether löslich ist, so läßt sich mittelst desselben der größte Theil dieser beigemengten Citronensäure abscheiden. Es wurde zu dem Ende die Flüssigkeit so weit eingedampft, daß sich eine Krystallhaut zu bilden anfing, und hierauf die nach dem Erkalten erstarrte Masse mit einer hinreichenden

Menge Aether übergossen. Hierdurch blieb ein geringer Theil ungelöst, welcher, wie sich aus der Form der Krystalle schliessen liefs, aus unveränderter Citronensäure bestand. Die erhaltene ätherische Auflösung hinterliefs beim Verdunsten eine Säure von körnig krystallinischem Aussehen.

Da ich mich durch einen direkt angestellten Versuch davon überzeugt hatte, dafs die krystallisirte Citronensäure keinen Aether bildet, wenn man in ihre weingeistige Auflösung salzsaures Gas leitet, so war eine absolute Trennung derselben von der in dem Aether leicht löslichen Säure möglich, sobald diese letztere ätherificirt wurde. Die aus der ätherischen Auflösung erhaltene Säure wurde daher in fünf Theilen absoluten Weingeistes aufgelöst und in diese Auflösung so lange ein Strom trocknen salzsauren Gases geleitet, als noch eine Absorption desselben zu bemerken war. Beim Vermischen mit Wasser trennte sich dann der gebildete Aether in Form einer schweren öligen Flüssigkeit. Dieser Aether wurde nun zur Abscheidung der Säure mittelst einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat zersetzt, die verdünnte Auflösung des gebildeten Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der erhaltene Niederschlag nach völligem Auswaschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat, welches die Säure aufgelöst enthielt, verdampft. Die syrnpdicke Flüssigkeit erstarrte zuletzt zu einer blättrig krystallinischen Masse. Eine ätherische Auflösung derselben hinterliefs beim langsamen Verdunsten die freie fast farblose Säure in warzig körniger Form.

Die Elementaranalyse derselben gab die folgenden Resultate:

I. 0,484 gaben 0,728 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

II. 0,476 — 0,715 — — 0,163 —

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff . . . . .	41,58	41,53
Wasserstoff . . . . .	3,83	3,80
Sauerstoff . . . . .	54,59	54,67

woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet:

4 At. Kohlenstoff . . . . .	305,74	41,84
4 — Wasserstoff . . . . .	24,95	3,41
4 — Sauerstoff . . . . .	400,09	54,75
	<hr/>	
	730,69	100,00.

Zur Ausmittlung des Atomgewichts wurde das Silbersalz dieser Säure angewendet, dessen Darstellung weiter unten beschrieben ist.

0,416 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterließen 0,268 Silber = 0,288 Silberoxyd; hieraus ergibt sich als Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die Zahl 645,18.

Durch das Silberoxyd ist ein Atom Wasser ersetzt worden, und das berechnete Atomgewicht hat die Zahl 618,11, ihre Formel ist daher  $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$ .

Sowohl die Zusammensetzung der freien Säure und das aus dem Silbersalze erhaltene Atomgewicht, als auch die Eigenschaften derselben, stimmen so genau mit der Aconitssäure überein, daß an der Identität der von mir aus der Citronensäure erhaltenen Säure mit der aus dem Aconitum Napellus dargestellten, nicht zu zweifeln ist. Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß die Aconitssäure als die Brenzcitronensäure angesehen werden muß.

Ihre Bildung läßt sich auf eine einfache Weise erklären, indem 1 Atom wasserfreie Citronensäure in 1 Atom Aconitssäure, 1 Atom Aceton, 4 Atome Kohlenoxyd und 1 Atom Kohlenensäure zerfallen, denn:

1 At. Aconitsäure . . . . .	$C_4 H_4 O_4$
1 — Aceton . . . . .	$C_3 H_6 O_1$
4 — Kohlenoxyd . . . . .	$C_4 — O_4$
1 — Kohlensäure . . . . .	$C — O_2$

---

1 At. wasserfreie Citronensäure .  $C_{12} H_{10} O_{11}$ .

Die Brenzcitron- oder Aconitsäure bleibt als eine warzig krystallinische Kruste zurück, wenn die ätherische Auflösung derselben dem langsamen Verdunsten überlassen wird. Eine bestimmte Form der Krystalle war nicht daran zu erkennen. Sie ist leicht in Wasser, in Aether und in Alkohol auflöslich und schmilzt ohne Zersetzung. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich eine neue Brenzsäure und ein empyreumatisches Oel, während eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt, die bei weiterer Erhitzung eine voluminöse Kohle zurückläßt \*).

Der aconitsaure Aether, dessen Bereitung bei der Darstellung der Aconitsäure selbst beschrieben worden ist, bildet eine farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem, dem Calmusöl sehr ähnlichem Geruche und höchst bitterem Geschmacke. Das spec. Gew. ist 1,074 bei 14°, der Siedpunkt bei 236°. Wird derselbe in einer Retorte über den Siedepunkt erhitzt, so erleidet er eine theilweise Zersetzung, indem dicke weißer Nebel entweichen, eine intensiv schwarze fettige Masse zurückbleibt, und nur ein kleiner Theil des Aethers unverändert überdestillirt.

0,580 des rectificirten aconitsauren Aethoxyds gaben bei der Analyse 1,161 Kohlensäure und 0,383 Wasser. Er besteht also in 100 Theilen aus:

---

\*) Buchner d. J. machte an der aus Aconitum Napellus dargestellten Säure dieselbe Beobachtung.

Kohlenstoff . . . . .	55,34
Wasserstoff . . . . .	7,33
Sauerstoff . . . . .	37,33
	100,00.

Die Formel At, Ae O giebt folgende Zahlen:

8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,48	—	56,29
12 — Wasserstoff . . . . .	74,87	—	6,89
4 — Sauerstoff . . . . .	400,00	—	36,82
	1086,35	—	100,00.

Das durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit der Säure erhaltene aconitsaure Kali war nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. Ebenso verhielt sich das Natron- und Ammoniaksalz. Beide sind; sowie das erstere, sehr leicht in Wasser und in Alkohol auflöslich.

*Aconitsaurer Baryt* bildet sich als ein gallertartiger Niederschlag, wenn man einen Ueberschuß von Barytwasser zur freien Säure setzt. Er verwandelt sich nicht in krystallinische Blättchen, wie Buchner d. J. beobachtet hat, sondern er bildet nach dem Trocknen eine amorphe Masse.

Das aconitsaure Silberoxyd erhält man als einen weissen in Wasser nicht ganz unauflöslichen Niederschlag, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einem auflöslichen Salze dieser Säure vermischt wird. Beim Erhitzen verbrennt es mit einer Art Verpuffung, wobei es blumenkohllähnlich auswächst.

Bei einer Elementarverbrennung wurde von 0,718 des Silbersalzes erhalten 0,382 Kohlensäure und 0,045 Wasser. 100 Theile dieses Salzes enthalten aber nach der oben angegebenen Bestimmung 69,21 Silberoxyd, die procentische Zusammensetzung ist demnach:

Kohlenstoff . . . . .	14,71
Wasserstoff . . . . .	0,69
Sauerstoff . . . . .	15,39
Silberoxyd . . . . .	69,21

Hieraus ergibt sich die Formel  $C_4 H_2 O_3 + Ag O$  durch folgende Berechnung:

4 At. Kohlenstoff . . . . .	305,74	—	14,76
2 — Wasserstoff . . . . .	12,48	—	0,60
3 — Sauerstoff . . . . .	300,00	—	14,51
1 — Silberoxyd . . . . .	1451,61	—	70,13
	<hr/>		
	2069,83	—	100,00.

Nachdem hiermit die Bildung der Brenzcitronensäure, sowie auch ihre Uebereinstimmung mit der Aconitsäure hinlänglich auseinandergesetzt worden ist, gehe ich zu den Zersetzungsprodukten derselben über.

Während der Periode der Destillation der Citronensäure, in welcher sich die öligen Streifen im Halse der Retorte zeigen, entwickelt sich außer Kohlensäure und etwas Wasser eine ölartige, in dem ersten Destillate untersinkende Flüssigkeit von ätzend saurem Geschmacke, welche nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Dies geschieht schneller oder langsamer, je nachdem die Destillationsprodukte mehr oder weniger abgekühlt worden sind; es tritt erst nach mehreren Stunden ein, wenn man keinen Kühlapparat anwendet und den Hals der Retorte unmittelbar in die Vorlage sich münden läßt. In diesem Falle entweicht jedoch stets eine bedeutende Menge von Säure.

Sowie dieses Produkt auftritt, bemerkt man statt des frühern Aufwallens des Rückstandes in großen Blasen ein mehr schaumiges Sieden desselben, zugleich färbt es sich immer dunkler.

Wenn die Destillation noch eine kurze Zeit fortgesetzt worden ist, bemerkt man im Halse der Retorte gelbgefärbte Dämpfe, welche von einem empyreumatischen Oele herrühren. Von da an ist es zweckmäfsig, mit der Destillation aufzuhören, um eine allzugrofse Verunreinigung des sauren Produkts zu vermeiden.



Der Rückstand besteht jetzt in einer schwarzen pechartigen Masse, welche, wenn sie noch weiter erhitzt wird, eine sehr voluminöse Kohle zurückläßt.

Zu vorliegender Untersuchung bediente ich mich stets des in einer trocknen Vorlage für sich aufgefangenen sauren Productes.

Sogleich nach der Destillation ist dieser Körper von ölartiger Beschaffenheit, er sinkt im Wasser zu Boden und scheidet sich, wenn er damit geschüttelt wird, in kleinen Tropfen wieder ab. Hierbei verringert sich jedoch stets das Volumen desselben und das Wasser nimmt einen höchst sauren Geschmack an. Läßt man ihn sehr langsam, z. B. in einem zwischen heißen Sand gestellten Gefäße, erkalten, so bilden sich darin sternförmig gehäufte, spiefsige Krystalle, während die übrige Flüssigkeit aufhört, beim Erkalten zu erstarren. Um die Krystalle rein zu erhalten, preßt man sie zwischen Filtrirpapier auf einer bis 100° erwärmten Platte; die letzten Spuren der ölartigen Flüssigkeit entfernt man dadurch, daß man die Krystalle zwischen neues Filtrirpapier bringt, welches mit absolutem Weingéiste getränkt ist.

Die so gereinigten farblosen Krystalle verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewichte.

0,551 gaben 0,934 Kohlensäure und 0,232 Wasser. Dies giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . . .	46,86
Wasserstoff . . . . .	4,67
Sauerstoff . . . . .	48,47
	<hr/>
	100,00.

Hieraus geht die von Baup für die Citricisäure angegebene Formel hervor, nämlich:

5 At. Kohlenstoff . . . . .	382,17	—	46,62
6 — Wasserstoff . . . . .	37,43	—	4,56
4 — Sauerstoff . . . . .	400,00	—	48,82
	<hr/>		
	819,60	—	100,00.

Dieselbe Säure erhält man in Form einer krystallinischen Kruste, wenn das ölige Produkt der Destillation in dem doppelten Volumen absoluten Weingeistes aufgelöst und einige Stunden stehen gelassen wird. In der wässrigen Auflösung dieser so erhaltenen Säure bildeten sich beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit regelmässige Krystalle von derselben Form, wie sie Baup für die Citricisäure angiebt.

Aus diesen eben angegebenen Thatsachen geht mit Bestimmtheit hervor, daß diese Säure, ohne Zweifel die Citricisäure von Baup, als ein unmittelbares Produkt der Destillation angesehen werden muß. Da es aber eben so gewiß ist, daß sie sich nicht aus der Zersetzung der Citronsäure bildet, sondern daß sie vielmehr ein Zersetzungsprodukt der Brenzcitron- oder Aconitsäure, folglich die Brenzaconitsäure ist, so leuchtet ein, daß der bisherige Name als durchaus unbezeichnend nicht beibehalten werden kann. Ich schlage daher statt Citricisäure den Namen *Brenzaconitsäure* oder *Itaconsäure* vor, welcher letztere durch Umsetzung der Buchstaben die Abstammung aus Aconitsäure anzeigen soll.

Man erhält die Itaconsäure, wenn die Aconitsäure in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt wird, als eine ölige schnell erstarrende Flüssigkeit in der angelegten Vorlage.

Am geeignetsten verschafft man sich dieselbe, wenn die Citronsäure bis zur Entwicklung der gelben Dämpfe in dem schon angegebenen Destillationsapparate erhitzt wird, wobei sie in Form jener öligen Materie überdestillirt. Die reichste Ausbeute davon wird erhalten, wenn man die Flamme der Weingeistlampe nur auf den Boden der Retorte einwirken läßt, ihre Wände aber so viel als möglich vor der Einwirkung derselben schützt, indem hierdurch eine neue Zerlegung der gebildeten Säure vermieden wird. Das Destillat erstarrt dann schon beim Herausfließen aus dem Kühlrohre und giebt, wenn man es in dem sechsfachen Volumen Wasser auflöst,

beim langsamen Verdunsten der Auflösung eine ansehnliche Menge ziemlich reiner Krystalle. Nach dem Abdampfen der darüber stehenden Flüssigkeit erhält man noch eine ansehnliche Quantität derselben Säure. Farblos erhält man sie durch Umkrystallisation aus einer ätherischen oder alkoholischen Auflösung.

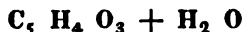
Eine Analyse dieser so gereinigten und bei 100° getrockneten Krystalle gab von 0,556, 0,937 Kohlensäure und 0,235 Wasser, wopach sich für ihre procentische Zusammensetzung ergibt:

Kohlenstoff . . . . .	40,580
Wasserstoff . . . . .	4,676
Sauerstoff . . . . .	48,744
	<hr/>
	100,000.

Dies stimmt genau mit der schon oben angegebenen Formel  $C_5 H_6 O_4$  überein.

Zur Bestimmung ihres Atomgewichtes wurde das Silber Salz, dessen Bereitung später angegeben ist, angewendet.

0,510 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterließen 0,318 Silber = 65,910 pCt. Silberoxyd. Hiernach ergibt sich als Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die Zahl 750,58, indem das Silberoxyd ein Atom Wasser ersetzt. Die theoretische Zusammensetzung der Itaconsäure läßt sich daher durch die Formel



ausdrücken. Ihr aus diesem Verhältnisse hervorgehendes Atomgewicht im wasserfreien Zustande hat die Zahl 707,12 und ihr Symbol ist *Jt*.

Bei der Bildung dieser Säure aus der Aconitsäure zerlegen sich 3 Atome Aconitsäure in 2 Atome Itaconsäure und in 2 Atome Kohlensäure.  $C_{12} H_{12} O_{12} = 2(C_5 H_6 O_4) + C_2 O_4$ .

Die Krystallform und die Eigenschaften der Itaconsäure hat bereits Baup unter dem Namen Citricisäure beschrieben.

Wird die Itaconsäure bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt, so bildet sich eine neue, flüchtige Säure, welche in ihren Eigenschaften so auffallend verschieden von der Itaconsäure ist, daß sie als eine eigenthümliche Säure angesehen werden muß.

Der itaconsaure Aether, dessen Bereitungsart und Eigenschaften Malaguti angegeben hat, wurde ebenfalls dargestellt und als eine farblose Flüssigkeit von angenehmen gewürzhaftem Geruche und bitterem Geschmacke erhalten. Er hat ein spec. Gew. von 1,050 bei + 15° und siedet bei 227°. Wird er in einer Retorte über den Siedpunkt erhitzt, so tritt eine theilweise Zersetzung desselben ein, der größte Theil destillirt jedoch unverändert.

0,563 des rectificirten Aethers gaben 1,170 Kohlensäure und 0,382 Wasser.

100 Theile enthalten daher:

Kohlenstoff . . . . .	57,46
Wasserstoff . . . . .	7,53
Sauerstoff . . . . .	34,01

100,00.

Die Formel It, Ae O giebt die Zahlen:

9 At. Kohlenstoff . . . . .	687,915	—	58,58
14 — Wasserstoff . . . . .	87,356	—	7,43
4 — Sauerstoff . . . . .	400,000	—	34,09

1174,271 — 100,00.

Die Salze der Itaconsäure sind größtentheils von Baup unter dem Namen citricisäure Salze beschrieben worden. Ich werde daher nur diejenigen anführen, mit welchen ich mich ausführlich beschäftigt habe.

Das saure itaconsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättern. Es

wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, nachdem zur neutralen Flüssigkeit noch einmal so viel Säure hinzugesetzt worden war.

0,538 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,039 Wasser = 7,08 pCt.

0,499 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,259 schwefelsaures Kali = 28,06 pCt. Kali.

Dies giebt als Atomgewicht die Zahl 2101,99, demnach ist das bei 100° getrocknete Salz nach der Formel  $2 \bar{\text{It}}, \text{K O}, \text{H}_2 \text{O}$  zusammengesetzt, woraus sich berechnet:

1 At. Kali . . . . .	589,92	—	27,87
2 — Säure . . . . .	1414,24	—	66,81
1 — Wasser . . . . .	112,48	—	5,32
	2116,64	—	100,00.

Der Wasserverlust von 7,08 pCt. ist für 1 Atom Wasser höher, als er der Rechnung nach seyn sollte, zu niedrig aber für 2 Atome. Das lufttrockne Salz hat daher die Formel  $2 \bar{\text{It}}, \text{K O}, \text{H}_2 \text{O} + \text{aq.}$

Wird kohlensaurer Baryt in Itaconsäure bis zur Sättigung aufgelöst und die klare Auflösung in der Wärme abgedampft, so krystallisirt das neutrale Salz in langen, äußerst zarten, sternförmig gehäuften Fäden. Nach dem Trocknen derselben zwischen Fließpapier erhält man das Salz als ein baumwollenartig zusammenhängendes Gewebe. Beim Erhitzen bläht es sich etwas auf. Bei 100° getrocknet verliert es kein Wasser.

0,515 des trocknen Salzes gaben 0,431 schwefelsauren Baryt = 54,92 Baryt.

Das Atomgewicht des Salzes ist daher 1742,40, daraus läßt sich die Formel  $\bar{\text{It}}, \text{Ba O} + \text{aq.}$  ableiten, die Rechnung giebt:

1 At. Baryt . . . . .	956,88	—	53,85
1 — Säure . . . . .	707,12	—	39,80
1 — Wasser . . . . .	112,48	—	6,35
	1776,48	—	100,00.

Der saure itaconsaure Baryt, dargestellt wie das entsprechende Kalisalz, bildet beim Verdampfen eine krystallinische Masse, deutliche Krystalle wurden nicht erhalten.

Das neutrale Strontiansalz, welches eben so bereitet wurde, wie das Barytsalz, krystallisirt in eben solchen Fäden, wie dieses, so daß beide dem Ansehen nach nicht zu unterscheiden sind.

0,465 verloren bei 100° nichts am Gewichte und gaben 0,377 schwefelsauren Strontian = 45,69 Strontian. Hieraus folgt für das Atomgewicht die Zahl 1413,39. Die Formel  $\text{It, Sr O} + \text{aq.}$  giebt die Zahlen:

1 At. Strontian . . .	647,29	—	44,13
1 — Säure . . .	707,12	—	48,20
1 — Wasser . . .	112,48	—	7,67
	1466,89	—	100,00.

Weder der neutrale noch der saure itaconsaure Kalk konnte in regelmässigen Krystallen erhalten werden.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in freier Itaconsäure keinen Niederschlag hervor. Erst nach Zusatz von etwas Ammoniak fällt die Verbindung als ein weisses, in heissem Wasser fast unlösliches Pulver nieder, welches durch einen Ueberschuss von etwas Ammoniak sehr leicht wieder aufgelöst wird. Beim Erhitzen verbrennt es mit einer Art Verpuffung, wobei es wurmförmig auswächst.

0,510 gaben nach der schon mitgetheilten Analyse 65,919 pCt. Silberoxyd, das gefundene Atomgewicht des Silbersalzes ist = 2202,12.

Ferner wurden von 0,780 trocknen Silbersalzes 0,495 Kohlensäure und 0,086 Wasser erhalten.

In 100 Theilen sind sonach enthalten:

Kohlenstoff . . . . .	17,564
Wasserstoff . . . . .	1,225
Sauerstoff . . . . .	15,292
Silberoxyd . . . . .	65,919
	<hr/>
	100,000.

Die Formel It, Ag O giebt folgende Zahlen:

5 At. Kohlenstoff . . . . .	382,175	—	17,657
4 — Wasserstoff . . . . .	24,950	—	1,154
3 — Sauerstoff . . . . .	300,000	—	14,057
1 — Silberoxyd . . . . .	1451,610	—	67,132
	<hr/>		
	2158,744	—	100,000.

Als eine Eigenschaft der Itaconsäure wurde angegeben, daß bei ihrem Erhitzen eine neue Säure gebildet wird.

Zur Darstellung dieser Säure, für welche ich den Namen *Citraconsäure* vorschlage, wird am geeignetsten das bei der Destillation der Citronsäure erhaltene ölarartige Produkt angewendet. Erhitzt man dasselbe in einem Destillationsapparate bis zum Sieden, so erhält man als Zersetzungsprodukte desselben zwei verschieden schwere Flüssigkeiten in der Vorlage, die obere ist Wasser, die untere diese Säure als eine ölige, nicht erstarrende Flüssigkeit; andere Zersetzungsprodukte treten nicht auf. Um sie wasserfrei zu erhalten, ist es nöthig, das Destillat abermals derselben Operation zu unterwerfen. Bei dieser zweiten Destillation verdampft zuerst das Wasser, während der Siedpunkt der Flüssigkeit fortwährend steigt. Hat dieser nahe an 200° erreicht, so erscheint das Destillat milchartig getrübt, es wird aber wieder klar, sobald der Siedpunkt eine constante Höhe erreicht hat. Sobald dieses eintritt, muß die Vorlage mit einer ganz trocknen vertauscht werden, in welcher sich nun eine leichtflüssige, farb- und geruchlose Flüssigkeit von ätzend saurem, sehr herbem Geschmacke ansammelt. Sie sinkt im Wasser zu Boden und scheidet sich, damit geschüttelt, in öligen Tropfen

wieder ab, wobei sich jedoch ihr Volumen stets vermindert. Wird sie längere Zeit damit in Berührung gelassen, so löst sie sich vollkommen und in jedem Verhältnisse darin auf. Gleiche Volumina Citraconsäure und Wasser bilden eine sehr dickflüssige Auflösung. Das spec. Gew. der Citraconsäure ist bei  $+ 14^{\circ} = 1,247$ . Sie verdampft schon bei  $+ 90^{\circ}$  vollständig, siedet jedoch erst bei  $+ 212^{\circ}$ . Wird sie weit über ihren Siedpunkt erhitzt, so hinterläßt sie einen schwarzen Rückstand.

0,678 der vollkommen wasserfreien Säure gaben 1,330 Kohlensäure und 0,225 Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . . .	54,24
Wasserstoff . . . . .	3,67
Sauerstoff . . . . .	42,09
	100,00.

Hiernach berechnet sich:

5 At. Kohlenstoff . . .	382,17	—	54,12
4 — Wasserstoff . . .	24,95	—	3,53
3 — Sauerstoff . . . .	300,00	—	42,35
	707,12	—	100,00.

Zur Ausmittlung ihres Atomgewichts wurden das wasserfreie Silber-, Blei- und Barytsalz verwendet. Die Darstellung dieser Salze ist unten angegeben.

I. 0,404 Silbersalz gaben 0,251 Silber = 66,70 pCt. Silberoxyd, dies giebt als Atomgewicht die Zahl 724,17.

II. 0,551 neutrales citraconsaures Bleioxyd hinterließ beim Verbrennen 0,355 Rückstand, Dieser bestand aus 0,144 Metall und 0,211 Bleioxyd, darnach berechnet sich der Gehalt an Bleioxyd auf 66,60. Hieraus folgt als Atomgewicht die Zahl 699,51.

III. 0,631 neutraler citraconsaurer Baryt gaben 0,550



schwefelsauren Baryt = 57,21 Baryt. Hiernach berechnet sich die Zahl 715,40.

Die theoretische Zusammensetzung der Citraconsäure, sowohl in ihrem ungebundenen wasserfreien Zustande, als auch in ihren neutralen Salzen, entspricht daher der Formel  $C_5 H_4 O_3$ , ihr Atomgewicht ist hiernach dasselbe, wie bei der Itaconsäure, nämlich 707,12 und ihr Symbol = Ct.

Läfst man Citraconsäure in offenen oder auch in nicht fest verschlossenen Gefäßen in feuchter Luft stehen, so zieht sie schnell Wasser an. Sie erstarrt anfangs damit zu einem krystallinischen Körper, welcher endlich unter stetem Anziehen von Wasser völlig zerfließt. Diesen krystallinischen Körper rein zu erhalten, muß man denselben zwischen Fließpapier pressen und sodann in einer Temperatur trocknen, welche  $50^\circ$  nicht übersteigt.

Die erhaltenen Krystalle sind vierseitige Säulen *g*, des zwei- und eingliedrigen Systems, mit der geraden Endfläche *c*, die Abstufungsflächen sind nicht mit Sicherheit anzugeben; sie lösen sich in jedem Verhältnisse in Wasser auf, sehr leicht in Weingeist und in Aether. Sie schmelzen bei  $80^\circ$  und verdampfen einige Grade darüber vollständig. Werden sie in einer Retorte erhitzt, so destillirt zuerst Wasser, und die wasserfreie Säure alsdann über, wenn die Temperatur bis auf den Siedpunkt der letzteren gestiegen ist.

0,794 der reinen Krystalle gaben 1,331 Kohlensäure und 0,329 Wasser, sie enthalten mithin in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . . .	46,24
Wasserstoff . . . . .	4,60
Sauerstoff . . . . .	49,16

berechnet man hiernach

5 At. Kohlenstoff . . .	382,17	—	46,62
6 — Wasserstoff . . .	37,43	—	4,56
4 — Sauerstoff . . .	400,00	—	48,82
	<hr/>		
	819,50	—	100,00

so erhält man als theoretischen Ausdruck ihrer Zusammensetzung die Formel  $C_5 H_4 O_3 + H_2 O$ .

Es wird daher in den Salzen der Citraconsäure ein Atom Wasser ersetzt. Hiervon macht nur das wasserfreie Ammoniak eine Ausnahme, welches mit der wasserfreien Säure eine amorphe Verbindung eingeht.

Die Bildung der Citraconsäure aus der Itaconsäure und ihre Isomerie mit letzterer gaben zu der Frage Veranlassung, ob sie wohl in die Itaconsäure zurückgehe, wenn sie im Augenblicke des Freiwerdens aus ihren Verbindungen mit Wasser in Berührung kommt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde citraconsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die hierdurch abgeschiedene Säure hatte eben dieselben Eigenschaften, wie die dazu verwendete.

Die Zusammensetzung, sowie die Eigenschaften der Citraconsäure sind so übereinstimmend mit derjenigen Substanz, welche Robiquet beschrieben und analysirt hat, daß an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Das citraconsaure Aethyloxyd wurde wie die entsprechende aconitsaure Verbindung dargestellt. Das spec. Gew., der Siedpunkt, so wie alle übrigen Eigenschaften sind genau dieselben, wie die des itaconsauren Aethyloxyds.

0,328 des rectificirten Aethers lieferten bei der Analyse 0,685 Kohlensäure und 0,222 Wasser, darnach ergibt sich die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . . . .	57,74
Wasserstoff . . . . .	7,51
Sauerstoff . . . . .	34,75
	<hr/>
	100,00.

Die Formel  $\bar{C}t, Ae O$  giebt folgende Zahlen:

9 At. Kohlenstoff . . . . .	687,915	—	58,53
14 — Wasserstoff . . . . .	97,356	—	7,43
4 — Sauerstoff . . . . .	400,000	—	34,04
	<hr/>		
	1174,271	—	100,00.

Leitet man über wasserfreie Citraconsäure einen Strom trocknen Ammoniakgases, so erfolgt unter bedeutender Wärmenentwicklung eine heftige Absorbition desselben. Im Anfange der Operation überzieht sich die flüssige Säure mit einer lederartigen Haut. Nach längerer Einwirkung des Ammoniaks erstarrt Alles zu einem festen, gelblichen Körper, welcher sich unter fortdauernder Absorbition in eine gelbe, zähe Masse umwandelt. Hiermit ist alsdann die Einwirkung des Ammoniakgases beendet und die Verbindung stellt nach dem Erkalten einen durchscheinenden, glasartig spröden Körper dar. Er ist leicht in Alkohol, in jedem Verhältnisse in Wasser löslich und zerfließt in feuchter Luft.

I. 0,586 der unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrten Verbindung gaben 1,001 Kohleensäure und 0,303 Wasser.

II. 0,575 derselben Substanz gaben 0,989 Kohlensäure und 0,281 Wasser.

Der Stickstoff wurde nach der von Liebig angegebenen quantitativen Methode bestimmt und dadurch von 0,704 erhalten: 68 □ c. m. Stickstoff bei 15° und 0,74 Meter Barometerstand, diese entsprechen auf 0° und 0,76 Meter reducirt 64,47 □ c. m., wonach sich der Gehalt des Stickstoffs dem Gewichte nach zu 11,60 pCt. ergibt.

Die Verbindung besteht hiernach in 100 Theilen aus:

	I.	II.
Kohlenstoff . . . . .	47,23	— 47,90
Wasserstoff . . . . .	5,74	— 5,42
Stickstoff . . . . .	11,60	— 11,60
Sauerstoff . . . . .	35,43	— 35,08
	<hr/>	
	100,00	— 100,00.

Die Formel  $2 \bar{C}t, N_2 H_6$  giebt folgende Zahlen:

10 At. Kohlenstoff . . .	- 764,28	—	46,92
14 — Wasserstoff . . .	87,35	—	5,36
2 — Stickstoff . . .	177,04	—	10,88
6 — Sauerstoff . . .	600,00	—	36,84
	<hr/>		
	1628,67	—	100,00,

welche mit dem gefundenen Resultate so genau übereinstimmen, als man bei einer derartigen Verbindung erwarten kann.

Wird das wasserfreie citraconsaure Ammoniak in Wasser aufgelöst, so erhält man nach dem Abdampfen der Auflösung ein Salz in kleinen, glänzenden krystallinischen Blättern. Dasselbe Salz bildet sich, wenn neutrales citraconsaures Ammoniak, welches man durch Neutralisation der Säure mit wässrigem Ammoniak dargestellt hat, abgedampft wird. Es entweicht hierbei Ammoniak, bis endlich die Flüssigkeit zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt. Durch Pressen zwischen Fließpapier läßt es sich von der anhängenden Mutterlauge reinigen.

0,555 des lufttrocknen Salzes gaben 0,823 Kohlensäure und 0,306 Wasser.

Der Stickstoff, nach der qualitativen Methode bestimmt, gab in zwei Analysen das Verhältniß der Kohlensäure zum Stickstoff wie 10 : 1 und 9 : 1. Hieraus folgt, daß 10 Atome Kohlenstoff auf 2 Atome Stickstoff in der Verbindung enthalten sind.

Dies entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . . .	41,01
Wasserstoff . . . . .	6,12
Stickstoff . . . . .	9,16
Sauerstoff . . . . .	43,71
	<hr/>
	100,00.

Hieraus berechnet sich:

10 At. Kohlenstoff . . .	764,28	—	30,55
18 — Wasserstoff . . .	112,31	—	5,81
2 — Stickstoff . . .	177,04	—	9,16
8 — Sauerstoff . . .	800,00	—	45,48
	<hr/>		
	1853,63	—	100,00.

Das lufttrockne krystallisirte saure citraconsaure Ammoniak hat demnach die Formel  $2 \text{ Ct}, \text{ N}_2 \text{ H}_8 \text{ O}, \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Das neutrale citraconsaure Kali wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten; es ist sehr leicht in Wasser auflöslich und trocknet zu einer pulverigen Masse ein. Das saure Kalisalz bildet kleine glänzende, blättrige, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Es wurde, sowie alle übrigen sauren Salze, auf die Weise dargestellt, daß die Hälfte einer wässrigen Auflösung von Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt und hierauf die andere Hälfte der Säure hinzugesetzt wurde.

Weder das saure, noch das neutrale Natronsalz konnte in regelmässigen Krystallen erhalten werden. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und trockneten zu einer weissen pulverigen Masse ein.

Das saure Talkerdesalz bildet nach dem Trocknen einen durchscheinenden, auf dem Bruche strahlenförmig krystallinischen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper.

Das neutrale Kalksalz wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kalke bereitet. Es ist in Wasser sehr leicht auflöslich und trocknet zu einer amorphen, weissen Masse ein. Es steigt hierbei an den Wänden der Gefässe auf.

Der saure citraconsaure Kalk dagegen krystallisirt im zwei- und eingliedrigen System. Die Krystalle sind theils Säulen, durch die Flächen *c* und *a* gebildet, und durch die Flächen *g* zugespitzt, theils Platten durch Vorherrschen der Fläche *c*.

0,753 des lufttrocknen Salzes gaben 0,287 schwefelsauren Kalk = 16,21 pCt. Kalk. Darnach berechnet sich für das Atomgewicht des Salzes die Zahl 2249,19.

Die Formel  $2 \bar{\text{Ct}}, \text{Ca O}, \text{H}_2 \text{O} + 3 \text{ aq.}$  giebt folgende Zusammensetzung;

1 At. Kalk . . . . .	365,02	—	16,37
2 — Säure . . . . .	1414,24	—	63,44
1 — Hydratwasser . . . . .	112,48	—	5,04
3 — Krystallwasser . . . . .	337,44	—	15,15
	2229,18	—	100,00.

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so zerfällt es zu weißem Pulver und verliert 6,64 pCt. Wasser, was 1 Atom entspricht, denn von 0,753 fand ein Gewichtsverlust von 0,050 statt.

0,703 desselben bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,287 schwefelsauren Kalk = 16,95 pCt. Kalk. Das Atomgewicht des Salzes hiernach berechnet ist = 2099,70.

Nach der Formel  $2 \bar{\text{Ct}}, \text{Ca O}, \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{ aq.}$  müßte erhalten worden seyn:

1 At. Kalk . . . . .	365,02	—	17,22
2 — Säure . . . . .	1414,24	—	66,81
1 — Hydratwasser . . . . .	112,48	—	5,31
2 — Krystallwasser . . . . .	224,96	—	10,66
	2116,70	—	100,00.

Wird das Salz einer Temperatur von + 120° ausgesetzt, so verliert es 15,54 pCt., was 3 Atome Wasser entspricht.

0,753 verloren hierbei 0,117 Wasser.

0,636 des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,287 schwefelsauren Kalk = 18,79 pCt. Kalk. Hieraus folgt als Atomgewicht die Zahl 1899,50.

Nach der Formel  $2 \bar{\text{Ct}}, \text{Ca O}, \text{H}_2 \text{O}$  berechnet sich:

1 At. Kalk . . . . .	365,02	—	19,29
2 — Säure . . . . .	1414,24	—	74,75
1 — Hydratwasser . . . . .	112,48	—	5,96
	<hr/>		
	1891,74	—	100,00.

Erhitzt man den sauren citraconsauren Kalk bis  $+140^{\circ}$ , so entweicht, indem er sich zugleich schwärzt, Säure. Vor dem Verbrennen bläht er sich zu einer braunen Masse auf.

Wird eine concentrirte und kochendheisse Auflösung der Säure mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, so scheidet sich das neutrale Barytsalz beim Erkalten als ein weisses krystallinisches Pulver ab. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissen leicht auflöslich.

Nach der schon oben angegebenen Analyse ist seine Formel  $\bar{Ct}$ , Ba O, und die Zusammensetzung folgende:

		berechnet.	gefunden.
1 At. Baryt . . . . .	956,88	— 57,49	— 57,21
1 — Säure . . . . .	707,12	— 42,51	— 42,79.

Die Citraconsäure bildet mit dem Baryt ein saures Salz, welches aus der heissen wässrigen Auflösung in ansehnlich grossen und festen, warzenförmigen Gruppen anschieft, die aus kleinen, weissen seidenglänzenden Krystallen bestehen. Vor dem Verbrennen bläht es sich wie das saure Kalksalz auf. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet fand kein Gewichtsverlust statt.

Von 0,766 wurde 0,432 schwefelsaurer Baryt = 37,01 Baryt erhalten, die Atomenzahl des Salzes ist hiernach 2585,39.

Dies giebt nach der Formel  $2\bar{Ct}$ , Ba O,  $H_2$  O + aq. folgende Zahlen:

1 At. Baryt . . . . .	956,88	—	36,86
2 — Säure . . . . .	1414,24	—	55,74
1 — Hydratwasser . . . . .	112,48	—	3,70
1 — Krystallwasser . . . . .	112,48	—	3,70
	<hr/>		
	2596,08	—	100,00.

Das neutrale Strontiansalz, durch Neutralisation der Säure mit kohlenurem Strontian bereitet, war nicht in regelmässigen Krystallen zu erhalten. Beim Abdampfen der wässrigen Auflösung efflorescirt es stark.

Das saure Strontiansalz bildet grosse, farblose glasglänzende Krystalle, deren Grundform das durch die Flächen *a*, *b* und *c* des zwei- und eingliedrigen Systems gebildete Prisma ist. *c* ist meist vorherrschend, *b* ganz verschwunden, weil die Kanten zwischen den Flächen *a* und *b* durch die Flächen *g* abgestumpft sind; ausserdem kommt noch sehr häufig die Fläche *f* vor.

0,462 lufttrocknes Salz gaben 0,214 schwefelsauren Strontian = 26,10 Strontian. Das Atomgewicht hiernach berechnet ist 2479,30. Diefs giebt nach der Formel  $2 \text{ Ct, Sr O, H}_2 \text{ O} + 3 \text{ aq.}$  die Zahlen:

1 At. Strontian . . .	647,29	—	25,77
2 — Säure . . . . .	1414,24	—	57,80
1 — Hydratwasser . . .	112,48	—	4,47
3 — Krystallwasser . . .	337,44	—	11,96
	2511,45	—	100,00.

Setzte man die Krystalle einer Temperatur von + 100° aus, so wurden sie undurchsichtig, milchweiss und verloren dabei 26,19 pCt. an Gewicht. Bei + 120° war ein deutlicher Geruch nach entweichender Säure wahrzunehmen. Vor dem Verbrennen blähen sie sich wie das entsprechende Kalksalz auf.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in einer wässrigen Auflösung der Citraconsäure nur erst nach Zusatz von etwas Ammoniak einen sehr voluminösen, fast gallertartigen Niederschlag, der in kochendem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer auflöslich ist. Aus der kochendheissen gesättigten Auflösung desselben krystallisirt das Salz in sehr langen, zarten und glänzenden Nadeln. Bei 100° verliert es nichts an seinem Gewichte und verbrennt mit einer kleinen Verpuffung.



0,404 hinterließen 0,251 Silber = 66,70 pCt. Silberoxyd; hiernach ist das Atomgewicht desselben 2176,36.

Ferner gaben 0,514 desselben Salzes 0,316 Kohlensäure und 0,068 Wasser. Diefs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . . .	16,99
Wasserstoff . . . . .	1,47
Sauerstoff . . . . .	14,84
Silberoxyd . . . . .	66,70
	100,00.

Daraus folgt die Formel  $\bar{Ct}$ , Ag O und die Zahlen:

5 At. Kohlenstoff . . . .	382,17	—	17,65
4 — Wasserstoff . . . .	24,95	—	1,15
3 — Sauerstoff . . . .	300,00	—	13,96
1 — Silberoxyd . . . .	1451,61	—	67,24
	2158,78	—	100,00.

Läfst man die von diesem Silbersalze abfiltrirte Flüssigkeit langsam verdampfen, so bilden sich darin kleine durchsichtige, farblose, diamantglänzende Krystalle; die sechsseitige Säulen, durch die Flächen *g* und *b* des zwei- und eingliedrigen Systems gebildet, zu seyn scheinen.

Beim Erhitzen verbrennen dieselben unter Umherschleudern von Silber. Bei 100° getrocknet, werden sie undurchsichtig und verlieren 4,20 pCt. an Gewicht, was 1 Atom Wasser entspricht.

0,167 dieser Krystalle verloren hierbei 0,007 Wasser und hinterließen 0,098 Silber = 63,02 pCt. Silberoxyd; das Atomgewicht des Salzes hat hiernach die Zahl 2303,42. Diefs giebt in 100 Theilen:

Silberoxyd . . . . .	63,02
Säure . . . . .	32,78
Wasser . . . . .	4,20.

Nach der Formel  $\bar{Ct}$ , Ag O + aq. berechnet sich

1 At. Silberoxyd . . . . .	1451,61	—	63,91
1 — Säure . . . . .	707,12	—	31,14
1 — Wasser . . . . .	112,48	—	4,95
	<hr/>		
	2271,21	—	100,00.

Dies stimmt so genau überein, als bei der kleinen Quantität, mit welcher die Analyse angestellt werden konnte, nur möglich ist.

Die Auflösung dieses Salzes in wässrigem Ammoniak trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen, etwas zähen Masse ein, welche sich in Wasser sehr leicht auflöst. Die Quantität war leider so gering, daß keine Analyse damit angestellt werden konnte.

Mit Bleioxyd bildet die Citraconsäure drei verschiedene neutrale und ein basisches Salz.

Wird zu einer wässrigen Auflösung der Säure, welcher man etwas Ammoniak beigemischt hat, eine Auflösung von neutralem, essigsauerm Bleioxyd gesetzt, so entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag. Läßt man denselben mit der darüber stehenden Flüssigkeit einmal aufkochen, so wird ein kleiner Theil davon aufgelöst, der gröfsere aber in ein unlösliches krystallinisches Pulver verwandelt. Dieses mufs kochendheifs abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen werden. Bei 100° getrocknet, findet kein Gewichtsverlust statt, höher erhitzt, schwärzt es sich und verbrennt hierauf ruhig.

Nach der oben angeführten Analyse enthält es 66,60 pCt. Bleioxyd, wonach sich die Atomzahl 2094,01 ergibt.

Die Formel  $Ct, Pb O$  giebt folgende Zusammensetzung:

1 At. Bleioxyd . . . . .	1394,50	—	66,30
1 — Säure . . . . .	707,12	—	33,70
	<hr/>		
	2101,62	—	100,00.

Aus der von diesem Salze kochendheifs abfiltrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten ein sehr leichtes, voluminöses Pulver nieder. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem sehr

leicht auflöslich. Nach dem Trocknen stellt es ein weißes Pulver ohne Spur von einer krystallinischen Form dar. Vor dem Verbrennen bläht es sich auf.

0,095 des lufttrocknen Salzes hinterließen 0,033 Blei und 0,025 Bleioxyd = 0,0605 Bleioxyd = 63,68 pCt. Das hierdurch gefundene Atomgewicht ist 2189,81.

Nach der Formel  $\text{Ct, Pb O} + \text{aq.}$  ist die berechnete Zusammensetzung:

1 At. Bleioxyd . . . . .	1394,50	—	63,12
1 — Säure . . . . .	707,12	—	31,93
1 — Wasser . . . . .	112,48	—	4,95
	<hr/>		
	2214,10	—	100,00.

Setzt man zu neutralem citraconsauren Ammoniak eine Auflösung von neutralem essigsäuren Bleioxyd, so entsteht ein sehr voluminöser, gallertartiger Niederschlag, welcher sich, beim Erhitzen der darüber stehenden Flüssigkeit bis zum Sieden, völlig auflöst. Nach wenigen Augenblicken aber fällt ein krystallinisches Pulver aus der Auflösung, welches sich auch nach längerem Kochen nicht wieder auflöst; dieses ist das schon beschriebene wasserfreie Bleisalz. Trocknet man jedoch den Niederschlag, ohne ihn erwärmt zu haben, so erhält man die Verbindung als einen durchsichtigen, schwach gelblichen, dem arabischen Gummi ähnlichen Körper. Einer Temperatur von 100° ausgesetzt, wird er unter Wasserverlust undurchsichtig. Vor dem Verbrennen bläht er sich auf.

0,776 verloren bei 100° 0,072 Wasser = 9,27 pCt. und hinterließen 0,463 Bleioxyd = 59,66 pCt. Die Atomzahl ist hiernach 2337,49.

Dies gibt in 100 Theilen:

Bleioxyd . . . . .	59,66
Säure . . . . .	31,07
Wasser . . . . .	9,27
	<hr/>
	100,00.

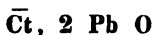
Aus der Formel  $\bar{\text{Ct}}, \text{Pb O} + 2 \text{ aq.}$  geht hervor:

1 At. Bleioxyd . . . . .	1394,50	—	59,89	
1 — Säure . . . . .	707,12	—	30,45	
2 — Wasser . . . . .	224,96	—	9,66	
	2326,58		—	100,00.

Das basische citraconsaure Bleioxyd wird durch Fällung eines neutralen oder sauren citraconsauren Salzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhalten. Es ist ein weißes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver.

1,326 gaben 0,712 Blei und 0,288 Bleioxyd = 1,054 Bleioxyd; dies entspricht 79,48 pCt. Das gefundene Atomgewicht ist daher 3509,09.

Die berechnete Zusammensetzung nach der Formel



ist			berechnet.	gefunden.
2 At. Bleioxyd . . . . .	2789,00	—	79,77	79,48
1 — Säure . . . . .	707,12	—	20,23	20,52
	3496,12		—	100,00.

Citraconsaures Zinnoxidul und Quecksilberoxydul erhält man als weiße, in Wasser schwer auflöslliche Niederschläge, wenn man auflöslliche Salze dieser Metalle mit der Auflösung eines citraconsauren Salzes vermischt. Das neutrale Nickeloxidsalz dieser Säure trocknet zu einer grünen, gummiartigen Masse ein. Das saure Salz bildet eine krystallinische Kruste von grüner Farbe. Man bereitet diese Salze durch Auflösen von kohlenensaurem Nickeloxyd in der Säure. Ebenso wird das Cobaltoxydulsalz dargestellt, dieses ist ein rothes, körnig krystallinisches Salz.

Wird kohlenensaures Manganoxydul in Citraconsäure aufgelöst, so erhält man das Salz beim Abdampfen als eine undurchsichtige zähe Masse.

Eisenoxydhydrat wird nur sehr langsam von der Citraconsäure aufgelöst.

Aus der leichten Auflöslichkeit der Citraconsäure und aus der Eigenschaft, mit Silberoxyd ein Salz zu bilden, welches mit 1 Atom Wasser krystallisirt, geht zwar mit hinreichender Gewisheit hervor, dafs sie mit der Citribicsäure von Baup identisch seyn müsse. Um jedoch hierüber völlige Gewisheit zu erlangen, wurde sie in der unkrystallisirbaren Mutterlauge, welche von der Itaconsäure zurückbleibt, aufgesucht. In dieser Absicht wurde diese Mutterlauge, um sie vom beigemischten empyreumatischen Oele zu reinigen, mit essigsauerm Bleioxyd gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das klare Filtrat bildete mit Silberoxyd dieselben beiden Salze, wie die Citraconsäure. Ihre Verbindung mit Aethyl-oxyd besafs genau denselben Siedpunkt, dasselbe spec. Gew. sowie alle übrigen Eigenschaften des citraconsauren Aethyl-oxys.

Eine Analyse gab von 0,730 dieses Aethers 1,517 Kohlensäure und 0,480 Wasser.

Diefs entspricht der Zusammensetzung:

7 At. Kohlenstoff . . .	687,915	—	58,53	—	57,45
14 — Wasserstoff . . .	87,356	—	7,43	—	7,30
4 — Sauerstoff . . . .	400,000	—	34,04	—	35,25
	<hr/>				
	1175,271	—	100,00	—	100,00.

Nachdem hiermit die Uebereinstimmung der Citraconsäure mit der Zusammensetzung und mit den Eigenschaften derjenigen Säure hinlänglich dargelegt worden ist, welche gleichzeitig mit der Itaconsäure als Destillationsprodukt auftritt, so unterliegt es nach den wenigen Angaben, welche über die Citribicsäure vorliegen, keinem Zweifel, dafs die Citraconsäure identisch mit der Citribicsäure ist. Ihre gleichzeitige Bildung mit der Itaconsäure aus der Brenzcitron- oder Aconitsäure läfst sich aus der leichten Zersetzbarkeit der Itaconsäure genügend erklären. Die hohe Temperatur, welche

die Wände der Retorte während der beschleunigten Destillation annehmen, ist mehr als hinreichend, um eine so einfache Zersetzung zu bewirken.

Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, daß bei der, durch erhöhte Temperatur bewirkten Zersetzung der Citronsäure vier deutlich unterschiedene Perioden auf einander folgen. Die erste reicht vom Schmelzpunkte der Säure bis zur beginnenden Gasentwicklung. Während derselben wird das Krystallwasser abgeschieden. Die zweite Periode fängt mit der Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd an. In dieser entsteht die Brenzcitron- oder Aconitsäure, welche, da sie nicht flüchtig ist, in der folgenden dritten Periode zersetzt wird. Diese zeichnet sich durch Bildung von Kohlensäure und durch Entwicklung der Brenzaconit- oder Itaconsäure aus. Die vierte Periode endlich ist durch Erzeugung eines empyreumatischen Oeles charakterisirt, welches aus der Aconitsäure entsteht, sobald die Temperatur den zur Umwandlung in ihre Brenzsäure nöthigen Grad überstiegen hat. Diese Periode endigt mit der gänzlichen Verkohlung des Rückstandes.

Aus der Zersetzung der Citronsäure gehen drei verschiedene Säuren in einer bestimmten Reihenfolge hervor. Die erste derselben ist die Aconitsäure oder eigentliche Brenzcitronsäure. Ihre Entstehung auf diesem Wege giebt ein abermaliges Beispiel, daß in dem Laboratorium der Chemiker eben solche Stoffe erzeugt werden können, wie aus der Lebensthätigkeit der Organismen hervorgehen. Die zweite Säure ist die Itacon- oder Brenzaconitsäure. In dieser sind die Elemente weniger fest gebunden, daher ihre leichte Umwandlung in eine ihr isomere Säure, die Citraconsäure, als die letzte dieser drei Säuren, welche durch ihre leichte Flüchtigkeit der weiteren Einwirkung einer hohen Temperatur entgeht.

Es ergibt sich aber auch ferner, daß jede einzelne dieser drei Säuren eines weiteren Studiums bedarf, um die wahre theoretische Constitution einer jeden auszumitteln. Es ist zu vermuthen, daß die Aconitsäure eine dreibasische Säure, die Itacon- und die Citraconsäure aber jede eine zweibasische Säure sey. Ganz besonders hat letztere die unzweifelhaftesten Kennzeichen einer solchen Säure, es gelang jedoch bis jetzt nicht, durch Darstellung eines Salzes, in welchem zwei verschiedene Metalloxyde zugegen gewesen wären, einen bestimmten Beweis dafür zu liefern.

Wird ein Gemisch aus vier Theilen citronensäurem Kalk und einem Theile Kalkhydrat in einer Retorte erhitzt, so erhält man als Destillat Wasser mit etwas Aceton und ein auf demselben schwimmendes Oel von brauner Farbe und brenzlichem Geruche. Weitere Untersuchungen hierüber, welche ich mir vorbehalte, werden gewiß über die Bildung dieser Produkte Aufschluß geben.

---

## Chemische Notizen; von Dr. R. Böttger.

---

1. Ueber eine einfache, neue Methode, Kupfer und Messing auf sogenanntem *nassen* Wege mit einer spiegelblanken, festhaftenden Zinkschicht zu überziehen.

Bei Anstellung einiger Versuche, Kupferblechen auf sogenanntem *nassen* Wege oberflächlich das Ansehen von Tomback oder Messing zu geben, wie dies bekanntlich auf trockenem Wege mittelst Zinkdämpfen bei der Fabrikation des unächten, sogenannten *Lyoner* Goldes geschieht, entdeckte ich ein sehr einfaches und wohlfeiles Verfahren, um Kupferdraht

Kupferblech, Messingblech, Drahtgewebe von eben diesen Metallen, Stecknadeln, sogenanntes Flittergold u. s. w. mit einer spiegelblanken, festhaftenden *Zinkschicht* zu überziehen, eine Beobachtung, die zwar in technischer Beziehung minder wichtig, aus der jedoch der *Elektriker* einigen Nutzen zu ziehen wissen wird, ich erinnere hier nur an die Benutzung der ganz dünnen mit Zink überzogenen Kupferbleche, die nach erfolgter Verzinkung auf der einen Seite mittelst verdünnter Schwefelsäure ihres Zinküberzuges beraubt, zur Construction Zambonischer Säulen und zu vielen andern contact-elektrischen Versuchen mit Vortheil werden benutzt werden können.

Aus dem Verhalten der mit Salmiaklösung getränkten Pappscheiben zu Kupfer- und Zinkblechen bei Construction einer Volta'schen Säule war zu entnehmen, daß Salmiak der geeignetste Vermittler zur Verzinkung einer Kupfer- oder Messingfläche seyn müsse, was ich denn auch durch das Experiment vollkommen bestätigt gefunden. Bringt man nämlich fein granulirtes Zink (welches man erhält, wenn man das in Flufs gebrachte Metall in einen zuvor stark erwärmten eisernen Mörser ausgießt und die flüssige Metallmasse schnell mit der eisernen Reibkeule bis zum Erstarren tüchtig durcheinander reibt) in eine Porzellanschale oder in irgend ein anderes passendes, nicht metallisches Gefäß, übergießt dasselbe mit einer gesättigten Salmiaklösung, erhitzt diese bis zum Kochen und wirft dann die zu verzinkenden, zuvor mit etwas verdünnter Salzsäure auf ihrer Oberfläche gereinigten oder vorgebeizten Gegenstände hinein, so überziehen sich dieselben, bei fortgesetztem Kochen der Masse, innerhalb weniger Minuten, mit einer *spiegelblanken Zinkschicht*, die durch mechanisches Reiben nur äußerst schwierig wieder zu entfernen ist.

Das Verzinken geschieht lediglich in Folge eines einfachen galvanischen Processes, indem das gebildet werdende



Chlorzinkammonium durch die Gegenwart der Zinkspäne und des Kupferblechs zerlegt wird. Das bei dem Aufeinanderwirken von Salmiak auf Zink freiwerdende Chlor von einem Theile Salmiak tritt ans Zink, während das mit dem Chlor verbunden gewesene Ammonium als Ammoniak gasförmig entweicht, ein unzerlegter Antheil Salmiak verbindet sich mit dem Chlorzink zu Chlorzinkammonium, einem sehr leicht löslichen und leicht zersetzt werdenden Doppelsalze. Befinden sich folglich in der Lösung desselben Zinkspäne in Ueberschuß, die gleichzeitig mit dem elektronegativen Kupfer in unmittelbarem Contact stehen, so zerfällt das Salz in seine Elemente, wobei das reducirt werdende Zink sich fest auf das negative Kupfer absetzt. — Weinstein, statt des Salmiaks, in Anwendung gebracht, zeigt diese Eigenschaft nicht, obwohl man es vermuthen sollte, da weinsaures Zinkoxydkali leicht bei Behandlung des Zinks mit Weinstein entsteht und dieses Doppelsalz bekanntlich ebenfalls sehr leicht löslich ist. — Das sogenannte Galvanisiren des Eisens liefse sich sonach vielleicht ebenfalls auf *nassem* Wege bewerkstelligen; und zwar am besten auf die Weise, daß man das zu verzinkende Eisen oder Stahl zuvor durch Einsenken in eine Kupfervitriollösung oberflächlich verkupferte; übrigens ist auch gar kein theoretischer Grund vorhanden, warum sich nicht auch auf dem zum Zink sich elektro-negativ verhaltenden reinen *Eisen* die metallische Grundlage jenes aufgelösten Zinksalzes absetzen sollte. *Cadmium*, ebenso wie Zink behandelt, verhält sich in dieser Beziehung *indifferent*.

2. Der Rufs, ein ganz unwesentlicher Bestandtheil der Braconnot'schen Tinte.

Bekanntlich schlug Braconnot \*) vor einigen Jahren eine Tinte zur Bezeichnung der Zinkbleche für Pflanzen-Etiquetten

\*) Annal. d. Pharm. Bd. XII. S. 101.

vor, die selbst gegen Witterungseinflüsse von Dauer seyn sollte. Mir lag daran, zu ermitteln, ob es wohl möglich sey, durch Zusatz einiger Pigmente, jener Tinte eine beliebige Farbe zu ertheilen, denn ich dachte mir, wenn der von Braconnot empfohlene Zusatz von Rufs etwas *Wesentliches* ist und dazu dient, jener Tinte eine *schwarze* Farbe zu ertheilen, so möchte Carmin, demselben substituirt, eine *rothe*, Indigo oder Eisencyanürcyanid eine *blaue* Farbe u. s. w. erzeugen, oder die Schriftzüge doch um etwas nüanciren. Ich sah mich jedoch in meiner Erwartung getäuscht, indem der Zusatz irgend eines Pigmentes die Schriftzüge auf dem Zinke nicht im Mindesten verändert hervortreten ließ, sie erschienen vielmehr nach wie vor *schwarz*. Hieraus geht hervor, daß der *Rufs* in der Braconnot'schen Tinte *etwas ganz Unwesentliches*, und die auf dem Zinke hervortretende schwarze Schrift lediglich das durch einen galvanischen Prozeß bedingt werdende Zersetzungsprodukt des Salmiak und Grünspans seyn müsse. In der That, löst man gleiche Gewichtstheile neutrales essigsäures Kupferoxyd und Salmiak in einer hinreichenden Menge Wassers auf, so erhält man nach Filtration derselben eine grünlich gefärbte, ganz klare Flüssigkeit, die, auf blank gescheuertes Zinkblech aufgetragen, *augenblicklich vollkommen schwarz* erscheint. Läßt man die mit dieser Flüssigkeit erzeugten Schriftzüge (ungefähr 24 Stunden lang) gehörig trocknen, so ist man nicht im Stande, sie durch siedend heißes Wasser wieder zu entfernen.

3. Ueber den mit einem lebhaften Erglühen begleiteten Zersetzungsprozeß gewisser Stoffe beim Zusammenreiben mit Bleiüberoxyd, und die Anfertigung einiger neuen Pyrophore.

In meinen Beiträgen zur Physik und Chemie, Seite 17 habe ich bereits auf das merkwürdige Verhalten einiger organischer Säuren zum Bleiüberoxyde, wenn sie mit diesem letztern gemischt und in einem Mörser trocken zusammengerieben

werden, aufmerksam gemacht, und auf dieses Verhalten sodann ein ganz einfaches Verfahren gegründet, überaus leicht entzündliche Pyrophore darzustellen. Bei weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes lernte ich noch mehrere andere kohlenstoffhaltige organische Stoffe kennen, denen die Eigenschaft, sich mit Bleiüberoxyd beim Zusammenreiben unter Erglühen zu zersetzen, ebenfalls in einem hohen Grade zukommt, wobei denn natürlich auch die Anzahl der bis jetzt bekannten Pyrophore noch um einige vermehrt werden mußte. Uebrigens wird der analysirende Chemiker aus diesem merkwürdigen Verhalten des Bleiüberoxyds zu den von mir geprüften Stoffen, noch manchen anderweiten Nutzen zu ziehen wissen.

Bisher glaubte ich, daß nur der *fatescirten*, des Krystallwassers beraubten, nicht aber der *gewöhnlichen*, krystallisirten *Weinsteinsäure* die Eigenschaft, mit Bleioxyd beim Zusammenreiben zu erglühen, zukomme, aber ich habe seitdem gefunden, daß wenn man das Mischungsgewicht des Bleiüberoxyds vermehrt, d. h. auf ein Mischungsgewicht gewöhnliche, nicht fatescirt Weinsteinsäure vier Mischungsgewichte Bleiüberoxyd, oder dem Gewichte nach ungefähr einen Theil Weinsteinsäure und sechs Theile Bleiüberoxyd anwendet, eine ebenfalls mit *Erglühen* begleitete Zersetzung beider Stoffe während des heftigen Zusammenreibens eintritt.

Reibt man einen Gewichtstheil reinen, aus Honig dargestellten trocknen *Krümelsucker* mit sechs Gewichtstheilen gleichfalls staubtrocknem Bleiüberoxyd zusammen, so erfolgt gleichfalls in ganz kurzer Zeit eine Zersetzung, unter *heftigem Erglühen der ganzen Masse*. Ganz dasselbe findet unter gleichen Umständen und bei denselben Gewichtsverhältnissen mit *Mannit* und Bleiüberoxyd statt. Wendet man gewöhnlichen, krystallisirten *Rohrzucker* zu dem Versuche an, so ist das beste Verhältniß zum Gelingen des Versuchs ein Gewichts-

theil Rohrzucker auf acht Gewichtstheile Bleiüberoxyd. Reibt man z. B.  $\frac{1}{2}$  Drachme Rohrzucker mit 4 Drachmen Bleiüberoxyd in einem Porzellanmörser tüchtig zusammen, so erfolgt schon innerhalb 1 bis 2 Minuten eine *höchst energische Entzündung* der Masse, wobei, wie überhaupt bei den meisten dieser Zersetzungsprozesse, fein zertheiltes Blei und eine große Menge Kohle resultirt, während als gasförmige Produkte meistens Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasserdämpfe auftreten.

*Schleimsäure* und Bleiüberoxyd, in dem Verhältnisse von 1 : 6 habe ich nicht sich entzünden sehen, obwohl das Gemisch beim Reiben, besonders wenn man es mit dem Pistill etwas stark und stofsweis an den Mörserrand drückt, partiell unter schwachen Platzungen sich zersetzt; vielleicht, daß bei etwas abgeänderten Mischungsverhältnissen die Zersetzung dieser Säure ebenfalls unter einem Erglühen stattfindet. *Gummi, Stärkmehl, Lycopodium, Harnsäure, Bernsteinsäure* und *Benzoësäure* verhalten sich, in den verschiedensten Mischungsverhältnissen angewandt, beim Zusammenreiben mit Bleiüberoxyd, ganz indifferent; dagegen erglühen ein Gewichtstheil krystallisirte *Traubensäure* mit acht Gewichtstheilen Bleiüberoxyd nach kurz andauerndem Zusammenreiben, *sehr heftig*. Keine Säure wirkt aber energischer auf jenes Ueberoxyd, als *vollkommen trockne Gallussäure*; reibt man nämlich 1 Drachme Gallussäure mit 6 Drachmen Bleiüberoxyd zusammen, so erfolgt äußerst schnell, *unter dem heftigsten Funkensprühen*, eine gegenseitige Zersetzung, wobei gleichfalls Kohle und fein zertheiltes Blei resultiren, welches sich an der Luft sehr schnell zum Theil in gelbes Bleioxyd verwandelt. Hieraus war zu schliessen, daß *gallussaures Bleioxyd* einen trefflichen Pyrophor abgeben müsse, was, wie wir nachher sehen werden, auch wirklich der Fall ist. *Gerbsäure* wirkt ebenfalls, jedoch lange nicht so energisch wie Gallussäure auf jenes Ueberoxyd.

Reibt man 2 Atome *krystallisirte Oxalsäure* mit 1 Atom Bleiüberoxyd, oder dem Gewichte nach: *gleiche Theile* von beiden zusammen, so tritt gleichfalls in kurzer Zeit eine gegenseitige Zersetzung der Stoffe ein, die jedoch niemals mit einer Feuererscheinung begleitet ist, aus Gründen, die ein Jeder leicht aus den erfolgenden Zersetzungsprodukten wird abzuleiten wissen. Bei gegenseitiger Aufeinanderwirkung der Stoffe tritt nämlich die Hälfte des Sauerstoffs vom Ueberoxyd an die Oxalsäure, Kohlensäure bildend, die zum Theil gasförmig entweicht, zum Theil mit dem Bleioxyde zu kohlensaurem Bleioxyde sich verbindet, während die 3 Atome Krystallwasser in starken, sichtbaren Dämpfen aus der bedeutend aufschwellenden Masse emporsteigen. Es ist dies ein recht schöner Collegien-Versuch, um die Zersetzung und Verwandlung der *krystallisirten Oxalsäure* durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser zu zeigen.

Wendet man zu allen den so eben angeführten Versuchen statt des Bleiüberoxyds, chemisch reines (durch Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul mit chloresaurem Kali und nachherigem Auslaugen bereitetes) *Manganüberoxyd*, oder schwarzes *Nickel-* oder *Kobaltoxyd*, selbst in ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen an, so gelingt es niemals, ähnliche Erscheinungen hervorzurufen, indem diese Oxyde beim trocknen Zusammenreiben mit alle den vorhin genannten Stoffen sich völlig indifferent verhalten.

Aus dem Verhalten des Bleiüberoxyds, sich beim Zusammenreiben mit verschiedenen organischen Säuren unter Erglühen zu zersetzen, zog ich anfangs den Schluss, daß die mit diesen Säuren dargestellten Bleisalze, sobald sie bis auf einen gewissen Grad in einer kleinen vor Luftzutritt geschützten gläsernen Kugelhöhre mit enger Mündung geglüht und dann im erkalteten Zustande an die atmosphärische Luft gebracht, sich ebenfalls plötzlich entzünden müßten. Bei den meisten

dieser Salze fand ich meine Vermuthung bestätigt, aber ich habe auch noch einige andere Salze, welche ich in einer Kugelhöhle der schwachen Glühhitze ausgesetzt, mit pyrophorischen Eigenschaften begabt, aufgefunden, wobei ich in der bereits früherhin ausgesprochenen Ansicht, dass nämlich größtentheils die beim Glühen jener Salze resultirende, überaus fein zertheilte *Kohle* in Folge der Verdichtung des Sauerstoffgases der atmosphärischen Luft, den *Impuls zur Entzündung* gebe, immer mehr bestärkt worden bin. Ich will hier der Reihe nach alle die von mir in dieser Beziehung geprüften Salze anführen.

Ein bis zwei Loth staubtrocknes *gallussaures Antimon-oxyd* (durch Fällung des Brechweinsteins mittelst Gallussäure gewonnen) in einer kleinen gläsernen Kugelhöhle über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge so lange ge-  
glüht, bis die Masse keinen Dampf mehr ausstößt, und dann die Kugelhöhle *schnell* mit einem gut passenden Korke verschlossen, hinterlässt eine schwärzliche Masse, die erkaltet, bei mittlerer Temperatur an die Luft gebracht, sich fast augenblicklich entzündet und glimmend verbrennt. *Gallussaures Kupferoxyd* ebenso behandelt, hinterlässt eine dunkelbraune, dem Glase nicht anhaftende, pulverförmige Masse, die sich, an die Luft gebracht, *nicht* von selbst entzündet, ja nicht einmal durch brennenden Zunder zum Glühen gebracht werden kann. *Gallussaures Bleioxyd* lässt sich schon für sich im trocknen Zustande durch eine brennende Kerze wie Zunder entzünden und fährt, gerade so wie Zinnoxidul, fort zu brennen. Glüht man das Salz bei abgehaltener Luft genau auf die vorhin angeführte Weise, so entweicht in den verschiedenen Glühperioden, je nachdem man die Hitze steigert oder verringert, ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas, und als Glührückstand verbleibt eine größtentheils aus Kohle und feinzertheiltem Bleie bestehende Masse, die sich *ungemein leicht*, nachdem sie erkaltet, und bei mitt-

lerer Temperatur an die Luft gebracht, entzündet und unter starkem Glimmen verbrennt.

Das trockne, schneeweifs aussehende *weinsteinsaure Eisenoxydul*, welches man bekanntlich nach längerer Digestion einer concentrirten Lösung der Weinsteinsäure mit präparirter Eisenfeilspäne (der sogenannten *limatura Ferri praeparata* der Pharmacopoe) gewinnt, hinterläßt nach dem Glühen eine vollkommen schwarze, der gläsernen Kugelhöhre nicht im mindesten anhaftende Masse, die sich, erkaltet an die Luft gebracht, *augenblicklich entzündet* und so lange zu glühen fortfährt, bis Alles in *prächtig roth* aussehendes Eisenoxyd sich verwandelt hat. Das auf diese Weise resultirende Eisenoxyd sieht fast so schön aus als *Kupferoxydul*. *Weinsteinsaures Cadmiumoxyd*, das, um eine Verflüchtigung des reducirt werdenden Cadmiums zu verhüten, nur bis zu dem Zeitpunkte, wo die Masse dunkelgrau zu werden anfängt, geglüht werden darf, zeigt nicht die Eigenschaft, beim Zutritt der Luft zu erglühen, obwohl sich der Glührückstand durch glimmenden Zunder mit Leichtigkeit entzünden läßt und dann gänzlich zu braunem Cadmiumoxyd verbrennt. Reines *weinsteinsaures Zinkoxyd* verhält sich ganz so, wie das vorhergehende Salz und hinterläßt nach dem absichtlichen Entzünden der geglüheten Masse, *Zinkoxyd*. *Weinsteinsaures Kupferoxyd* hinterläßt nach dem Glühen eine dunkelbraun aussehende, an der Luft sich nicht entzündende Masse, die aber durch brennenden Schwamm leicht erglüht und zu Kupferoxyd verbrennt. Der beim Glühen der Masse, der Flamme zugekehrt gewesene Theil der gläsernen Kugelhöhre erscheint stets an den Innenseiten der Röhre mit einer dünnen blanken Kupferhaut überzogen. *Weinsteinsaures Nickeloxydul* hinterläßt nach dem Glühen ein pechschwarzes, sich nicht entzündendes Pulver, welches, wegen seiner ungemeynen Feinheit, während des Glühens wie eine leicht bewegliche Flüssigkeit zu kochen

scheint. *Weinsteinsaures Zinnoxidul* hinterläßt eine dem Glase stark adhärende, zusammenhängende, grauschwarze Masse, die wohl durch brennenden Schwamm entzündet werden kann, niemals aber von selbst, der Luft ausgesetzt, erglüht. *Weinsteinsaures Manganoxydul* hinterläßt nach dem Glühen eine pechschwarze, äußerst fein zertheilte Masse, die dem Glase nicht im Mindesten anhaftet. Erkalte an die Luft gebracht, entzündet sie sich in einiger Zeit, was aber, wenn man nicht recht genau Acht giebt, kaum zu bemerken ist, indem die Masse beim Erglühen scheinbar von Innen nach Außen zu sich etwas erhebt oder aufbläht, und eine mehr braune Farbe, in Folge der Bildung von Manganoxyduloxyd, annimmt. *Traubensaures Bleioxyd* hinterläßt nach dem Glühen nicht, wie man vermuthen sollte, ein dem verkohlten weinsteinsäuren Bleioxyde ähnlich aussehendes Pulver, sondern vielmehr eine etwas zusammenhängende, grauschwarz aussehende Masse, die sich jedoch, gerade so wie das geglühte weinsteinsäure Salz, *augenblicklich* an der atmosphärischen Luft entzündet. Auf der Oberfläche der entzündeten Masse gewahrt man eine unzählige Menge reiner Bleikügelchen, die sich jedoch nach und nach fast sämmtlich in gelbes Bleioxyd verwandeln. *Citronensaures Zinkoxyd* hinterläßt ein pechschwarzes Pulver, welches sich nicht von selbst entzündet, aber durch brennenden Schwamm zum Verglimmen gebracht werden kann. *Oxalsaures Manganoxydul* zeigt keine pyrophorische Eigenschaften.

---

#### 4. Ueber die Anwendung des Kreosots bei Verbrennungen.

Nach eigenen und nach den Erfahrungen mehrerer meiner Freunde finde ich die Beobachtung eines mir befreundeten Apothekers vollkommen bestätigt, dafs bei leichten, ober-



flächlichen Verbrennungen, bei denen *keine Zerstörung der Oberhaut* eingetreten, das unmittelbare Benetzen der verbrannten Stelle mit *reinem, unvermishten Kreosot*, und bei bedeutendern Verletzungen, bei welchen die Epidermis bereits zerstört, das Auflegen von mit *Kreosotwasser* benetztem weichen Fließpapier die trefflichsten Dienste leistet; nur hüte man sich bei Anwendung dieses Mittels, irgend eine Spur davon in's Auge zu bekommen, indem dadurch der *unerträglichste Schmerz* verursacht werden würde.

---

5. Ueber Entstehung der Ameisensäure bei der Zersetzung der Weinstein-  
säure durch *Mennige*.

Mengt man gleiche Atome Mennige und krystallisirte Weinstensäure (am besten 2 Loth Mennige und 1 Loth Säure), reibt beides zu einem ganz feinen Pulver und benetzt dann das Gemenge mit *ganz wenig* Wasser, so daß dadurch eine Masse von *kaum breiartiger* Consistenz entsteht, während man alles tüchtig durch einander arbeitet, so entwickelt sich schnell eine *sehr bedeutende Wärme*, die Mennige wird blässer, nimmt eine mehr weißse Farbe an und *ein höchst durchdringender Geruch nach Ameisensäure* wird bemerkbar.

---

6. Ueber die Darstellung des Xyloldius.

In meinen Beiträgen S. 127 habe ich angeführt, daß es mir nicht gelungen sey, das Xyloldin nach der von Bracconnot veröffentlichten Methode zu gewinnen. Seitdem aber das Nähere darüber durch Pelouze \*) bekannt gemacht worden, ist es mir leicht gelungen, mittelst der *rauchenden*

---

\*) Comptes rendus 1838. Sec. Semest. Nr. 16. und Annal. Bd. XXIX. S. 38.

salpetrigen Salpetersäure bei Einwirkung derselben auf Stärkemehl, das Xyloidin mit allen den von Pelouze angeführten Eigenschaften zu gewinnen.

---

## Untersuchung der Flüssigkeit der Froschgeschwulst (Ranula);

von Leopold Gmelin in Heidelberg.

---

Diese Flüssigkeit verdanke ich meinem hochgeehrten Freunde Chelius, welcher sie durch die Operation der Ranula, eines zehnjährigen Knaben, erhielt. Sie war dickflüssig wie Eiweiß, höchst fadenziehend, so daß sie sich nicht in Tropfen ausgießen liefs, sondern als eine schleimig zusammenhängende Masse aus dem Gefäße auslief. Sie war blafs gelb und wenig getrübt, und bläute geröthete Lackmustinctur.

Versuch 1. Ein Theil der Flüssigkeit wurde mit der ungefähr vierfachen Wassermenge geschüttelt; anfangs schien sie nicht merklich darin löslich, sondern schwamm in großen Flocken herum; aber bei anhaltendem Schütteln löste sie sich völlig bis auf wenige sehr feine Flocken. Von diesen wurde die Lösung abfiltrirt, sie betrogen aber so wenig, daß sie auf dem Filter nicht bemerkt werden konnten. Das farblose Filtrat schäumte stark beim Schütteln, war noch fadenziehend, gab mit Salzsäure nach einiger Zeit eine starke weiße Trübung, mit Salpetersäure sogleich eine gelbweiße; mit Weingeist dicke, weiße und mit Galläpfeltinctur käsige, braungelbe Flocken; mit Kali blieb sie unverändert.

Versuch 2. Der gröfsere Theil der Flüssigkeit, 4,132 Gramm betragend, wurde im Wasserbade zur Trockne ab-

gedampft. Beim Einwirken der Siedhitze wurde sie weiß, fast undurchsichtig, und gerann unvollständig zu einer klumpigen Masse. Der trockne Rückstand betrug 0,223 Gramm = 5,4 pCt. Er stellte eine blas bräunlich gelbe häutige Masse dar. Diese wurde in kaltem Wasser aufgeweicht und auf dem Filter damit ausgewaschen.

I. Das wässrige Filtrat liefs beim Abdampfen einen geringen bräunlich gelben zerfließlichen Rückstand. Dieser wurde mit heißem Weingeist ausgezogen.

1. Das vom Weingeist Gelöste war eine Spur hellbraunes zerfließliches Extract. Seine wässrige Lösung gab mit Bleizucker starke weiße, mit Galläpfeltinctur feine braune Flocken, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen käsigen Niederschlag; mit salzsaurem Eisenoxyd zeigte sie eine blaseröthlich gelbe Färbung, durch verdünnte Salzsäure verschwindend, also nicht von Schwefelblausäure, sondern wahrscheinlich von Essigsäure herrührend. Sonach möchte in diesem weingeistigen Extract Osmazom, Kochsalz und essigsäures Alkali anzunehmen seyn.

2. Der nicht im Weingeist lösliche Theil des wässrigen Extractes betrug ebenfalls nur eine Spur. Seine wässrige Lösung trübte Bleizucker, fällte stark Bleiessig, dagegen nicht Sublimat und Galläpfeltinctur. Wahrscheinlich bestand er aus kohlensaurem, vielleicht auch phosphorsaurem Alkali und einer sehr geringen Menge Speichelstoff.

II. Die mit kaltem Wasser ausgezogene Masse wurde mit Weingeist ausgekocht.

1. Der Weingeist liefs beim Abdampfen Spuren von talgartigem Fett, dessen heiße weingeistige Lösung Lackmuspunctur nicht röthete.

2. Das im Weingeist nicht lösliche, welches bei weitem die Hauptmasse der abgedampften Flüssigkeit der Ranula ausmachte, verhielt sich wie geronnener Eiweißstoff. Hiernach hielt die Flüssigkeit der Ranula:

löslichen Eiweißstoff mit sehr kleinen Mengen von talgartigem Fett, Osmazom, Speichelstoff (?) und kohlen-saurem, salzsaurem, essigsau-rem (vielleicht auch phosphorsaurem) Alkali . . . . .	5,4
Wasser . . . . .	94,6
	100,0.

Da der Vorrath ausgegangen war, so liefs sich keine Ein-  
äscherung vornehmen, durch welche die Natur der Salze be-  
stimmter würde ausgemittelt seyn.

Diese Untersuchung zeigt, dafs die Flüssigkeit der Ra-  
nula durchaus keine Aehnlichkeit mit dem Speichel hat, da  
ihr das schwefelblausaure Alkali und auch fast ganz der  
Speichelstoff fehlt, und sie dagegen so reich an Eiweißstoff  
ist, welcher im gesunden Speichel nicht vorkommt. Somit  
dient diese Untersuchung zur Feststellung einer richtigen  
Ansicht über die Natur der Ranula. Auffallend ist es, dafs  
ungefähr 5 pCt. Eiweißstoff hinreichen, der Flüssigkeit eine  
so dicke Beschaffenheit zu ertheilen; ist dieses von einem  
besondern Zustande des Eiweißstoffs abzuleiten, oder von  
der Gegenwart einer gröfseren Menge von freiem Alkali?

---

## Der Zustand der Chemie in Preussen.

Mein Artikel über den Zustand der Chemie in Oestreich  
hat eine Menge der falschesten und ungerechtesten Ausle-  
gungen erfahren; was man mir am häufigsten unterlegt hat,  
sind rein persönliche Motive, sie sind am leichtesten zu besei-  
tigen, denn ich kenne keinen der Männer persönlich, keiner  
von Ihnen hat mir jemals die kleinste Unannehmlichkeit zuge-  
fügt. Aber warum, zu welchem Zwecke zieht man das Wol-  
len und Wissen dieser, sonst durch ihren Charakter höchst

achtbaren, redlichen und gutmeinenden Männer in den Staub, warum verdächtigt man ihr Wirken und macht es unfruchtbar, indem man sie erniedrigt?

Auf diese Fragen ist die Antwort leicht, verständlich ist sie aber nur denen, welche die Interessen der Wissenschaft höher zu setzen gewohnt sind, als ihre eigenen, deren Augen offen für die Umwälzung sind, die sich seit 20 Jahren in allen Naturwissenschaften vorbereitet.

Die Wissenschaft wird concret in den Repräsentanten, die in den verschiedenen Ländern berufen sind, ihre Kultur auszubreiten. Ihre Lehren sollen die Grundlagen und Anwendungen werden, die sich auf Alles erstrecken, was uns umgiebt, Anwendungen, die eben so unendlich verzweigt sind, als wie die Zustände des Lebens und ihre Beziehungen zu der Natur. Es sollen daraus die Quellen des Reichthums der Staaten, die Mittel entspringen, welche das Leiden der Kranken lindern und heben; die Schaffung unserer Lebensbedürfnisse von Allem, was Wohlseyn und die Annehmlichkeiten des Lebens in allen Klassen der menschlichen Gesellschaft verbreitet, sie sollen durch ihre Lehren erleichtert, verbessert, vervielfältigt werden.

Wenn man nun sieht, daß ein großes Reich, in welchem die Regierung dem Guten nicht entgegen ist, an allen diesen Bemühungen, an diesen Aufgaben der Zeit nicht den geringsten Antheil nimmt, daß keine Erweiterung der Grenzen der Wissenschaft, keine Verbesserung in den Gewerben, in der Industrie, in der Medicin oder Physiologie aus diesem Reiche seit dem Grafen Stadion ausgegangen ist, wenn es sich ergibt, daß dieser Zustand nicht vom Staate, sondern von den Lehrern ausgeht, daß ihr Mangel an Kenntniß der wahren Grundsätze der Naturforschung, die falsche Richtung, die sie verfolgen, die Irrlehren, denen sie sich hingeben

haben, die Ursachen dieser sonst unerklärlichen Sterilität sind, daß durch sie die Begriffe, die Einsicht einer ganzen Generation vernichtet, daß sie dadurch zu allen Anwendungen unfähig gemacht wird, so sollte man denken, daß ein Versuch, diesen Zustand zum Selbstbewußtseyn zu bringen, offen und klar dem Urtheil und der Widerlegung eines jeden Verständigen preisgegeben, Anerkennung verdiene.

Wenn man sich zu einer solchen Aufgabe entschließt, so muß man sich im Voraus darauf gefaßt machen, seine innersten persönlichen Gefühle zum Opfer zu bringen; aber wenn man sich in der Auffassung des Gegenstandes nicht getäuscht hat, so ist man eines Erfolges stets gewiß.

Dem Verstande ist es unmöglich, selbst mit Willen und Absicht, die Wahrheit von sich zurückzuweisen, ein Individuum kann sie verkennen, aber nicht ein Organismus, dessen Glieder aus ihr eine Quelle von Genuß und Nutzen ziehen.

Ich muß mich, wenn ich in dem Folgenden den Zustand der Chemie in einem Lande zur Sprache bringe, dem man mit dem größten Rechte einen Grad von Intelligenz und Ausbildung zuschreibt, wie sie in wenig andern Ländern gefunden werden, allen Mißdeutungen der Schwachen und Kurzsichtigen preisgeben; ich bin darauf vorbereitet, allein ich hoffe mit Zuversicht, daß die Einsichtsvollen mit mir es unerklärlich finden werden, daß in diesem Lande die Regierung selbst es ist, welche nicht die entfernteste Ahnung von der Bedeutung der Chemie besitzt, in welchem alle Bemühungen der Lehrer an dem Mangel an Erkenntniß derer scheitern, deren Aufgabe es ist, die Fortschritte der Wissenschaft vorzubereiten und zu erleichtern, daß das wirklich Gute in diesem Lande aus der höhern Erkenntniß des Volkes hervorgeht.

Alles was den Geist erleuchtet und ihn fähig zu höherer Erkenntniß macht, sollte von dem Staate gefördert werden,

eben weil aus einer vollkommeneren Geisteskultur die Mittel zu seiner Erhaltung, zu seinem Voranschreiten entspringen.

Ich bin weit entfernt, die Wissenschaften in ihrem innern Werthe nach dem materiellen Nutzen zu beurtheilen, den sie den einzelnen Gliedern des Staates bringen; allein mir scheint es, als ob es für eine Regierung einen Unterschied in der Beachtung und Beförderung derjenigen Wissenschaften geben müsse, aus denen sich nicht allein ein höherer Grad des geistigen, sondern auch gleichzeitig die höchste Stufe des materiellen Wohls, einer nicht bloß in der Idee existirenden Stärke, von Kräften die keine Grenzen kennen, entwickeln läßt.

Die Zeit ist noch nicht aus unserm Gedächtnisse entschwunden, wo durch schwere Kriege und Lasten der Wohlstand, die Industrie, der Handel abnahm, wo in den Adern aller Staaten das Blut und die Lebenskraft stockte. Aber in dem Staate, von dem dieses Unheil ausging, erstand und erstarkte durch die Thätigkeit, durch die Kraft und Intelligenz seiner Chemiker und Physiker eine umfangreiche Industrie, mit der er sich, auch unterliegend, in unglaublich kurzer Zeit wieder neu regenerirte.

In dieser Zeit der tiefsten Erniedrigung Deutschlands entwickelte sich bei uns die naturphilosophische Schule, die Schätze der eminentesten Geister wurden zum Erjagen von hohlen Seifenblasen verschleudert, aber ihre Bemühungen sind zu Staub geworden, denn sie waren vom Anfang an Staub, aus allen ihren Arbeiten hat der Staat, das Leben, die Wissenschaft, nicht den kleinsten Nutzen gezogen. Zu Ende der Kriege gab es in Deutschland keine Naturforscher mehr.

Dieser Zustand hat sich jetzt geändert, aber die Aenderung ist nicht von Preußen ausgegangen. Deutschland hat in den Naturwissenschaften seinen Standpunkt wieder einge-

nommen, den ihm die Natur angewiesen hat. Eine Masse von Intelligenz pulsirt durch unsere zahlreichen Universitäten, in den Adern so vieler Staaten, die an und für sich den Forschern die vollkommenste Unabhängigkeit sichern, die Einseitigkeit ist damit verbannt, eine falsche Richtung nur kurze Zeit möglich, von Deutschland ist der Impuls des Voranschreitens aller Naturwissenschaften in der neuern Zeit ausgegangen, aber Preussen hat hierin, in Beziehung auf Chemie, den untergeordnetsten Antheil genommen.

Gewiss ist es eines grossen Staates würdig, Männer auszusenden, um unsere Kenntnisse über unbekannte Länder, Vegetationen und Thierklassen zu erweitern, selbst grosse Opfer für diese, im Geiste so erhabene Zwecke zu bringen. Ich finde es eben so wichtig, Sammlungen von seltenen Thieren, von Mineralien, sowie von Gefässen und Gegenständen zu begründen, von denen Menschen, die Jahrtausende vor uns lebten, Anwendung gemacht haben. Jeder nur einigermaßen empfängliche Mensch, der einfache Landmann ist fähig, den grossen Schöpfer in seinen Werken zu bewundern, ihre Betrachtung flösst ihm neue Vorstellungen ein, sie berichtigt sein Urtheil und erhöht seine Einsicht, allein alle neuen Begriffe, die er aufnimmt, sie sind für ihn keiner Anwendung fähig, sie machen ihn nicht geschickter, sich seinen Unterhalt zu erwerben, seinen Theil an den Lasten des Staates zu tragen, seinem Nachbar zu nützen.

Der eigentliche Nutzen ist rein wissenschaftlicher Art; ein seltnes, mit grossen Kosten angeschafftes Exemplar reist einen fremden Kenner zur Bewunderung hin, man spricht in allen Zeitungen davon, nach 20 Jahren ist es eine Curiosität, verdrängt durch andere Curiositäten, die nur Neugierige und Uuwissende der Betrachtung werth halten.

Auf eine ähnliche Weise verhält es sich mit den Opfern, die der Staat bringt, um uns die Pflanzen im lebenden Zu-



stande zu zeigen, die in fremden Zonen wachsen, aus denen nützliche Arzneimittel gezogen werden. Alles dieses soll und muß sich der Begünstigung des Staates erfreuen.

Wenn man aber sieht, daß namentlich in Preussen die Chemie und Physik nie die Beachtung wie die Naturwissenschaften gefunden haben, in denen die Kenntniß der Form und Beschaffenheit alles andere, und namentlich das Geistige verschlungen hat, daß man keine Opfer gebracht hat, um ihre Kultur zu verbreiten und gründlicher zu machen, um sie in das Fleisch und Blut des Volkes übergehen zu machen, so liegt denn doch hierin offenbar ein Mißverhältniß.

Die Ursache dieses Zustandes ist, genau erwogen, nicht schwer zu begreifen. Die meisten unserer Staatsmänner haben aus ihrer Jugendzeit keinen Eindruck, keine Einsicht für Naturforschung zurückbehalten. Damals, sowie noch jetzt an vielen Orten, hielt sich jeder hohlköpfige Rechner für fähig, die Lehrsätze der Physik zu erläutern; von diesen aus schreibt sich die Mißachtung, die Verkennung, der innere Ekel an der eigentlichen Naturforschung her. Die Chemie war die Dienerin des Arztes, dem sie Purganzen und Brechmittel bereitete; eingepropft in die medicinischen Facultäten konnte sie nicht zur Selbstständigkeit gelangen. Nur nothdürftig lernte sie der Mediciner kennen, außer ihm und dem Pharmazeuten existirte sie nicht.

Die humanistischen Wissenschaften, die Sprachstudien haben bei uns von jeher das Uebergewicht gehabt, sie sind es gewesen, welche einer ganzen Nation Hochmuth und Eitelkeit auf Dinge eingeflößt haben, welche mit dem organischen Leben im Staate in keinem Zusammenhange stehen.

Das in diesen Fächern Erforschbare hat eine bestimmte Grenze, über welche hinaus kein Vorschreiten mehr möglich

1st. Der gelehrte *Schulmann*, der *Philologe*, ist durch Fleiß, durch Anstrengung bis zu diesem Punkte angekommen, er weiß alles, was so viele andere vor ihm geredet haben, alles hat er in sich aufgenommen, er steht auf einem Gipfel der Vollkommenheit, zu welchem er die Naturforschung nie gelangen sieht, eben weil sie keine Grenzen hat, weil ihr Gebiet unendlich ist. Mit einer Art von Geringschätzung vergleicht er sein Wissen mit der Demuth, der Bescheidenheit des wahren Naturforschers, über sich ist für ihn nichts Erfassbares, Sichtbares, Begreifliches vorhanden, wie verschieden von der Naturforschung, die einen Berg erstiegen hat, um immer wieder höhere Berge zum Ersteigen vor sich zu haben.

Seit Jahrhunderten ist der deutschen Jugend, durch die Hochachtung, die ihre Lehrer ganz unfruchtbaren und nutzlosen Untersuchungen zugewendet haben, Interesse an diesen Dingen eingefloßt worden, an Gegenständen des Wissens, die in Frankreich und England die Nation ganz unberührt lassen. Die fähigsten, geistreichsten Köpfe haben in unsern Gymnasien den Impuls erhalten, sie ähnlich wie ihre Lehrer zur Aufgabe ihres Lebens zu machen. Die Entdeckung eines verloren geglaubten Manuscriptes verbürgt einem Manne Einfluß und Berühmtheit! Bei uns sind humanistische Studien nicht bloß Mittel, um den Geist zu bilden, die Sprachen nicht bloß Schlüssel zu den Gedanken der erhabenen Geister, die vor uns gelebt haben, sondern sie sind noch ganz besondere Gegenstände der Beschäftigung des Geistes, welche man aus Indolenz und Unkenntniß der Kräfte, die uns der Schöpfer verliehen hat, um sie zum wahren Nutzen für uns und unsere Mitmenschen zu gebrauchen, zusammengesetzt betrachten kann. Man gehe mit Aufmerksamkeit eine deutsche Litteraturzeitung durch und man wird die überraschende Beobachtung machen, daß auf 99 pädagogische und philologische Schriften nur eine einzige Schrift eines Naturforschers zur

öffentlichen Beurtheilung gelangt oder der Aufmerksamkeit der Nation empfohlen wird. Der Inhalt der einen ist Jedem beinahe, der auf Bildung Anspruch macht, verständlich, der Inhalt der andern ist für die Nation eine Hieroglyphe. Wäre die deutsche Sprache, so wie es jetzt durch Schmitthenner's erfolgreiche Bemühungen geschehen ist, der Gegenstand eben so tiefer Studien gewesen, jeder von uns würde Vortheil und Gewinn daraus gezogen haben.

Die meisten unserer Staatsmänner kennen die Chemie und Physik nur aus dem sichtbaren Vortheil, den beide auf Gewerbe und Fabriken in fremden Ländern ausgeübt haben; es lag natürlich nahe, der nemlichen Vortheile sich zu bemächtigen; sowie die Chemie früher dem Arzte unterthan war, so benutzte man sie jetzt als Hebel der Industrie. Aber wie unvollkommen sind die Wege gewesen, die man eingeschlagen hat, um diese Zwecke zu erreichen! Als Mittel zur Geistesbildung, als Naturforschung, im eigentlichsten Sinne des Wortes, ist sie von dem Staate nie in Betrachtung gezogen worden.

Eine Masse von ganz unterrichteten Leuten betrachten die Chemie als eine in Regeln gebrachte Experimentirkunst, nützlich um Soda und Seife zu machen, ein besseres Eisen und Stahl zu fabriziren, um gute solide Farben auf Seide und Baumwolle zu liefern, als Naturforschung kennen sie sie nicht. Wie sonderbar, das der Ausdruck *Bildung* bei einem wahrhaft erleuchteten Volke sich nur auf Kenntniß der classischen Sprachen, Geschichte und Litteratur erstreckt!

Die Frage nach den Ursachen der Naturerscheinungen, den Veränderungen von Allem, was uns täglich umgiebt, ist dem regen menschlichen Geiste so angemessen, das die Wissenschaften, welche befriedigende Antworten auf diese Fragen geben, mehr wie alle andere Einfluß auf die Cultur des Geistes üben. Die Beziehungen des Lichtes zur Erde, der Wechsel des Tages und der Nacht, der Jahreszeiten, die

Verschiedenheit der Temperatur in verschiedenen Zonen, die allgemeinsten und verbreitetsten unter den Naturerscheinungen also, haben zur Astronomie geführt. In demselben Grade als der menschliche Geist an Einsicht zunimmt, die ihm von irgend einer Seite aus zufließt, stärken und heben sich seine Fähigkeiten nach allen andern Richtungen hin; die genaue Bekanntschaft von dem Zusammenhang gewisser Erscheinungen, die Erwerbung einer Wahrheit, ist ein dem Menschen zugewachsener neuer Sinn, der ihn zahllose Erscheinungen wahrnehmen und erkennen läßt, die einem andern unsichtbar und verborgen bleiben.

Mit der Astronomie entstand die Physik, bei einem gewissen Grad ihrer Ausbildung zeugte sie die wissenschaftliche Chemie, aus der organischen Chemie werden sich die Gesetze des Lebens, es wird sich die Physiologie entwickeln.

Die meisten Lehrrätze in der Geometrie sind nicht a priori construirt, sie waren durch Erfahrung gefunden, lange zuvor ehe ihre Wahrheit durch Vernunftschlüsse bewiesen wurde. Man hat die Dauer des Jahres bestimmt, den Wechsel der Jahreszeiten erklärt, Mondsfinsternisse berechnet, ohne die Gesetze der Schwere zu kennen, man hat Mühlen gebaut und Pumpen gehabt und den Druck der Luft nicht gekannt, man hat Glas und Porzellan gemacht, man hat gefärbt und Metalle geschieden, alles durch bloße Experimentirkunst, ohne also durch richtige wissenschaftliche Principien geleitet zu sein.

Wie ganz anders stellen sich aber jetzt die Entdeckungen des Naturforschers dar, seitdem der geistige Hauch einer wahren Philosophie, nennen wir sie Physik, Chemie, Mathematik oder wie wir sonst wollen, ihn dahingeführt hat, die Erscheinungen zu studiren, um zu Schlüssen auf ihre Ursachen und Gesetze zu gelangen.

Von einem einzelnen erhabenen Genius, von Newton, ist mehr Licht ausgegangen, als vor ihm ein Jahrtausend hervorzubringen vermochte. Die richtige Ansicht über die Ursache der Bewegung der Himmelskörper, des Falls der Körper, ist die Mutter von zahllosen andern Entdeckungen geworden; die Schiffahrt, der Handel, die Industrie, jeder einzelne Mensch zieht, so lange Menschen sind, materielle und geistige Vortheile daraus. Man kann kaum daran zweifeln, daß die Entdeckungen der Physik die Menschheit auf eine höhere Stufe der Geistescultur gehoben haben, als das Studium der Classiker, welches Hexenprocesse nicht verhindern konnte, aus dem im höchsten Falle der hundertste Mensch Nutzen zieht.

Wie ein Samenkorn von einer der Reife nahen Frucht trennte sich vor 60 Jahren die Chemie von der Physik; die Medicin, die Pharmacie, die Technik hatten den Boden vorbereitet, auf welchem es gedeihen, auf dem es sich entwickeln sollte.

Ihre Grundlage ist, wie man weiß, eine, dem Anschein nach sehr einfache, Ansicht über die Verbrennung. Wir wissen jetzt, was sich daraus entwickelt, welche unermessliche Wohlthaten, welchen Segen sie verbreitet hat. Die Buchdruckerkunst, die Entdeckungen von Newton, sie haben keinen größeren Einfluß auf das Leben ausgeübt, nie hat die civilisirte Welt eine größere Umwälzung in Sitten und Gewohnheiten durch ein Ereigniß in der Geschichte erfahren, als wie durch Entdeckung des *Sauerstoffs*. Die Kenntniß der Zusammensetzung der Atmosphäre, der festen *Erdrinde*, des Wassers, ihr Einfluß auf das Leben der Pflanzen und Thiere, der Respirationsproceß, alles ist daraus hervorgegangen; zahllose Fabriken und Gewerbe, Dampfmaschinen und Eisenbahnen, alles dieses ist durch diese Entdeckung vorbereitet worden. Der materielle Wohlstand der Staaten ist um das

Zehnfache dadurch erhöht worden, das Vermögen eines jeden Einzelnen hat damit zugenommen.

Eine jede einzelne Entdeckung in der Chemie hat ähnliche Wirkungen in ihrem Gefolge, eine jede Anwendung ihrer Gesetze ist fähig, nach irgend einer Richtung hin, der Menschheit, dem Staate Nutzen zu bringen, seine Kraft, seine Wohlfahrt zu erhöhen.

Wer sollte es für möglich halten, das durch die Kenntniß einer gewissen Zersetzungsweise des Kochsalzes hunderte von Millionen Gulden durch alle Klassen der menschlichen Gesellschaft täglich in Bewegung gesetzt werden, das diese Entdeckung den Handel geändert, das sie Kriege entzündet hat, das die Schiffe, welche gegenwärtig den Golf von Neapel blokiren, das sie ihre Richtung von dieser Entdeckung erhalten haben.

Die Sodafabrikation ist die Grundlage der Seifen-, der Glasbereitung, sie ist aus Kochsalz nur möglich, wenn für je drei Pfunde Natron, zwei Pfunde Schwefelsäure geradezu geopfert werden, sie war technisch nur ausführbar durch einen niedrigeren Preis, durch eine vortheilhaftere Gewinnung der Schwefelsäure. Diese Aufgaben, von der Industrie, welche daraus Vortheil zog, an die Wissenschaft gestellt, sie waren in unglaublich kurzer Zeit gelöst, das Pfund reinen kohlen-saures Natron kostet jetzt 3 kr., das Pfund Schwefelsäure sank um eilfzölfte seines früheren Preises, und immer noch fabrizirt man beide mit dem nämlichen Vortheil wie früher. Die Folge davon war unmittelbar die Verminderung des Preises der zahllosen Produkte, zu deren Gewinnung beide angewendet werden, tausend Anwendungen, an die man früher nicht dachte, sind daraus hervorgegangen, die Bleichereien, die Leimfabrikation, die Stearinsäurekerzen, die Scheidung des Silbers vom Kupfer, die Gewinnung des Goldes aus dem

Silber, die Fabrikation von Kupfervitriol, die Phosphorfeuerzunge, alle diese neuen Industriezweige, sie knüpfen sich an Le Blanc's Entdeckung.

Durch eine sinnreiche Anwendung eines Grundsatzes der chemischen Analyse gewann Gay-Lussac dem Handel und den Staaten viele Millionen an Silber und Gold, die vor seinem Probir-Verfahren auf nassem Wege ganz unbeachtet und werthlos cirkulirten. Aus Kobaltspeise, einem Material, womit man früher die Chausseen überfuhr, zieht Kurhessen seit einer Reihe von Jahren hunderttausende von Thalern, seitdem die Chemie die Mittel fand, das Nickel daraus zu scheiden, seitdem die Industrie es zu Neusilber benutzte. Wie viele Anwendungen ähnlicher Art liefsen sich noch nennen.

Als Mittel betrachtet, um Fabriken und Gewerbe zu verbessern, steht die Chemie mit der Mathematik in einer Linie, insofern die letztere uns lehrt, Felder zu vermessen, Häuser zu bauen, Lasten zu heben, als blofse Rechenkunst ist ihr Nutzen schon augenfällig.

Der Staat betrachtet die Mathematik noch ausserdem als Mittel einer höhern Ausbildung des Geistes, denn ihr Unterricht befähigt den Menschen, richtige Vernunftschlüsse aus gewissen Prämissen nach bestimmten Regeln zu ziehen; sie lehrt ihn eine eigenthümliche Sprache kennen, die ihm erlaubt, eine Reihe von Folgerungen auf eine ausserordentlich einfache Weise in Linien oder Zeichen auszudrücken, die jedermann verständlich sind, der diese Sprache kennt, sie lehrt ihn durch gewisse Operationen, die mit diesen Linien und Zeichen vorgenommen werden, unbekannte Verhältnisse und Beziehungen zu bekannten zu machen, sie lehrt ihn gewisse Wahrheiten aufzufinden.

An und für sich ist die Mathematik niemals schaffend, sie ist nicht productiv, sie verarbeitet stets nur das Gegebene, sie ist die Dienerin des Gegebenen, kein neuer Gedanke kann

sich aus ihr entwickeln, sie flöfst keine Gedanken ein; ein begeisterter Mathematiker, ein höherer Verstand, welcher neue Gedanken schafft, gehört der Mathematik nicht mehr an, er wird zum Naturforscher. Wenn sie irgendwo Nutzen schafft, so geschieht dies durch ihre Anwendungen.

Die Mechanik, der Physiker, der Astronom benutzen die Mathematik wie ein völlig unentbehrliches Instrument, was ihnen als Mittel dient, um gewisse Zwecke zu erreichen; sie müssen in seiner Handhabung geübt sein, ihr Gebrauch setzt eine mechanische Fertigkeit voraus, die nur ihr Gedächtnis beschäftigt, aber ohne Denkkraft, ohne Urtheil, ohne Scharfsinn und Beobachtungsgabe sind ihnen alle mathematischen Kenntnisse völlig nutzlos.

Ein jeder Mensch, dem die Natur Vernunft gegeben hat, kann bei einiger Gedächtnisgabe sich mit allen Lehrsätzen der Mathematik aufs vollkommenste bekannt machen, er kann es in ihrer Handhabung als Instrument zu einer großen Fertigkeit durch Uebung bringen, ohne im Stande zu sein, sich die Lösung auch nur der kleinsten Aufgabe zu setzen, ohne mit einem Worte in irgend einer Weise nützlich zu seyn. Wenn wir ihm eine Aufgabe und damit die Bedingungen zur Lösung einer Frage geben, so ist er im Stande, durch die Vornahme der ihm geläufigen mechanischen Operationen, zu einer Antwort in einer gewissen Form, ausgedrückt durch gewisse Zeichen zu gelangen, deren Sinn ihm durchaus unverständlich ist, von deren Wahrheit man nur durch gewisse andere Bedingungen sich überzeugen kann.

Sobald er aber die Fähigkeit und das Talent besitzt, eine Frage zu lösen und die Wahrheit seiner Resultate selbst zu prüfen, so hört er auf Mathematiker zu sein, er wird zum Naturforscher.



Er heisst Mechaniker oder Astronom, er heisst mathematischer Physiker, wenn er, von der Beobachtung gewisser Erscheinungen ausgehend, ihren Zusammenhang zu ermitteln, wenn er die Ursachen aufzufinden weifs, durch die sie hervor gebracht werden, wenn er die Resultate seiner Forschungen und Untersuchungen nicht nur in der Sprache des Mathematikers auszudrücken vermag, sondern wenn er überdies noch die Fähigkeit besitzt, Anwendungen davon zu machen, oder was ganz das nemliche ist, wenn er die mathematische Formel in einer Erscheinung wieder geben und hierdurch ihre Wahrheit beweisen kann. Kann er es nicht, so ist er ein bloßer Rechenkünstler.

Zu einem Astronom, einem Physiker gehört also neben der Mathematik, die er als Instrument gebraucht, noch etwas was dem reinen Mathematiker ganz entbehrlich ist; es gehört dazu die Kunst, Beobachtungen zu machen, die Erscheinungen zu interpretiren, die Fähigkeit, einen Vernunftschluss durch eine von ihm willkürlich hervorgerufene Erscheinung auszudrücken, eine Reihe von Schlüssen durch Versuche zu beweisen.

Der Mathematiker empfängt etwas Gegebenes als Frage und gibt uns dafür als Antwort das Ergebnifs seiner Rechnung, ohne im Stande zu sein, die Wahrheit oder den Irrthum darin zu erkennen.

Der Physiker stellt sich selbst die Frage, er erforscht die Bedingungen einer Erscheinung, einer Wirkung, die Ursachen ihres Wechsels. Wenn seine Frage richtig gestellt, wenn alle Factoren richtig aufgefasst und in Rechnung genommen sind, so gelangt er mit Hülfe mathematischer Operationen zu einem einfachen Ausdruck der unbekanntten Gröfse, des gesuchten Verhältnisses. Dieser Ausdruck in Worten übersetzt, erklärt den Zusammenhang der beobachteten Erscheinungen, seiner Versuche, er ist wahr, wenn er ihm er-

laubt, eine gewisse Reihe von andern Erscheinungen hervorzurufen, welche Folgerungen dieses Ausdrucks sind,

Man bemerkt leicht, wie sich hier die Mathematik von der Naturforschung trennt, daß ein hoher Grad von Einbildungskraft, Scharfsinn und Beobachtungsgabe sich mit Mathematik verschwistern müsse, um einen Physiker hervorbringen; allein im gewöhnlichen Leben geht es wie in allen Dingen, der Effect wird mit der Ursache verwechselt. Man schreibt den Dampfmaschinen zu, was dem Feuer, den Steinkohlen, was dem menschlichen Geiste angehört. Es giebt keine Wissenschaft, in welcher sich mehr Geistesarmuth, mehr Unfähigkeit zum Denken, ein größerer Mangel an wahrer Einsicht und Verstand, mehr Kurzsichtigkeit und Schwäche unter dem Mantel des Wissens und der Gelehrsamkeit versteckt hält, als in der Mathematik.

Wie oft muß nicht bei Facultätsprüfungen die beste Nummer in der Mathematik, Examinanden gegeben werden, welche in allen übrigen Fächern nicht den gesunden Menschenverstand bewähren.

Der seichteste, gedankenloseste Kopf, der einige Gewandtheit in der mathematischen Analyse besitzt, man hält ihn, er hält sich für fähig, die Lehrsätze der Physik zu erläutern, er, welcher nicht die geringste Fähigkeit hat, ihre Bedeutung aufzufassen. Er hält die Entwicklung einer gewissen Reihe von Schlüssen erst dann für wahr, wenn ihnen ein mathematischer Ausdruck unterlegt werden kann, als ob diese Sprache eine andere wäre, als die der Vernunft und Logik, nur ihre Form ist eine andere. Er versteht die Schlüsse des Physikers nicht, er glaubt die Formel zu begreifen und er weiß doch nichts von ihr, als daß sie keinen Widerspruch in sich schließt. Es giebt kaum eine Täuschung, welche größer ist, als die, daß die Mathematik a priori zur Entdeckung einer neuen Wahrheit gelangen könnte, es muß ihr etwas Bekanntes,

Untersuchtes unterlegt werden, und wenn diese Vorbereitete zur Verarbeitung nach ihren Regeln sich eignet, so zieht der Astronom, der Mechaniker, der Physiker die bewundernswürdigsten Resultate daraus, der reine Analytiker kann es aber nicht.

Wie gering an Zahl sind Mathematiker, die ihre eigene Wissenschaft um einen kleinen Schritt nur, voran gebracht haben, die etwas anderes als Lehrbücher hervorzubringen vermögen. Diese seltenen Männer, sie sind höher zu achten, als wie die ausgezeichnetsten Forscher in irgend einem andern Felde, eben weil sie alles aus sich selbst und nichts von Außen schöpfen.

Die Experimentalphysik ist es, welche Thatsachen, Erscheinungen entdeckt, untersucht und dem mathematischen Physiker vorbereitet; es ist ihre Aufgabe, alle Wahrheiten durch die Sprache der Erscheinungen auszudrücken, zu beweisen und anschaulich zu machen. Ein Vortrag über Experimentalphysik, worin die Entwicklung einer Lehre in einer andern Form gegeben wird, als in der Form von Erscheinungen, von Versuchen, ist ein Unding, es ist Alles, nur keine Physik.

Die Chemie verfährt in der Beantwortung von Fragen in derselben Weise, wie die Physik. Sie lehrt die Mittel kennen, welche zur Kenntniss der mannigfaltigen Körper führen, woraus die feste Erdrinde besteht, welche Bestandtheile des thierischen und vegetabilischen Organismus bilden.

Wir studiren ihre Eigenschaften, die Veränderungen, die sie unter gewissen Bedingungen, bei Berührung mit andern erleiden. Alle beobachteten Erscheinungen zusammengenommen bilden eine Sprache, jede Eigenschaft oder Veränderung ist ein Wort in dieser Sprache.

Ein jeder Körper zeigt in seinem Verhalten eine gewisse Beziehung zu andern; er ist ihnen ähnlich in der Form, in gewissen Eigenschaften, aber in andern weicht er ab; diese

Abweichungen sind ebenso mannigfaltig, wie die Worte der reichsten Sprache, in ihrer Bedeutung, in ihren Beziehungen zu unsern Sinnen, zu unserm Geiste sind sie nicht minder verschieden.

Die Körper sind verschieden in ihrer Qualität, der geistige Ausdruck ihrer eigenthümlichen Sprache ändert sich, je nachdem sie geordnet sind, wir haben Artikel, alle Fälle, alle Beugungen der Haupt- und Zeitwörter, wir haben eine Menge Synonymen. Dieselben Quantitäten bringen je nach ihrer Stellung ein Gift, ein Arzneimittel, ein Nahrungsmittel, einen flüchtigen, feuerbeständigen Körper hervor.

Wir kennen die Bedeutung der Erscheinungen, der Worte, in denen die Natur mit uns spricht, wir benutzen das Alphabet, um zu lesen.

Eine Mineralquelle in Savoyen heilt Kröpfe, ich stelle an sie gewisse Fragen, und die Buchstaben zusammengestellt sagt sie mir, daß sie Jod enthält. Ein Mann ist unmittelbar nach dem Genusse einer Speise mit allen Zeichen einer Vergiftung gestorben; die Sprache der Erscheinungen, der er sich zum Lesen bedient, sie sagt dem Chemiker, der Mann sey an Arsenik gestorben. Ein Mineral, das seinem Ansehen nach mit einem ihm bekannten Worte Aehnlichkeit besitzt, er bringt es zum Sprechen, es sagt ihm, daß es Schwefel und Eisen oder Chrom, oder Kieselerde und Thonerde oder irgend eins der Worte der chemischen Sprache, in gewisser Weise zusammengestellt oder verbunden, enthält.

Dies ist die chemische Analyse.

Die Sprache der Erscheinungen leitet uns zu Combinationen, aus denen tausend nützliche Anwendungen sich ergeben; sie führen uns zu Verbesserungen in den Fabriken und Gewerben, in der Bereitung der Arzneien, in der Metallurgie. Wir haben den Ultramarin entziffert, wir kennen seine Bestandtheile, es handelt sich jetzt darum, das Wort durch eine

Erscheinung wiederzugeben, den Ultramarin mit allen seinen Eigenschaften wieder darzustellen.

Diefs ist die angewandte Chemie.

Kaum ist bis jetzt eine Anforderung der Gewerbe, der Industrie, der Physiologie durch die wissenschaftliche Chemie unbefriedigt geblieben. Eine jede Frage, scharf und bestimmt gestellt, ist bis jetzt gelöst worden; nur wenn der Fragende selbst nicht klar über dasjenige war, worüber er Erläuterung begehrte, blieb er ohne Antwort.

Die letzte und höchste Aufgabe der Chemie ist die Erforschung der Ursachen der Veränderungen, der gemeinschaftlichen Factoren in verschiedenen Reihen von Erscheinungen, die Benutzung der ausgemittelten Gesetze um das Uebersinnliche dem geistigen Auge anschaulich und begreiflich zu machen.

Um in dem mit unbekanntem Chiffren geschriebenen Buche lesen zu können, um es zu verstehen, um den Zusammenhang der Erscheinungen erfassen zu können, um sie und die Kräfte, durch die sie hervorgebracht werden, unserm Willen unterthan zu machen, müssen wir zuerst das Alphabet kennen lernen, wir müssen uns mit dem Gebrauche dieser Zeichen bekannt machen und uns Gewandtheit und Uebung in ihrer Handhabung verschaffen. Wir müssen die Regeln kennen lernen, die allen Combinationen zum Grunde liegen. Aehnlich wie die höhere Mechanik, die Physik eine grosse Geübtheit in der mathematischen Analyse voraussetzt, muß der Chemiker als Naturforscher, sich die vertrauteste Bekanntschaft mit der chemischen Analyse und seiner ihm eigenthümlichen Combinationslehre erworben haben, alle seine Schlüsse, seine Resultate drückt er durch Erscheinungen, durch Versuche aus, jeder Versuch ist ein in eine Erscheinung gebrachter Gedanke.

Es gab eine Zeit, wo die Chemie, wie die Astronomie, Physik und Mathematik weiter nichts als eine durch Erfah-

rung ausgemittelte, und in Regeln gebrachte Experimentirkunst war; seitdem man aber die Ursachen und Gesetze kennt, die diesen Regeln zu Grunde liegen, hat die Experimentirkunst ihre Bedeutung verloren.

Das mühsame Erlernen von Handgriffen, von Verfahrensweisen, von Vorsichtsmaafsregeln in der Industrie, den chemischen Gewerben, der Pharmacie, die sonderbaren Attribute des Chemisten früherer Zeit, ihre Oefen und Gefäße, sie sind zu Curiositäten geworden; alles dieses erlernt sich nicht mehr, es versteht sich von selbst, da man die Ursachen kennt, die sie nothwendig gemacht haben. Das Gelingen einer Operation, eines Versuches, es hängt nicht mehr von der Geschicklichkeit ab, sondern von Kenntnissen, ein Mißglücken beruht auf Mangel an Kenntnissen, das Entdecken auf Gewandtheit im Combiniren und auf dem Denkvermögen.

In unsern Vorlesungen machen wir die studirende Jugend mit dem Alphabete bekannt, in unsern Laboratorien erlernen sie den Gebrauch dieser Zeichen, sie erwerben sich Fertigkeit im Lesen der Sprache der Erscheinungen, die Regeln der Combinationen, Gewandtheit und Gelegenheit, sie in Anwendung zu bringen.

Die Bedeutung der Zeichen und Buchstaben verliert und verwischt sich nicht mehr, wenn sie zu einer geistigen Sprache sich gestaltet haben, ihre Anwendung, ihr Nutzen zum Bereisen, zum Erforschen aller unbekanntem Länder, wo die nämliche Sprache gesprochen wird, wo sie zum gegenseitigen Verständniß, zur gegenseitigen Belehrung dient, ist augenfällig. Die Grenzen dieser Länder und Gegenden, sie sind überschreitbar ohne Kenntniß dieser Sprache, allein ohne sie begehen wir zahllose Irrthümer, wir fordern Brod und erhalten einen Stein, wir können uns nicht nach Sitte und Gewohnheiten, nach dem Bedürfniß, nach den Nahrungsquellen ihrer Bewohner, nach ihrer Regierungsform erkun-

digen, denn alle Mittel, sich verständlich zu machen, sie zur Mittheilung, zum Sprechen zu bringen, sie fehlen.

Die *Medicin*, die *Physiologie*, die *Geognosie*, die *Mineralogie*, die *Experimentalphysik*, sie sind diese unbekanntes Länder. Wo anders als in den Laboratorien der Chemiker kann man die Sprache erlernen, die uns verbürgt und befähigt, in der Erforschung derselben etwas mehr zu erzielen, als eine bloße Kenntniß der Form und äußerlichen Beschaffenheiten.

Preußen, ein Land auf der höchsten Stufe der Kultur und Intelligenz, besitzt keinen Ort, wo sich der Physiolog, der Geognost, der Arzt, der Industrielle, der Physiker mit der Sprache der Erscheinungen bekannt und vertraut machen kann, in Preußen existiren keine chemischen Laboratorien. Der Jugend ist eins der anziehendsten, schönsten und mächtigsten Mittel einer höheren Kultur des Geistes entzogen, die gegenwärtige, die künftige Generation, sie hat keine Gelegenheit, sich in Chemie zu unterrichten, die Nation kann nicht zum Selbstbewußtseyn ihrer Kraft, zum Schaffen zahlloser neuer Quellen der Nahrung, des Erwerbs gelangen, denn diese ist nur möglich durch Unterricht in chemischen Laboratorien.

Alle Intelligenz fließt dem Staatsdienste zu, der Staat wird zu einer Versorgungsanstalt für Menschen, die durch gründliche Kenntnisse in der Chemie und den Naturwissenschaften zu reichen, wohlhabenden, ja unendlich nützlichern Staatsbürgern sich ausgebildet haben würden. Man warnt vor dem Studium der Jurisprudenz, denn es ist kein Bedürfniß vorhanden, um so viele unnütze Kraft zu verwenden; aber man eröffnet keine Straßen und Kanäle, um ihnen eine andere, eine zweckmäßigere Richtung zu geben, um ihnen die Mittel zu einer gesicherteren Zukunft zu verschaffen.

Sehen wir nicht an den meisterhaften Untersuchungen J. Müller's, Schulz's, Schwann's, Arnold's, Valen-

tin's, Wagner's etc., woran die Physiologie Mangel leidet? Ich erkenne ihre innere Ueberzeugung an jedem Worte, was sie sprechen, an jedem Versuche, den sie anstellen; die Kenntniss der Form befriedigt sie nicht mehr, sie sind durchdrungen von der Wichtigkeit einer tieferen, inneren, einer chemischen Einsicht, und wenn auch ihr Genius die Schwierigkeiten einer Sprache überwältigt, welche zu erlernen sie keine Gelegenheit hatten, so drücken sie die erhaltenen Antworten wie das böse Gewissen, sie können dabei nicht ruhig schlafen, es fehlt ihnen das innere Gefühl der Befriedigung.

Minder begabte Physiologen machen der Chemie den Vorwurf, daß alle ihre Resultate für sie nutzlos, unfähig irgend einer Anwendung sind. Wie ungerecht, da sie ihren Sinn, ihre Bedeutung nicht verstehen; es ist für sie ebenso unmöglich, ein deutsches Werk in hebräischen Charakteren geschrieben zu lesen, wenn sie diese Buchstaben nicht kennen.

Den nämlichen Vorwurf macht die Medicin, der Physiologie und Chemie, und zwar beiden mit demselben Unrechte. Die Experimentirkunst erkennt als Principien nur Regeln an, aus der Erfahrung entnommen, was in diesen und jenen Fällen gut und nicht gut wirkte, nach dem Warum, nach den Ursachen fragt sie nicht. Was gehen die Ursachen einen Heilkünstler an! Von welchem Standpunkte aus würden aber die abnormen, die krankhaften Zustände in dem menschlichen Organismus beurtheilt werden, wenn uns die normalen mit genügender Sicherheit bekannt wären, wenn wir etwas klarere Vorstellungen über den Verdauungs-, Assimilations- und die Excretionsprozesse hätten. Wie ganz anders würde die Behandlungsweise der Krankheiten seyn. Sie haben keine richtigen Begriffe über Kraft, Ursache und Wirkung, sie halten das Produkt der Thätigkeit eines Organs für den Zweck seines Vorhandenseyns, die Leber ist für sie da, um Galle zu erzeugen. Alles dieses ist bemitleidenswerth. Ohne wahrhaft wissens-



schaftliche Bildung, ohne praktische Einsicht in das Wesen der Naturerscheinungen, ist es ein Wunder, daß sonst verständige Menschen die widersinnigsten Ansichten zu ihren eigenen machen, daß eine Seherin von Prevorst, daß Hahnemann's Lehren über die Verstärkung von Arzneiwirkungen, daß sie Gläubige und Anhänger unter ihnen finden? Der Verstand schützt nicht vor Aberglauben, es giebt kaum ein Ereigniß der Zeit, welches fähiger gewesen wäre, die tiefe Stufe der naturwissenschaftlichen Bildung der Aerzte in ein helleres Licht zu setzen, als die Homöopathie.

Kann man erwarten, daß sie aus den Entdeckungen des Physiologen, des Chemikers auch nur den kleinsten Nutzen ziehen, kann man sie für fähig halten, auch nur die unbedeutendste Anwendung davon zu machen, wenn sie nicht mit philosophischem Geiste das Wesen der Naturforschung erfafst, wenn sie nicht gelernt haben, die Sprache der Erscheinungen zu interpretiren. Alle Entdeckungen der Physiologie und der Chemie, Tiedemann's und Gmelin's, Magendie's und Müller's Forschungen sind für sie völlig unverständlich.

Von dieser Generation der verstocktesten Selbstüberschätzung und Unwissenheit ist kein Fortschritt für die Wissenschaften zu erwarten; mit welcher Hast, mit welcher Begierde erfassen sie die falsche Göttin, die man deutsche Naturphilosophie nennt, dieses mit Stroh ausgestopfte und mit Schminke angestrichene todte Gerippe, was ihnen Licht verspricht, ohne ihnen nur die Mühe zu machen, die Augen zu öffnen, was ihnen Resultate ohne Beobachtungen, ohne Untersuchungen giebt, ohne sich nur über Beschaffenheit und Form, über Zweck und Thätigkeit von dem zu unterrichten, was man erklären will. Mit *Lebenskraft*, mit *dynamisch*, mit *specifisch*, mit lauter in ihrem Munde sinnlosen Worten, die man selbst nicht versteht, erklärt man Erscheinungen, die man ebenfalls nicht versteht. Die Lebenskraft der Naturphi-

osophie ist der *horror vacui*, der *Spiritus rector* der Unwissenheit.

Kaum giebt es eine Thätigkeit, einen Zustand der Materie, welcher dem körperlichen und geistigen Auge verborgener und dunkler war als der, welchen wir mit *elektrisch* bezeichnen. Ein Jahrtausend seit der Entwicklung der Physik ist vorübergegangen, ehe der menschliche Geist nur eine Ahnung von der Existenz der ungeheuersten Naturgewalt hatte, die unbemerkt, an allen Veränderungen der unorganischen Natur, an allen Processen des animalischen und vegetabilischen Lebens Antheil nimmt. Der Naturforscher machte sie zu seiner Dienerin, unabgeschreckt durch Schwierigkeiten ohne Zahl, in Folge von unermüdlchen Untersuchungen erwarb er sich ihre genaueste Bekanntschaft, er weifs jetzt, dafs sie mit *Wärme*, *Licht* und *Magnetismus* von einer Mutter stammt; durch sie hat er diese ihre Geschwister sich unterthan gemacht, sie folgen seinem Rufe, mit ihrer Hülfe zeichnet er dem Blitze seinen Weg vor, er lockt damit die edlen Metalle aus ihren ärmsten Erzen, durch sie gelang es ihm, die wahre Beschaffenheit der festen Erdrinde zu ergründen, und er setzt mit ihrer Hülfe Schiffe in Bewegung.

Eine Kraft läfst sich nicht sehen, wir können sie mit unsern Händen nicht fassen, ihre Eigenthümlichkeit, die Art und Weise ihrer Thätigkeit, sie kann von dem menschlichen Geiste nie in ihren Aeußerungen und Wirkungen erforscht werden!

Für die Naturphilosophie ist der Zustand der Materie, den man *lebendig* nennt, dasselbe, was die otahaiti'schen Priester für *Tabu* (unantastbar, heilig) erklären; versucht man dieses Geschlecht zum Sehen zu bringen, so reifen sie sich lieber die Augen aus. Während der wahren Philosophie eine jede Beobachtung, die Ermittlung einer jeden Erscheinung, die Auffindung eines jeden Irrthums, ein Samenkorn ist,

aus dem sie eine richtigere Anschauung, aus dem sie die Wahrheit entwickelt, stößt ihre wahnsinnige Schwester die Speise zurück, von der sie sich nährte, die ihr Kraft und Leben zu einer Zeit gab, als sie von der Vernunft noch nicht verlassen war.

Die Thätigkeit, das Wirken der Naturphilosophen war die Pestilenz, der schwarze Tod des Jahrhunderts. Von ihnen stammen diese, dem wissenschaftlichen Geiste unwürdigen Meinungen her, daß die Schöpfungskraft der Natur, aus verwitterten Gebirgsarten, verwesenen Pflanzenstoffen und Regenwasser, die mannigfaltigsten Pflanzen, ja selbst Thiere, lebendige Wesen ohne Samen zu erzeugen vermag, daß Läuse bei Kindern in Folge von Krankheitsprocessen entstehen, daß der thierische Organismus fähig ist, Eisen und Phosphor zu erzeugen! Alle diese Meinungen sind nur die Folgen von dem Mangel an Untersuchungen, sie sind nur Ausflüsse der Unwissenheit, welche damit ihre Trägheit, ihre Unfähigkeit, den Ursprung zu entschleiern, zudeckt. Sind solche Kinder am Verstande, welche Meinungen dieser Art, ohne Prüfung, als Wahrheiten annehmen, welche die Wirkung von Mineralwassern einer besonderen Art von latenter Wärme und Elektrizität (andere Ausdrücke für *Brunnengeist*) zuschreiben, sind sie im Stande, sich Rechenschaft über irgend eine andere Erscheinung zu geben, die Quelle einer Gesundheitsstörung zu finden, ihre Ursache zu erforschen. Kann man solche Schwindler Naturforscher oder Philosophen nennen, die den ersten Grundsatz der Naturforschung und Philosophie, *nur das Beweisbare und Bewiesene für wahr gelten zu lassen*, auf die gewissenloseste Weise verletzen! Wer möchte ihnen nicht mitleidig und nachsichtig das Spielzeug lassen, womit sie, anstatt würdigerer Beschäftigungen, ihr Leben ausfüllen, ständen sie nicht an vielen Orten an der Spitze der Universitäten, der Brennpunkte der Wissenschaften, von denen aus die Wahrheit und das Licht

sich nach allen Seiten hin verbreiten soll, vergifteten diese falschen Propheten nicht unsere Jugend, und machten sie unfähig, an unsern Forschungen Theil zu nehmen, dem Staat und ihren Mitmenschen zu nützen! Einen Menschen, der im Zustand der Tollheit einen andern umbringt, sperrt der Staat ein und macht ihn unfähig zu schaden, und ihnen erlaubt man, heut zu Tage noch, unsere Aerzte zu bilden und ihnen ihren eignen Zustand der Tollheit mitzuthellen, der ihnen mit Gewissensruhe und nach Principien erlaubt, tausende zu tödten! \*)

Männer wie Schönlein, Tiedemann und Müller sind die Vorläufer, die Morgenröthe eines neuen Tages, ihre Stimmen werden nicht verhallen, die Medicin muß durch sie zum Selbstbewußtsein kommen.

Die Naturphilosophen machen der Chemie die ekelhaften Schmierereien mit Blut, Gehirnschubstanz, über Magensaft, über Chylus und Chymus etc., die man Untersuchungen nennt, zum Vorwurf und sind doch selbst die Schöpfer dieser chemischen Analysen. Hättet ihr Fragen gestellt, sie wären gelöst worden, aber um Fragen zu stellen, muß man denken, muß man wissen, was man will. Ihr wußtet keine Fragen zu stellen, von Euch mußte die Richtung angegeben werden. Ohne selbst Physiolog zu sein, blieb denn dem Chemiker etwas anderes übrig, als ins Blaue hinein Versuche zu machen? Wie konnte der Chemiker wissen, was Euch fehlte, was Ihr von ihm be-

---

\*) Ich kenne eine deutsche Universität, auf welcher die Geistesverwirrung der Naturphilosophen es dahin gebracht hat, die Physik als Gegenstand des Wissens für den Arzt für unnöthig zu erklären, ein Land, wo der *examinierte Arzt* die Gesetze der *Bewegung*, der *Wärme*, der *Elektricität*, des *Magnetismus* nicht kennt, wo er von der Funktion des *Herzens*, von dem wunderbaren Mechanismus des *Auges*, des *Ohrs* der *Atmungs-* und *Stimmorgane* keine Vorstellung zu haben braucht, wo in einem Vortrag über Physiologie die Existenz der Blutkügelchen deshalb geläugnet wird, weil man sie mit bloßem Auge nicht sieht!!

darftet, womit er Euch nützlich sein konnte, um Euch in der Beantwortung physiologischer Fragen zu helfen? Es ist Eure und nicht die Aufgabe des Chemikers und Physikers, Licht über die organischen, über die Lebensprocesse zu verbreiten, Ihr müßt Euch mit den Wegen und Hilfsmitteln beider, mit der Sprache der Erscheinungen vertraut machen, erst dann seid ihr im Stande, einen Schritt weiter zu gehen.

Es ist der vernünftigen Naturforschung ganz entgegen, Bildungs-, Ernährungs- und Secretionsprocesse im Organismus erklären zu wollen, ehe man weiß, was Eiweiß, Käsestoff, Faserstoff, Osmazom, Gehirns substanz etc. ist, alles dieß sind bloße Namen, deren Buchstaben man höchstens kennt; ehe man ihre Eigenschaften und ihr Verhalten, ehe man die Metamorphosen kennt, die sie in Berührung mit andern erleiden, ehe man mit einem Worte sie zum Sprechen gebracht hat, kann man erwarten, daß sie uns etwas sagen werden? Der Mineralog studirt Chemie für seine Zwecke, er lernt mit dem Löthrohr umgehen, er lernt seine Analyse machen, er braucht den Chemiker nicht mehr; so lange die Physiologie Hülfe von der Chemie erwartet, ohne selbst Hand mit anzulegen, wird sie von ihr nicht befriedigt werden können.

Der Harnstoff, das *Allantoin*, die *Säure* der Ameisen und der Wasserkäfer, die *Oxalsäure*, das *flüchtige Oel* der *Baldrianwurzel*, der *Blüthe* der *Spiraea Ulmaria* sind Produkte des Lebensprocesses. Ist es nicht sonderbar, daß die occulte Lebenskraft, welche sie hervorgebracht hat, diese für alle Vorstellungen unfasbare Thätigkeit durch ganz gewöhnliche chemische Kräfte vertreten werden kann, daß mit diesen absolut identische Wirkungen hervorgebracht werden können.

Aus dem Koth der Schlangen und Vögel erzeugt die Chemie die krystallinische Substanz in der allantoischen Flüssigkeit der Kuh, aus verkohltem Blut Harnstoff, aus Sägespänen

Zucker, Ameisensäure und Oxalsäure, aus Weidenrinde das Oel der Spiraea Ulmaria, aus Kartoffeln das flüchtige aromatische Oel der Baldrianwurzel, lauter Materien, die nur ihren Elementen nach darin vorhanden waren.

Sind dies denn Erfahrungen, die unsere Hoffnungen darniederbeugen, daß es uns nicht gelingen sollte, die Verbindungen, woraus die Muskelfaser besteht, mit allen ihren Eigenschaften zu erzeugen? das Organ selbst, eine Leber oder Niere, ein Blutkugeln, ein Auge, wird ein vernünftiger Mensch in einem Laboratorium nicht hervorbringen wollen. Wenn wir wissen, daß die Erzeugung von Blausäure und Bittermandelöl in den bitteren Mandeln, von Senföl und Sinapin im Senf, von Zucker in keimenden Samen, Resultate chemischer Zersetzungen sind, daß ein tochter Kalbsmagen auf Amylon gerade so wirkt wie ein lebender, daß mit Hilfe desselben und etwas Salzsäure hart gekochtes Eiweiß die nämliche Form wie in dem lebendigen Magen erhält, sind denn dies Gründe zu glauben, daß wir den Metamorphosen, welche die Nahrungsmittel im Organismus erfahren, nicht näher kommen können?

Aber dies sind ja lauter organische Körper, lauter Theile von Organismen, denen die unbegreifliche Thätigkeit, die Lebenskraft, in ihren letzten Aeusserungen noch inne wohnt. Macht uns Zucker, Gallenfett, Harnstoff etc. aus Holzkohlen, Stickstoffgas und den Bestandtheilen des Wassers und wir wollen an den Chemismus glauben! So sagen die Kurzsichtigen, die Unwissenden, die Schwachen. Sie verlangen von dem Chemismus, was selbst der Lebenskraft hervorzubringen durchaus unmöglich ist; aus Holzkohlen und den Bestandtheilen des Wassers kann sie keinen Zucker, kein Fett erzeugen.

Seitdem die Chemie genau den Weg verfolgt, welcher der Lebenskraft selbst vorgezeichnet ist, seitdem sie die Meta-

morphosen der organischen Verbindungen studirt, ist sie im im Stande gewesen, Bestandtheile der Organismen hervorzubringen.

Solange der wissenschaftliche Arzt es versäumt, Naturwissenschaften und namentlich die Chemie und Experimental-Physik zum Gegenstande des gründlichsten und genauesten Studiums und zwar als Vorbereitungswissenschaften für sein Hauptfach zu machen, wird die Medicin in ihren wichtigsten Aufgaben in der Hebung und Beseitigung von anormalen Zuständen in dem Organismus, kein Licht erhalten. Und wenn der Physiolog es vernachlässigt, sich die vertrauteste Bekanntschaft mit allen Hilfsmitteln chemischer Untersuchungen zu verschaffen, so wird er nie im Stande seyn, der Medicin Dienste zu leisten oder die Grenzen seiner eignen Wissenschaft zu erweitern. Bartscheerer und Naturphilosophen bedürfen bekanntlich der Naturwissenschaften nicht, um sich selbst zu etwas zu machen.

Wo soll nun, kann man fragen, der Mediciner, der Physiolog in Preussen sich diese so nothwendigen Befähigungen erwerben?

In *Berlin* können beide es nicht, von einem chemischen Laboratorium in *Breslau* habe ich nie etwas gehört, die Vorlesungen werden daselbst von Herrn Fischer (?) gehalten. In *Königsberg* existirt kein chemisches Laboratorium, in *Bonn* ist es ein technologisches Cabinet, in *Greifswalde* beschäftigt man sich ausschließlich mit medicinischer Chemie, in *Halle* ist Schweigger ausgezeichnet durch seine tiefen historischen Forschungen über Physik \*).

\*) Wie groß der Nachtheil ist, den zuweilen allgemeine Maaßregeln auf die Studien haben, wird man daraus entnehmen können, daß vor zwei Jahren zwei junge Preussen, die keine Gelegenheit in ihrem Vaterlande hatten, sich in Chemie auszubilden, von ihrer Regierung gezwungen wurden, *Gießen*, wohin sie sich dieses Zweckes wegen begeben wollten, zu verlassen und damit dieses Studium aufzugeben.

Der Unterricht in der praktischen Chemie, die Bekanntschaft mit den Mitteln zu Untersuchungen, mit den Wegen, welche zu Entdeckungen führen, sie verursachen einen Aufwand, den der Staat mit demselben Rechte auf sich nehmen muß, als er den Medicinern eine akademische Klinik, als er den Botanikern einen Pflanzengarten, und die Mittel, beide zu unterhalten, giebt. Was in der Mathematik ein Punkt, eine Linie ist, heisst in einem chemischen Laboratorium ein Pfund Schwefelsäure, Salpetersäure, Kupferoxyd etc., lauter Dinge, welche Geld kosten, lauter Gegenstände, welche verwendet werden müssen, nicht um Stiefelwichse zu machen, oder Seife zu kochen, sondern die dazu dienen, um den Studirenden mit der Sprache der Erscheinungen, mit den Eigenschaften der Körper und ihrem Verhalten bekannt zu machen.

Man denke sich, wie viele Aerzte man haben würde, wenn auf unsern Universitäten der Mediciner seinen Theil an der Unterhaltung des akademischen Hospitals zu tragen, von dem Staate gezwungen wäre! In Gießen sind im Durchschnitt 60 Studirende der Medicin, und die jährliche Unterhaltung des Klinikums verursacht einen Aufwand von mehr als 20,000 Fl. Von 60 Studenten würde ein Jeder jährlich 333 Fl., ohne die Collegengelder, zu bezahlen haben, wenn die jährliche Ausgabe durch sie gedeckt werden sollte; in einer vierjährigen Studienzeit macht dies genau 1332 Gulden aus. Für einen solchen Preis würde man schwerlich Aerzte haben. Für einen Jeden, welcher die Vorlesungen über Botanik hört, giebt der Staat durch die Unterhaltung des Pflanzengartens jährlich 70—80 Fl. aus.

Alles dieses sind Ausgaben, deren Nothwendigkeit sich von selbst versteht. Warum stellt man aber die chemischen Laboratorien nicht ebenfalls in eine Linie mit den andern akademischen Instituten? Warum verlangt man von dem, der sich praktisch in Chemie unterrichten will, daß er selbst die



Kosten seines Unterrichts trage? Ist dieser Zustand nicht der Grund, daß von einem tiefen gründlichen Studium der Chemie in Preussen gar keine Rede ist, daß sich in diesem Lande keine wissenschaftliche Chemiker, und nur einseitig unterrichtete Aerzte und Physiologen ausbilden können! In England und Paris, wo die Reichthümer mehrerer Welttheile zusammenfließen, können allein sich Laboratorien halten, deren Aufwand von den Studirenden getragen wird, aber bei uns nicht. Ein achtmonatlicher praktischer Cursus in Chemie kostet in der Sorbonne und der Ecole de Medicine 1500 Fc., in London 50 £ Sterling. Wo sind denn bei uns junge Männer, die bei Neigung und Talent die Mittel besitzen, so schwere Kosten zu tragen!

H. Rose, der einzige Mann, von dem in Preussen der praktisch-wissenschaftliche Unterricht ausgeht, der Einzige, dem es Freude macht und der Geschick besitzt, junge Männer zu Chemikern zu bilden, es fehlen ihm alle Mittel für den Unterricht. Sein Laboratorium ist ein gemiethetes, für den Zweck, zu dem es bestimmt ist, durchaus nicht eingerichtetes Lokal, von welchem die Regierung einen Theil der Miethen trägt; aber er hat keinen Pfennig, um den jährlichen Verbrauch zu decken.

Wenn Rose etwas mehr wie Buchstabiren und Lesen lehren will, so fehlen ihm die Eleven, denn die Kosten sind zu groß. Eine Zeitlang hielt er einen Cursus von 4 Stunden wöchentlich, aber er konnte nur Unterricht in der Analyse von Mineralien ertheilen, welche den kleinsten Aufwand erfordern, allein selbst für diese mußte er das ganze Honorar opfern und noch überdies von seinem Vermögen zusetzen. An Uebung in Untersuchungen in wissenschaftlichen Arbeiten konnte in solchen Verhältnissen nicht gedacht werden, nur Mineralogen konnten sich bei ihm nothdürftig unterrichten.

Ein jährlicher Aufwand von 2—3000 Thlr. ist in Berlin kaum hinreichend, um einer Anzahl von jungen Männern Gelegenheit zu geben, von des Morgens bis Abends in einem Laboratorium sich zu beschäftigen. Diese Summe ist freilich für die Begriffe und Ansichten, in denen man aufgewachsen ist, viel zu groß, es wird deshalb in Berlin niemals ein Chemiker gebildet werden. Zur Ehre und zum Ruhm einer erleuchteten Staatsregierung und den Ständen des Landes, welche die Bedürfnisse der Zeit mit größerer Einsicht und Weisheit erkannt haben, in Gießen wird weit mehr für diese Zwecke verwendet. Der jährliche Fond des Laboratoriums beträgt 1500 Fl.

Rammelsberg hat ein Laboratorium eröffnet, er erhält aber von der Regierung nicht die kleinste Unterstützung.

Mitscherlich erhält aus dem Fond der Akademie jährlich 4 — 500 Thlr., soviel etwa als hinreicht, um die Bedürfnisse seiner Vorlesung und seiner eignen Untersuchungen zu bestreiten. Er konnte bis jetzt keinem jungen Manne sein Laboratorium öffnen, er hat bis jetzt keinen unterrichtet, der die Wissenschaft auch nur mit einer einzigen neuen Thatsache bereichert hatte, nur eine Analyse von Kautschucköl ist in zwanzig Jahren daraus hervorgegangen. Als Lehrer der Chemie, als Naturforscher ist sein Wirken gänzlich paralytirt, durch eine Masse von untergeordneten Arbeiten, von einer Menge von Aemtern, zu welchen bei weitem minder eminente Talente vielleicht noch geschickter und passender wären.

Alle Menschen treten in eine Periode ihres Lebens, wo sie aufhören in die Wissenschaft selbst thätig einzugreifen, wo sie ihren Gang nicht mehr beschleunigen und ihren Fortschritten nicht mehr zu folgen vermögen. In dieser Zeit können sie durch ihre Erfahrungen, ihre Umsicht und ihr Wissen dem Staatsdienste unendlich nützlich sein; kein Staat handelt in dieser Hinsicht weiser als der französische, die

großen Chemiker, Physiker, Naturforscher und Mathematiker, überflügelt von der Wissenschaft, bleiben immer noch ihre besten Vermittler, die besten Rathgeber in allen Dingen, die sie berühren.

Wenn aber Männer in der Blüthe der Jahre, in der kräftigsten Entfaltung aller Fähigkeiten, für Zwecke verwendet werden, die nicht unmittelbar aus ihrem Berufe als Lehrer hervorgehen, so heißt denn dies doch offenbar ihre Bestimmung vernichten.

In dem sonst so vortrefflichen *Gewerbeinstitute* in Berlin wird Unterricht in Handgriffen und Fertigkeiten ertheilt, Analysen von Gegenständen des Handels und der Gewerbe oder von Mineralien sind das höchste, was man dort zu erzielen sucht; dies sind nun gerade Beschäftigungen, bei denen Urtheil und Denkvermögen sehr wenig in Anspruch genommen werden, sie sind ausreichend, um Tagelöhner und Maschinen zu bilden.

Der Unterricht in Chemie in den Laboratorien der Gewerbe- und polytechnischen Schulen ist an den meisten Orten äußerst mangelhaft. Ein wahrhaft wissenschaftlicher Unterricht soll fähig und empfänglich für *alle und jede* Anwendung machen, und mit der Kenntniss der Grundsätze und Gesetze der Wissenschaft sind die Anwendungen leicht, sie ergeben sich von selbst. Nichts ist nachtheiliger und schädlicher, als wenn der Materialismus oder Nützlichkeitsprincipien in irgend einer Lehranstalt Wurzel fassen, wenn Institute, deren Zweck es ist, die Schüler in den Wegen zu unterrichten, die man einschlägt, um einen Gedanken, oder das Begriffene, Erlernete in einer Erscheinung (durch einen Versuch) auszudrücken, wenn sie dazu benutzt werden, um Seifensieder, Brauntweibrenner oder Schwefelsäure-Fabrikanten aus Kindern zu bilden. Alles dieses vernichtet gänzlich den Zweck des Instituts.

Ich habe viele Laboratorien und Gewerbschulen gesehen, und in den meisten, je nach den besonderen Liebhabereien der Lehrer, die verschiedenartigsten chemischen Gewerbe im kleinen Maassstabe ausgeführt gesehen. Diese Spielereien verzehren den Fond der Anstalten, ohne nur im entferntesten zu nützen.

Ich habe bei Allen, welche das hiesige Laboratorium technischer Zwecke wegen besuchten, Söhne von Fabrikanten oder Personen, die sich für die Industrie bestimmten, eine vorherrschende Neigung gefunden, sich mit Arbeiten der angewandten Chemie zu beschäftigen. Mit einer Art von Furcht und Besorgnis folgen sie gewöhnlich meinem Rathe, alle diese zeitversplitternden Tagelöhnerarbeiten bei Seite zu setzen und sich lediglich mit der Art und Weise bekannt zu machen, wie rein wissenschaftliche Fragen lösbar sind und gelöst werden müssen, ihr Verstand lernt leicht und schnell die besten Mittel auffinden, sie sind es selbst, die sie den Umständen anpassen und modifiziren; alle Operationen, alle Analysen, die zur Ausmittlung eines gewissen Verhaltens dienen, welche angestellt werden müssen, um die Bedingungen zur Lösung der Aufgabe zu erforschen, sie haben einen bestimmten Zweck; ein jeder erhält einen gewissen Reiz, der aller Ermüdung vorbeugt, und ist die Frage wirklich gelöst, so kennen sie damit die Mittel und Wege, um alle andere ähnliche Zwecke zu erreichen. Ich kenne viele davon, welche jetzt an der Spitze von Soda-, von Schwefelsäure-, von Zucker-, von Blutlaugensalz-Fabriken, von Färbereien und andern Gewerben stehen; ohne je damit zu thun gehabt zu haben, waren sie in der ersten halben Stunde mit dem Fabrikationsverfahren aufs vollkommenste vertraut, die nächste brachte schon eine Menge der zweckmässigsten Verbesserungen. Sie waren daran gewöhnt, bei allen ihren Arbeiten im Laboratorium sich die genaueste und zuverlässigste Kenntniss aller Materien zu erwerben, die

in ihren Arbeiten zur Anwendung kamen, sie hatten als die unerläßlichste Bedingung zur Vermeidung von Irrthümern, die Nothwendigkeit einsehen lernen, die gebildeten Produkte einer gründlichen Untersuchung in Beziehung auf ihre Zusammensetzung zu unterwerfen, woraus sich von selbst die Quelle der Fehler, die Beseitigung der Verluste, die Verbesserung der Apparate, die Vervollkommnung des Verfahrens ergab. Alles dieses lernt man nicht, wenn man nach bloßen Recepten arbeitet.

*Königsberg* ist berühmt als die trefflichste Schule für mathematische Physik; Ehre dem wackern Lehrer, der in Neumann, Jacobi, Dove, Strehlke, Moser und Ries und andern Bereicherern der Wissenschaft den göttlichen Funken geweckt und genährt hat. Ich habe nie gehört, daß man in *Königsberg* Gelegenheit hat, sich in Chemie gründlich zu unterrichten, ein Laboratorium, ein Lokal existirt nicht, ein Fond zu seiner Unterhaltung wird damit natürlich ganz entbehrlich. Dulk hat nicht über 150 Thlr. zu verfügen, womit man den Verbrauch an Brennmaterial nicht bestreiten kann.

In *Halle* giebt es kein chemisches Laboratorium, in *Greifswalde* auch nicht, in *Bonn* ist ein vortreffliches Lokal, was zu allen andern Zwecken vielleicht, aber nicht für ein Laboratorium passend ist.

Diese Zustände sind keiner Widerlegung fähig, sie erklären die Unwissenschaftlichkeit des Ackerbaues, der Pflanzenphysiologie, sie erklären die niedrige Stufe der Geognosie. Ich habe den Ackerbau und die Pflanzenphysiologie in ihren chemischen Beziehungen zum Gegenstande einer kleinen Schrift gemacht, und überhebe mich deshalb hier einer ausführlicheren Besprechung derselben; man wird daraus entnehmen können, wie unmöglich es ist, ohne gründliche Kenntnisse in der

**Chemie die wichtigsten aller Gewerbe, die Land- und Feldwirthschaft, zum Voranschreiten zu bringen. Die Agrikultur, die Pflanzenphysiologie kennen die Bestandtheile der Pflanzen nur ihrem Namen nach, sie nehmen von ihrem Verhalten, von ihren Eigenschaften nicht die geringste Notiz, sie kennen ihre Zwecke und Functionen nicht, sie kennen weder den Boden, noch die Nahrungsmittel der Pflanzen, von denen ihr Leben und Bestehen abhängig ist, sie wissen nicht, was Dünger ist, wo die Pflanze ihren Stickstoff hernimmt, die wichtigste Function schreiben sie einer imaginären Materie, dem *Humus*, zu, welcher in der Form, wie er in ihrer Einbildung existirt, in keiner Bodenart vorkommt. An allen diesem liegt die Schuld an dem Mangel an Gelegenheit, sich in Chemie zu unterrichten.**

Der Mangel an Gelegenheit, sich in chemischen Laboratorien gründliche Kenntniß in der Chemie zu verschaffen, ist die Ursache des niedrigen Zustandes der Geologie. Wie wenige von unsern Geognosten haben mehr als dürftige Kenntniß von Chemie. Man schreibt Bücher über Entstehung, Bildung und Verwandlung von Felsarten, und kennt nicht ihre Zusammensetzung; man legt den höchsten Werth auf die Kenntniß des Vorkommens von Ueberresten gewisser Thiere in manchen Gebirgs-Formationen, und zieht daraus Schlüsse über gleichzeitige Entstehung, über ähnlichen Ursprung; aber auf die Kenntniß der Bestandtheile der Felsarten, die niemals fehlen, die einen unveränderlichen Charakter haben, legt man keinen Werth! Die Stimme von München, sie verhallt im Winde, denn sie verstehen diese Sprache nicht, wie könnte Fuchs darauf rechnen, gehört zu werden! \*)

---

\*) „Ist der Basalt nicht eine ungeheure meteorische Bildung, ein gemeinsames Produkt des Planetensystems? Schließen sich nicht, eben indem die innern Tiefen des eigenthümlichen Lebens in ihrer vollen Unendlichkeit vorherrschen, die Abgründe der bildenden

Die Pharmacie, diese einst so reiche Quelle von tiefen und gründlichen Forschungen in der Naturwissenschaft, sie ist in Preußen im Versiegen, seine Pharmaceuten haben keine Gelegenheit, sich gediegene Kenntnisse in dem wichtigsten Zweige ihrer Wissenschaft, sich Gewandtheit und Uebung in der Sprache der Erscheinungen zu verschaffen, sie nehmen keinen Theil mehr an dem, was sie auf eine so hohe Stufe über alle anderen Länder gestellt hat.

Darf man sich wundern, dafs an und für sich nützliche Lese- und Unterstützungsvereine Gelegenheit gaben, die gutmüthige und schwache Menge mit papiernen Orden und Ehrenstellen zu bekleiden, dafs unterrichtete, gescheute und verständige Männer sich verführen liefsen, öffentliche litterarische Abtritte zu begründen, wo ihren unreifen Lehrlingen erlaubt ist, ihren Meistern Lehren zu geben und vor aller Augen ihre Nothdurft zu verrichten. Von dem grosartigen organischen Ganzen sind durch Eitelkeit und Charlatanismus die Glieder getrennt worden; es giebt eine norddeutsche, eine süddeutsche, eine rheinbaisersche Pharmacie, sie sind zu dem erhabenen Zwecke zusammengetreten, in jährlichen Zusammenkünften die Fortschritte der Wissenschaft zu feiern; der Antheil, den sie mit so grossem Eifer daran genommen haben, er wird im Weine bethätigt. Alles dieses

---

„Kräfte des Universums auf, wie das Licht so auch die Schwere, die Mutter aller Dinge, in ihrer erzeugenden Kraft, den starren Urgegensatz tragend, hervortritt, als wolle die Welt eine Welt gebären? Diese Basaltformation mit allen Gliedern ihrer Bildung scheint uns nun, Vulkane erzeugend, nicht Produkt derselben.“ Steffens *Alt und Neu*. Bd. 1. S. 190 ff.

Ansichten wie die vorstehenden galten und gelten noch jetzt für geistreich und wissenschaftlich, während sie, als Ausflüsse der seichtesten Hohlheit, Ekel erregen sollten. Es ist im Grunde die Physiologie der Naturphilosophen, übersetzt in geologische Redensarten.

sind krebsartigen Geschwüre der Zeit, die das Lebendige in der Wissenschaft untergraben.

In Preussen existirt keine Schule für Lehrer in der Experimentalphysik; in einem Lande, was 6 Universitäten hat, ist kein chemisches Laboratorium: der einzige Ort, den der Staat darbieten kann, um ihnen Gelegenheit zu geben sich Gewandheit und Uebung in der Kunst zu verschaffen, Erscheinungen zu interpretiren und Versuche zu machen. Ich wüsste kaum durch wen Magnus in Berlin ersetzt werden könnte.

Niemanden kann sich verhehlen, das der überwuchernde Humanismus den Fortschritten der Naturwissenschaften und der Medicin überall entgegen tritt; Principien, auf die man in einem halben Jahrhundert mit Scham und dem Lächeln des Mitleids herabsehen wird \*).

- 
- \*) Personen, welche eine besondere Art von Gerechtigkeit gegen sich selbst üben, finden sich vorzugsweise auf deutschen Universitäten, meistens als Lehrer der Philosophie; sie sind es vorzüglich, welche in dem Kampf gegen den Popanz der Zeit das grosse Wort führen. Man erkennt sie leicht daran, das sie jeden Cursus mit einer Vorlesung eröffnen, worin die Wissenschaften dem Range nach classificirt werden; wie in Dupin's Intelligenzkarte von Frankreich hat eine jede ihre Farbe, von dem glänzendsten Weiss, bis zum dunkeln Schwarz. Das merkwürdigste dabei ist, das sie in der Reihe auf einander folgen, wie die Kenntnisse die sie davon besitzen. Philosophie steht natürlich oben an, die Naturwissenschaften nehmen die unterste Stelle ein; die Studierenden gelaugen in ihren Vorträgen zur Ueberzeugung, das Physik und Chemie keine Wissenschaften sind. Es wäre eine wahre Verschwendung von Zeit und Worten, sich mit Jemanden in eine Discussion über einen Gegenstand einzulassen, in welchem ihm alle Begriffe fehlen; diese Philosophen weichen darin gewöhnlich von ihrem grossen Vorgänger Kant ab, das sie es für überflüssig halten, sich klare und bestimmte Vorstellungen durch ein tiefes und gründliches Studium über Dinge zu verschaffen, über welche sie sich ein Urtheil amassen.

Von ihnen datirt sich die Geringschätzung her, mit welcher an vielen Orten die Gymnasiallehrer auf die Lehrer an den Gewerbe- und polytechnischen Schulen herabblicken. Es sind dies die



Wer darf es wagen, die Behauptung aufzustellen, daß eine gründliche humanistische Bildung für unsere Jugend nicht ein Bedürfnis sey, daß sie nicht die Elemente der besten und zweckmäßigsten Vorbereitung des Geistes zu allen andern Wissenschaften in sich schliesse? Es giebt in der That keine besseren Mittel um den Geist zu wecken, den Verstand zu schärfen, das Urtheil zu üben; die Mathematik, die Naturwissenschaften geben dem Kinde in einem gewissen Alter immer nur eine einseitige Richtung; diesem Nachtheile wird völlig durch das Sprachstudium, zuerst der Form und später dem Inhalt nach, durch Geschichte und die übrigen Zweige des Unterrichts in unsern Gymnasien vorgebeugt, allein es wäre in der gegenwärtigen Zeit als das größte Unglück für ein jedes Land zu betrachten, wenn der Staat nur die Mittel zur Ausbildung der Kaste der Staatsdiener seiner Aufmerk-

---

eigentlichen und wahren Verdummer der Zeit. Ich selbst brachte einen Theil meiner Studienzeit auf einer Universität zu, wo der größte Philosoph und Metaphysiker des Jahrhunderts die studirende Jugend zur Bewunderung und Nachahmung harriss: wer konnte sich damals vor Ansteckung sichern? auch ich habe diese an Worten und Ideen so reiche, an wahren Wissen und gediegenen Studien so arme Periode durchlebt, sie hat mich um zwei kostbare Jahre meines Lebens gebracht; ich kann den Schreck und das Entsetzen nicht schildern, als ich aus diesem Taumel zum Bewusstseyn erwachte. Wie viele der Begabtesten und Talentvollsten sah ich in diesem Schwindel untergehen, wie viele Klagen über ein völlig verfehltes Leben habe ich nicht später vernehmen müssen! Die falsche Richtung, welche der damaligen Zeit, von den Philosophen erhielt, ein zweck- und zielloses Wissen, die Unfähigkeit, in irgend einer Weise der menschlichen Gesellschaft nützlich zu seyn, erzeugte die demagogischen Umtriebe, diese kranken, wahn-sinnigen Ideen vom Staate, von Verbesserungen, von Pflichten, Selbstüberschätzung, Hochmuth, Eitelkeit und Aumassung, ein lahmer Ehrgeiz, der sich selbst die Anerkennung im Uebermaße spendet, die ihm die Welt versagen muss: sie gehen aus den Lehrsälen dieser Männer hervor.

samkeit für werth hielte, wenn er die andern Klassen von Staatsbürgern nur als Mittel ansähe, um den Verzehrern eine Versorgung zu sichern.

Der Streit zwischen Gymnasien und Gewerbschulen ist das Ankämpfen der Seifensieder gegen das Gaslicht, das Protestiren der Gastwirth gegen die Schnellposten, der Fuhrleute gegen Kanäle und Eisenbahnen. Diese Unverständigen, aller wahren Humanität Fremden, sie wollen nicht dafs der Staat dem Bürger und Landmann die Mittel verschaffe, sich besser zu nähren und zu kleiden, mit Leichtigkeit und Liebe die Lasten des Staates zu tragen und ihre Abgaben zu bezahlen, sie wollen nicht, dafs der Arzt, vorbereitet in den Naturwissenschaften, unsere Universitäten besuche, sie wollen nicht, dafs er wahren Nutzen aus unsern Vorträgen ziehe, die ihm, auf Gymnasien ausschliesslich gebildet, völlig unverständlich bleiben, sie wollen nicht dafs sich die Industrie, der Handel entwickle und damit den Staat bereichere; sie kämpfen gegen den Materialismus, gegen die Nützlichkeitsprinzipien der Zeit, gegen Phantome ihrer Einbildungskraft; sie, denen die Naturwissenschaften die grössten Wohlthaten erzeugt haben, insofern durch sie, durch ihren segensvollen Einfluss seit 50 Jahren ihre Besoldungen um das dreifache erhöht werden konnten, ohne Druck, ohne Armuth, ohne Unzufriedenheit unter den andern Kasten zu erregen, die sie nicht als Menschen betrachten, weil sie kein Griechisch verstehen und die Varianten zu den lateinischen Autoren nicht kennen.

Diese Finsterlinge sind daran Schuld, dafs unsere Theologen die Güte und unergründliche Weisheit des Schöpfers nur aus Büchern kennen lernen, dafs unsere Juristen dem eigentlichen Leben im Staate, seiner organischen Entwicklung und Vervollkommnung durchaus fremd bleiben, dafs ihr Blick nicht geschärft, ihr Geist nicht geweckt wird, für das, was

ihm wahrhaft nützlich oder schädlich ist; \*) sie sind daran Schuld, daß Wißbegierige auf dem Lande, wenn sie über eine Naturerscheinung sich belehren und Unterricht verschaffen wollen, daß sie nicht mehr zum Prediger und Arzte, sondern zum Revierförster gehen, denn er weiß heut zu Tage mehr von dem wahrhaft Wissenswerthen als wie diese.

Aus unsern Schulen für Naturwissenschaft, mag man sie **Gewerb- oder Realschulen** nennen, wird sich eine neue, eine kräftigere Generation entwickeln, kräftiger am Verstand und Geiste, fähiger und empfänglicher für alles was wahrhaft groß und fruchtbringend ist. Durch sie werden die Hilfsmittel der Staaten zunehmen, in ihnen sein Vermögen wachsen, durch sie wird es ihm gestattet werden, die Besoldungen der Schullehrer zu erhöhen und Schulhäuser zu bauen. Nur wenn der Mensch, von dem Drucke seiner Existenz befreit, von den Schwierigkeiten nicht mehr überwältigt ist, wenn es ihm leichter gemacht seyn wird, die irdischen Sorgen zu tragen, wird sich sein Sinn auf das Höhere richten können.

Ich kenne kein Land, wo diese segenbringenden Institute mit größerer Weisheit und Umsicht begründet worden sind und gepflegt werden, als wie im Großherzogthum Hessen, wo ihr sichtbarer und wirksamer Einfluß mehr und dankbarer von allen Ständen anerkannt ist. Möchten sie in allen andern Ländern einer gleichen Werthhaltung sich erfreuen, aus ihnen, vorbereitet in den Gymnasien, werden wahrhaft wissenschaftliche Aerzte, allseitig gebildete Physiologen, Astronomen, Physiker, Forstleute und Pharmazeuten hervorgehen.

J. L.

---

\*) Nach einer neuen Verordnung im Königreiche Hannover, sind alle Jurisprudenz Studirende verbunden, sich Kenntnisse in der Chemie zu erwerben.

# ANNALEN

DER

## CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXIV. Bandes zweites Heft.

---

---

Ueber den Einfluss des Kontakts und der Oxydation auf die Entwicklung und Fortdauer der elektrischen Ströme;

von Dr. H. Buff, Professor der Physik in Giessen.

Man weiß, daß die Stärke der Ladung, welche eine trockne elektrische Säule annehmen kann, so wie die dazu erforderliche Zeit, von dem Feuchtigkeitszustande der Luft und demjenigen der Papierscheiben bis zu einem gewissen Grade abhängig ist. Weniger bekannt aber ist es, wenn auch nicht ganz unbeachtet geblieben, daß die Thätigkeit der trocknen Säule noch einem andern Wechsel unterliegt, der mit ihrem inneren Wesen in viel näherem Zusammenhange steht.

Wenn man die Pole einer trocknen Säule wiederholt durch gute Leiter verbindet, so bemerkt man bald eine Abnahme in ihren Spannungswirkungen, die um so auffallender wird, je länger die leitende Verbindung beider Pole gedauert hatte, bis sie endlich ein gewisses Minimum erreicht. Z. B. eine Säule von 1000 Paaren während 2½ Stunden durch einen Metalldraht geschlossen, wurde allmählig so entkräftet, daß die Divergenz von 16°, welche sie anfangs den Goldblättchen des Elektrometers ertheilte, sich zuletzt bis auf 5° erniedrigte. Diefs scheint aber das Minimum ihrer Thätigkeit zu seyn,

denn während zweier darauf folgender Tage fortgesetzter Schließung war keine weitere Veränderung bemerkbar, und sie behielt bis zu Ende des Versuchs eine hinlängliche Kraft, um Jodkalium zu zersetzen. Aus diesem Zustande der Entkräftung begann jedoch die Säule sich zu erholen, sobald ihre Pole ausser Verbindung gesetzt wurden; und nach 8—10 Stunden anhaltender Ruhe brachte sie die Goldblättchen wieder zu der anfänglichen Divergenz.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt jede einzelne Doppelscheibe. Man schliesse ein ziemlich großes und längere Zeit ungebrauchtes Paar zusammengeleimter Metallpapiere durch den Galvanometerdraht. Es wird ein beträchtlicher Ausschlag erfolgen. Derselbe Ausschlag kann später, je nach dem Feuchtigkeitszustande des Papiers in längerer oder kürzerer Zeit wieder erhalten werden u. s. f. Wiederholt man aber die Versuche unmittelbar nach einander, so werden die Ablenkungen der Nadel stets kleiner und kleiner. Lässt man die Kette dauernd geschlossen, so weicht die Nadel von dem zuerst erreichten Stande mehr und mehr zurück und nimmt endlich eine fixe Stellung an, ganz nahe ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage. Es erfordert dann einer lang anhaltenden Ruhe, bis die Doppelscheibe ihre anfängliche ablenkende Kraft wieder gewinnt. Während dieser Zeit darf das Zinnpapier mit dem gegenüberstehenden Kupferpapier in keiner metallischen oder gutleitenden Verbindung stehen; ob übrigens die eine oder die andere der Metallflächen, oder auch beide isolirt sind, oder ob sie von heterogenen Metallen berührt werden, ist ganz gleichgültig für den Erfolg. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die elektrische Erschöpfung der Doppelscheibe, sowie die allmähliche Wiedererlangung ihrer anfänglichen elektrischen Spannung von einer Veränderung im Zustande des von beiden Metallen eingeschlossenen Papiers abhängig ist.

Um über diesen Punkt nähern Aufschluss zu erhalten, suchte ich das lufttrockne Papier durch eine ähnlich wirkende Substanz, deren Theile aber grössere Beweglichkeit besitzen, nämlich durch ganz reines Wasser zu ersetzen. Zu dem Ende wurde ein Zink-Platinpaar, das in einem, mit ganz luftfreiem, destillirtem Wasser angefüllten und verschlossenen Gefäße eingesenkt war \*), der Prüfung mit dem Galvanometer unterworfen.

Dieses Paar ertheilte im gewöhnlichen Zustande der Nadel eine Ablenkung von  $15^{\circ}$ , welche von Viertelstunde zu Viertelstunde wieder erhalten werden konnte und in dieser Weise, während mehrerer Monate unverändert blieb. Häufte man aber die Versuche mehr, so nahm die Ablenkung ab, und liefs man die Kette Tage lang geschlossen, so erhielt die Nadel zuletzt eine fixe Stellung, welche von ihrer Null-Lage noch nicht um einen Grad verschieden war.

In diesem erschöpften Zustande war die Spannung an den Endpunkten der Drähte so gering, dafs sie durch den Condensator verstärkt, das Goldblättchen von Fechner's Elektroskop kaum in Schwingung versetzte und Jodkalium nicht mehr zersetzte.

Erst nach 24 Stunden wurde die Nadel wieder um  $15^{\circ}$  abgelenkt und eine der früheren gleiche Wirkung auf das Elektrometer hervorgebracht.

Wenn man dieses einfache galvanische Paar einer zusammengesetzten Kette von etwa 20 Paaren, die durch Wasser erregt wurden, in der natürlichen Ordnung d. h. so einschlofs, dafs der Strom vom Zink positiv durch das Wasser zum Platin ging, so wurde das Paar in kurzer Zeit in dem Grade erschöpft oder indifferent gemacht, dafs es sich ganz wie ein einfacher Platindraht verhielt. Verband man z. B.

---

\*) Zu vergl. das vorhergehende Heft dieser Annalen S. 11.

das eine Drahtende (gleichgültig welches) mit der Zinkplatte eines Condensators, das andere Ende mit der gegenüberliegenden Kupferplatte, so wurde letztere negativ, erstere positiv elektrisirt, ganz so, wie es durch einen einfachen Platindraht geschehen seyn würde, aber sehr verschieden von der früher \*) beschriebenen Wirkungsweise dieses Apparates.

Hatte die Einwirkung der zusammengesetzten Kette während einiger Minuten angehalten, und setzte man dann das einfache Paar allein mit dem Galvanometer in Verbindung, so erfolgte ein vorübergehender Strom in einer Richtung, welche der früher beobachteten entgegengesetzt war, d. h. positiv vom Platin durch das Wasser zum Zink, gerade so als hätten beide Metalle ihre Rollen vertauscht. Zuletzt stellte sich die Nadel auf 0 und veränderte diese Stellung nicht mehr, so lange man die Kette geschlossen liefs.

Dieses Verhalten ist also ganz analog dem zweier gleichartigen Metallstreifen, z. B. zweier Platinstreifen, welche im Wasser einander gegenüberstehend die Entpunkte einer Volta'schen Säule gebildet haben und dadurch befähigt worden sind, während einer kurzen Zeit einen Strom in umgekehrter Richtung des primitiven Stromes in Cirkulation zu setzen.

Wir wollen diesen eigenthümlichen Spannungszustand der Platinstreifen näher untersuchen. Derjenige von beiden, welcher den negativen Pol der thätigen galvanischen Kette vorstellte, besitzt nunmehr die Eigenschaft, einen selbstständigen Strom positiv durch das Wasser zu treiben, und er wird demgemäß, sobald man ihn mit dem andern Streifen durch den Galvanometerdraht in Verbindung setzt, die Nadel ablenken können. Aber dieser Strom zeigt eine abnehmende Stärke und er wird endlich ganz aufhören.

---

\*) Diese Annalen vorhergehendes Heft. S. 12.

Gesetzt, beide Streifen, bevor sie indirekt oder direkt in metallische Berührung gekommen sind, werden aus der Flüssigkeit gehoben und nass wie sie sind in frisches Wasser eingetaucht; dann die Kette geschlossen; der Strom erfolgt wie früher und mit gleicher Stärke. Hat man nun den einen oder den andern Streifen herausgenommen, hat man ihn mit Löschpapier abgeputzt, über der Spirituslampe getrocknet, dann wieder an seine frühere Stelle gebracht und jetzt erst die Kette geschlossen, so entsteht immer noch ein Strom, aber schwächer als vorher.

Werden jedoch beide Streifen auf diese Weise behandelt, so verschwindet ihr entgegengesetzter Zustand.

Es ist also augenscheinlich, dass dieser eigenthümliche Zustand vorübergehender elektrischer Spannung seine Entstehung einer veränderten Beziehung zwischen Metall und Flüssigkeit, und zwar, nur da, wo sie in Berührung stehen, zu verdanken hat.

Ich mache mir folgende Vorstellung von dem Hergang der Sache:

An den beiden Platinstreifen als Endpunkten der Säule häuft sich freie Elektrizität, bis zu einer Spannung, genügend den Uebergang des Stromes durch die unvollkommen leitende Flüssigkeit zu erzwingen. Diese Spannung, deren Daseyn und Gröfse mit dem Elektrometer leicht nachgewiesen werden kann\*), wirkt anziehend auf die Bestandtheile des Wassers. Vom positiven Pole wird vorzugsweise die Sauerstoffseite, vom negativen Pole vorzugsweise die Wasserstoffseite der Wasserpartikeln angezogen. Die Folge ist, bei geeigneter Beschaffenheit der Flüssigkeit und genügender Stärke der Säule, Zersetzung des Wassers. Dieses Resultat kann nun zwar in unserm Falle, da die Uebergangszelle nur reines

\*) Zu vergl. diese Annal. Bd. 32. S. 6.



Wasser enthält, wie bekannt, nicht leicht eintreten. Gleichwohl ist das Streben dazu vorhanden, d. h. freie elektrische Spannung an beiden Platinflächen. Mit einer derselben entsprechenden Kraft muß also die Sauerstoffseite des Wassers von der einen Metallfläche, die Wasserstoffseite von der andern angezogen und festgehalten werden, und dadurch folglich die ganze Reihe der zwischen beiden Streifen gelegenen Wasserpartikeln eine bestimmte Richtung erhalten. Was aber von Elektrizität zu diesem Zwecke verwendet ist, kann sich nicht gleichzeitig auf andere Weise äußern, oder befindet sich (mit andern Worten ausgedrückt) nicht mehr im freien Zustande; gleich wie diejenige Wärmemenge, welche verwendet worden ist, einen festen Körper flüssig zu machen, oder der Cohäsion seiner Theile das Gleichgewicht zu halten, nicht zugleich als fühlbare Wärme auftreten kann.

Kurz, beide Platinflächen, die eine weil sich gegen sie der Sauerstoff, die andere, weil sich gegen diese der Wasserstoff des Wassers gerichtet hat, haben eine Beschaffenheit angenommen, welche mit dem Verhalten des Condensators die größte Aehnlichkeit hat. Auf der einen ist positive E. durch den Sauerstoff des Wassers, auf der andern negative E. durch den Wasserstoff des Wassers gebunden. Setzt man mithin beide in Contact, so werden die Elektrizitäten durch nichts mehr gehindert, zu einander überzutreten, und die frühere Ordnung der Dinge stellt sich in kurzer Zeit her.

So erklärt sich die dem primitiven entgegengesetzte Richtung des sekundären Stromes. Der Grund also ist, weil die Bewegung der Elektrizitäten in der frühern Richtung durch eine condensatorische Wirkung des Sauerstoffs auf die eine Platinfläche, des Wasserstoffs auf die andere Platinfläche verhindert worden ist.

Die Aehnlichkeit im Verhalten dieses Paares Platinstreifen mit dem vorher beschriebenen eines Zink - Platinpaares im

luftfreien, destillirten Wasser ist sicherlich nicht zu verkennen. Nur findet im letztern Falle eine ungleiche Beziehung beider Metallstreifen zu einander und zum Wasser von Anfang an statt. Die anziehende Kraft des Zinks zum Sauerstoffe des Wassers überwiegt die des Platins zu demselben Körper; und diese Ungleichheit wird im Augenblicke des Kontakts beider Metalle noch verstärkt, indem dadurch das erstere bis zu einem gewissen Grade positiv, das andere negativ elektrisirt wird. Ein Zustand, wie er im Platinpaare nur künstlich hervorgerufen werden konnte, muß daher im Zink-Platinpaare auch ohne äußere Hülfsmittel eintreten; oder die Zinkplatte muß sich so verhalten, wie im vorhergehenden Falle diejenige Platinplatte, an welcher die Wasserstoffseiten der Wasserpartikeln adhärirten, d. h. die erste Wirkung des Schließens der Kette wird seyn: die Cirkulation eines Stromes, positiv vom Zink durch das Wasser, so lange bis den ungleichen Beziehungen beider Metalle zu den Bestandtheilen des Wassers Genüge geleistet ist. In dem Maße nun, als dieß geschieht, mindert sich der Strom. Oder anders ausgedrückt: die Zinkplatte in Folge ihrer eigenthümlichen Beschaffenheit und der durch den Contact mit Platin über ihre ganze Oberfläche verbreiteten, positiv elektrischen Spannung übt eine überwiegende Anziehung auf den Sauerstoff des Wassers, und nöthigt denselben, sich gegen die Zinkfläche zu richten. Je inniger aber hierdurch der Sauerstoff mit dem Zink in Berührung kommt, um so kräftiger äußert derselbe die früher erwähnte condensatorische Wirkung. Positive Elektricität wird gebunden, folglich die Bewegung derselben durch das Wasser verzögert und allmählig zu einem gewissen Minimum reducirt.

Ganz und gar aufgehoben kann aber der Strom ohne Mitwirkung äußerer Kräfte nicht werden, indem die sekundäre Wirkung, nämlich die verstärkte Anziehung zwischen

Zink und Sauerstoff, nur denkbar ist: kraft eines Uebergewichtes der primären.

Unterbricht man daher diese ursprüngliche Wirkung, nämlich den Contact beider Metalle, so werden nach und nach ihre natürlichen Beziehungen zum Wasser wieder vorherrschend, und der anfängliche Zustand im Augenblicke des Einsenkens in die Flüssigkeit und vor dem Contacte stellt sich wieder her. Bis zu dieser völligen Ausgleichung bedarf es jedoch je nach dem Grade der Erschöpfung bis zu 8 Stunden Zeit. So lange sich dieses Gleichgewicht noch nicht wieder hergestellt hat, befindet sich auf der Zinkplatte positive Electricität, gebunden durch das anhängende Wasser, und daher unfähig, in dieser Richtung zu entweichen. Befindet sich aber in derselben Flüssigkeit noch eine zweite Zinkplatte, die noch nicht gedient hat, und verbindet man beide, so ist der positiven E. des Zinks ein Weg gebahnt, zu ihrem Gegensatz im Wasser überzutreten; es entsteht daher ein vorübergehender Strom, gerade so, als ob das erste Zink gegen das zweite die Rolle des Platins übernommen hätte.

Das sichere Gelingen dieses sonderbaren Versuchs erfordert ganz luftfreies Wasser; am bequemsten läßt er sich daher mit wohl ausgekochtem Wasser anstellen, welches man während der Dauer desselben auf einer dem Siedpunkte nahen Temperatur erhält.

Wenn nun die allmähliche Abnahme des durch ein Zink-Platinpaar erzeugten Stroms, wesentlich durch die bindende Kraft des Sauerstoffs der Wasserpartikeln auf die Electricität des Zinks herbeigeführt wird; wenn ferner durch das Aufhören dieses sekundären Einflusses die ganze frühere Thätigkeit wieder zum Vorschein kommt; so wird man zu der Erwartung berechtigt, daß durch eine umgekehrte Wirkung, dadurch nämlich, daß vor dem Schließen der Kette, der Sauerstoff der Wasseratome gegen das Platin, der Wasserstoff

gegen das Zink gerichtet ist, eine bedeutende Verstärkung des Stroms erzielt werden muß.

In der That, als man das einfache Paar während einer kurzen Zeit, einer zusammengesetzten Kette von 20 Paaren so einschloß, daß der Strom positiv vom Platin durch das Wasser zum Zink ging, und dadurch den Sauerstoff an die Platinfläche, den Wasserstoff an die Zinkfläche fesselte, dann das Paar allein durch den Galvanometer schloß, setzte es vorübergehend einen wenigstens 8 — 10fach verstärkten Strom in Bewegung. Auch die Spannungswirkungen zeigten sich verhältnißmäßig vergrößert.

Ganz auf demselben Wege kann auch das elektrische Verhalten einer Doppelscheibe von Metallpapieren beträchtlich verstärkt; so wie durch ein umgekehrtes Verfahren rasch erschöpft werden.

Die vorausgehenden Thatsachen geben von der zu Anfang dieser Abhandlung erwähnten Eigenschaft der trocknen Säule, eine befriedigende Erklärung und bezeichnen aufs bestimmteste den Einfluss sowohl des Papier- wie des Metallcontactes. Beide streben einen Strom zu entwickeln. Der zwischen Kupfer und Zinn erregte geht positiv vom ersteren zum letzteren; der zwischen Zinn und Papier erregte, positiv zum Papier. Beide Erregungen finden also in gleichem Sinne statt und begünstigen einander. Die größere Leichtigkeit, womit sich die E. in den Metallen bewegt, veranlaßt jedoch eine Anhäufung von + E. an der Berührungsfläche des Zinns gegen den schlechteren Leiter, und desgleichen eine Anhäufung von — E. in der gegenüberliegenden Kupferfläche, bis zur Gränze der der Erregungskraft zwischen Kupfer und Zinn entsprechenden Spannung. Diese Spannungen freier Electricitäten an den Contactflächen jeder Papierscheibe erhöhen nun zwar dessen Leitfähigkeit und befördern insofern den Strom. Allein sie streben zugleich, den Elementen des Papiers und

des darin hygroscopisch enthaltenen Wassers eine bestimmte Richtung zu geben. Das electronegative Element, die Sauerstoffseite des Wassers nähert sich der Zinnfläche, während das electropositive Element, die Wasserstoffseite des Wassers, genöthigt wird, sich an die Kupferfläche zu begeben.

Dieses Verhalten des zusammengesetzten und zugleich unvollkommenen Leiters schwächt allmählig den dynamischen Effect, weil die Sauerstoffpartikeln, indem sie mit dem Zinn in Berührung kommen, dasselbe positiv erregen und folglich trachten, einen Strom in entgegengesetztem Sinne in Circulation zu setzen. Da indessen diese sekundäre Thätigkeit an Energie die primäre nie erreichen kann, so kann auch dadurch allein der ursprüngliche Strom nicht völlig zernichtet werden. Aus diesem Grunde mußte selbst nach mehrfägiger Schließung der trocknen Säule, stets eine, wiewohl sehr verringerte Spannung im früheren Sinne zurückbleiben.

Dieser ganze Hergang der Sache ist, wie wir gesehen haben, eine Folge der durch den Metallcontact an den Gränzflächen der Papierscheiben hervorgebrachten Spannung. Wird also die Säule isolirt, verschwindet allmählig die an beiden Seiten des Papiers angehäuften freie E., so muß sich der anfängliche Zustand sämtlicher Paare wieder herstellen.

Eine direkte Bestätigung dieser Erklärung liefert der folgende einfache Versuch: Ein Blatt Papier werde zwischen eine Zink- und Kupferplatte gelegt und dieses System mit Fechner's Electroskop verbunden. So lange beide Metallplatten isolirt sind, erscheinen beide negativ erregt. Man kann sich leicht davon überzeugen, indem man die eine oder die andere oder auch beide zugleich vom Papier abhebt. Verbindet man aber Kupfer und Zink durch einen Metallbogen und schließt dadurch die Kette, so findet man nach kurzer Zeit beim Abheben das Kupfer negativ electricirt und zwar stärker als vorher, das Zink aber positiv. Läßt man hierauf

den Metallkontakt unterbrochen, so werden bald wieder beide Metalle negativ electricisirt erscheinen.

Wir haben bisher nur solche electricische Ströme in nähere Betrachtung gezogen, zu deren Entstehung ein eigentlich chemischer Prozess nichts beigetragen haben konnte. Wohl aber liefs sich das Streben zu einer chemischen Einwirkung überall mit Bestimmtheit nachweisen und gerade dieses Streben (unverkennbar an den geänderten Electricitätszuständen, die unmöglich regellos eingetreten seyn konnten), dem nicht Genüge geschah, war die Ursache der abnehmenden Stärke aller dieser Ströme.

Würden also solche Anordnungen getroffen, dafs dieser erst in Folge der electricischen Erregung auftretende, sekundäre Einfluss Befriedigung fände, d. h. würde den mit dem Wasser in Berührung stehenden Zinkpartikeln Gelegenheit gegeben, sich mit dem Sauerstoffe, welchen sie anziehen, wirklich chemisch zu vereinigen, so müfste die electricisch bindende und dadurch den Strom hemmende Kraft, welche Sauerstoff und Zink auf einander ausüben, aufhören, und der electricische Strom würde ungeschwächt fort dauern.

Ein Zink-Platinpaar ganz von derselben Gröfse und Beschaffenheit wie das früher betrachtete im luftfreien Wasser, wurde in ein offnes Glas mit destillirtem Wasser eingesenkt. Der hierdurch erzeugte Strom lenkte wie im frühern Falle die Nadel um  $15^{\circ}$  ab, aber dieser Ausschlag verminderte sich nicht bei Wiederholung des Versuchs, und als man die Kette geschlossen erhielt, nahm die Nadel nach einigen Oscillationen eine fixe Stellung an; zugleich bemerkte man, dafs das Zink anfang, sich mit einer Schicht Oxyd zu bedecken. Da nun dieser Versuch der Form nach sich von dem früher beschriebenen in nichts unterscheidet, als dafs das Wasser dem Zutritt der Luft frei ausgesetzt war, so läfst sich das veränderte Resultat, nämlich die Fortdauer des Stromes; nur aus der

Oxydation des Zinks erklären. Offenbar wurden hierdurch die unthätig gewordenen Zinktheile weggeschafft und fortwährend frisches Zink mit dem Wasser in Berührung gebracht.

In einem *nicht* geschlossenen galvanischen Paare schreitet die Oxydation entweder gar nicht, oder doch auffallend langsamer fort, was besonders bei Anwendung von amalgamirtem Zink sehr deutlich zu sehen ist. Dagegen läßt sich dieser chemische Prozeß sehr beschleunigen, wenn man die positive elektrische Spannung an der Zinkfläche vermehrt, d. h. wenn man dieselbe zum positiven Pole einer zusammengesetzten elektrischen Kette macht, und zwar unter Umständen, wobei das Wasser noch nicht zersetzt wird. Verfährt man aber umgekehrt, macht man das Zink zum negativen Pole, so bleibt es ganz frei von Oxyd, während sich das Platin reichlich mit Gasbläschen bedeckt \*).

Diese Wirkung der freien elektrischen Spannung auf den im Wasser gelösten atmosphärischen Sauerstoff läßt sich sogar bei nicht oxydirbaren Metallen, wie beim Platin beobachten. Man schliesse eine galvanische Kette von 4 bis 10 Paaren, mit Wasser erregt, durch eine Zelle, in welche zwei Platinstreifen eingesenkt sind; von denen also der eine den positiven, der andere den negativen Pol vorstellt. Nach einiger Zeit wird man eine Absonderung von Gasbläschen an dem positiven Pole wahrnehmen. Nichts der Art ist an dem negativen Pole zu bemerken. Wechselt man aber die Verbindung,

---

\*) Als dieser Versuch mehrere Tage hindurch fortgesetzt wurde, bedeckte sich das Zink nach und nach mit einem schwarzen, flockigen Ueberzuge, während die Platinplatte, da wo sie an dem Leitungsdrahte angelöthet war, sichtbar aufgefressen wurde und sich zuletzt ganz von dem Drahte ablöste. Die schwarzen Flocken erwiesen sich als metallisches Silber. In derselben Flüssigkeit also, welche das Zink nicht anzugreifen vermochte, hatte sich das Silber an der Löthstelle oxydirt, und war daun wieder am Zink metallisch abgesetzt worden.

so daß der bisherige + Pol zum — Pole wird und umkehrt, so verlieren sich die Gasbläschen, die noch an dem Platin anhängen, mehr und mehr, und werden jetzt an dem gegenüberstehenden Streifen sichtbar. Durch abermaliges Umkehren der Pole können sie auch hier wieder fortgeschafft werden, um am ersten Punkte ihres Auftretens von neuem zu erscheinen u. s. f. Wird die Platte, an welcher sich die Gasbläschen absetzen, durch Zink ersetzt, so bedeckt es sich mit weißem Oxyd. Jene Gasbläschen können also nichts anderes als atmosphärischer Sauerstoff seyn.

Diese Bewegung des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs läßt sich, wie mir scheint, leicht erklären, ohne ein eigentliches Wandern desselben voraussetzen zu müssen.

Jedenfalls beweisen die vorhergehenden Versuche, daß die Oxydation des Zinks eines galvanischen Paares eine sekundäre Erscheinung ist. Sie wird bewirkt, oder doch befördert durch die an der Zinkfläche erzeugte Spannung positiver Elektrizität und begünstigt ihrerseits wieder die Fortdauer des Stromes.

Kehren wir jetzt zu dem vorerwähnten Versuche mit einem Zink-Platinpaare, das mit destillirtem aber lufthaltigem Wasser erregt wurde, zurück; dasselbe lenkte, wie bereits bemerkt wurde, die Galvanometernadel um  $15^{\circ}$  ab. Nach und nach aber, wenn die Kette lange Zeit geschlossen blieb, nahm die Kraft des Stromes um mehr als das doppelte zu. Diese vermehrte Wirkung erhielt sich, als beide Platten aus der Flüssigkeit gehoben, gereinigt, getrocknet und dann in dieselbe Flüssigkeit wieder eingetaucht wurden. Nahm man aber frisches, destillirtes Wasser, so sank der Effekt auf den zuerst beobachteten zurück. Die Verstärkung des Stromes war also Folge einer veränderten Beschaffenheit, einer Verunreinigung des Wassers. Wirklich enthielt es Spuren aufgelösten Zinkoxyds.



Dieses Paar in dem durch Zinkoxyd verunreinigten Wasser, wurde mit dem gleichartigen Paare im luftfreien Wasser in verkehrter Ordnung in Verbindung gesetzt, d. h. Zink gegen Zink, Platin gegen Platin gekehrt. Eine Erregung durch Metallkontakt konnte also jetzt nicht mehr stattfinden. Gleichwohl zeigte die Nadel des eingeschalteten Galvanometers das Daseyn eines schwachen Stromes im Sinne des Paares im offenen Gefäße. Seine Stärke war jedoch abnehmend und nach einiger Zeit trat die Nadel in ihre natürliche Gleichgewichtslage zurück.

Als hierauf beide Paare getrennt und einzelne geprüft wurden, bewirkten beide eine Ablenkung der Nadel von 16—17°. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nahm aber die Wirkung des einen Paares ab, die des andern vermehrte sich.

Brunnenwasser als Erregungsflüssigkeit im offenen Gefäße angewendet, verhielt sich ähnlich. Zuerst ein Strom im Sinne einer Erregung durch dasselbe, dessen Wirksamkeit sich allmählig verminderte, bis zuletzt die Nadel in ihrer Null-Lage stille stand. Das Paar im luftfreien Wasser jetzt wieder allein geprüft, gab einen anfänglichen Ausschlag von 20°. Die Kraft dieses Paares war also offenbar durch den Einfluss des Brunnenwassers vorübergehend erhöht worden.

Beide Paare wurden von neuem in verkehrter Ordnung verbunden, und nachdem sich die Nadel des eingeschalteten Galvanometers zur Ruhe gestellt hatte, im offenen Gefäße ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Sogleich zeigte sich ein Strom von abnehmender Kraft. Die Nadel kehrte aber selbst nach Verlauf mehrerer Tage nicht ganz in ihre Gleichgewichtslage zurück. Ein vermehrter Zusatz von Schwefelsäure blieb ohne Wirkung.

Dagegen wurde die Nadel durch einen einzigen Tropfen Salpetersäure von neuem in Bewegung gesetzt, und dieser

Strom konnte durch eine grössere Menge der Säure verstärkt werden. Zuletzt nahm die Nadel eine fixe Stellung ungefähr einen halben Grad von dem Nullpuncte entfernt, und behauptete sich in derselben, auch nachdem so viel Salpetersäure zugesetzt worden war, daß das amalgamirte Zink angefressen wurde \*).

Das Paar im verschlossenen Gefäße, nach der Trennung wieder allein geprüft, lenkte die Nadel anfangs um  $40^\circ$  ab, und seine Spannungswirkungen hatten sich von  $2^\circ$  Divergenz der Goldblättchen bis zu  $7\frac{1}{2}^\circ$  vermehrt.

Dasselbe Paar wurde nunmehr, anstatt es wie vorher mit einem einfachen Paare zu verbinden, mit einer zusammengesetzten Kette (durch Brunnenwasser in offenen Gläsern erregt) in verkehrter Ordnung in Verbindung gesetzt. Auch in diesem Falle entstand ein Strom von abnehmender Stärke im Sinne der zusammengesetzten Kette. Aus je mehr Gliedern aber diese bestand, um so beträchtlicher (wiewohl verhält-

---

\*) Ich machte bei dieser Gelegenheit die Bemerkung, daß die Nadel stets aufing zu schwanken, wenn die concentrirte Säure auf der Seite des Platins zugesetzt wurde. Kam sie dagegen zuerst mit dem Zink in Berührung, so blieb die Ruhe ungestört. Hierdurch veranlaßt das elektrische Verhalten der Salpetersäure gegen Platin und Zink genauer zu untersuchen, ergab sich: daß das Platin durch diese Säure positiv, das Zink aber negativ erregt wird.

Dieses für die Theorie der Wirksamkeit der Salpetersäure in der elektrischen Säule gewiß nicht unwichtige Verhalten, kann auf folgende Art geprüft werden: Man verbinde mit Fechners Elektroskop einen Condensator, dessen untere Platte aus Platin, dessen Deckel aus Holz besteht und mit Papier belegt ist. Man setze beide Platten durch einen Platindraht in Kommunikation; das Platin wird negativ, das Papier positiv elektrisirt werden. Doch ist die Ladung äusserst schwach. Jetzt befeuchte man das Papier mit gewöhnlicher Salpetersäure und erneuere die Verbindung beider Platten durch den Platindraht. Das Platin erhält eine ziemlich starke positive, der Deckel eine negative Ladung. — Um das entgegengesetzte Verhalten des Zinks zu prüfen, nimmt man statt der Platinplatte eine Zinkplatte, und verfährt übrigens wie vorher.

nismäßig immer gering) war die fixe Ablenkung, in welcher sich die Nadel zuletzt behauptete, und eine um so größere Wirksamkeit zeigte das Paar im luftfreien Wasser nach der Trennung. Z. B. bei Anwendung einer viergliedrigen Kette war seine Wirksamkeit schon in dem Grade gesteigert, daß der dadurch gebildete Strom den durch Salpetersäure erzeugten anfangs überwand.

Endlich bei Anwendung von 18 Paaren Zink - Kupferplatten, stellte sich die Nadel auf  $36^\circ$ , und man bemerkte nach einiger Zeit, daß das chemisch reine Wasser im verschlossenen Gefäße zersetzt wurde. Der Wasserstoff sonderte sich am Zink, der Sauerstoff am Platin ab.

Diese Versuche bestätigen, daß Flüssigkeiten, auch ohne Mitwirkung des Metallcontactes, electriche Spannung zu erzeugen und Ströme in Bewegung zu setzen vermögen, und daß ihre Erregungskraft unter gewöhnlichen Umständen vom reinen Wasser zum Brunnenwasser und zu den Säuren steigend ist. Aber man sieht zugleich, daß in gewissen Fällen auch ganz reines luftfreies Wasser eine Thätigkeit zu entfalten vermag, welche selbst der stärksten jener Kräfte nicht nur das Gleichgewicht hält, sondern sogar dieselbe übertrifft.

Die galvanisch - elektrische Wirksamkeit flüssiger Körper ist also aus ihrem Vermögen, das Zink zu oxydiren oder aufzulösen, *allein*, nicht erklärbar.

Da es nun gewiß ist, daß durch den Contact allein, elektrische Ströme zwar erregt, aber nicht dauernd erhalten werden können, so kann hinsichtlich der Rolle, welche dem chemischen Prozesse im galvanischen Paare übertragen ist, kein Zweifel mehr herrschen. *Der chemische Proceß leitet den elektrischen Strom nicht ein, aber er begünstigt die Fortdauer desselben, indem er den Elementen des flüssigen Leiters nicht gestattet, eine bestimmte, die freie Cirkulation der E. hindernde, Richtung zu behaupten.*

Betrachten wir als Beispiel ein einfaches Paar, das durch verdünnte Schwefelsäure erregt und geschlossen ist. Durch die an beiden Metallflächen angehäuften freie Electricität wird vom Zink der Sauerstoff, vom Platin der Wasserstoff des Wassers angezogen. Diese Anordnung der Dinge nun, wenn sie fortdauerte, müßte dem Strome hinderlich werden. Soll also dieser ungeschwächt anhalten, so muß der mit dem Zink in Berührung stehende Sauerstoff wieder entfernt werden; und dies geschieht durch die auflösende Kraft der Säure. Das unabhängig von der Säure vorhandne Bestreben des Zinks, dem Wasser seinen Sauerstoff zu entziehen, wird durch die Gegenwart derselben verstärkt, während zugleich der Wasserstoff des schwefelsauren Wassers seine freie + E. auf das Platin überträgt, und dadurch in den natürlichen (d. h. unelektrischen) Zustand zurückgeführt, sich als Gas frei entwickelt.

Noch bleibt die Frage zu beantworten, warum das destillirte Wasser dem durch andere Flüssigkeiten erregten Strome anfangs einen geringeren Widerstand entgegengesetzte, der erst nach und nach fast unüberwindlich wurde?

Die Erklärung dieses Verhaltens kann, mit Berücksichtigung dessen, was früher in Beziehung auf die elektrische Erregung durch bloßen Contact und ohne das gleichzeitige Auftreten eines eigentlich chemischen Processes gesagt wurde, nicht schwer fallen.

Denken wir uns das Zink - Platinpaar im offenen Gefäße durch Salpetersäure erregt. Auf der Platinplatte wird sich freie positive, auf der Zinkplatte freie negative E. ansammeln, und die hierdurch gebildeten Spannungen müssen sich bis zu den analogen Platten im destillirten Wasser fortpflanzen. Daher Anziehung der Bestandtheile des Wassers und Auftreten der bekannten sekundären, den Strom aufhaltenden Thätigkeit. Da nun diese sekundäre Wirkung gleichzeitig mit ihrer Ursache

zunimmt, so begreift es sich, daß das destillierte Wasser nicht nur der Erregungskraft des Brunnenwassers, sondern auch derjenigen der Säure und selbst einer zusammengesetzten Kette, einen stufenweise kräftiger werdenden Widerstand zu bieten vermochte. Nur in der Zersetzung des Wassers findet dieser störende Einfluss endlich seine Gränze.

In nahem Zusammenhange mit den Erscheinungen, welche so eben erörtert worden sind, steht der bekannte Versuch Faraday's, das Jodkalium durch einen elektrischen Strom ohne Metallkontakt zu zersetzen \*).

Wer diesen Versuch mit einiger Aufmerksamkeit wiederholt hat, wird die Bemerkung gemacht haben, daß das Gelingen desselben an gewisse fast unerläßliche Bedingungen geknüpft ist. War das Zinkblech vor der Anstellung des Versuchs nicht ganz trocken oder hatte man beide Platten in die verdünnte Schwefelsäure gesenkt, bevor das mit Jodkalium befeuchtete Fliesspapier von beiden berührt war, so findet in der Regel keine oder doch eine viel schwächere Zersetzung statt. Dies ist um so mehr der Fall, wenn die Zinkplatte (zumal schlecht oder gar nicht amalgamirt) schon vor dem Schließen der Kette längere Zeit in der sauren Flüssigkeit gestanden hat. Waren die eingetauchten Platten an irgend einem Punkte in metallische Berührung gekommen, hat die Wasserzersetzung begonnen, so verschwindet augenblicklich jede Einwirkung auf das zwischen Zink und Platin gebrachte und mit Jodkalium befeuchtete Papier.

Gesetzt aber auch, daß die Jodbildung anfänglich sehr energisch eingetreten ist, so vermindert sie sich doch bald und hört endlich ganz auf. Oeffnet man dann die Kette, so wird nur bei sorgfältiger Amalgamation des Zinks, nach längerer Zeit von neuem eine Zersetzung bemerkbar.

---

\*) Pogg. Ann. Bd. 35. S. 2.

Wenn man das Paar in Brunnenwasser statt in Schwefelsäure eintaucht, so zeigt sich zwar eine weniger starke Zersetzung, sie tritt aber sicherer ein, und wiederholt sich, nachdem sie aufgehört hatte, regelmäfsig nach einiger Zeit.

Unter allen Umständen aber ist die Wirkung dann am stärksten und gelingt am sichersten, wenn man vor dem Schliessen der Kette durch Jodkalium, das Zink-Platinpaar in der Flüssigkeit, worin es sich befindet, einem elektrischen Strome in umgekehrter Ordnung ausgesetzt hat.

Läfst man es aber von dem Strome direkt durchdringen, so verliert es sein Vermögen, auf das Jodkalium zu wirken, ganz und gar. Kurz, das Verhalten eines galvanischen Paares in dem Faraday'schen Versuche gleicht in jeder Beziehung dem des Zink-Platinpaares im luftfreien Wasser.

Die Bildung des Stromes, der das Jodkalium zersetzt, ist also auch nicht Folge einer eigentlich chemischen Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zink, sondern nur des Strebens hiernach; sie ist mit einem Worte Folge des *Contactis*.

---

## Untersuchungen über das Cassienöl und Zimmtöl;

von *G. J. Mulder*.

---

(Vom Verf. aus dem *Bullet. des Scienc. nat. de Néerlande* mitgetheilt.)

Die ätherischen Oele und vorzugsweise ohne Zweifel die der Laurineen nehmen von Tag zu Tag in der organischen Chemie einen wichtigern Platz ein.

Vor drei Jahren untersuchte ich die Oele der verschiedenen Zimmtsarten, der Cassienrinde und der sogenannten Cassienblüthen. Obschon sie in den physikalischen Eigen-

schaften etwas von einander verschieden waren, so fand ich doch dafür dasselbe chemische Verhalten und Zusammensetzung, welche letztere, nach dem Resultat vielfältiger Analysen =  $C_{20} H_{22} O_2$  angenommen werden mußte.

Die Bildung von Benzoylwasserstoff und Benzoesäure durch schwächere und stärkere Alkalien, die Zersetzung des Oels in der Hellrothglühhitze in einen Kohlenwasserstoff ließen einerseits, und die Bildung von Zimmtsäure durch den Sauerstoff der Luft bei längerem Zutritt derselben andererseits einige Punkte, die für die Kenntniss der Constitution des Zimmtöls noch aufzuklären waren.

Ich habe die Arbeit und, wie ich glaube, mit einigem Erfolg wieder vorgenommen. Ich werde mich nicht weiter bei der Differenz in dem Resultat der Analyse des Zimmtöls von Dumas und Peligot und von mir aufhalten, ich erwähne nur, daß zwei der ersten Chemiker unserer Zeit mir mitgetheilt haben, daß sie mit den meinigen gleiche Resultate erhielten, und daß ich an demselben Tage, wo ich über diesen Gegenstand schrieb, von 0,415 ganz trockenem Cassienöl 1,230 Kohlensäure und 0,270 Wasser erhielt. Diefes giebt:

	gefunden.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	81,93	— 20	— 81,92
Wasserstoff . . .	7,23	— 22	— 7,36
Sauerstoff . . .	10,84	— 2	— 10,72

Ich habe indessen in dem Laufe der vorliegenden Arbeit die wahrscheinliche Ursache der abweichenden Resultate der Herren Dumas und Peligot, die für das Zimmtöl die Formel  $C_{18} H_{16} O_2$  annehmen, aufgefunden. Die Entdeckung dieser Ursache wird über eine neue Eigenschaft des Zimmt- und Cassienöls Aufschluß geben, und, wie es mir scheint, die Constitution dieses für die Geschichte der Balsame, der Benzoe u. s. w. wichtigen Körpers etwas weiter aufklären.

**Zersetzung des Oels bei längerer Berührung mit der Luft.**

Ältere Versuche haben uns gelehrt, daß das Zimmt- und Cassienöl bei anhaltendem Zutritt des Sauerstoffs der Luft, einen reichlichen Absatz von Zimmtsäure liefere, die nach den Versuchen von Dumas und Peligot und mir =  $C_{18} H_{14} O_3 + H_2 O$  ist.

Es bildet sich gleichzeitig eine harzartige Materie, welche das Oel gelb und selbst rothbraun färbt, wenn es ganz alt ist. Destillirt man Zimmt- oder Cassienrinde mit ganz luftfreiem Wasser in einem Apparat, der keine atmosphärische Luft enthält, so ist das übergegangene Oel ganz farblos; hat die Luft aber zu dem Destillationsprodukt freien Zutritt, so ist es blaßgelb und wird nach mehrtägigem Contact mit selbst wenig Luft, mehr und mehr gefärbt. Destillirt man dieses Oel von Neuem mit Salzwasser, so bleibt in der Retorte ein Gemenge von Zimmtsäure mit einem harzartigen Körper. Die Zersetzung geht demnach rasch vor sich und man kann mit Gewisheit annehmen, daß das Zimmtöl nur dann rein ist, wenn man es mit besonderer Vorsicht behandelt hat, um den Zutritt der Luft zu vermeiden, und wenn man es sogleich untersuchte.

Ein ganz altes Cassienöl, das mir in hinreichender Menge zu Gebot stand, gab mir Gelegenheit, die Veränderungen zu untersuchen, welche das Oel,  $C_{20} H_{22} O_2$ , bei der Bildung von Zimmtsäurehydrat,  $C_{18} H_{14} O_3 + H_2 O$ , erleidet. Das fast rothbraune Oel wurde mit Salzwasser destillirt; es ging reines, mit den Eigenschaften des frisch bereiteten Zimmt- und Cassienöls begabtes Oel über, ohne aber deren Zusammensetzung,  $C_{20} H_{22} O_2$ , zu haben; es näherte sich der von Dumas und Peligot angegebenen Formel  $C_{18} H_{16} O_2$ . In der Retorte hat man, außer Kochsalz, das durch kaltes Wasser entfernt werden kann, einen harzartigen Körper, der mit kochendem Wasser behandelt viel Zimmtsäure gab. Die



im heißen Wasser erweichende harzartige Masse wurde durch lange fortgesetztes Behandeln mit kochendem Wasser von aller Säure befreit.

Das so abgeschiedene Harz bestand aus zwei verschiedenen Körpern. In kochendem Alkohol löst es sich auf, beim Erkalten schlägt sich aber ein gelbes zimmtfarbiges Pulver nieder, während die rothbraune Flüssigkeit einen andern harzigen Körper in Auflösung hält. Letztere wurde so lange verdampft, bis sich nichts von dem Pulver mehr absetzte, und dann das durch Eintrocknen der rothen Lösung erhaltene Harz bei 100° getrocknet. — Das gelbe Pulver setzt sich, nach dem Wiederauflösen in siedendem Alkohol, von neuem daraus ab; es wurde so von dem in kaltem Alkohol löslichen Harz befreit, welches ihm nach der ersten Fällung anhängt.

Wir haben demnach vier verschiedene Körper: das an der Luft veränderte Oel, die Zimmtsäure, das in kaltem Alkohol lösliche Harz und das gelbe, sich aus dem erkaltenden Alkohol absetzende Pulver. Die Zimmtsäure ist also nicht das einzige Oxydationsprodukt des Oels, wie dies Dumas und Peligot angegeben haben. Ich bezeichne das in kaltem Alkohol lösliche Harz als *Alphaharz des Zimmtöls*, das gelbe Pulver als *Betaharz*. Ich bemerke noch, daß die beiden Harze nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol gereinigt werden konnten, und daß also die Resultate ihrer Untersuchung nicht das Vertrauen verdienen, wie die krystallinischer Produkte. Ich führe das an, was ich gefunden habe, nicht was ich finden wollte, oder was schön scheinen soll.

#### *Alphaharz des Zimmtöls.*

Es ist sehr brüchig, schön rothbraun, fast ganz durchsichtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 60°. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei 25° mit rothbrauner Farbe auf, Wasser schlägt es daraus unverändert nieder.

Salzsäure löst es nicht auf, von Salpetersäure wird es in der Wärme zersetzt. Siedende Kalilauge löst es langsam, Ammoniak nicht; von Essigsäure wird es aus der alkalischen Lösung in gelblichen Flocken gefällt. Terpentinöl und Olivenöl lösen es mit rother Farbe.

I. 0,330 des mehrere Stunden bei 100° geschmolzenen Harzes gaben 0,949 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

II. 0,385 von einer andern Bereitung gaben 1,103 Kohlensäure und 0,220 Wasser.

Alle die folgenden Analysen wurden mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, das im hintern Theile der Röhre lag, ausgeführt. Wenn bei den verschiedenen Produkten ein abweichendes Resultat erhalten wurde, so nahm ich immer das, welches den meisten Kohlenstoff gab, da die analytische Methode nicht mehr Kohle geben kann, als die Materie enthält. — Die Zusammensetzung des Harzes ist:

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	79,52	79,22	15	79,62
Wasserstoff . . .	6,40	6,61	15	6,50
Sauerstoff . . . .	14,08	14,17	2	13,88.

Es ist demnach ein höheres Oxyd eines zu gleichen Atomen zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs.

*Betaharz des Zimmtöls.*

Aus einer heißen alkoholischen Lösung gefällt ist es zimmtfarbig, so daß die Farbe der Rinde ohne Zweifel von diesem Product herrührt, das sich in der Rinde selbst, unter Einfluß der Luft auf Kosten des Oels bilden wird. Es ist leichter als Wasser, schmilzt bei 145° zu einem rothbraunen Harze, das als Pulver wieder seine vorigen Eigenschaften hat. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Conc. Schwefelsäure färbt es schwarz; durch Wasser wird es unverändert daraus gefällt. Salpetersäure entfärbt es in der Wärme und zersetzt

es unter Entwicklung gasförmiger Produkte; kochende Salzsäure greift es nicht an. Aetzkali löst kaum eine Spur davon, Ammoniak nichts. Mischt man eine siedende alkoholische Lösung des Betaharzes mit einer heißen weingeistigen Auflösung von essigsäurem Blei, so schlägt sich nichts nieder. Beim Erkalten scheiden sich aber gelbe Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und verbrannt, kein Bleioxyd hinterliessen. Es ist demnach ein indifferentes Harz.

I. 0,368, bei 100° getr., gaben 1,124 Kohlens. u. 0,200 Wasser.

II. 0,276, von einer andern Bereitung, gaben 0,846 Kohlens. u. 0,151 Wasser.

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	84,45	— 84,76	— 12	— 84,96
Wasserstoff . . .	6,04	— 6,08	— 10	— 5,78
Sauerstoff . . .	9,51	— 9,16	— 1	— 9,26.

Das durch Destillation des alten Cassienöls erhaltene Oel zeigte im Ganzen dasselbe Verhalten wie frisch destillirtes Cassienöl. Seine Zusammensetzung war indessen verschieden.

I, 0,337 gaben 0,990 Kohlens. u. 0,190 Wasser.

Kohlenstoff . . . . .	81,23
Wasserstoff . . . . .	6,57
Sauerstoff . . . . .	12,20.

Das durch Chlorcalcium getrocknete Oel giebt demnach weniger Wasserstoff als das frisch bereitete Oel. Wir werden später sehen, dafs es ein Gemenge ist von  $C_{20}H_{22}O_2 + C_{18}H_{16}O_2$ .

Nach diesen Resultaten ist es leicht, sich von den Veränderungen Rechenschaft zu geben, welche bei der Bildung der Zimmtsäure vor sich gehen. Das Harz  $C_{15}H_{15}O_2$  absorbirt, bei seiner Bildung aus dem Zimmt- oder Cassien-Oel,  $C_{20}H_{20}O + H_2O$ , seinerseits Sauerstoff aus der Luft; denn  $4(C_{15}H_{15}O_2$

$O_2) = C_{60} H_{60} O_8$ . Von 3 At. Zimmtöl,  $C_{60} H_{66} O_6 - 3 H_2$ ,  $O = C_{60} H_{60} O_3$ , werden 5 At. Sauerstoff absorbiert.

Gleichzeitig entsteht aber Zimmtsäure,  $C_{18} H_{14} O_3$  und das gelbe Pulver  $C_{12} H_{10} O$ . — Wir haben also:

1 At. Zimmtsäure . . . . .	18 C + 14 H + 3 O	
1 — Betaharz . . . . .	12 C + 10 H + 1 O	
2 — Alphaharz . . . . .	30 C + 30 H + 4 O	
6 — Wasser . . . . .	12 + 6 O	
	60 C + 66 H + 14 O.	

Es entsprechen nun  $C_{60} H_{66} O_6$  3 At. Zimmtöl, und es werden 8 At. Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen, um  $C_{60} H_{66} O_{14}$ , d. h. 1 At. Zimmtsäure, 1 At. Betaharz, 2 At. Alphaharz und 6 At. Wasser zu bilden. Ich habe keine Rücksicht auf die Quantität der Säure und der beiden anderen Produkte genommen, ich kann aber versichern, daß das Alphaharz sich in mehr als der doppelten Menge, wie das gelbe Pulver, erzeugt.

*Anwendung der gefundenen Thatsachen auf die Zusammensetzung der Zimmtrinde.*

Die mit Oel getränkte Zimmt- oder Cassien-Rinde muß, dem Sauerstoff der Luft dargeboten, mehrere Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erleiden. Das Oel muß zersetzt werden, indem sich einerseits Zimmtsäure, andererseits die beiden Harze in immer zunehmender Menge in der Rinde bilden werden.

Das oben erwähnte gelbe Pulver besitzt ganz die Farbe des Ceylon'schen Zimmts. Es ist demnach nicht zweifelhaft, daß die gelbe Farbe des Zimmts nicht einzig oder vorzugsweise von dem, auf Kosten des Oels gebildeten, Harze herührt, eine Wirkung, die wahrscheinlich in der lebenden Rinde beginnt, die aber in der von dem Baum getrennten Rinde noch fort dauert.

Die Zimmtrinde verliert also nicht allein durch Verdampfung von ihrem Oel, sondern auch durch Oxydation. Je älter die Rinde ist und je länger sie der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt war, desto weniger Oel wird sie enthalten, desto mehr aber Zimmtsäure und von den beiden Harzen.

Buchholz hat aus der Cassienrinde ein gelbbraunes Harz, Vauquelin ein ähnliches aus dem Ceylon'schen Zimmt abgetrennt. Ich habe versucht, die Harze dieser beiden Rinden auszuziehen und sie mit den oben genannten zu vergleichen.

Man darf hierzu die Rinde nicht mit Wasser behandeln, weil der in ansehnlicher Menge darin enthaltene Gerbestoff gleichzeitig einen großen Theil eines der beiden Harze entzieht, so daß man nur sehr wenig davon erhält. Behandelt man die Rinde mit Alkohol, so entzieht man ihr, neben Oel und Gerbstoff, noch eine extractive Materie und ein Harz. Nach dem Verdampfen des Alkohols in einem Destillirapparat lassen sich, mittelst Wasser, die darin löslichen, im Rückstand enthaltenen Materien entfernen. Es ist aber ganz unmöglich, die Harze des Zimmts so rein zu erhalten, daß man auf ihre Untersuchung einen Werth legen könnte. — Nach langer Behandlung mit kochendem Wasser erhielt ich eine dunkelrothe Masse, die im siedenden Alkohol ein dunkelbraunes Harz abgab, während sich aus dem Rückstand durch Aether nichts mehr ausziehen ließ. Die Mengung der Materien verhindert die Auflösung der reinen Harze der Zimmtrinde. Wir müssen uns damit begnügen, die Gegenwart der beiden Harze in der Rinde wahrscheinlich gemacht zu haben; die Zimmtsäure läßt sich aus solcher Rinde, die ihren Geruch verloren hat, in ansehnlicher Menge gewinnen.

Die Wirkung der Luft auf das Zimmtöl erklärt in gewisser Art die Bildung der Harze im Allgemeinen, der Balsame, der Benzoesäure und der damit verwandten Materien. Man muß ohne Zweifel mehrere primitive Stoffe unterscheiden, die in

den verschiedenen Pflanzen und unter anderen Umständen, andere Produkte bilden; so daß die Veränderungen, welche das Zimmtöl an der Luft erleidet, nicht von durchgreifender Anwendung bei der Erklärung der Entstehung der Harze im Allgemeinen seyn kann; aber das Verhalten des Zimmtöls zeigt uns klar, daß das reine Oel, das sich als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs  $20 (C H)$ ,  $O + H_2 O$  betrachten läßt, durch die bloße Berührung mit Luft, verschiedene Producte erzeugt, und daß sie nicht die Pflanze hervorbringt; sie bilden sich aus den Elementen des Oels durch äussere Einflüsse, unabhängig von den Verrichtungen der Pflanze.

Aus dem Kohlenwasserstoff,  $C H$ , entsteht in dem Zimmtöl ein Körper, der leicht in Benzoesäure übergehen kann und der mehrere Eigenschaften mit dieser Säure theilt; es ist dieß die Zimmtsäure,  $C_{18} H_{14} O_3$ . Bei Vergleichung der Benzoesäure  $C_{14} H_{10} O_3$ , mit der Zimmtsäure sieht man leicht, daß die letztere sich von der ersteren durch  $C_4 H_4$  oder  $4 (C H)$  unterscheidet. Die Leichtigkeit, mit welcher die Zimmtsäure in Benzoesäure umgewandelt werden kann, und die Unmöglichkeit, aus der Benzoesäure Zimmtsäure zu erzeugen, lassen vermuthen, daß die letztere ein Oxyd eines Doppelpodicals,  $C_{14} H_{10} + C_4 H_4$  oder auch eine Verbindung zweier Oxyde, z. B.  $C_{14} H_{10} O_2 + C_4 C_4 O$  ist.

Eins von den Harzen, die sich bei Sauerstoffzutritt mit  $20 (C H)$ ,  $O + H_2 O$  bilden, ist nur ein anderes Oxyd des nämlichen Radicals  $C H$ , dessen Moleküle auf eine verschiedene Art gruppirt sind, nämlich das Harz  $C_{15} H_{11} O_2$ . Seine Entstehung ist eine der einfachsten Veränderungen, welche wir in der Chemie kennen.

Das Betaharz;  $C_{12} H_{10} O$ , steht einer Verbindung aus der Benzoylreihe sehr nahe; dem Benzin des Herrn Mitscherlich, einem Product der Destillation von Benzoesäure mit Kalk, und welches ebenfalls ein Kohlenwasserstoff  $12 C H$

ist. Es entsteht daraus, unter Einfluss von Säuren, das Benzid-Radikal,  $C_{12} H_{10}$ . Das Betaharz des Zimmts ist ein Oxyd des Benzids  $C_{12} H_{10} O$ ; wenigstens sind die Atome in der Art gruppirt; vielleicht muss das Atomgewicht verdoppelt oder verdreifacht werden, was sich nicht entscheiden lässt, da dieses Harz keine Verbindung eingeht. Die Umwandlung des Zimmtöls durch schwache Alkalien in Benzoylwasserstoff und durch starke Alkalien in Benzoesäure, unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Kohlé, zeigt uns noch eine andere Beziehung zwischen  $20 (C H)$ ,  $O + H_2$   $O$  und dem Benzoyl, einem Radikal, das so leicht von  $C_7 H_6$  in  $C_7 H_5$ , in  $C_6 H_6$  und in  $C_6 H_5$  überzugehen fähig ist. — Alkalien scheiden aus dem Zimmtöl Wasserstoff und Kohlenstoff ab, es entsteht Benzoesäure; es scheint demnach, dass die organischen Elemente in dem Zimmtöl sehr schwach verbunden sind und dass sie einige davon ganz abgeben, um sich der Benzoylreihe anzupassen.

Endlich bietet das, beim Durchtreiben der Dämpfe' des Zimmtöls durch eine glühende Röhre sich bildende Oel,  $CH$ , noch einen andern Vergleichungspunkt mit dem Radikal der Benzoesäure dar, welches seinerseits Benzin erzeugt.

Es ist nach diesen Daten wahrscheinlich, dass sich die Benzoesäure in dem Benzoeharze gerade so erzeugt, wie die Zimmtsäure in dem Zimmtöle; in der Benzoe findet man, nach den Beobachtungen von van der Vliet, zwei Harze, die zuletzt wahrscheinlich in ein einziges übergehen, das durch vollkommene Oxydation des Radikals durch den Sauerstoff der Luft entsteht. Die Benzoesäure erzeugt sich wahrscheinlich unter Einfluss dieser Oxydation aus einer, bis jetzt noch nicht abgeschiedenen ölartigen Materie, in der aber die organischen Elemente so schwach, wie in dem Zimmtöle gebunden seyn werden. Man hat demnach alle Ursache, zu glauben,

dafs das Oel des Benzoecharzes ein Hydrat oder ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, C H, ist.

Ich glaube ferner, dafs die Elemente dieses Oels in einem einfachen Verhältnisse mit einander verbunden sind, da auch Fremy \*) kürzlich in seinen Untersuchungen über die Balsame ein ölarziges Prinzip, das *Cinnamein*, beschrieb, welches mit Alkalien Zimmtsäure liefert. Fremy's Resultate und Formel dafür sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At. berechn.	
Kohlenstoff . .	78,70	79,2	79,5	78,88	78,7	54	78,60
Wasserstoff . .	6,10	6,5	6,3	6,20	6,2	52	6,17
Sauerstoff . .	15,20	14,3	14,2	14,92	15,1	8	15,23.

Sie lassen sich aber auf nachstehende Art ausdrücken:

14 At. Kohlenstoff . . . . .	78,83
14 — Wasserstoff . . . . .	6,43
2 — Sauerstoff . . . . .	14,74.

Ich lege auf die letzte, einfachere Interpretation um so mehr Werth, da Fremy aus dem Cinnamein mittelst Chlor Chlorbenzoyl oder wenigstens einen sich mit Wasser in Benzoesäure zersetzenden Körper erhalten hat, und weil das Cinnamein durch Salpetersäure in Benzoylwasserstoff zersetzt wird.

#### *Einwirkung von Säuren auf Zimmt- und Cassienöl.*

In meiner frühern Abhandlung über das Zimmtöl habe ich gezeigt, dafs es durch Kali in Benzoylwasserstoff und in Benzoesäure, unter Freiwerden von Wasserstoff und Kohle, zersetzt wird. Dies veranlafste mich, das Zimmtöl als eine Verbindung von Benzoyl mit einem Kohlenwasserstoff  $\equiv$   $C_{14} H_{10} O_2 + 6 C H_2 = C_{20} H_{22} O_2$ , zu betrachten. Es war indessen, obschon die Thatsachen mit diesen Vorstellungen ganz in Einklang stehen, noch zweifelhaft, dafs das

\*) Annal. Bd. XXX. S. 329.



Oel wirklich aus diesen beiden Körpern zusammengesetzt sey. Die Kenntniss von der Zersetzung des Oels durch Sauerstoff und das Stadium der Einwirkung starker Säuren auf dasselbe haben diese Ansicht nicht bestätigt, sie haben aber klar dargethan, dass seine Formel  $C_{20}H_{32}O_2$  ist, und außerdem, dass das reine Zimmtöl eine einfache Verbindung und kein Gemenge mehrerer organischer Körper ist, und endlich haben sie entschieden, dass sich aus dem Oele unter andern, wenig abweichenden Umständen, verschiedene neue Körper erzeugen.

#### *Einwirkung der Salzsäure.*

Reines Zimmtöl, mit salzsaurem Gas über Quecksilber zusammengebracht, färbt sich grün und wird immer consistenter. Gleichzeitig bemerkt man an der Glocke Tröpfchen einer farblosen Flüssigkeit, und die Oberfläche des Quecksilbers bedeckt sich mit einem schwärzlich grauen, dicken Häutchen. Letzteres rührt von den, dem Quecksilber beige gemengten oxydablen Metallen her. Die graue Masse des Oels besteht aus zwei, mit salzsaurem Gas verbundenen Harzen.

Leitet man trocknes salzsaures Gas durch trocknes Oel und verdichtet das entweichende Gas in einer Kältemischung, so erhält man Salzsäure in Wasser gelöst, welches aus dem Oel selbst abgeschieden oder gebildet worden ist. Wenn man 24 Stunden lang das Gas langsam bei  $80-100^\circ$  durchleitet, so kann man das meiste Wasser austreiben und in einer gut abgekühlten Vorlage condensiren. Gleichzeitig verdichtet sich auch etwas eines farblosen Oels, wovon der größte Theil indessen mit der grünen harzartigen Masse verbunden bleibt, von welcher man es durch stärkere Hitze austreiben kann.

Was ausser diesem farblosen Oele in der Retorte bleibt, ist eine Verbindung von Salzsäure mit zwei ganz verschiedenen Harzen, wovon das eine in Aether löslich und in kaltem Al-

kohol fast unlöslich, das andere selbst in kaltem Alkohol aber löslich ist. Wasser entfärbt die grüne Masse augenblicklich, indem es Salzsäure aufnimmt, während die harzige Masse dunkelbraun wird. Man erschöpft mit Wasser, bis dieses neutral ist, behandelt das Harz mit kochendem Alkohol, der beim Erkalten dunkelgelbe Flocken absetzt, und löst das in kaltem Alkohol unlösliche, in Aether auf. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen geben durch Verdunsten, Wiederauflösen und endliches Eindampfen zur Trockne, ein, noch unter dem Siedpunkt des Wassers schmelzendes, rothbraunes Harz und ein rothbraunes Pulver.

Ausser den genannten Producten, nemlich zwei Harzen, dem flüchtigen Oel und Wasser, erzeugt sich während der Einwirkung des salzsauren Gases auf frisch destillirtes Zimmt- oder Cassienöl, nichts weiter.

*In Alkohol wenig lösliches Harz.*

Das rothbraune Pulver wird, nach dem Verdampfen seiner ätherischen Auflösung zur Trockne, dunkelbraun; es bildet dann eine sehr brüchige, bei 160° schmelzende Masse. Um es ganz von Oel zu befreien, muss man es längere Zeit auf 140° erwärmen, wodurch es dunkel, glänzend wird. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, und setzt sich beim Erkalten als dunkelgelbes Pulver daraus ab, in kaltem Alkohol löst es sich nicht, leicht dagegen in Aether mit rothbrauner Farbe. Schwefelsäure löst es bei 50° roth, Salzsäure greift es nicht an, Salpetersäure zersetzt es in der Wärme. Weder Kali noch Ammoniak lösen es auf, dagegen Terpentinöl und Olivenöl.

I. 0,222 des bei 140° getr. Harzes, gaben 0,708 Kohlens. und 0,115 Wasser.

II. 0,430 gaben 1,380 Kohlens. und 0,210 Wasser.

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	88,19	— 88,71	— 20	— 88,41
Wasserstoff . . .	5,76	— 5,68	— 16	— 5,78
Sauerstoff . . .	6,05	— 5,58	— 1	— 5,78.

*In Alkohol lösliches Harz.*

Es besitzt viele Aehnlichkeit mit dem Alphaharze des Zimmts. Zu seiner Reindarstellung muß man es, nachdem es von dem vorhergehenden Harze ganz befreit ist, längere Zeit auf 140° erwärmen, um das schon erwähnte Oel zu entfernen. Es hat dann keinen Geruch mehr, ist sehr schön rothbraun; völlig durchsichtig, brüchig, bei 85° schmelzbar, in kaltem Alkohol und in Aether löslich, unlöslich in Wasser. In Terpentingöl und Olivenöl löst es sich mit rothbrauner Farbe; es ist in Kali und in Ammoniak nicht auflöslich.

Schwefelsäure löst es bei gew. Temp. mit violetter, in der Wärme mit blutrother Farbe; von heisser Salpetersäure wird es zersetzt, Salzsäure löst es nicht auf.

I. 0,240 gaben 0,738 Kohlenst. u. 0,135 Wasser.

II. 0,296 „ 0,918 „ u. 0,165 „

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	85,88	— 85,85	— 14	— 85,95
Wasserstoff . . .	6,25	— 6,19	— 12	— 6,01
Sauerstoff . . .	7,87	— 7,96	— 1	— 8,04.

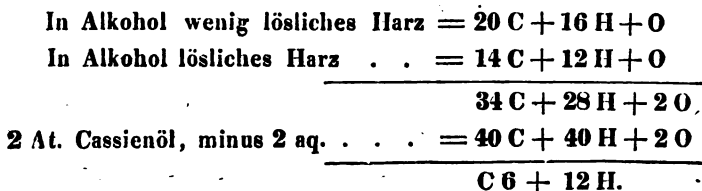
Dieses Harz enthält nach dieser Formel 1 At. Sauerstoff weniger als der Benzoylwasserstoff. Es war mir nicht möglich, das flüchtige Oel, das sich aus dem Cassienöl durch Salzsäure erzeugt, für sich darzustellen, und es zu untersuchen; es wird fast ganz von der harzigen Masse zurückgehalten.

Erhitzt man diese, bevor die Salzsäure daraus entfernt ist, so bilden sich neue Körper durch Einwirkung der Salzsäure auf den unveränderten Antheil des Cassienöls, welchen man nicht ganz entfernen kann, da das Gas, wegen der wachsenden Verdickung des Oels, die Masse nicht mehr

durchdringen kann. Bei Behandlung der harzartigen Masse mit Wasser, zur Ausziehung der Salzsäure, nimmt man auch gleichzeitig den größten Theil des gebildeten Oeles weg.

Durch Destillation mit Kalilauge erhielt ich indessen einige Spuren dieses neuen Oeles. Es ist sehr flüchtig und destillirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in einer Röhre, deren eines Ende erkältet ist; es ist entzündlich, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch, und farblos.

Vergleichen wir nun die neuen, aus dem Cassienöl durch Salzsäure entstandenen Harze, die nebst dem flüchtigen Oel und Wasser die einzigen Zersetzungsprodukte sind, so haben wir:



Das flüchtige Oel hat also wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C H_2$ .

#### *Einwirkung der Schwefelsäure.*

Mittelst starker Schwefelsäure erhält man aus dem Zimmt- oder Cassienöl zwar nicht die nemlichen, aber doch zwei analoge harzartige Produkte, die sich noch einfacher aus dem zersetzten Oele ableiten lassen. Beim Eintröpfeln der Säure wird das Oel, unter Erwärmung, schön grün und verdickt sich. Um ganz reine Produkte zu erhalten, muß man die Erhitzung der Masse vermeiden, was man leicht durch öfteres Unterbrechen des Säurezusatzes erreicht. Wenn man einen Ueberschuß von Säure zugesetzt und die dicke dunkelgrüne Masse umgerührt hat, so bringt man auf einmal viel Wasser hinzu. Die Masse wird, indem sie ihre Säure verliert, braun; man kocht sie wiederholt mit neuem Wasser

und trocknet sie. Sättigt man das saure Wasser mit Kreide, so erhält man kaum einige Spuren von benzoesaurem oder zimmtsauerm Kalk, was ich nicht entscheiden will. Wenn die Schwefelsäure auf einmal hinzugegossen wurde, so färbt sich das Oel violett. Ist die Säure nicht im Ueberschufs vorhanden, so zersetzt sich nicht alles Oel, während überschüssige Säure alles Oel verändert, besonders wenn man die Masse sich etwa auf 50° erwärmen läßt. Ich habe indessen nur die bei einer niedern Temperatur gebildeten Harze untersucht.

Die mittelst Wasser von der Schwefelsäure befreiten Harze wurden mit Alkohol behandelt; das eine löst sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, während das andere in kochendem Alkohol unlöslich ist. Die alkoholische Auflösung hinterläßt beim Verdampfen ein braunes, durchsichtiges Harz; das in Alkohol unlösliche Harz löst sich in Aether auf und bleibt nach dem Verdampfen des letzteren als ein dunkel orangefarbiges Pulver zurück.

#### *In Alkohol lösliches Harz.*

Es ist rothbraun, etwas durchsichtig. Um es von etwas beigemengtem andern Harz zu reinigen, löst man es in wenig kaltem Wasser auf. Es schmilzt bei 90°, ist löslich in kaltem Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen violettroth auf, Wasser fällt es daraus farblos. Salpetersäure zersetzt es in der Siedhitze nur schwierig, Salzsäure, Kali und Ammoniak lösen es nicht auf. Terpentin- und Olivenöl lösen es roth auf.

I. 0,3025, bei 100° geschmolzenes Harz gaben 0,936 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

II. 0,416 von einer andern Bereitung, gaben 2,180 Kohlensäure und 0,274 Wasser.

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	85,56	85,07	15	85,56
Wasserstoff . . .	7,20	7,32	15	6,99
Sauerstoff . . .	7,24	7,61	1	7,45.

*In Alkohol unlösliches Harz.*

Das orangefarbige Pulver schmilzt noch nicht bei 300°; es ist in Wasser und selbst in siedendem Alkohol unlöslich, leicht löslich in kaltem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer braunrothen Flüssigkeit. Salpetersäure zersetzt es in der Siedhitze ohne es aufzulösen. Es ist unlöslich in Salzsäure, Kali und Ammoniak, nicht aber in Terpentin- und Olivenöl.

I. 0,382 gaben 1,224 Kohlensäure und 0,248 Wasser.

II. 0,351 — 1,123 — — 0,229 —

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	88,60	88,47	30	88,88
Wasserstoff . . .	7,22	7,25	30	7,26
Sauerstoff . . .	4,18	4,28	1	3,86.

Hiernach ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zimmt- und Cassienöl leicht zu erklären, denn wir haben:



Es scheint nach diesem Vorgange, daß sich die Säure mit  $\text{H}_2 \text{O}$  verbindet und Zimmtöl  $\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{O}$  zurücklässt, welches zerfällt in zwei harzartige Körper, die Oxyde von CH, aber in anderen Verhältnissen wie im Oel selbst, sind. Fremy stellt die Vermuthung auf, daß die Schwefelsäure bei dem Cinnamon Wasser mit dem organischen Körper verbindet und daraus ein Harz erzeugt; es sind indessen Gründe vorhanden, an dieser Annahme zu zweifeln.

Wir haben also, kurz zusammengefasst, vier Verbindungen von CH mit Sauerstoff, nemlich:

In Alkohol lösl. Harz, durch  $\text{SO}_3$  gebildet =  $\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{O}$

Alphaharz des Zimmts . . . . . =  $\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{O}_2$

Zimmtöl . . . . . =  $\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{O} + \text{aq.}$

In Alkohol unlösl. Harz, d.  $\text{SO}_3$  gebildet =  $\text{C}_{30} \text{H}_{30} \text{O}$ .

Endlich haben wir noch einen, mit dem Oxyd des Benzids isomeren Körper,  $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}$ , ein Harz  $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}$ , der das Radikal des Benzoylwasserstoffs,  $\text{C}_7 \text{H}_6$ , enthält und endlich einen anderen  $\text{C}_{70} \text{H}_{16} \text{O}$ .

Alle diese Harze stehen einander in der That sehr nahe, insofern als durch Säuren und Sauerstoff immer zwei erzeugt werden, wovon das eine in kaltem Alkohol löslich, das andere darin unlöslich oder fast unlöslich ist; die letzteren sind gelb oder gelblich, die ersteren roth oder röthlich. Aber in dem Schmelzpunkt und theilweise in ihrem chemischen Verhalten weichen sie von einander ab, und die Zusammensetzung hob jeden Zweifel, den man über die Verschiedenheit der Harze des Zimmtöls hegen konnte. Es erzeugt sich ferner bei Einwirkung der Säuren auf das Oel keine Zimmtsäure, so wie sich diese gleichzeitig mit den Harzen in altem Oel bildet. Endlich wurde zu den Versuchen mit Salz- und Schwefelsäure ein und dasselbe alte Cassienöl angewendet.

*Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmt- und Cassienöl.*

Dumas und Peligot beobachteten, dafs die Salpetersäure in der Wärme das Zimmtöl in Benzoylwasserstoff und dann in Benzoessäure zersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich aber eine krystallinische Verbindung von eigenthümlicher Zusammensetzung. Tröpfelt man reines frisch destillirtes Oel in Salpetersäure, so bildet sich nach einigen Augenblicken eine krystallinische Masse, die von einem Punkte ausgehend sich durch das ganze Oel verbreitet und auf der Oberfläche schwimmt. Gleichzeitig färbt sich die

Masse gelb. Presst man die krystallinische Masse zwischen Fließpapier, so entfernt man die überschüssige Säure, es zieht sich aber auch in das Papier ein rother Körper hinein. Je häufiger man das starke Pressen wiederholt, desto farbloser wird die Masse und desto mehr nehmen die rothbraunen Flecken im Papiere zu. Man darf die krystallinische Materie erst nach mehrmaligem Zertheilen und starkem Pressen als hinreichend rein betrachten. Sie wird dann 5—6 Tage lang in einer Glocke über Schwefelsäure zum Trocknen hingestellt. Das zu den folgenden Analysen genommene Produkt, von drei verschiedenen Bereitungen, war 5, 22 und 17 Tage lang getrocknet worden.

I. 0,697 gaben 1,458 Kohlens. und 0,312 Wasser.

1,098 — bei 11° u. 763, 1 mm, 78 Cub. C. Stickgas vor, und 140 Cub. C., bei 10° u. 764, 8 mm. nach dem Versuch.

II. 0,408 gaben 0,857 Kohlens. und 0,181 Wasser.

III. 0,467 — 0,976 — — 0,202 —

	I.	II.	III.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	57,84	58,08	57,79	18	58,17
Wasserstoff . . .	4,98	4,93	4,80	18	4,75
Stickstoff . . .	6,96	-	-	2	7,48
Sauerstoff . . .	30,22	-	-	7	29,60.

Das Resultat der Hrn. Dumas und Peligot weicht davon etwas ab:

	gefunden,	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	56,5	18	55,8
Wasserstoff . . .	5,6	18	4,5
Stickstoff . . .	6,8	2	7,2
Sauerstoff . . .	31,1	8	32,5.

Wahrscheinlich ist das von ihnen untersuchte Produkt nicht trocken gewesen.

Bevor wir zur Erklärung der Veränderungen übergehen, welche das Zimmtöl durch Salpetersäure erleidet, müßten



wir den sich gleichzeitig dabei bildenden gelben Körper untersuchen, der zum größten Theil von dem zum Auspressen angewandten Papiere eingesogen ist. Er ist ein Zersetzungsprodukt des Oels durch Salpetersäure und darf nicht verwechselt werden mit einem dunkelrothen, bei Anwendung von altem Oele statt frischem, entstehenden Körper, welcher ein Zersetzungsprodukt der beiden oben erwähnten Harze ist, die sich aus dem längere Zeit mit Luft in Berührung gewesenen Oele bilden.

Um diese Materie zu erhalten, darf man das Papier nicht mit Wasser ausziehen, denn in dem Moment, wo man ein solches Stück Papier ins Wasser taucht, verschwindet sie und das Wasser enthält ein Zersetzungsprodukt der gesuchten Materie. Sie löst sich in Alkohol und Aether, aber der geringste Wassergehalt dieser letzteren zersetzt sie. Von Alkalien wird sie auch zerstört. Die Menge dieses gelben Körpers ist sehr gering und beträgt kaum  $\frac{1}{10}$  des krystallinischen Körpers.

Es ist mir deshalb nicht möglich, etwas über seine Natur mitzuthellen. Die mit den rothen Flecken getränkten Papiere wurden mit Wasser behandelt, die farblose Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und destillirt. Es ging ein Oel über, das den Geruch des Bittermandelöls hatte, dessen Zusammensetzung aber um  $\text{C H}_2$  von der des reinen Oels verschieden war.

0,201 gaben 0,838 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

	gefunden.	—	At.	—	berechn.
Kohlenstoff . . .	79,63	—	15	—	79,95
Wasserstoff . . .	6,07	—	14	—	6,09
Sauerstoff . . .	11,30	—	2	—	12,95.

$\text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{O}_2$  sind aber =  $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}_2 + \text{C H}_2$ .

Es ist wahrscheinlich, daß der Benzoylwasserstoff darin mit  $\text{C H}_2$  gemengt ist. Die geringe Menge des ölartigen Körpers, welche ich hatte, erlaubte mir keine weiteren Ver-

suche; ich erwähne nur noch, daß einige Tropfen davon 24 Stunden der Luft ausgesetzt, sich gänzlich in Benzoesäure verwandelten.

Wir gehen nun zur Untersuchung der krystallinischen Verbindung über. Sie ist, wenn sie gut ausgepresst ist, fest, weiß, in Alkohol und Aether löslich und wird durch Wasser in neue Produkte zerlegt. Kochender Alkohol löst davon mehr als kalter, und läßt beim Erkalten krystallinische Körner fallen. An feuchter Luft zerlegt sie sich, in trockener läßt sie sich dagegen ganz gut aufbewahren, eben so in gut verschlossenen Gefäßen. In halb verschlossenen Gefäßen zersetzt sie sich nach einigen Tagen in eine rothe, stark nach Benzoylwasserstoff riechende Flüssigkeit.

Von Aetzkali wird sie mit rothbrauner Färbung aufgelöst; sie ist dann in Wasser löslich und Essigsäure entfärbt sie. Weniger concentrirtes Kali scheidet daraus ein orangefarbiges Oel ab. Ammoniak löst sie nicht auf, scheidet aber dasselbe Oel ab. Mit Ammoniakgas bildet sich, unter Freiwerden von Wärme, salpetersaures Ammoniak und ein rother, harzartiger, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Körper.

Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine gelbe Auflösung, die auf Zusatz von Wasser milchig wird, unter Abscheidung von Zimmtsäure. Die abfiltrirten weißen Flocken der abgeschiedenen Säure riechen beim Erwärmen mit Salpetersäure oder mit Chlofalk nach Benzoylwasserstoff. Es ist also keine Benzoesäure. Ich habe sie nicht weiter untersucht und nur ausgemittelt, daß sie in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, und wie Benzoe- oder Zimmtsäure, sublimirbar ist.

Durch Salzsäure wird die salpetersaure Verbindung ganz aufgelöst; Wasser scheidet daraus einige ölartige, farblose Tropfen ab.

Man kann aus diesem Verhalten schliessen, dass die mit der Salpetersäure verbundene organische Materie kein Zimmtöl, wohl aber ein neues Produkt ist.

Mit Wasser bildet sich aus der krystallinischen Materie ein neues Oel. Sie geht, in Wasser gebracht, vom Blaufgelben, ins schön Rothe über und verwandelt sich in demselben Augenblick in ein Oel, das durch öfteres Waschen mit Wasser farblos wird. Man destillirt letzteres mit Wasser und trocknet es mit Chlorcalcium.

Dieses Oel weicht von dem Zimmtöl wesentlich ab. Es bildet zwar mit Salpetersäure die krystallinische Verbindung, ohne aber gleichzeitig den braunen Körper zu erzeugen, wie das Zimmtöl. Die neue salpetersaure Verbindung ist nach dem Pressen zwischen Fließpapier ganz weiss und giebt keine braune Flocken.

Von Schwefelsäure wird sie, wie das Zimmtöl, dunkelgrün gefärbt; Salpetersäure verwandelt sie, beim Erwärmen, in Benzoessäure. Sie ist schwerer als Wasser und farblos.

I. 0,234 gaben 0,692 Kohlensäure, und 0,129 Wasser.

II. 0,241 — 0,135 Wasser.

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . .	81,77	„	18	82,1
Wasserstoff . . . .	6,12	6,22	16	5,9
Sauerstoff . . . .	12,11	„	2	12,0

Dies ist gerade die Zusammensetzung, welche von Dumas und Peligot für das Zimmtöl angegeben wurde, von der sie indessen um mehr als ein Procent Wasserstoff abweicht.

Es ist nach diesen Angaben nicht schwierig, sich von der Zersetzungsweise der Salpetersäure mit Zimmtöl und der Transformation der krystallinischen Verbindung mit Wasser in das erwähnte Oel, Rechenschaft zu geben.

Das Zimmtöl  $C_{20} H_{22} O_2$ , welches die krystallinische salpetersaure Verbindung erzeugt, verliert  $C_2 H_4$ , indem es

zu  $C_{18} H_{18} N_2 O_7$  oder zu  $C_{18} H_{18} O_2 + N_2 O_5$  wird. Der Körper  $C_{18} H_{18} O_2$  selbst muß 1 At. Wasser enthalten; dies giebt  $C_{18} H_{16} O + N_2 O_5, H_2 O$ , oder  $C_{18} H_{16} O_3, N_2 O_3, H_2 O$ . Letztere Formel ist die wahrscheinlichere. Sie erklärt die Entstehung des krystallinischen Körpers in der Salpetersäure und seine unmittelbare Zersetzung mit Wasser in  $C_{18} H_{16} O_2$ ; endlich auch die Bildung der Zimmtsäure, wenn man die krystallinische Verbindung in concentrirte Schwefelsäure bringt und Wasser zusetzt.

Nach dieser letzten Interpretation der Zusammensetzung der krystallinischen Verbindung gehen die sich abscheidenden  $C_2 H_4$  mit dem Sauerstoff der Salpetersäure eine Verbindung ein oder auch nicht, um den röthlich braunen Körper zu erzeugen, der sich keineswegs aus dem Oel  $C_{18} H_{16} O_2$  und Salpetersäure bildet; ich wiederhole es, die sich aus letzterem bildende krystallinische Verbindung giebt auf dem Fließpapier keine Flecken, sondern bleibt ganz weiß.

Die braunen Flecken geben, mit Wasser zersetzt, Benzoylwasserstoff und  $CH_2$ ; Produkte, deren Entstehung schwierig zu erklären ist; es scheint mir aber wahrscheinlich, daß der Benzoylwasserstoff von einem Antheil des krystallinischen Körpers,  $C_{18} H_{18} N_2 O$ , herrührt, der sich ebenfalls in das Papier einzieht, und der durch das kohlen saure Alkali in Benzoylwasserstoff zersetzt wurde, während der damit gemengte Körper  $C H_2$  das eigentliche Produkt ist von  $C_{20} H_{22} O_2 = C_{18} H_{18} O_2 + 2 (C H_2)$ .

Salpetrige Salpetersäure bildet, mit einigen Tropfen Cassienöl zusammengebracht, unter Gasentwicklung, eine weißse krystallinische Materie, welche wahrscheinlich dieselbe ist, wie die durch Salpetersäure. Bei Wasserzusatz schlägt sich etwas eines rothen Harzes nieder, und auf der Flüssigkeit schwimmt Benzoylwasserstoff. Nimmt man zu diesem Versuch eine Drachme Cassienöl auf einmal, so wird viel

Wärme frei, unter bedeutender Gasentwicklung, und man hat hernach ein Gemenge von viel Harz mit einigen Antheilen unverändertem Oel. Nach dem Waschen mit Wasser löst sich die harzige Masse fast ganz in Alkohol; die Auflösung ist rothbraun; es scheiden sich beim Erkalten einige bräunliche Flocken daraus ab. Das erstere, bei 140° getrocknete Harz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,270 gaben 0,684 Kohlensäure und 0,108 Wasser.

	Gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	70,05	— 18	— 70,08
Wasserstoff . . .	4,44	— 14	— 4,45
Sauerstoff . . .	25,51	— 5	— 25,47.

Die Zusammensetzung dieses Harzes ist demnach so, daß darin die Elemente der Zimmtsäure,  $C_{18} H_{14} O_3$ , mit 2 At. Sauerstoff verbunden sind.

Es ist schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Aus der Auflösung in Aetzkali wird es durch Schwefelsäure wieder gefällt. Ammoniak löst es nicht auf. Eine alkoholische Auflösung giebt mit einer alkoholischen Auflösung von essigsäurem Bleioxyd keinen Niederschlag; Wasserzusatz verursacht darin eine gelbe Färbung. Von conc. Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur roth aufgelöst; Salpetersäure zersetzt es nur in der Wärme.

Ich komme nun auf das Oel  $C_{18} H_{16} O_2$ , nämlich auf das neue Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtöl zurück.

Man erinnert sich, daß Dumas und Peligot die Ansicht aufgestellt haben, daß, sowie der Benzoylwasserstoff durch 2 At. Wasserstoff von der Benzoesäure (die, statt dieser 2 Atome, 1 At. Sauerstoff mehr enthält  $C_{14} H_{12} O_2$  und  $C_{14} H_{10} O_3$ ) verschieden ist, das Zimmtöl ein Cinnamylwasserstoff,  $C_{18} H_{16} O_2$ , wäre, während die Zimmtsäure die Formel  $C_{18} H_{14} O_3$  hat.

Diese Angaben sind richtig und unrichtig; sie sind unrichtig, insofern das Zimmtöl nicht  $= C_{18} H_{16} O_2$  zusammengesetzt ist und folglich keine Wasserstoffverbindung von  $C_{18} H_{14} O_2$  seyn kann. Sie sind aber richtig, insoweit als wirklich ein solches Oel existirt, welches in seiner Zusammensetzung sich zur Zimmtsäure gerade so verhält, wie der Benzoylwasserstoff zur Benzoessäure. Es bleibt noch zu beweisen, daß es einen eigentlichen Cinnamylwasserstoff giebt. — Das Oel  $C_{18} H_{16} O_2$  entsteht aus dem Oel  $C_{20} H_{22} O_2$  durch Salpetersäure und nach einem längeren Stehen.

Ich glaube die Ursache der Differenz, in der Analyse des Zimmtöls der Hrn. Dumas und Peligot und der meinigen, gefunden zu haben. Beim längeren Aufbewahren in halbverschlossenen Gefäßen zersetzt sich das Zimmtöl und das Cassienöl in zwei Harze und in Zimmtsäure. Es entsteht dabei aber gleichzeitig ein anderer ölartiger Körper, der weniger Wasserstoff und mehr Sauerstoff enthält, und der im Allgemeinen das chemische Verhalten des frisch destillirten Zimmtöls besitzt, durch einige merkwürdige und wesentliche Eigenschaften aber doch davon abweicht. Salpetrige Salpetersäure verwandelt ihn z. B. in einen krystallinischen Körper, der mit Wasser gemischt, Benzoylwasserstoff liefert, ohne die geringste Spur von Harz, welches sich bei frisch destillirtem Zimmtöl erzeugt.

Salpetersäure bildet mit dem Oel  $C_{18} H_{16} O_2$  nur eine einzige weiße Verbindung, während sich aus  $C_{20} H_{22} O_2$  und Salpetersäure noch ein anderer rothbrauner Körper abscheidet. Es verwandeln sich endlich einige Tropfen des Oels  $C_{18} H_{16} O_2$ , der Luft ausgesetzt, in 24 Stunden in weiße Krystalle von Zimmtsäure, während das Zimmtöl und Cassienöl erst nach einigen Tagen, unter gleichzeitiger Bildung von zwei, die Masse roth färbenden Harzen, dieselbe Umwandlung erleiden.

Das durch Destillation eines alten Oels gewonnene Zimmtöl enthält demnach mehr oder weniger von dem Oel  $C_{18}H_{16}O_2$  der Hrn. Dumas und Peligot, und kann durch längeres Aufbewahren in halbverschlossenen Flaschen vollkommen in diesen Körper umgewandelt werden. Das oben (S. 152) untersuchte Oel enthielt fast die Hälfte davon.

Das Oel  $C_{18}H_{16}O_2$  erzeugt sich also gleichzeitig mit der Zimmtsäure auf Kosten der Elemente des mit  $20(C H) + O$  verbundenen Wassers, woraus folgt, dafs, wenn das Oel ohne freien Luftzutritt sich verändert, es bei der Bildung von Zimmtsäure und Alpha- und Beta-Harz weniger als 8 At. Sauerstoff aufnimmt, weil zugleich ein Oel,  $C_{18}H_{16}O_2$  entsteht, das an der Luft leicht in  $C_{18}H_{14}O_3 + aq.$  übergeht.

Es scheint mir hiernach, dafs die Hrn. Dumas und Peligot zu ihrer Analyse das Produkt der Destillation eines alten Oels genommen haben, und dafs ihre Angabe \*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. XVIII. p. 310:* „das analysirte Zimmtöl war von uns selbst bereitet, und die drei folgenden Analysen sind mit den Produkten von drei verschiedenen Operationen ausgeführt worden,“ nicht ganz richtig ist. Wenn die Hrn. D. und P. nicht das Produkt eines alten Oels genommen haben, so beträgt der Fehler in ihrer Analyse des Zimmtöls ein Procent Wasserstoff.

Die Umwandlung des Zimmtöls in mit Säuren verbindbare Harze erklärt das Vermögen des Oels, Salzsäure zu absorbiren. Es ist nicht das Oel selbst, welches sich mit den Säuren verbindet, sondern die sich daraus in derselben Zeit bildenden neuen Produkte.

#### *Einwirkung des Ammoniaks auf das Zimmtöl.*

Das Ammoniak wird von dem Zimmt- und Cassienöl absorbirt. Nach Dumas und Peligot bildet sich hierbei nur

\*) *Ann. d. Pharm. Bd. XIV. S. 54.*

ein einziges, durch Wasser nicht zersetzbares, in Aether und Alkohol lösliches Produkt, das in seidenartigen, an der Luft unveränderlichen Häufchen krystallisirt. — Ich habe in meinen früheren Versuchen nur eine, von der von Dumas und Peligot angegebenen, verschiedene Quantität Gas gefunden, welche absorbirt wird; das Produkt selbst hatte ich nicht untersucht.

Ich schloß aus der Einwirkung der Säure auf das Oel, daß das Ammoniak, welches das Oel stark färbt und verdickt, es zugleich verändere und zersetze. Der Versuch bestätigte dies.

Bei Behandlung von, seit drei Jahren in verschlossenen Gefäßen aufbewahrten Ammoniakverbindungen des Zimmtöls mit Alkohol in gelinder Wärme erhielt ich eine sehr schöne rothe Auflösung, aus der sich beim Erkalten keine Krystalle, wohl aber röthliche Flocken abschieden. Der Alkohol setzte beim freiwilligen Verdampfen noch mehr davon ab und wurde farblos. In demselben Moment zeigte sich aber auf der Oberfläche ein farbloses Oel von so entschiedenem Geruch nach Macis-Oel, daß man sie völlig verwechseln würde. Nach mehrtägiger Berührung mit der Luft färbte sich das Oel braun, besaß aber immer noch denselben Geruch.

Die rothe alkoholische Auflösung wurde abgossen und die daraus niedergefallenen rothen Flocken in neuem, heißem Alkohol gelöst. Die Auflösung setzte beim Erkalten mehr gelbliche Flocken ab, die durch nochmaliges Lösen gelb, harzartig wurden. Die beim durchfallenden Lichte schön rothen, im reflectirten Lichte aber schön grünen alkoholischen Flüssigkeiten lieferten beim Verdampfen ein rothes Harz.

Beide Körper, der rothe und gelbe, traten an kochendes Wasser nichts Lösliches ab. Eine vor 3 Jahren bereitete Verbindung von Cassienöl mit Ammoniak gab dieselben Produkte.



Es geht daraus hervor, daß das Zimmtöl mit dem Ammoniak sich nicht zu einem krystallinischen Produkte verbindet, wohl aber sich damit zersetzt,

Ich brachte Zimmtöl mit Ammoniakgas zusammen, und als sich nach mehrtägiger Berührung nichts mehr absorbirte, behandelte ich den harten Rückstand mit kochendem Wasser. Es entwickelte sich viel Ammoniak und der Rückstand wurde citrongelb. Zugleich schied sich etwas des oben erwähnten flüchtigen Oels ab, das in diesem Falle nicht so stark nach Macis-Oel roch.

Kochender Alkohol löste die harzartige Masse leicht auf und setzte gelbliche Flocken ab. Die Auflösung erschien im reflectirten Lichte weniger grün, als die oben angeführte. Bei weiterem Verdampfen gab sie noch mehr gelbliche Flocken, während die rothe Masse in dem Grade als das flüchtige Oel wegging, mehr und mehr abnahm.

Als ich wahrnahm, daß das rothe Harz nur ein Gemenge des gelben, in heißem Alkohol löslichen Harzes mit flüssigem Oel sey, behandelte ich die, von der älteren Ammoniakverbindung abgeschiedene rothe Masse mit Alkohol. Sie lieferte ebenfalls gelbe Flocken, bis alles in flüchtiges Oel und in das in kaltem Alkohol fast unlösliche gelbe Harz umgewandelt war.

Es ergibt sich hieraus, daß das Zimmt- und Cassienöl sich mit Ammoniakgas zersetzt, in eine Verbindung eines flüchtigen Oels mit einem gelben Harze, daß kochendes Wasser gasförmiges Ammoniak aus dieser Verbindung entwickelt und daß das Harz mittelst Alkohol und wiederholtes Verdampfen daraus abgeschieden werden kann.

Die Zersetzung des Oels durch Ammoniak ist demnach von der durch Säuren verschieden; Letztere erzeugen daraus zwei Harze, Ammoniak aber nur eins unter gleichzeitiger Bildung eines neuen flüchtigen Körpers.

Ich konnte das flüchtige Oel nicht daraus abscheiden, es schien mir indessen, daß man es in höherer Temperatur aus der harzartigen Ammoniakverbindung leicht wird darstellen können.

Das *gelbe Harz* schmilzt bei 150° und wird dabei rothbraun; es ist löslich in Aether und siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem und ganz unlöslich in Wasser. Es enthält kein Ammoniak. Schwefelsäure löst es auf und durch Wasser wird es unverändert wieder daraus gefällt. Von Salpetersäure wird es in der Siedhitze zersetzt. Heiße Salzsäure färbt es dunkelbraun, ohne es aufzulösen. Von Aetzkali und Ammoniak wird es nicht verändert. Es hat viele Aehnlichkeit mit dem Betaharze des alten Cassienöls. Folgendes sind die Resultate der Analyse zwei verschiedener Produkte; das eine war aus der erwähnten älteren Ammoniakverbindung, das andere rührte von einer neuen Zersetzung von Cassienöl mit Ammoniak her.

I. 0,243 gaben 0,756 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

II. 0,187 — 0,581 — — 0,097 —

	I.	II.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . .	86,03	85,91	14	85,95
Wasserstoff . . .	5,94	5,80	12	6,01
Sauerstoff . . . .	8,03	8,29	1	8,04.

Dieses Harz hat also die nämliche Zusammensetzung, wie das, welches man mittelst Salzsäure aus Zimmtöl erhält und welches sich nicht in Alkohol auflöst.

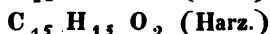
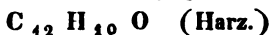
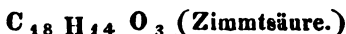
Bei der Zersetzung des Cassienöls mit Ammoniak bildet sich keine Zimmtsäure.

Wenn man von der Formel  $C_{20}H_{12}O_2$  ausgeht, so kann das flüchtige Oel aus  $C_6H_{10}O$ , wahrscheinlich minus der Elemente von Wasser, bestehen.

*Schlussfolgerungen.*

Aus den mitgetheilten Thatsachen läßt sich schliessen, dafs aus dem Hydrat des Oxyds von dem Radikal  $20\text{ C H}$ , dessen Moleküle so schwach mit einander vereinigt sind, eben so viele neue Produkte entstehen, als man es verschiedenen Einflüssen aussetzt.

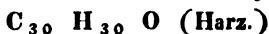
Unter Einfluss von Sauerstoff entsteht :



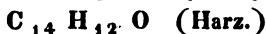
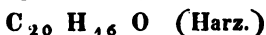
In halb gefüllten Flaschen bildet sich ausserdem noch :



Bei Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure bilden sich nicht dieselben Körper; Schwefelsäure entzieht nur Wasser, es entsteht:



Salzsäure erzeugt:



und noch einen anderen, nicht untersuchten Körper. Mit Salpetersäure bildet sich in der Kälte  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$  und daraus mit Wasser das Oel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Salpetersäure bildet in der Siedhitze:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (Benzoylwasserstoff) und  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (Benzoesäure).

Salpetrige Salpetersäure:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (Benzoylwasserstoff) und  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (Harz).

Ammoniak erzeugt das Harz  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$  und einen ölartigen Körper von noch unbekannter Zusammensetzung.

Endlich scheiden Alkalien daraus wieder  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (Benzoylwasserstoff),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (Benzoesäure), Kohle und Wasserstoff ab.

Das Zimmtöl muß also als eine organische Materie be-

trachtet werden, deren nur sehr schwach mit einander verbundene Elemente, je nach der Einwirkung verschiedener Agentien, neue Körper hervorbringen. Ihre Zersetzungsprodukte werden sich so, mit jeder Operation, der man sie in der Folge unterwirft, vermehren.

Wir werden wahrscheinlich noch ähnliche weniger stabile Verbindungen auffinden, aus welchen bei ihrem Zusammenkommen mit wenig verschiedenen Körpern und unter wenig abweichenden Umständen, sey es in den Pflanzen oder in den Laboratorien, eine eben so große Reihe von Körpern hervorgehen wird, als die Wissenschaft schon in den flüchtigen Oelen, den Balsamen und den Harzen unterschieden hat.

---

## Zusammensetzung der Benzoeharze; von *A. F. van der Vliet.*

---

In dem Benzoeharze sind, außer Benzoessäure und einer flüchtigen Materie, drei ganz verschiedene, von Unverdorben auf folgende Art von einander getrennte Harze vorhanden.

Das gepulverte Benzoeharz wird mit Wasser und überschüssigem kohlen-sauren Natron gekocht, wodurch man eins der drei darin enthaltenen Harze auflöst; die filtrirte braune Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure angesäuert, und kochend auf ein Filter gegossen. Das abgeschiedene Harz bleibt zurück; die beim Erkalten sich absetzende Benzoessäure enthält noch eine geringe Menge des fraglichen Harzes beigemengt.

Nach zweimaligem Auskochen wird die Masse, welche noch die beiden anderen Harze enthält, mit Aether behandelt, der mehr als die Hälfte davon auflöst und nach seinem Verdampfen ein zweites Harz zurückläßt. Das dritte, in

Aether unlösliche Harz; bleibt mit allen Unreinigkeiten der Benzoe zurück; es ist in Alkohol löslich.

Unverdorben bringt diese drei Harze, ihrem Verhalten nach, in die Ordnung *Gamma*. Berzelius\*) nennt indessen das, in kohlen saurem Natron lösliche, *Gammaharz*; *Alphaharz* dasjenige, welches sich in Aether auflöst, und das zurückbleibende ist das *Betaharz*. Wir behalten diese Bezeichnung zur Erleichterung ihrer Unterscheidung bei.

Die Trennung dieser Harze ist demnach sehr einfach; sie sind indessen noch nicht ganz rein.

Das *Gammaharz* muß, zur Entfernung der Benzoesäure, abwechselnd zerrieben und mit Wasser gekocht werden. Wenn es nach dem Trocknen dann bei einer constanten Temperatur (180° C.) schmilzt, so ist es als rein zu betrachten.

Die harzartige, von Benzoesäure und *Gammaharz* befreite Masse enthält die flüchtigen Materien der Benzoe, außerdem bleibt ein Theil kohlen saures Natron darin zurück, welches mit dem Harze einen in Wasser unlöslichen Körper bildet.\*\*)

Dieses dem *Alphaharz* angehörende Verhalten tritt am deutlichsten auf, wenn man das Benzoeharz stark und wiederholt mit kohlen saurem Natron kocht. Nimmt man statt dessen kohlen saures Kali, so entzieht man endlich alles *Alphaharz*, die Verbindung wird in Wasser löslich, während sie in *Gammaharz* übergeht. Dies geht mit kohlen saurem Natron nur ganz langsam vor sich, woher es kommt, daß sich, bei jedem neuen Kochen mit Alkali und Zusatz von Säure zu der klaren Flüssigkeit, ein Niederschlag bildet, welcher mit kochendem Wasser behandelt Harz zurückläßt und an die Flüssigkeit etwas Benzoesäure abgibt. Um also die drei Harze von Unverdorben zu erhalten, kocht man die, zweimal mit kohlen-

\*) Lehrbuch der Chemie, Bd. VII., S. 50.

\*\*) Man bemerkt noch Aufbrausen mit Säuren, auch nach dem Kochen mit Wasser.

saurem Natron ausgezogene, harzartige Masse wiederholt mit Wasser, trocknet sie und extrahirt das Alphaharz mit Aether. Was ungelöst bleibt, ist unreines Betaharz.

Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Alphaharz enthält noch grossentheils die flüchtigen Materien der Benzoe, welche durch Erhitzen aber davon geschieden werden können.

Die braune, nach dem Ausziehen mit Aether zurückbleibende Materie ist ein Gemenge von Betaharz mit den Unreinigkeiten der Benzoe und einer Verbindung von Alphaharz mit dem Alkali. Durch Kochen mit Alkohol und Decantiren der klaren Flüssigkeit entfernt man die Unreinigkeiten, während die Harzverbindung mit Natron beim Erkalten herausfällt. Die kalte Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne verdampft und das rückständige Harz mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gekocht. Das zerriebene Harz wird dann auf einem Filter mit Wasser gewaschen und getrocknet, wo es reines Betaharz vorstellt.

Nach dem Vorhergehenden scheint es, dass die relativen Mengen dieser drei, aus der Benzoe zu gewinnenden Harze sehr differiren können. Je öfter das Kochen mit kohlensaurem Natron wiederholt wird, in dem Maasse wird auch das Gammaharz reichlicher gewonnen werden, das Alphaharz wird sich vermindern, während das Betaharz zunimmt.

Die Eigenschaften dieser Harze sind von Unverdorben in Poggend. Annal. Bd. XVII. S. 179 beschrieben; es sind kurz folgende:

*Alphaharz.* Es ist unlöslich in Ammoniak und kohlensaurem Natron, löslich in Alkohol und Dillöl, nicht aber in Steinöl. Die alkoholische Auflösung wird durch eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd nicht gefällt, aber durch essigsaures Bleioxyd. Es ist leicht löslich in Aetzkali. Salmiak zersetzt die wässrige Auflösung des Kaliresi-

nat's. Chlorbarium und Chlorcalcium bilden damit in Wasser unlösliche, in der Siedhitze pulverig bleibende, in Aether und Alkohol unlösliche Niederschläge; setzt man zu dem Kaliresinat Kupfer- oder Quecksilbersalze, so entstehen gelbbraune, in Aether unlösliche Niederschläge von Kupferoxyd- und Quecksilberoxydresinat. Eisenchlorid bildet damit einen pulverigen, dunkelbraunen Niederschlag.

*Betaharz.* Es ist unlöslich in Aether, ätherischen Oelen, Ammoniak und kohlenaurem Natron. Essigsäures Bleioxyd, nicht aber essigsäures Kupferoxyd, fällt die weingeistige Auflösung; es ist leicht löslich in Aetzkali, und wird durch einen Ueberschufs davon wieder gefällt, ebenso durch Salmiak. Das Harz ist bräunlich.

Die beiden Harze, wie man sie aus der Auflösung in Kali durch Fällen mit Salmiak erhält, werden an der Luft rothbraun und gehen in Gammaharz über. Sie sind dann in kohlenaurem Natron auflöslich.

*Gammaharz.* Es ist löslich in Alkohol, schwerlöslich in Aether und Dillöl, nicht aber in Steinöl. Die Auflösung wird durch essigsäures Bleioxyd, nicht durch essigsäures Kupferoxyd gefällt. Die Bleiverbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich. Es verbindet sich nicht mit Ammoniak, wird von Kali aufgelöst und durch einen Ueberschufs des letzteren als Hydrat wieder gefällt. Das Kaliresinat wird durch Salmiak gefällt; es ist löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Terpentinöl, und giebt mit essigsäurem Kupferoxyd einen grünen, in der Siedhitze des Wassers nicht zusammenballenden Niederschlag. Das Kupferresinat löst sich in Aether und Terpentinöl nicht auf.

Die reinen Harze gaben bei der Analyse die folgenden Resultate:

*Alphaharz.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Substanz	0,182	0,409	0,481	0,402	0,285	0,298	0,270	0,217
Kohlens.	0,484	1,080	1,264	1,060	0,752	0,797	0,711	0,580
Wasser	0,116	0,261	0,308	0,256	0,186	0,192	0,174	0,144.

Diefs giebt :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	73,53	—	73,01	—
Wasserstoff . .	7,08	—	7,09	—
Sauerstoff . .	19,39	—	19,90	—
	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff . .	72,96	—	73,95	—
Wasserstoff . .	7,25	—	7,16	—
Sauerstoff . .	19,79	—	18,89	—

Ich habe die Darstellung dieses Harzes viermal wiederholt und die verschiedenen Produkte analysirt, was allen Zweifel über seine Zusammensetzung beseitigt. Die beiden ersten Analysen sind mit Bleiresinaten, die übrigen mit den reinen Harzen ausgeführt.

Die Bleiverbindungen des Alphaharzes wurden durch Fällung einer weingeistigen Auflösung desselben mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd dargestellt.

I.	0,258	gaben	0,041	Bleioxyd und Blei,	worin	0,016	Blei.
II.	0,615	—	0,099	Rückstand,	—	0,037	—
III.	0,517	—	0,081	—	—	0,037	—
IV.	0,478	—	0,075	—	—	0,060	—

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.	IV.
Harz . . .	83,65	—	83,45	—
Bleioxyd .	16,35	—	16,55	—

Die Quantität Sauerstoff, die in diesen vier, von verschiedenen Bereitungen herrührenden, Bleiverbindungen, mit dem Blei verbunden ist beträgt 1,386 oder  $\frac{1}{14}$  des Sauerstoff-



gehalts im Harze. Diefs giebt für die Zusammensetzung des Harzes:

70 At. Kohlenstoff . .	5350,45	—	73,56
84 — Wasserstoff . .	524,13	—	7,20
14 — Sauerstoff . .	1400,00	—	19,24
	<hr/>		
	7274,58	—	100,00.

Das aus der Bleiverbindung berechnete Atomgewicht des Alphaharzes ist = 7214,20. Man kann demnach dafür die Formel  $C_{70} H_{84} O_{14}$  oder  $14 (C_5 H_6) + O_{14}$  annehmen.

*Betaharz* von vier verschiedenen Bereitungen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Substanz	0,356	0,406	0,306	0,304	0,301	0,367
Kohlens.	0,929	1,058	0,790	0,794	0,778	0,950
Wasser	0,200	0,231	0,178	—	0,183	0,220.

Diefs giebt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff .	72,15	72,06	71,39	72,22	71,50	71,58
Wasserstoff	6,24	6,32	6,46	—	6,75	6,66
Sauerstoff	21,61	21,62	22,15	—	21,75	21,76.

Die drei ersten Analysen sind mit drei Bleiverbindungen angestellt worden, in welchen auch die Menge des Bleioxyds bestimmt wurde.

I.	0,365	gaben	0,090	Rückstand,	worin	0,054	Blei.
II.	0,498	—	0,114	—	—	0,082	—
III.	0,344	—	0,078	—	—	0,053	—

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Harz .	74,22	—	75,85
Bleioxyd	25,78	—	24,15
			—
			26,45.

Berechnet man aus dem Mittel dieser Zahlen die mit 100 Theilen Harz verbundene Menge Bleioxyd, so erhält man 34,02, worin 2,439 Sauerstoff =  $\frac{1}{3}$  des Sauerstoffgehalts im Harze. Die Zusammensetzung des Betaharzes ist demnach:

40 At. Kohlenstoff	3057,40	—	72,24
44 — Wasserstoff	274,54	—	6,48
9 — Sauerstoff	900,00	—	21,28
	<u>4231,94</u>	—	<u>100,00.</u>

Das aus dem Bleiresinat berechnete Atomgewicht des Betaharzes ist = 4099,0. Es hat also die Formel  $C_{40}H_{44}O_9$ .  
*Gammaharz.*

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	0,333	— 0,298	— 0,322	— 0,282
Kohlens.	0,894	— 0,810	— 0,874	— 0,765
Wasser	0,258	— 0,224	— 0,246	— 0,217.

Dies entspricht in 100 Theilen

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	74,23	— 75,16	— 75,02	— 75,01
Wasserstoff	8,60	— 8,35	— 8,48	— 8,54
Sauerstoff	17,17	— 16,49	— 16,50	— 16,45.

Drei Bleiverbindungen des Gammaharzes, von verschiedenen Fällungen, gaben:

I.	0,287	gaben	0,084	Rückstand,	worin	0,058	Blei.
II.	0,370	—	0,118	—	—	0,004	—
III.	0,258	—	0,078	—	—	0,028	—

In 100 Theilen also:

	I.	II.	III.
Harz	69,20	— 68,00	— 68,95
Bleioxyd	30,80	— 32,00	— 31,05.

Die Menge des mit 100 Theilen Harz verbundenen Bleioxyds beträgt, im Mittel, 45,53, worin 3,265 Sauerstoff =  $\frac{1}{3}$  des Sauerstoffgehalts im Harz. Hiernach ist die berechnete Zusammensetzung des Gammaharzes:

30 At. Kohlenstoff	2293,05	—	75,36
40 — Wasserstoff	249,59	—	8,20
5 — Sauerstoff	500,00	—	16,44
	<u>3042,64</u>	—	<u>100,00.</u>

Das aus der Bleiverbindung berechnete Atomgewicht ist = 3062,81 und die Formel des Harzes also =  $C_{30} H_{40} O_5$ , oder  $5 (C_6 H_8) + O_4$ .

Bei näherer Betrachtung der Zusammensetzung dieser drei Harze sieht man leicht, daß sie nur in einem Gehalt an Kohlenwasserstoff =  $C H_2$  von einander verschieden ist. Aus der Darstellung der Harze ergibt sich ferner, daß man, beim Kochen der Benzoe mit einem Alkali, Benzoesäure und das Gammaharz auszieht, und daß man diese Operation so lange fortsetzen kann, bis die harzartige Masse, beim Ausziehen mit Aether, kein Alphaharz mehr giebt, namentlich wenn man kohlen-saures Kali anwendet. Mit kohlen-saurem Natron geht das Alphaharz eine Verbindung ein zu einem in Aether und kaltem Alkohol unlöslichen Körper, der sich beim Erkalten der mit Alkohol behandelten Masse absetzt, wobei die Auflösung des Betaharzes bewirkt wird. Diefes Verhalten wurde jedoch erst nach der Analyse dieses Harzes erkannt. Vorher war ich der Meinung, daß der aus dem erkaltenden Alkohol niedergefallene Körper Betaharz sey, und hielt deshalb das Alphaharz mit dem letzteren für gleich zusammengesetzt, bis eine Analyse des eigentlichen, in der Auflösung gebliebenen Betaharzes mich über seine Zusammensetzung belehrte. Das daraus abgeschiedene Harz war Alphaharz, mit Natron gemischt, welches nach dem Entfernen des Alkali's durch Kochen mit angesäuertem Wasser, dieselbe Zusammensetzung wie das Alphaharz besafs.

Wir müssen demnach annehmen, daß die Benzoe nur zwei Harze enthält: das Beta- und das Gamma-Harz; durch Behandlung der Benzoe mit einem Alkali entzieht man die Säure und zersetzt einen Theil des Alpha-Harzes in zwei Harze, die, mit einander verbunden, eine mit dem nicht zersetzten Harze gleiche Zusammensetzung haben, nämlich:

Alphaharz . . . , . .	70 C + 84 H + 14 O
minus Gamma . . . .	30 C + 40 H + 5 O
Betaharz . . . . .	<u>40 C + 44 H + 9 O.</u>

Der Versuch zeigte mir, daß diese Zersetzung nur bei anhaltender Behandlung des Harzes mit dem Alkali vollkommen vor sich gehe.

Die drei Harze lassen sich auch als Oxyde von  $C_4 H_4$ , verbunden mit Kohlenwasserstoff, darstellen:

Alphaharz . . . .	14 $(C_4 H_4) O_{14}$ + 14 C H <sub>2</sub>
Betaharz . . . .	9 $(C_4 H_4) O_9$ + 4 C H <sub>2</sub>
Gammaharz . . . .	5 $(C_4 H_4) O_5$ + 10 C H <sub>2</sub> .

Die Zusammensetzung der Harze im Allgemeinen ist noch zu wenig untersucht, als daß man eine Vergleichung anstellen könnte. Fremy hat aus dem Perubalsam durch concentrirte Schwefelsäure ein Harz abgeschieden, dessen Zusammensetzung der des obigen Betaharzes entspricht \*). Die von Bonastre \*\*) aus den Gewürznelken dargestellte krystallinische Materie, das Eugenin, hat nach Dumas \*\*\*) dieselbe Zusammensetzung, wie das Alphaharz aus der Benzoe.

### Nachschrift von Hrn. Mulder.

Hr. van der Vliet, der die Harze der Benzoe mit vieler Sorgfalt in meinem Laboratorium untersucht hat, überliefs mir davon eine Quantität zur Analyse.

*Alphaharz*: 0,486 bei 140° getrocknet gaben 1,303 Kohlenensäure und 0,321 Wasser.

\*) Compt. rend. 1838. 2 sem. p. 830. u. Ann. d. Pharm. Bd. XXIX. S. 334.

\*\*) Journ. de pharm. T. XX. p. 565. u. Ann. d. Pharm. Bd. XIII. S. 91.

\*\*\*) Journ. de pharm. T. XX. p. 30. u. Ann. d. Pharm. Bd. IX. S. 71.

*Betaharz:* 0,247 gaben 0,650 Kohlens. u. 0,151 Wasser.

*Gammaharz:* 0,245 — 0,666 — u. 0,180 —

Dieses giebt für 100 Th.:

	Alpha.	Beta.	Gamma.
Kohlenstoff . . .	74,13	72,77	75,17
Wasserstoff . . .	7,33	6,88	8,57
Sauerstoff . . . .	18,54	20,35	16,26.

Dieses sind dieselben Resultate, wie sie Hr. van der Vliet erhalten hat.

(Bullet. des scienc. phys. et nat. de Néerl. 1839 p. 208.)

## Ueber einige Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls;

von *N. Zinin*, aus Kasan.

In einer frühern Abhandlung \*) hatte ich erwähnt, auf eine bequeme Methode, das Benzoin darzustellen, gekommen zu seyn; hier theile ich dieselbe mit, so wie auch eine leichte und vortheilhafte Methode, Benzil zu gewinnen, und die Beschreibung einiger neuen Körper der Benzilreihe.

Bei der Darstellung des Benzoins, auf die gewöhnliche Art\*\*), (nämlich durch Auflösung des Bittermandelöls in Kalk- oder Barytwasser (schwache Kalilauge leistet dasselbe), Erwärmen der Auflösung in siedendem Wasser etc.) habe ich beobachtet, das der reine Benzoylwasserstoff in wässriger Auflösung, mit etwas Cyankalium sich leichter und in ganz reines, weißes Benzoin verwandle. — Ich versuchte dann auch, blausäurehaltiges Bittermandelöl mit frischer, heiß oder kalt bereiteter, aber gesättigter, weingeistiger Kalilösung \*\*\*) zu behandeln, und sah die ganze Flüssigkeit nach einigen Minuten zur festen,

\*) *Annal. Ch. XXXI. S. 329.*

\*\*) *Vergl. Handb. d. Pharmac. v. Geiger V. Aufl. S. 679.*

\*\*\*) *Beinahe gleiche Volumina der Flüssigkeiten.*

gelben, krystallinischen Masse erstarren, welche nichts anders als Benzoin mit etwas durch die Einwirkung des Kali's auf den Alkohol gebildeten harzigen Stoffe verunreinigt, war, was man durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhält. — Die Flüssigkeit, aus der sich Benzoin abgeschieden hat, ist stark alkalisch, und das Gewicht des gewonnenen Benzoins beinahe gleich dem des angewendeten Bittermandelöls.

Reiner Benzoylwasserstoff mit schwacher weingeistiger Cyankaliumauflösung, verwandelt sich ebenso leicht in fast farbloses Benzoin. — Mit Cyanquecksilber, Cyanzink und Chloriden gelingt dieß nicht.

Nicht jedes Bittermandelöl liefert gleich viel und gleich reines Benzoin. Dieß Verhalten desselben hängt von seinem Blausäuregehalt und Frische ab. — Eine Probe wird die Tauglichkeit des Oels entscheiden: erstarrt die Masse bald und deutlich krystallinisch, indem sich die noch nicht gestandene Flüssigkeit nur leicht bräunlich färbt, so ist es gut; bleibt aber das Gemisch lange flüssig, wird dunkelbraun und erstarrt käseartig, zuerst nur an den Wänden des Gefäßes, so erhält man weniger Benzoin und dieß durch einen andern Stoff verunreinigt, welcher sich durch Einwirkung der Blausäure bildet, wie der direkte Versuch beweist und wovon ich weiter unten sprechen werde. — In letzterm Falle hilft man sich so: entweder wird die ganze Quantität Bittermandelöl in Benzoylwasserstoff verwandelt und mit weingeistiger Auflösung von Cyankalium oder weingeistiger Kalilösung und einigen Tropfen Blausäure behandelt, oder es wird nur eine Portion gereinigt, mit der andern vermischt, und auf oben angeführte Weise zur Benzoinarstellung gebraucht.

Das Benzoin ist ganz rein und schneeweiß, wenn es in siedendem Wasser gelöst, die Auflösung filtrirt und der krystallinische Absatz aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Herr Laurent hat die Beobachtung gemacht, daß trocknes, geschmolzenes Benzoin durch trocknes Chlorgas unter Salzsäureentwicklung in Benzil verwandelt wird. — Durch Behandlung mit starker Salpetersäure gibt Benzoin denselben Körper. — Man übergießt trocknes Benzoin mit ungefähr dem doppelten Gewicht concentrirter farbloser Salpetersäure \*) — und erwärmt gelinde: — unter starker Entwicklung von salpetriger Säure schmilzt das Benzoin und steigt als klare, gelbe, ölarartige Flüssigkeit auf die Oberfläche, — sobald diese Flüssigkeit vollkommen durchsichtig geworden, hört die Entwicklung der salpetrigen Säure auf und die Operation ist beendigt; — das oben schwimmende Oel ist reines Benzil. Man kann es mit Salpetersäure kochen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. — In Aether ist das Benzil leicht auflöslich, — man kann daraus, durch freiwillige Verdunstung, zolllange, einige Linien im Durchmesser haltende, durchsichtige Krystalle erhalten; es sind sechsseitige Säulen, die durch Abstumpfung der spitzen Kanten einer rhombischen Säule entstehen.

Versetzt man Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  seines Volums fast wasserfreier Blausäure, schüttelt damit um und gießt das Gemenge zu einem gleichen Volum concentrirter Kalitinctur, die mit sechs Theilen Weingeist verdünnt ist, schüttelt um, erwärmt gelinde und überläßt die Flüssigkeit sich selbst, so bildet sich nach einiger Zeit darin ein käseartiger, weißer, flockiger Körper, — derselbe, welcher auch bei Bereitung des Benzoin entsteht, wenn das Bittermandelöl viel Blausäure enthält. — Man gießt die Flüssigkeit ab, kocht den Körper mit Wasser, in welchem er ganz unauflöslich ist, aus, was ihm Benzoin und andere

\*) Befeuchtet man das gelb gefärbte Benzoin mit Weingeist und setzt etwas verdünnte Salpetersäure zu, so wirft sich die Wirkung der Säure nur auf den Weingeist und den fremden, das Benzoin färbenden Körper, so daß das Benzoin farblos zurückbleibt.

fremde Stoffe entzieht und reinigt ihn durch Auflösen in Weingeist. — Dieser Körper stellt eine leichte, zusammenhängende, flockige, abfärbende Masse dar, von weißer, oder ganz leicht ins Grüne spielender Farbe; er ist in Weingeist und auch in Aether ziemlich schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit schöner smaragdgrüner Farbe, die bald in roth übergeht (Wasser schlägt den Körper unverändert nieder), in Salpetersäure unter Zersetzung auflöslich, — in Salzsäure und in Kalilauge unlöslich \*). Der Körper hat viele Aehnlichkeit im Ansehen und chemischen Verhalten mit dem von Herrn Laurent unter dem Namen Benzimid beschriebenen Stoffe; die Analyse zeigt aber eine andere Zusammensetzung:

0,351 der Substanz gaben 0,1613 Wasser und 0,9955 Kohlensäure, entsprechend 78,10% Kohlenstoff und 5,09 Wasserstoff; in einer andern Analyse wurden gefunden 78,28% C und 5,20% H.

0,529 Substanz gaben 32,4 Cub. centim. Stickstoff, entsprechend 7,766% Stickstoff.

Diese Zusammensetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

	berechnet.	gefunden.	
46 At. Kohlenstoff . . . . .	78,22	78,40	78,28
36 — Wasserstoff . . . . .	4,99	5,09	5,20
4 — Stickstoff . . . . .	7,87	7,76	„
4 — Sauerstoff . . . . .	8,92	8,75	„

Hiernach erklärt sich die Bildung desselben auf eine wahrscheinliche Weise, nämlich: 3 Aeq. Benzoylwasserstoff mit 2 Aeq. Blausäure minus 2 Aeq. Wasser geben die Zusammensetzung des beschriebenen Körpers.

Ich konnte keine Einwirkung der Blausäure auf Benzoin bemerken. — Löst man aber Benzil in siedendem Alkohol auf

\*) In der Wärme schmilzt er, färbt sich braun, und verflüchtigt sich unter Zersetzung und Hinterlassen von Kohle.



und setzt ein dem Gewicht des Benzils ungefähr gleiches Gewicht fast wasserfreier Blausäure zu, und läßt die Auflösung ruhig stehen, so bilden sich große, schöne, blendendweiße, glasglänzende rhombische Tafeln, entstanden durch die Combination eines Rhombenocäeders mit einem geraden Prisma. — In der Wärme schmelzen sie, zersetzen sich, und lassen Benzil zurück. In kochendem Wasser sind sie unveränderlich; wie auch in concentrirter, siedender Salzsäure; mit wässrigem Ammoniak, wie auch mit Salpetersäure erhitzt, lassen sie Benzil zurück. Vermischt man die weingeistige Auflösung dieser Krystalle mit einer weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt sich Cyansilber nieder, und aus der Auflösung krystallisirt Benzil. — Beim Erhitzen der weingeistigen Auflösung dieses Körpers mit Quecksilberoxyd, wird das Quecksilberoxyd reducirt, und man riecht deutlich Benzoeäther.

0,4606 der Substanz gaben 0,19 Wasser und 1,2152 Kohlensäure, welches entspricht 4,576% Wasserstoff und 72,948% Kohlenstoff. Eine zweite Analyse gab 4,577% Wasserstoff und 72,983% Kohlenstoff.

0,5487 Substanz gaben 45 Cubikcentimeter Stickstoff, entsprechend 10,39% Stickstoff. Dies entspricht:

	berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff . . .	72,93	—	72,948 — 72,983
12 — Wasserstoff . . .	4,46	—	4,576 — 4,577
2 — Stickstoff . . .	10,55	—	10,39 — „
2 — Sauerstoff . . .	12,06	—	„ — „

Folglich ist der Körper entstanden durch Verbindung von ein Aeq. Benzil mit einem Aeq. Blausäure; — man könnte ihn *Cyanwasserstoffbenzil* nennen.

Wird eine nicht zu concentrirte weingeistige Benzilauflösung noch heiß mit wässrigem Ammoniak zusammen gebracht,

so entsteht ein feinkörniger, weißer Niederschlag, welcher etwa 10 Stunden lang bei einer Wärme von 70° stehen gelassen, dann abgewaschen in Alkohol wieder aufgelöst, Krystalle giebt; diese stellen weiße, sehr glänzende irisirende, lange, dünne und platte Nadeln oder Blätter dar. Sie sind in Wasser fast ganz unlöslich; durch wässriges Ammoniak und Kalilauge werden sie nicht aufgelöst; in weingeistigem Ammoniak, Kali und Salzsäure sind sie aber auflöslich und krystallisiren unverändert daraus. Durch eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und essigsäurem Bleioxyd wird die Auflösung dieses Körpers nicht präcipitirt.

0,3592 Substanz gaben 0,166 Wasser und 1,1108 Kohlensäure, welches im Hundert entspricht: 5,12 Wasserstoff und 85,49 Kohlenstoff. Eine zweite Analyse gab 5,24 Wasserstoff und 85,61 Kohlenstoff.

0,608 Substanz gaben 21,3 Cubikcentimeter Stickstoff; entsprechend 4,44<sup>o</sup> Stickstoff; eine zweite Analyse gab 4,83<sup>o</sup>.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird ausgedrückt durch die Formel:

	berechnet.	gefunden.	
42 At. Kohlenstoff . . . . .	85,51	85,49	85,61
30 — Wasserstoff . . . . .	4,95	5,12	5,24
2 — Stickstoff . . . . .	4,69	4,83	4,44
2 — Sauerstoff . . . . .	4,85	„	„

Zugleich mit diesem Körper bildet sich in der mit Ammoniak behandelten Benzilauflösung benzoësaures Aethyloxyd \*), und wie es scheint, ein anderer in Alkohol leichter auflöslicher Stoff, der in kleinen Nadeln krystallisirt. Da die Scheidung desselben von den übrigen Substanzen bis jetzt nicht gelingen wollte, so habe ich ihn nicht weiter untersuchen

\*) Die Entstehung des Körpers findet also ihre Erklärung in der gleichzeitigen Bildung des Benzoeäthers.

können. — Er bildet sich in größerer Menge, wenn die weingeistige Auflösung des Benzils unter beständigem Sieden mit kleinen Quantitäten Ammoniak versetzt wird, bis die kochende Flüssigkeit sich milchicht trübt.

Die Verwandlung des Benzoin in Benzil durch Chlor und Salpetersäure schien auf eine Analogie mit Alloxantin und Alloxan hinzuweisen. — Darum versuchte ich das Verhalten des Benzils zum Schwefelwasserstoff. Dabei wurde neben reichlichem Absatz von Schwefel zwar kein Benzoin, aber ein gelbes dickflüssiges, nach Knoblauch riechendes Oel erhalten. — Derselbe Körper entsteht leichter und in größerer Menge durch Destillation der weingeistigen Auflösung von Schwefelammonium mit Benzil.

Diese Versuche sind im Laboratorio des Herrn Professor Liebig angestellt worden und ich darf nicht schliessen, ohne ihm hiermit für seinen gütigen Rath und Anleitung meinen Dank abzustatten.

---

## Chemische Untersuchungen über das Helenin; von C. Gerhardt.

---

Zu den in den Handbüchern der Chemie noch vereinzelt dastehenden zahlreichen Substanzen gehört auch die von Geoffroy d. j. und Lefebure in der Alantwurzel (*Inula Helenium* L.) entdeckte, welche deren wirksames Prinzip zu seyn scheint; diese Substanz verdiente schon aus medicinischer Rücksicht eine chemische Untersuchung. Alles was man davon wufste, war, das man sie direkt aus der Wurzel in Gestalt prismatischer, flüchtiger Krystalle erhalten könne, wenn man sie mit Wasser destillirt oder mit Alkohol erschöpft.

Herr Dumas ist der einzige, der sich mit ihrer Analyse beschäftigt hat, die er in einer ausgezeichneten Arbeit über die ätherischen Oele mittheilte; er beobachtete auch, daß diese Materie das Innere der zellenartigen Höhlungen auskleidet, die man leicht in der getrockneten Wurzel schon mit bloßem Auge und noch besser mit der Lupe wahrnimmt.

Man erhält das Helenin, das man nicht mit dem Inulin, dem in derselben Wurzel enthaltenen, stärkmehlartigen Stoff verwechseln darf, leicht durch Erschöpfen der frischen Alantwurzel mit heißem Alkohol von 36°. Nach dem Abziehen des überschüssigen Alkohols wird die concentrirte Flüssigkeit beim Erkalten milchig und setzt reichliche, etwas gefärbte Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren in Alkohol erhält man sie rein. Die getrocknete Alantwurzel eignet sich weniger zur Darstellung des Helenins, da sie eine Infusion liefert, aus der sich beim Concentriren eine braune, ölartige, beim Erkalten erstarrende Schichte abscheidet, die schwierig zu reinigen ist.

Destillirt man die Wurzel mit Wasser, so erhält man in der Vorlage eine mit wolligen weissen Flocken beladene Flüssigkeit, die reines Helenin sind; seine Quantität ist aber so unbedeutend, daß man besser Alkohol zur Gewinnung anwendet.

Das Helenin krystallisirt in vierseitigen, vollkommen weissen Prismen, von äußerst schwachem Geruch und Geschmack, die leichter sind als Wasser. Es löst sich nicht in Wasser, leicht dagegen in Aether und Alkohol; durch Wasser wird es daraus wieder gefällt. Es löst sich auch in allen Verhältnissen in ätherischen Oelen und in Kreosot. Wenn es nicht mit einem, gleichzeitig damit in der Wurzel vorkommenden Harze verunreinigt ist, läßt es sich leicht zu Pulver zerreiben. Es schmilzt bei 72° C., geräth ins Sieden bei 275—280° und

verflüchtigt sich, bevor es siedet, unter Verbreitung eines sehr schwachen aromatischen Geruchs. Es verändert sich indessen bei dieser Temperatur mehr oder weniger, so daß man das spec. Gew. seines Dampfes nicht ermitteln kann.

Schmilzt man das Helenin in gelinder Wärme, so geseht es beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; läßt man aber die Wärme einige Minuten lang einwirken, so zeigt die erstarrte Masse keine krystallinische Textur mehr und besitzt dem äußern Ansehen nach viel Aehnlichkeit mit Colophonium.

Von ätzenden Alkalien wird das Helenin selbst in der Wärme nicht zersetzt, welche Eigenschaft es mit mehreren flüchtigen Stoffen, dem Kampher, dem festen Anisöl, Pfeffermünzöl u. s. w. theilt. Beim Erhitzen mit wässrigem Kali schmilzt es zuerst und löst sich dann auf, Zusatz von Salzsäure scheidet es unverändert daraus ab; von einer weingeistigen Kalilösung wird es ebenfalls nicht zersetzt. Erhitzt man es mit festem Kali, so verflüchtigt sich ein Theil davon, während ein anderer sich verkohlt; durch Auflösung in Wasser erhält man eine schwach braungefärbte Flüssigkeit, welche durch Säuren schwach getrübt wird.

Säuren verhalten sich gegen das Helenin wie gegen die meisten ätherischen Oele; concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit weinrother Färbung auf, ohne Entwicklung von schwefliger Säure; mit der Zeit, ebenso wie durch Wärme, schwärzt sich indessen das Gemenge. Die Auflösung enthält alsdann eine eigenthümliche Säure, welche ich *Heleninschwefelsäure* nennen will.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur salzsaures Gas über das Helenin, so nimmt es viel davon auf, indem es unter violetter Färbung flüssig wird. Das Produkt stößt an der Luft salzsaure Dämpfe aus.

Salpetersäure löst das Heleuin ohne Entwicklung rother Dämpfe auf; Wasser schlägt es daraus unverändert nieder. Erhitzt man das Gemenge, so verwandelt sich das Helenin in ein stickstoffhaltiges Harz, das ich später als *Nitrohelenin* beschreiben werde. Concentrirte Essigsäure löst das Helenin ohne Veränderung auf.

Wasserfreie Phosphorsäure verhält sich gegen das Helenin wie gegen den Kampher; sie verwandelt ihn in einen Kohlenwasserstoff, den ich, analog dem Camphen, *Helenen* nenne.

Chlorgas wirkt in der Kälte, selbst im Sonnenlicht, nicht auf das Helenin; beim Erhitzen entwickelt sich aber Salzsäure und es bildet sich ein harzartiger Körper, in welchem eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen durch ebensoviel Chloratome ersetzt ist. Brom bewirkt mit dem Helenin eine Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; das Produkt ist rothgelb, löst sich in Alkohol und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. Es ist wahrscheinlich eine der durch Chlor gebildeten analoge Verbindung, die ich mit *chlorwasserstoffsaurem Chlorheleuin* bezeichnen werde.

Zinnchlorid und Antimonchlorür, letzteres im geschmolzenen Zustande, färben das Helenin dunkelroth, gerade wie conc. Schwefelsäure. Es scheint dieselbe Wirkung, d. h. Bildung einer directen Verbindung zu seyn; die rothe Färbung, welche Schwefelsäure und diese Chloride mit den meisten ätherischen Oelen hervorbringen, ist nichts anderes als das Resultat einer Verbindung, die sich durch Wasser und selbst schon durch feuchte Luft zersetzt. So nimmt, nach meinen Versuchen, das Kartoffelfuselöl mit Zinnchlorid eine rothe Farbe an und liefert Krystalle, die sich an der Luft nach und nach, mit Wasser augenblicklich in unverändertes Oel und in Zinnchlorid zersetzen. Bittermandel- und Anisöl verhalten sich ähnlich, nur erhält man mit letzterem bei Zersetzung

der Verbindung durch Wasser statt des ursprünglichen Oels einen damit isomeren käsartigen Niederschlag.

Mit Aetzkalk destillirt liefert das Helenin eine gelbliche, brennbare, neutrale, nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die dem Aceton ähnlich riecht.

Nach der Analyse von Dumas enthält das Helenin in 100 Th.:

Kohlenstoff . . . . .	76,9
Wasserstoff . . . . .	8,8
Sauerstoff . . . . .	14,3.

Meine Analysen, die mit einer aus Alkohol krystallisirten vollkommen weissen Materie angestellt waren, gaben ein gleiches Resultat:

I. 0,4055 gaben	1,134	Kohlensäure	und	0,313	Wasser.
II. 0,400	—	1,127	—	—	0,305 —
III. 0,3705	—	1,045	—	—	0,288 —

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . . . .	77,32	— 77,40	— 77,98
Wasserstoff . . . . .	8,56	— 8,45	— 8,62
Sauerstoff . . . . .	14,12	— 14,15	— 13,50
	100,00	— 100,00	— 100,00.

Die von Hrn. Dumas aufgestellte Formel  $C_{14} H_{18} O_2$  stimmt mit diesen Zahlen ganz überein und giebt folgende Verhältnisse.

Kohlenstoff . . . . .	77,43
Wasserstoff . . . . .	8,13
Sauerstoff . . . . .	14,44
	100,00.

Es war mir indessen unmöglich, sie mit den Zersetzungsprodukten des Helenins durch Chlor und Salpetersäure in Einklang zu bringen, und ziehe demnach die Formel  $C_{15} H_{20} O_2$  vor. Diese giebt:

15 At. Kohlenstoff . . . . .	1146,6	—	77,92
20 — Wasserstoff . . . . .	124,8	—	8,41
2 — Sauerstoff . . . . .	200,0	—	13,67
	<hr/>		
	1471,4	—	100,00.

Ich besafs nicht Materie genug, um das Atomgewicht des Helenins mittelst Absorbition von salzsaurem Gas auszumitteln; betrachtet man indessen die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Chlorhelenins,  $C_{15} H_{18} Cl_2$ ,  $H_2 Cl_2$ , und die der festen, mit Salzsäure verbindbaren ätherischen Oele, des Kamphers,  $C_{20} H_{32} O_2$ , und des Pfeffermünzöls,  $C_{20} H_{40} O_2$ , die in ihrem Molecül alle 2 At. Sauerstoff enthalten, so wird man geneigt, anzunehmen, dafs obige Formel 1 Aeq. Helenin ausdrücke.

In seiner Zusammensetzung steht das Helenin dem Kreosot am nächsten, welches, nach der Analyse von Ettling, enthält:

Kohlenstoff . . . . .	77,42
Wasserstoff . . . . .	8,12
Sauerstoff . . . . .	14,46
	<hr/>
	100,00.

*Heleninschwefelsäure.* Das Helenin verhält sich, wie die meisten ätherischen Oele, gegen starke Säuren wie eine Base; es löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe auf, Wasser schlägt es aus dieser Auflösung wieder nieder. Der gewöhnliche Kampher verhält sich gerade so. Diese Verbindung von Schwefelsäure mit Helenin, wie mit den meisten ätherischen Oelen, ist so wenig beständig, dafs sie sich nach und nach an feuchter Luft, unter Entfärbung und Absatz von unverändertem Helenin, zersetzt; selbst Alkohol und Aether zerstören sie.

Verschließt man das schwefelsaure Helenin in eine verstopfte Flasche, um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhinder-



dern, oder erhitzt man es im Wasserbade, so schwärzt es sich, unter Entwicklung von etwas schwefliger Säure; Wasser schlägt daraus schmutzig braune Flocken nieder, die sich vollständig in Alkohol lösen.

Rauchende Schwefelsäure färbt das Helenin augenblicklich dunkelroth, und wenn man die Erwärmung vermeidet, so erhält man eine schwarze Masse, ohne dafs sich schweflige Säure entwickelt. Bei Wasserzusatz wird diese Masse grün und es bleiben gelbe, harzartige, in Alkohol mit goldgelber Farbe lösliche Flocken von verändertem Helenin; sie sind ein eigenthümlicher, *nicht flüchtiger* Körper. Ich habe vergeblich versucht ihn rein zu erhalten, die Analyse gab mir immer abweichende Resultate. Durch Sättigen der von dem gelben Harze abgeschiedenen wässerigen Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt erhält man endlich, neben viel schwefelsaurem Baryt, ein lösliches, sehr bitteres Barytsalz, dessen Auflösung aber, auch bei sehr sorgfältigem Verdampfen, sich beständig trübt unter Absatz von schwefelsaurem Baryt und einem gelben, dem mit rauchender Schwefelsäure direkt erhaltenen analogen Harze. Es ist hieraus klar, dafs durch Einwirkung der Schwefelsäure eine analoge Säure entsteht, wie mit Alkohol, Kampfer, Bittermandelöl u. s. w. unter denselben Umständen; ich nenne sie folglich *Heleninschwefelsäure*. Bei Destillation mit conc. Schwefelsäure verkohlt sich das Helenin vollständig, unter Entwicklung von viel schwefliger Säure.

*Nitrohelenin.* Salpetersäure von mäfsiger Stärke verhält sich gegen das Helenin wie conc. Schwefelsäure. Nimmt man rauchende Säure, oder erhitzt man es mit verdünnter Säure, so verwandelt es sich in ein rothes Harz, unter Entwicklung von viel salpetriger Säure.

Zur Darstellung des gelben Harzes im reinen Zustande, welchem ich, seines Stickstoffgehalts wegen, den Namen

Nitrohelenin gebe, erhitzt man das Helenin mit überschüssiger Salpetersäure von mäßiger Concentration, bis das Produkt sich vollständig in Ammoniak löst. Man tröpfelt dann die salpetersaure Auflösung in Wasser und sammelt den gelben Niederschlag auf einem Filter; man kann ihn von neuem in Alkohol auflösen und durch Wasser wieder fällen. Man gießt die alkoholische Auflösung am besten in das Wasser, denn im umgekehrten Falle erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der das Nitrohelenin sich schwierig absetzt.

Das Nitrohelenin bildet, bei 100° getrocknet, eine gelbe pulverige Masse. Es löst sich leicht in Ammoniak mit rother Farbe; durch Säuren wird es daraus in Gestalt einer dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Gallerte gefällt, die zu einer granatrothen, durchscheinenden Masse eintrocknet. Die ammoniakalische Auflösung schlägt Blei- und Silbersalze unvollständig nieder. Es ist nicht flüchtig, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und auch in Salpetersäure. Durch einen Ueberschufs der letzteren wird es in Kleesäure verwandelt. Mit Kali geschmolzen verkohlt es sich, unter Entwicklung von Ammoniak, es enthält also Stickstoff.

I. 0,359 gaben 0,736 Kohlensäure und 0,199 Wasser.

II. 0,400 — 0,813 — — 0,210 —

Dies entspricht:

	I.	II.
Kohlenstoff . . .	56,69	56,20
Wasserstoff . . .	6,15	5,82.

Mangel an Substanz verhinderte die Bestimmung des Stickstoffs; nimmt man aber 2 At. Stickstoff darin an, so erhält man eine Formel, die mit obigen Zahlen ganz übereinstimmt, und die auch den Formeln des Nitrobenzins, Nitronaphtalins u. s. w. nahe steht. Nach der Formel  $C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2$ , d. h. Helenin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch den Sauerstoff der Salpetersäure entzogen und durch

1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt ist, hat man folgende Verhältnisse:

15 At. Kohlenstoff . . .	1146,6	—	56,31
18 — Wasserstoff . . .	112,3	—	5,51
2 — Stickstoff . . .	177,0	—	8,69
6 — Sauerstoff . . .	600,0	—	29,49
	<hr/>		
	2035,9	—	100,00.

Die Zersetzung des Helenins durch conc. Salpetersäure ist demnach ganz identisch mit derjenigen, welche die meisten ätherischen Oele, wie Terpentin-, Citronen-, Anis- und Nelkenöl erleiden. Ich habe mich selbst überzeugt, daß alle diese Oele sich in stickstoffhaltige saure Harze umwandeln, welche letztere durch einen Ueberschufs an Säure in Kleesäure übergehen. Bei einigen, wie beim Nelkenöl, ist die Bildung von Kleesäure augenblicklich, so daß beim Mengen des Oels mit concent. Schwefelsäure sich, unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure, unmittelbar Krystalle von Kleesäure absetzen, die durch gelbes Harz verunreinigt sind.

*Chlorwasserstoffsäures Chlorhelenin.* Leitet man trockenes Chlor über im Wasserbade erwärmtes Helenin, so verdickt es sich nach und nach unter Ausstofung saurer Dämpfe. Wenn das Freiwerden von Salzsäure, in Folge der klebrigen Consistenz der Masse, aufgehört hat, und man kocht den Rückstand mit Alkohol, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Erkalten gelbe Flocken absetzt. Letztere haben, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

I. 0,255 gaben	0,455	Kohlensäure	und	0,129	Wasser.
II. 0,315	—	0,548	—	—	0,154
III. 0,400	—	0,598	Chlorsilber.		
IV. 0,206	—	0,312	—		

Dieses entspricht:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	48,3	48,10	—	—
Wasserstoff .	5,6	5,42	—	—
Chlor . . .	—	—	36,9	37,3.

Nach der Rechnung erhält man:

15 At. Kohlenstoff . .	1146,6	—	48,6
20 — Wasserstoff . .	124,8	—	5,3
4 — Chlor . . . .	881,3	—	37,5
2 — Sauerstoff . .	200,0	—	8,6
	<hr/>		
	2355,7	—	100,0.

Diese Verbindung läßt sich auf zwei Arten betrachten; entweder, nach Berzelius, als ein Oxychlorür eines Kohlenwasserstoffs,  $C_{15} H_{20}$  nemlich als  $(C_{15} H_{20}) O_4 + (C_{15} H_{20}) Cl_8$  oder auch, nach Dumas, als eine Chlorwasserstoffverbindung des Helenins, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist:  $C_{15} H_{18} Cl_2 O_2, H_2 Cl_2$ .

Der Versuch lehrt nun, daß die Ansicht von Dumas der Wahrheit am nächsten steht, denn alle Chlorwasserstoffverbindungen dieser Art geben bei Behandlung mit ätzendem Kali an dieses die Quantität Salzsäure ab, welche sich außerhalb des organischen Moleküls befindet; ebenso zersetzen sich die meisten dieser Verbindungen schon in der Wärme in Salzsäure und chlorhaltige Körper.

Läßt man das Chlor nicht lange genug mit dem Helenin in Berührung, so erhält man ein, in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem vorhergehenden identisches Produkt, welches dieselben Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff, aber weniger Chlor enthält.

Das chlorwasserstoffsäure Chlorhelenin ist im trocknen Zustande ein gelbes Pulver, leichter als Wasser; schmilzt leicht, unter Entwicklung von Salzsäure, ohne sich zu ver-

kohlen; in höherer Temperatur zersetzt es sich unter Rücklassung von viel Kohle. Es löst sich leicht in Aether, der es beim Verdampfen als eine schmutzig-gelbe, klebrige Masse zurückläßt. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem mit gelber Farbe, und unlöslich in Wasser; es verbrennt schwierig mit grün gesäumter Flamme.

Wenn man ein leicht auszuwaschendes Produkt haben will, so gießt man die kochende alkoholische Auflösung in Wasser, wo es sich in sehr leichten Flocken absetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es prächtig carmoisinroth; die Farbe verschwindet wieder durch Wasser.

Erhitzt man das Chlorwasserstoffhelenin in einer Röhre mit Aetzkalk, so erhält man viel Naphtalin in völlig weissen Schuppen, die sich in dem kälteren Theil der Röhre verdichten. Diese Zersetzung erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß alles Chlor der Materie durch den Kalk als Salzsäure und aller Sauerstoff als Wasser zurückgehalten wird. Zieht man von 1 Aeq. Chlorwasserstoff-Chlorhelenin die Elemente von 2 Aeq. Salzsäure und von 2 Aeq. Wasser ab, so hat man die Elemente von  $\frac{3}{4}$  At. Naphtalin:  $C_{15} H_{20} Cl_4 O_2 - 2 H_2 Cl_2 - 2 H_2 O = C_{15} H_{12} = \frac{3}{4} C_{20} H_{16}$ .

Diese Zersetzung ist indessen vielleicht nicht so einfach, als es diese Gleichung andeutet, denn es bleibt immer viel Kohle in der Verbrennungsröhre, wie sorgfältig man auch erhitzen mag.

Es ergibt sich aus dem Vorhergehenden, daß das Helenin sich gegen Chlor gerade so verhält, wie die meisten mit Salzsäure verbindbaren ätherischen Oele. Das Chlor entzieht eine gewisse Quantität Wasserstoff und ersetzt ihn durch gleiche Aequivalente; die Salzsäure bemächtigt sich, im Entstehungsmoment, des chlorhaltigen Körpers und bildet damit eine dem Chlorwasserstoff-Chlorocamphen, Chlorcitron u. s. w. ganz ähnliche Verbindung.

**Helenen.** Bei Destillation des Helenins mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man in der Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und schwach nach Aceton riecht. Nach wiederholter Behandlung derselben mit rauchender Schwefelsäure und Wasser, zur Entfernung des Helenins, Trocknen über Chlorcalcium und mehrmalige Destillation, besitzt sie endlich eine constante Zusammensetzung:

- I. 0,4005 gaben 1,312 Kohlens. u. 0,372 Wasser.
- II. 0,203 — 0,173 Wasser.
- III. 0,300 — 0,989 Kohlens. u. 0,210 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . . .	90,58	— „ —	91,20
Wasserstoff . . . .	10,37	— 9,4 —	8,87.

Letztere Analyse halte ich für die beste, da die dazu verwandte Substanz lange mit Chlorcalcium in Berührung und mehrmals destillirt worden war.

Die Formel  $C_{15} H_{16}$  stimmt mit der letzten Analyse ganz überein, nemlich:

15 At. Kohlenstoff . . . .	1146,7	—	91,8
16 — Wasserstoff . . . .	99,8	—	8,2
	1246,4		100,0.

Das Helenin verwandelt sich also unter Verlust von 2 At. Wasser in Helenen, ( $C_{15} H_{20} O_2 - H_4 O_2 = C_{15} H_{16}$ ) einen dem Camphen, Ceten, Amilen u. s. w. ganz analogen Kohlenwasserstoff.

Außer diesem Körper bildet sich bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure kein anderes Produkt.

Im reinen Zustande ist er flüssig, farblos, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und schwachem Geruch nach Aceton; verbrennt mit rufsender Flamme, siedet gegen  $200^{\circ}$ , befleckt Papier, wird von rauchender Schwefelsäure in der Kälte nicht zersetzt, färbt sich mit rauchender Salpeter-

säure zuerst roth, dann grün, bei Wasserzusatz scheidet sich das Helencn, wie es scheint unverändert, ab. In der Wärme wird es durch Salpetersäure verharzt. — Mangel an Substanz verhinderte eine weitere Untersuchung der Zersetzungsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs.

(Annal. de chim. et de phys. T. LXXII. p. 163.)

---

## Thatsachen zur Geschichte der Weinsäure; von *E. Soubeiran* und *H. Capitaine*.

---

Die merkwürdige Beobachtung der Herren Dumas und Liebig, daß der Brechweinstein in der Wärme 2 At. Wasser mehr verliert als die anderen weinsäuren Salze, verließ der Ausmittelung, ob den weinsäuren Salzen, von einer dem weinsäuren Antimonoxydkali analogen Zusammensetzung, nicht dasselbe Verhalten zukäme, einige Wichtigkeit. Es war zu hoffen, daß diese Untersuchung einiges Licht über die eigentliche Constitution der Weinsäure verbreite, da der Hauptversuch der beiden geschickten Chemiker ihre Zusammensetzung von neuem fraglich gemacht hatte.

*Weinsaures Eisenoxydkali.* Wir kennen nur eine einzige Analyse dieses Salzes, nemlich die von Philipps, welcher fand, daß mit 2 At. Weinsäure 1 At. Kali und  $\frac{1}{2}$  Atom Eisenoxyd verbunden sey; der Sauerstoff des letzteren verhielt sich zu dem des Kali's, wie 1,5:1. Unsere Versuche werden zeigen, daß Philipps mit einem nicht ganz mit Eisen gesättigten Salze gearbeitet hat.

Zur Darstellung des weinsäuren Eisenoxydkali's digerirt man in Wasser zertheilten reinen Weinstein und Eisenoxydhydrat, bei 50—60°; 24—36 Stunden lang, filtrirt das überschüssige Hydrat ab und verdampft bei gelinder Wärme. Man

erhält alsdann das Salz als glänzende, braune, fast schwarze, bei durchfallendem Lichte rubinrothe Schuppen. Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes wurden erhalten:

I. Von 3,355 Gr. 1,044 Eisenoxyd = 31,11 pCt. und 1,178 schwefelsaures Kali = 18,98 pCt. Kali.

II. 3,017 gaben 0,920 Eisenoxyd = 30,49 pCt. und 1,018 schwefelsaures Kali = 18,23 Kali.

Dies entspricht der folgenden Zusammensetzung:

			in 100 Th.
1 At. Eisenoxyd,	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	. . . .	978,41 — 30,29
1 — Kali,	$\text{K O}$	. . . .	589,92 — 18,26
1 — Weinsäure,	$\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_{10}$	. . . .	1661,42 — 51,45
			<hr/>
			3229,75 — 100,00.

Dies ist die Zusammensetzung des Brechweinsteins ohne Krystallwasser, worin das Antimonoxyd durch Eisenoxyd ersetzt ist.

Unsere Versuche zur Bestimmung des Wassers, welches das weinsaure Eisenoxydkali bei einer Temperatur über 100° verlieren konnte, gaben nicht das gewünschte Resultat, sie lehrten uns aber eine merkwürdige Eigenschaft dieses Salzes kennen. Erhitzt man es bis 130° so wird das Eisenoxyd reducirt, unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure. Bei der Behandlung mit Wasser setzt sich alsdann eine gewisse Menge schwarzer eisenhaltiger Materie ab, welche dem zersetzten Antheil des Salzes entspricht.

Diese leichte Zersetzbarkeit des Eisenweinsteins macht ihn zur Aufklärung der Frage, welche wir uns gestellt hatten, ganz ungeeignet, sie giebt uns aber den Schlüssel zu einer allen denen, die sich mit diesem Salze beschäftigten, wohlbekannten praktischen Thatsache, deren Erklärung bis jetzt unbekannt war; es ereignet sich nemlich beim Verdampfen einer Auflösung von weinsaurem Eisenoxydkali öfters, das das



trockene Salz sich nicht in Wasser löst. Diefs rührt daher, weil bei dem Austrocknen die Temperatur hinreichend stieg, um eine partielle Desoxydation des Oxyds zu bewirken.

Diese leichte Reducirbarkeit des Eisenoxyds schien uns noch merkwürdiger bei einem Versuch, als wir ein weinsaures Doppelsalz darstellen wollten, in welchem der Sauerstoffgehalt des Kali's mit dem des Eisenoxyds gleich oder doppelt so groß als in letzterem wäre. Es wurde zu diesem Zweck in zwei verschiedenen Gefäßen soviel Weinstein und Eisenoxydhydrat mit einander im Sieden erhalten, als zur Bildung der gesuchten Salze erforderlich war. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst stark durch Aufnahme von Eisen, verlor aber dann auf einmal fast alle Farbe, während gleichzeitig ein kaum gefärbtes Pulver niederfiel. Dieser Absatz war weinsaures Eisenoxydul, das durch partielle Reduction des Eisenoxyds durch die Elemente der Weinsäure entstanden war. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch, wenn man ein Gemenge von Weinstein und weinsaurem Eisenoxydkali und selbst eine Auflösung des letzteren für sich, im Sieden erhält. Man sieht hiernach ein, warum wir bei der Bereitung des weinsauren Eisenoxydkali's eine Temperatur von 50 — 60° vorgeschrieben haben und warum man bei einem Ueberschufs von Eisenoxydhydrat Auflösungen erhalten kann, die nicht mit Eisen gesättigt sind, was wahrscheinlich bei den Versuchen von Philipp's der Fall war.

*Weinsaures Boraxsäure-Kali.* Dieses Salz hat, vollkommen mit Boraxsäure gesättigt, eine dem bei 100° getrockneten Brechweinstein und weinsauren Eisenoxydkali correspondirende Zusammensetzung. Da man bei diesem Salz nicht zu fürchten hat, daß eine zu leichte Reduction der Boraxsäure die Versuche verwirre, so suchten wir auszumitteln, ob der auflösliche Weinsteinrahm sich beim Erhitzen ebenso verhalte wie der Brechweinstein. Wir fanden bald,

dafs er sich bis  $285^{\circ}$  C. erhitzen lasse, ohne eine Veränderung zu erleiden. Er ist nach diesem Versuch in Wasser noch ebenso auflöslich wie vorher.

I. 5,642 bei  $100^{\circ}$  getr. Salz verloren, beim Erhitzen auf  $280^{\circ}$ , 0,464 Wasser = 8,227 pCt.

II. 3,535 verloren 0,285 Wasser = 8,06 pCt.

III. 2,872 — 0,230 — = 8,008 pCt.

Wenn man annimmt dafs der Wasserverlust bei diesem Salze, wie bei dem Brechweinstein, 2 Atomen entspricht, so müfste man der Theorie nach 8,37 pCt. erhalten haben. Der auflösliche Weinsteinrahm läfst sich demnach, in diesem Verhalten, ganz dem Brechweinstein anreihen.\*)

Einfach weinsaures Antimonoxyd läfst sich nicht leicht im reinen Zustande darstellen. Am besten sättigt man eine Auflösung von Weinsäure mit Antimonoxyd, concentrirt und fällt mit starkem Alkohol. In diesem Fall entsteht aber auch immer ein Gemenge von Salzen mit verschiedenem Oxydgehalt. Wir fanden zwar, dafs das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Salz eine neue Quantität Wasser verliert, wenn man es noch bis  $250^{\circ}$  erhitzt; da man aber mit gemengten Produkten zu thun

---

\*) Bei den früher publicirten Versuchen über den auflöslichen Weinsteinrahm (Annal Bd. XXXI. S. 192.) erhielt ich sogleich ein völlig mit Boraxsäure gesättigtes Salz. Gleichwohl erhält man es nicht so leicht ganz rein. Wenn man das Waschen mit Alkohol nicht ziemlich lange fortsetzt, so bleibt Boraxsäure beigemeugt; fährt man damit zu lauge fort, so wird das Salz zersetzt, indem man ihm Boraxsäure entzieht, die damit verbunden ist. Am besten fällt man eine concentrirte Auflösung des Salzes mit Alkohol und erhitzt damit die niedergefallene teigartige Masse; zwei oder drei solcher Operationen sind hinreichend. Da der auflösliche Weinsteinrahm unkrystallisirbar ist und seine Eigenschaften durch mehr oder weniger Boraxsäure sich gar nicht ändern, so hat man, zur Erkennung seiner Reinheit, kein anderes Mittel, als die Analyse mit chromsaurem Bleioxyd oder die Ausmittelung der Wassermenge, welche er bei erhöhter Temperatur verliert.

hatte, so war es ohne Nutzen, diesen Wasserverlust zu bestimmen.

Der Verlust von 2 At. Wasser, welchen der Brechweinstein bei  $250^{\circ}$  erleidet, hat die Chemiker, welche ihn beobachteten, nothwendig zu der Folgerung geführt, dafs darin die Säure  $C_8 H_8 O_{10}$  nicht enthalten seyn könne. Es handelte sich darum, zu wissen, woher das Wasser kommt, welches sich bei dieser Temperatur abscheidet. Liebig hat zwei Hypothesen aufgestellt; nach der einen, welche er für unwahrscheinlich hält, wäre dieses Wasser fertig gebildet in der Weinsäure enthalten und hätte sich bei  $250^{\circ}$  davon getrennt; nach der anderen würde ein Theil des Antimonoxyds reducirt, indem sich, mit dem Wasserstoff der Säure, das Wasser bildet, welches man durch den Versuch erhält. Liebig giebt dieser partiellen Reduktion des Antimonoxyds den Vorzug, und schliesst daraus, dafs man das wirkliche Vorhandenseyn einer Base, im Zustand von Metall, in einer Verbindung einer sauerstoffhaltigen Säure nicht mehr als Hypothese betrachten könne.

Diese partielle Reduction des Antimonoxyds, bei welcher zwei Drittel des Antimons als Metall in eine Verbindung eingehen, während das andere Drittel als Oxyd zurückbliebe, scheint nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Der Versuch selbst ist ihr nicht günstig, denn wenn man die Zersetzung des Brechweinsteins oder des auflöselichen Weinsteinrahms mit Vorsicht ausführt und nur die organische Materie verkohlt, so findet man zwar in dem Rückstande des Brechweinsteins Antimon, vielleicht metallisches, das sich in schwachen Säuren nicht auflöst, in dem kohligen Rückstande des auflöselichen Weinsteinrahms ist es aber unmöglich, eine Spur von Boron zu entdecken, da die Boraxsäure viel schwieriger reducirbar ist, als das Antimonoxyd.

Liebig betrachtet die Bildung von Kleesäure und Essig-

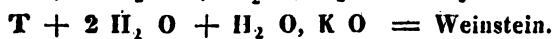
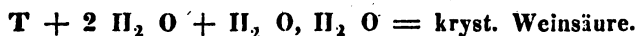
säurehydrat, bei der Zersetzung eines weinsteinsäuren Salzes durch überschüssiges Aetzkali, als einen schlagenden Beweis gegen die Präxistenz der zwei aus dem Brechweinstein sich abscheidenden Wasseratome.

„Setzt man,“ sagt er, „2 At. fertig gebildetes Wasser in dieser Säure voraus, so führt dies zu der Annahme, daß die als wasserfrei betrachtete Essigsäure entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser enthält oder daß sie durch Hinzutreten von Wasser entsteht, welches Wasser in einen Zustand übergeht, wo es aufhört, abscheidbar durch Basen zu seyn.“

Man sieht, daß für Herrn Liebig die Schwierigkeit in der Annahme liegt, daß die Elemente des, in der Weinsäure als solches vorhandenen, Wassers bei ihrem Uebergang in Essigsäure sich darin in einem anderen chemischen Zustande befinden könnten. Dies kann indessen bei einer so tief eingreifenden Zersetzung, wie die der Weinsäure in zwei andere Säuren, nicht auffallend erscheinen.

Wir wollen nun zeigen, daß die theoretische Reduktion des Antimonoxyds und der Boraxsäure keine zur Erklärung der Thatsachen nothwendige Erscheinung ist.

Man kann, auf ebenso einfache wie leichte Weise, die Zusammensetzung der Weinsäure und deren Salze sich vorstellen, wenn man die Formel der ersteren durch  $C_8 H_4 O_8$  ausdrückt und annimmt, daß diese Säure sich immer mit 4 Aeq. Basis, Wasser oder Metalloxyd, verbindet, indem zwei dieser Aequivalente stärker als die anderen zurückgehalten sind. Drücken wir mit T die Säure  $C_8 H_4 O_8$  aus, so werden die weinsäuren Salze folgende Zusammensetzung haben:



$T + 2 H_2 O + K O, Na O =$  Seignette-Salz.

$T + 2 H_2 O + Pb O, Pb O =$  weins. Bleioxyd.

Die bekannten basischen Salze sind folgende:

$T + 2 H_2 O + K O, Sb_2 O_3 =$  Brechweinstein bei  $100^\circ$ .

$T + 2 H_2 O + K O, Fe_2 O_3 =$  weins. Eisenoxyd-Kali.

$T + 2 H_2 O + K O, B O_3 =$  Boraxweinstein.

Wenn man diese, bei  $100^\circ$  getrockneten basischen Salze weiter erhitzt, so geht das salinische Wasser weg, aber die Constitution der weinsauren Salze bleibt, in Folge des Ueberschusses an Base, unverändert. Man erklärt sich alsdann, warum die basischen weinsauren Salze die einzigen sind, welche 2 At. Wasser in der Wärme verlieren können, da die anderen nicht soviel Basis enthalten, um sie zu ersetzen. Es läßt sich diese Theorie nicht mehr als jede andere als der wahre Ausdruck der Erscheinungen betrachten; sie hat wenigstens den Vortheil, unter einer einfachen Form den experimentellen chemischen Thatsachen, welche über die Weinsäure und ihre Salze vorliegen, zu genügen.

Wir suchten auf direktem Wege das basische Salz darzustellen, welches nach einigen Chemikern in den Mutterlaugen des Brechweinsteins enthalten seyn soll; und hielten zu dem Ende 1 Aeq. Weinstein (24,64 Th.) und 2 Aeq. Antimonoxyd (38,26 Th.) mit 400 Th. Wasser 40 Stunden lang im Sieden. Es löste sich nur die Hälfte des Antimonoxyds auf und die Flüssigkeiten lieferten bis zuletzt gewöhnlichen Brechweinstein. Wir waren nicht glücklicher bei der Darstellung von einem nicht basischen weinsauren Antimonoxyd-Kali; aus den Flüssigkeiten krystallisirten immer Weinstein und Brechweinstein heraus.

(Journ. de pharm. Bd. XXV. S. 737.)

## Neues Mineral von Langbanshytta bei Fahlun;

beschrieben und analysirt vom Professor *O. B. Kühn*  
in Leipzig.

Der ganze Vorrath, der mir zu Gebote stand, nahm in zwei Stücken etwa soviel Raum ein, als eine große welsche Nuss. Das Mineral sitzt unmittelbar auf einer grauschwarzen, metallischglänzenden Masse, welche keine Spur von Arsen, wohl aber Eisenoxyd enthält, und diese Masse sitzt wieder auf feinkörnigem, verschieden gefärbtem Bitterspath.

Die Farbe des Minerals ist an einigen Stellen blasshoniggelb, an anderen schmutzigweiß; eine bestimmte Grenze zwischen beiden verschieden gefärbten Parthien läßt sich durchaus nicht angeben. Das Mineral zeigt Wachsglanz. Sein spec. Gew. ist 2,52, in Wasser bestimmt; seine Härte zwischen 5 und 6; es ist spröde und leicht zu pulverisiren; nur nach einer Richtung konnte ich blättrige Absonderung wahrnehmen; nach dieser sind die Absonderungsstücke ziemlich eben, sonst ist der Bruch uneben.

Vor dem Blasrohre wird es, für sich erhitzt, grau, kommt aber auch an den Kanten nicht in Fluß; in der Glasröhre erhitzt, giebt es nicht die geringste Menge von Wasser ab; mit Borax und Phosphorsalz entsteht ein Aufbrausen und es entwickelt sich der Geruch nach Arsen; beide Gläser sind, auf Platin geschmolzen, durchsichtig und unter allen Verhältnissen beinahe farblos; mit Soda erfolgt ebenfalls Aufbrausen und es zeigt sich von verschiedenen Proben verschiedene starke Manganreaction.

In Salpetersäure ist es vollständig und in verschiedenen Proben, mit verschieden starkem, jedoch im Ganzen immer

unbedeutenden Aufbrausen auflöslich; in der Flüssigkeit löst sich nur Kalk, Magnesia, etwas Mangan, nebst einer Spur von Eisen und Arsensäure entdecken; auch eine Spur von Chlor. Fluor war im Minerale nicht aufzufinden.

I. quant. Analyse: 1,317 gaben  $0,004 = 0,30\%$  Glühverlust. Das Geglühte löste sich jetzt ruhig in Salpetersäure auf; um keinen Verlust an Chlorine zu haben, ward die Auflösung in einer Temperatur von höchstens  $30^\circ$  vorgenommen, demohingachtet gab Silberauflösung einen so geringen Niederschlag, dafs das Papierfilter nur um wenige Milligramme an Gewicht zugenommen hatte; ich unterliefs daher eine genauere Bestimmung des Chlorsilbers, und glaubte es ganz vernachlässigen zu können. Nun ward, ohne vorher das Silber zu entfernen, die Arsensäure durch essigsaures Blei niedergeschlagen; der vom Filter abgenommene und geglühte Niederschlag betrug 2,189; das Filter aber ward verbrannt und der Rückstand mit ein paar Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt; so ergaben sich 0,068 schwefelsaures Blei, welche aus 0,076 neutralem, arsensaurem Blei entstanden seyn mußten; im Ganzen sind also 2,265 arsensaures Blei erhalten worden, woraus sich 0,77064 Arsensäure berechnen  $= 58,51\%$ . Nach Entfernung des Bleies und Silbers durch Schwefelwasserstoff, und gehöriger Neutralisation mit Aetzammoniak, wobei kein eisenhaltiger Niederschlag entstand, erzeugte oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag, welcher geglüht 0,575 wog, und nach Entfernung des Mangans mittelst Salpetersäure 0,735 geglühten schwefelsauren Kalk entstehen liefs; das abgeschiedene, durch Glühen zimmtfarben gewordene Manganoxyd betrug 0,030. Die vom oxalsauren Kalke befreite Flüssigkeit hinterliefs nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,608 schwefelsaure Magnesia, welche noch eine Spur von Mangan enthielt.

II. Analyse. 1,110 wurden ungeglüht in der möglich

kleinsten Menge von Salpetersäure kochend aufgelöst; es erfolgte ein schwaches Aufbrausen. Die Flüssigkeit ward nach vollständigem Erkalten mit starkem Weingeiste und concentrirter Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag ohne Verweilen abfiltrirt, und bis zum Verachwinden der sauren Reaction mit dem nämlichen Weingeiste ausgesüßt. Der Niederschlag wog 0,676; 0,638 davon mit kohlensaurem Natron zersetzt, erzeugte, nach möglich vollständiger Entfernung der Natronsalze, mit Salpetersäure eine Flüssigkeit, aus welcher Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak keinen Niederschlag, oxalsaures Ammoniak aber soviel gab, dafs 0,396 geglühter Rückstand blieb; die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Abrauchen und Glühen mit Schwefelsäure 0,064 schwefelsaure Magnesia. (Der hier sich zeigende Verlust von fast 4 Centigrammen ist wohl durch allzulanges Auswaschen der kohlensauren Salze herbeigeführt worden!) Die weingeistige Flüssigkeit ward eingekocht, und nach Entfernung allen Weingeistes mit Aetzammoniak im Uebermaafse versetzt; der entstandene Niederschlag, mit sehr wenig kaltem Wasser ausgewaschen, liefs bei passender Behandlung 0,434 schwefelsaure Magnesia entstehen, welche Mangan enthielt. Der Versuch, die Arsensäure in dieser Probe zu bestimmen, mißglückte. Ebenso auch die

III. Analyse, welche ich so vornehmen wollte, dafs ich das Arsen zu allererst durch Schwefelwasserstoff entfernte; indess benutzte ich doch den Versuch, um mich von der Abwesenheit der Phosphorsäure zu überzeugen: nach vollständiger Fällung des Arsens auf die angegebene Weise bewirkte Aetzammoniak aus der gehörig concentrirten und mit Salpetersäure gekochten Flüssigkeit nur die Fällung weniger Flocken von Eisenoxyd, in welchem *ich* wenigstens vor dem Löthrohre keine Anzeige auf Phosphorsäure wahrnehmen konnte.

IV. Analyse, nach der ersten Weise ausgeführt. 1,315



gaben 0,027 Glühverlust, beim Auflösen in Salpetersäure 0,003 Rückstand, aus der Flüssigkeit 2,120 arsensaures Blei (das daraus erzeugte schwefelsaure Salz wog 1,804), nebst 0,056 schwefelsaurem Blei aus dem Filter, entsprechend 0,062 arsen-saurem; nach Entfernung des Bleies erschien durch Aetzammo-niak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein brauner Nieder-schlag, welcher 0,089 gelinde geglühtes, aber vollständig in Wasser auflösliches Mangansulphat entstehen liefs, durch oxalsaures Ammoniak ein weifser Niederschlag, welcher ge-glüht 0,516 wog, beim Auflösen in Salpetersäure aber 0,015 Manganoxyd hinterliefs; die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit enthielt soviel Magnesia, dafs daraus 0,604 schwe-felsaures Salz entstand; dasselbe zeigte sich frei von Mangan.

Diese Analysen haben also folgende, durch Zahlen aus-drückbare Resultate gehabt:

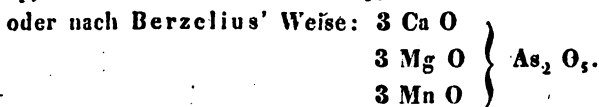
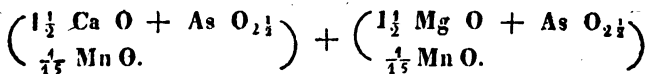
	I.	II.	III.
Kalk . . . . .	23,22	21,31	20,96
Magnesia . . . . .	15,68	} 17,07	15,61
Manganoxydul . . . . .	2,13		4,26
Eisen eine Spur	—		—
Arsensäure . . . . .	58,51		56,46
Glühverlust . . . . .	0,30		2,95
Unlösliches . . . . .	—		0,23
	<hr/>		<hr/>
	99,85		99,57

Wenn auch auf die letzte Analyse die meiste Sorgfalt gewendet worden ist, so darf doch hiermit nicht die grosse Verschiedenheit im Kalk- und Mangan-Gehalte erklärt werden; vielmehr ist die Menge des Mangans stellenweis ver-schieden, was schon das äufsere Ansehen erwarten liefs, und dann ist der Regel des Isomorphismus zufolge eine entspre-chende Menge von Kalk dadurch ersetzt. Der Glühverlust ist mit Bestimmtheit als Kohlensäure anzunehmen. Mit wel-

cher Basis aber dieselbe verbunden seyn möchte, läßt sich kaum entscheiden; höchst wahrscheinlich mit allen dreien; denn in fast unmittelbarer Nachbarschaft ist ja das dreifache Carbonat vorhanden. Wenn nun die zuletzt erhaltenen Werthe als die sorgfältiger bestimmten vorzugsweise in Rechnung genommen, und mit der gefundenen Menge von Kohlensäure die drei Basen in dem Verhältnisse, als sie überhaupt gefunden worden sind, verbunden gedacht werden, so kämen darauf 1,21 Kalk, 0,90 Magnesia und 0,25 Manganoxydul. Nach Abrechnung dieser kohlensauren Salze, sowie des Unlöslichen, geben die übrigen Bestandtheile folgende Procente, denen sogleich die doppelte Berechnung nach Mischungsgewichten und nach den Sauerstoffverhältnissen beigefügt werden soll:

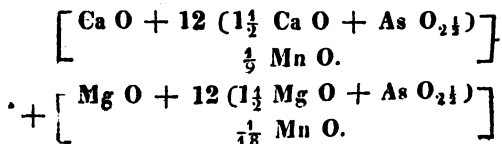
				Exp.	Sauerst.		
Ca O	. . 7	199,5	20,90	20,81	5,81	}	12,81 3
Mg O	. . 7	141,2	15,11	15,50	6,02		
Mn O	. . 1	35,7	3,74	4,22	0,95		
As O <sub>2½</sub>	. . 10	575,0	60,25	59,47			20,69 5
		954,4	100,00	100,00.			

Die hieraus abgeleitete Formel ist



Das untersuchte Mineral ist also eine neue, bis jetzt noch unbekannte Verbindung. Zwar hat Stromeyer schon früher ein Mineral analysirt, was im Ganzen dieselben Bestandtheile enthält, nur statt des Manganoxyduls Kobaltoxyd, und außerdem noch Wasser; er fand nämlich: Kalk 21,65, Magnesia 3,22, Kobaltoxyd 1,00, Arsensäure 46,97 und Wasser 23,98. Allein hier stehen die Elemente in ganz anderem Verhältnisse, nämlich die Basen zu Säure, zu Wasser = 21 : 16 :

53, und man könnte meinen, das in Rede stehende Mineral, was Stromeyer bekanntlich *Pikropharmakolith* genannt hat, sey ein Pharmakolith, in welchem  $\frac{1}{2}$  Kalk durch Magnesia und Kobaltoxyd ersetzt wäre, (zu  $\frac{5}{8}$ ) vermengt oder chemisch verbunden mit den Hydraten der Basen. Die procentischen Verhältnisse wären hiernach: Kalk 25,24, Magnesia 3,12, Kobaltoxyd 0,95, Arsensäure 46,55 und Wasser 21,14. Ohne hierauf weiter eingehen und die vorgebrachte Meinung als die richtige vertheidigen zu wollen, soviel beweist die oberflächliche Berechnung jeden Falles, dafs, abgesehen vom Wassergehalte, schon nach dem Verhältnisse zwischen Basis und Säure, der Pikropharmakolith ein ganz anderes Salz sey, als das von mir untersuchte Mineral. Letzteres ist vielmehr sehr bestimmt und zwar aus Sesquiarseniaten zusammengesetzt, und dürfte seinen Platz demgemäfs neben den Grünbleierzen und Apatiten erhalten, von welchen es jedoch wieder dadurch abweicht, dafs die dort hinzutretenden einfachen Verbrennungsproducte (Chloride, Fluoride) hier so gut wie verschwinden. Selbst bei Annahme von nur  $\frac{1}{4}$  soviel Chlorid, als in der angenommenen Apatitformel angezeigt wird, müfste  $\text{Cl}-\text{O}$  1,17% betragen, d. i. fast dreimal soviel, als beim Versuche Verlust erlitten worden ist! Man könnte jedoch auch die Idee wahrscheinlich finden, dafs an die Stelle des Chlorides oder Fluorides hier einmal ein Oxyd träte; dann liefse die Analyse, wofern man nicht auch auf sie den unverdienten Verdacht der Lüderlichkeit wüfse, höchstens die Formel zu:



woraus sich die Procente berechnen:

Ca O 20,68    Mg O 15,83    Mn O 4,57    As O<sub>2½</sub> 58,92.

So gut diese Zahlen auch mit denen, welche die Analyse

gegeben hat, übereinstimmen, so wenig ist doch die Formel durch deutliche Analogien unterstützt, und Her oben angeführten gebührt daher vor der Hand, auch schon wegen ihrer größeren Einfachheit, der Vorzug.

Dieses Mineral verlangt nun als eine neue Verbindung einen besondern Namen. Weder die Mischung noch die äußeren Eigenschaften des Minerals geben unter den jetzigen Umständen zu seiner Benennung eine Veranlassung. Ich nehme daher den in der Mineralogie gebräuchlichen Ausweg, und nenne den Körper nach einem um die Mineralogie verdienten Manne; und da es gewiß höchst auffallend wäre, wenn Berzelius, ein Mann, der durch die Ausbildung der Proportionslehre und die Einführung der Formeln; sowie durch seine zahlreichen, höchst genauen Analysen von Mineralkörpern soviel wahre Verdienste um die Mineralogie hat, nicht wenigstens eine gleiche Ehre erführe, wie Manchen, deren Namen nur aus Freundschaft oder durch irgend eine Begünstigung eines Mineralogen in die Wissenschaft eingeführt werden, so stehe ich nicht an, für diese zuerst in *Schweden* aufgefundene *neue* Verbindung den Namen *Berzeliit* in Vorschlag zu bringen. Diesen Vorschlag habe ich gethan, nicht aus gemeiner Schmeichelei, die mir von Herzensgrunde verhasst ist, sondern durchdrungen von wahrer, aufrichtiger, aber nicht *blinder* Hochachtung und Verehrung für Berzelius; ich habe ihn schon vor zwei Jahren gethan, wie solches die Protocolle der hiesigen naturforschenden Gesellschaft ausweisen können. Wenn ich jetzt erst mit der gegenwärtigen Mittheilung hervortrete, so habe ich nur die mich niederdrückenden ungünstigen Verhältnisse zu beklagen, welche die Beschleunigung und Vollendung einer ziemlich ausgedehnten Reihe von Untersuchungen von Mineralkörpern, in welcher der *Berzeliit* einen Theil bildete, bisher verhindert haben und wahrscheinlich noch lange Zeit

verhindern werden. Um jedoch die Priorität der Untersuchung vor dem größeren wissenschaftlichen Publicum mir zu sichern, glaubte ich mit der Veröffentlichung nicht länger zaudern zu dürfen, und hierzu mußte noch die Anzeige meiner Stöchiometrie in Berzelius's Jahresbericht noch besonders veranlassen. Dieselbe macht zwar eine Vertheidigung in wissenschaftlichem Interesse von meiner Seite nicht nothwendig, da leider kein einziger der von mir vorgebrachten Gründe gehörig gewürdigt oder widerlegt ist; aber sie macht eine Protestation nothwendig; ich protestire nämlich feierlich dagegen, daß mir völlig fremde *Absichten* bei meinen Bestrebungen, welche *rein der Wissenschaft gewidmet sind*, untergeschoben werden. Uebrigens theile auch ich das Bedauern Berzelius's über die irrige Art, verschiedene Meinungen auszuwechseln, und gebe sein Gleichniß dem Urtheile der Zeit anheim.

---

## Phosphorsaures Kupferoxyd

von Hirschberg an der Saale im Reuß. Voigtlande;

analysirt von *Demselben*.

Dieses Mineral kommt in kugelige Gestalt vor; das innere Gefüge ist concentrisch faserig, mit schaaliger Absonderung; in der Farbe dem Malachit gleich. Sein spec. Gewicht konnte wegen Mangel an reinem Material nicht bestimmt werden. Das Muttergestein ist ein Brauncisenstein, von Quarzadern durchzogen, auch hier und da Gruppen von Quarzkrystallen enthaltend.

Die Analyse ward auf folgende Weise vorgenommen: so viel als möglich reine Stücke, 0,407 betragend, gaben 0,031 Glühverlust. Nach dem Auflösen in verdünnter Salpetersäure hinterblieben 0,030. Der ganze Glühverlust betrug also 7,62%;

das Fremdartige 7,37 g. Da nun 1,147 von reinem Muttergesteine beim Glühen 1,031 Rückstand gaben, so müssen 7,37 geglühtes Muttergestein entstanden seyn aus 8,20 ungeglühtem. In sämmtlichem Glühverluste sind also 0,83, welche vom Muttergesteine herrühren, mitinbegriffen. Das Kupfersalz hat demnach von 91,80 im frischen Zustande 6,79 Wasser verloren, = 7,40%. Das Kupferoxyd, durch Aetzkali kochend gefällt, betrug 0,268 oder 71,73%; da nun keine andere Säure sich auffinden liefs, als Phosphorsäure, so betrüge diese (mit Einschluss des Verlustes) 20,87.

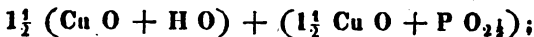
Aus einer andern Portion, welche 1,916 betrug, ward das Kupfer aus der salpetersauren Auflösung von 1,916 durch Schwefelwasserstoff gefällt; das Schwefelkupfer nachgehends in Kupferoxyd verwandelt; es wog 1,354 = 69,58%; die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit blieb auf Zusatz von Aetzammoniak hell und klar.

Aus einer dritten ungewogenen Portion ward 0,374 Kupferoxyd und 0,567 Bleiniederschlag erhalten. Wenn in letzterem 0,100 Phosphorsäure angenommen werden müssen, so kämen auf den ersten Versuch reducirt, wo 71,73% Kupferoxyd erhalten worden war, 19,21 Phosphorsäure. Das Wasser (nebst Verlust) betrüge 9,06.

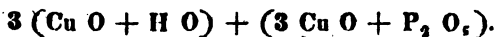
Das Resultat wäre demnach:

Kupferoxyd . . .	71,73	—	69,58	—	71,73
Phosphorsäure . .	(20,87)	—	„	—	19,21
Wasser . . . . .	7,40	—	„	—	(9,06).

Das einfachste Verhältnifs der MG ist  $3 \text{ Cu O} + \text{P O}_2 + 1\frac{1}{2} \text{ H O}$ ; das der Sauerstoffmengen 6 : 5 : 3. Versuchsweise läfst sich folgende Formel aufstellen:



nach Berzelius' Zahlen und Weise:



Einige untersützende Gründe für diese Formel, sowie einige Analogien erlaube ich mir später mitzutheilen.

Es war gewifs nicht ohne Interesse, den Brauneisenstein, in welchem dieses Kupfersalz in sehr kleinen Parthien eingeschlossen vorkommt, genauer zu untersuchen.

Wie gesagt, gaben 1,147 einen Glühverlust von 0,116. 1,780 mit Salzsäure behandelt, hinterliessen 0,241 Kieselsäure, welche ohne Zweifel der deutlich *eingemengte* Quarz war; in der Flüssigkeit gab Schwefelwasserstoff keine Anzeigen auf Kupfer; der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus der mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit erzeugte Niederschlag ward auf bekannte Weise in Oxyd verwandelt; er betrug 1,345. Das Resultat war also Eisenoxyd 75,56%, Wasser 10,12%, Quarz 13,54%, Verlust 0,78. Es kann also angenommen werden, dafs weder Phosphorsäure noch Kupferoxyd darin zugegen sey. Das Verhältnifs des Wassers zum Eisenoxyd ist nach M. G. wie 1 : 5; das der Sauerstoffmengen in beiden Oxyden wie 1 : 2½. Man darf vor einer genaueren Untersuchung des Mineralen nicht die Behauptung wagen, dasselbe sei ein eigenthümliches Hydrat von Eisenoxyd: die angestellte Analyse hatte nicht den Zweck, die Natur des Mineralen zu ermitteln, sondern nur die An- oder Abwesenheit von Kupferoxyd und von Phosphor- oder Arsensäure.

---

## Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in höherer Temperatur; \*)

von K. *Völckel*.

Unterwirft man wasserfreies essigsaures Zinkoxyd in einer Glasretorte der trockenen Destillation, so schmilzt es und es

---

\*) Diese Versuche wurden veranlaßt durch eine in Hrn. Dr. Beckers Abhandlung über die Tinctura Antimonii etc. vorkommende Notiz

bildet sich, unter beständigem Kochen der Masse, ein aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehendes dickes, weißes Sublimat. Außerdem erhält man concentrirte Essigsäure, Kohlensäure, und ziemlich viel Aceton, vermisch mit dem ölartigen Körper, der so unpassend *Dumasin* genannt worden ist, und der gegen das Ende der Destillation das Sublimat zum Theil gelb zu färben anfängt. In der Retorte bleibt Zinkoxyd zurück, frei von Kohlensäure und Essigsäure, nur gemengt mit ein wenig Kohle.

Das krystallisirte Sublimat raucht an der Luft, riecht nach höchst concentrirter Essigsäure und schmilzt sehr leicht, wobei es sich partiell wieder sublimirt, aber zugleich Essigsäure abgibt und geruchlos wird. Auf gleiche Weise verändert es sich schon beim längeren Stehen an der Luft. Was zurückbleibt verhält sich dann wie neutrales essigsäures Zinkoxyd. Gleich diesem ist das unveränderte Sublimat in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entweicht Essigsäure und man erhält neutrales Zinksalz.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß dieses Sublimat ein sehr leicht zersetzbares, saures, essigsäures Zinkoxyd ist, vielleicht zusammengesetzt nach der gewöhnlichen Formel der sauren Salze, also ein Doppelsalz von *Acetas zincicus* mit *Acetas hydricus*, denn es ist wahrscheinlich, daß das neutrale essigsäure Zinkoxyd für sich oder im Dampf von Essigsäure

---

(Archiv der Pharmacie, Februar 1840. p. 168.) welche also lautet: „Respur (vom Mineralgeist, p. 117.) destillirte essigsäures Zinkoxyd. Zuerst ging Phlegma über, dann folgte ein dickes und röthliches Wasser, hierauf blähte sich, bei stärkerem Feuer, die ganze Masse auf, und es erhob sich daraus ein Geist wie ein Schnee in großer Menge, legte sich Daumensstark an, und fiel manchmal, seiner Menge wegen, herunter. Was durch die Fugen drang, gab einen so guten Geruch, daß er sich darüber wunderte. Nach dem Erkalten fand sich rings herum ein zarter silberweißer Körper, von Geruch wie Campher.“

W.



flüchtig sey, und die Affinität des neutralen Zinksalzes zur Essigsäure kann gerade die Ursache seyn, daß ein Theil der an das Zinkoxyd gebundenen Säure bei einer Temperatur der Zersetzung entgeht, wobei sie ohne diesen Umstand zersetzt worden wäre. Ein Theil der Essigsäure aber mußte zersetzt und aus deren Elementen das basische Wasser für das sublimirte Doppelsalz gebildet werden.

Da sich das sublimirte Salz nicht, ohne Essigsäure zu verlieren, wägen und analysiren liefs, so suchte ich über seine Natur auf indirektem Wege Gewifsheit zu erlangen. Ich versuchte wasserfreies essigsäures Zinkoxyd in heifser, concentr. Essigsäure aufzulösen. Beim Erkalten krystallisirte ein Salz in glänzenden Blättern, welches sich nach starkem Auspressen zwischen Löschpapier im Ganzen wie das Sublimat verhielt, also ungewifs liefs, ob die Essigsäure, die es ausdunstete, gebunden war oder nur anhing. Ein eben so unbefriedigendes Resultat gab der Versuch, das wasserfreie Zinksalz mit nur halb so viel höchst concentr. Schwefelsäure, als zur Abscheidung der Essigsäure erforderlich war, zu destilliren, in der Hoffnung, die Hälfte des unzersetzt bleibenden Salzes werde mit der von der andern Hälfte freiwerdenden Essigsäure verbunden als krystallisirtes Sublimat erhalten werden. Um gewifs zu seyn, daß letzteres, wenn es erhalten würde, nicht in Folge der blofsen hohen Temperatur sich bilde, wurde die Retorte in einem Bad von Chlorcalcium bis zum Siedepunkt der Essigsäure, nemlich bis  $+120^{\circ}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur ging so gut wie nichts über, erst als sie bis zu  $140^{\circ}$  gestiegen war, destillirte Essigsäure über, aber vollkommen frei von Zinkoxyd.

---

## Untersuchungen über die Bildung des ätherischen Senföls;

von *A. Bussy*.

Die bisherigen Untersuchungen über den Senfsamen haben dargethan, daß er kein ätherisches Oel enthält. Man weiß nur, daß dieses Oel, dem das schwarze Senfmehl seinen charakteristischen, starken und stechenden Geruch verdankt, sich unter gewissen Bedingungen durch den Contact mit Wasser entwickelt. Man weiß wohl, daß das schwarze Senfmehl, das trocken gar nicht riecht, beim Anrühren mit Wasser einen sehr starken Geruch annimmt, allein den Hergang bei der Bildung dieses Oels kannte man nicht.

Um diese Frage zu beantworten, und wo möglich zu einer allgemeinen Theorie über die Bildung der ätherischen Oele zu gelangen, habe ich diese Untersuchung unternommen, von der hier nur die erste Hälfte folgt, da die zweite noch nicht beendet ist.

Die wichtigen Untersuchungen der Herren Robiquet, Bontron, Wöhler und Liebig, über das Bittermandelöl, berechtigten zu der Annahme, daß sich das ätherische Oel des Senfs unter ähnlichen Einflüssen bildet, wie jenes. Diese Ansicht wurde noch unterstützt durch eine Arbeit über denselben Gegenstand von Hrn. Fauré von Bordeaux, welche nachweist, durch welche Ursachen die Bildung des eigenthümlichen Senfgeruchs verhindert wird. Um darüber in's Klare zu kommen, habe ich diese Untersuchung unternommen, woraus hervorgeht, daß im schwarzen Senfsamen zwei Stoffe enthalten sind, die unter dem Einfluß des Wassers das ätherische Oel bilden. Der Eine ist eine eigenthümliche Säure, Myronsäure, von Myron (Oel).

Der Andere hat die meiste Analogie mit dem Emulsin;

ich habe ihn *Myrosyne* genannt, von *myron* und *syn* (mit) um die Beziehung beider Körper zu einander auszudrücken.

### *Myronsäure.*

Die Myronsäure ist geruchlos, nicht flüchtig, bitter und deutlich sauer, auf der Zunge sowohl als gegen Lackmus. Aus ihren Verbindungen mit Basen geschieden, giebt sie eine farblose Auflösung, die durch Concentration zu einer consistenten Masse, wie Melasse, wird und nicht krystallisirt. In Wasser wieder aufgelöst, giebt sie eine der ursprünglichen ähnliche Auflösung, kann Salze bilden etc.

Die concentrirte Auflösung zersetzt sich in der Hitze und es entstehen verschiedene flüchtige Produkte.

Bei längerem Kochen verändert sich die Auflösung und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, den man mittelst eines mit essigsaurem Bleioxyd getränkten Papiers deutlich bemerkt.

In Alkohol löst sie sich auf, in Aether nicht merklich.

Sie bildet mit Kali, Natron, Baryt, Ammoniak, Kalk, Blei- und Silberoxyd im Wasser lösliche Salze, von denen ich die mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt schön krystallisirt erhielt. Diese Salze sind geruchlos und haben meistens einen bitterlichen Geschmack. Alle geben, mit einer Auflösung von Myrosyn vermischt, ätherisches Senföl.

Ich erhielt die Myronsäure durch Zersetzung ihres Kalisalzes mittelst Weinsäure, so daß Weinstein sich bildete. Ich mischte Auflösungen von 100 myronsäurem Kali und 39 krystallisirter Weinsäure und verdampfte etwas; durch schwachen Alkohol wurde der Weinstein gefällt, die Myronsäure blieb aufgelöst.

Viel sicherer erhält man die Myronsäure durch Zersetzung des myronsäuren Baryts durch Schwefelsäure bis zur Fällung des Baryts.

Die Myronsäure ist im schwarzen Senfsamen als myron-

saures Kali enthalten, und zwar gleichzeitig mit dem Myrosyn. Mischt man daher den gepulverten Samen mit Wasser, so entwickelt sich, in Folge der Bildung des ätherischen Oels, sogleich der bekannte Geruch; sobald aber das Myrosyn durch Hitze oder Säuren geronnen oder seine Wirkung irgend wie aufgehoben ist, so kann man das Senfmehl mit Wasser behandeln, ohne daß sich die geringsten Spuren von ätherischem Oel zeigen, ebenso wie bei den bitteren Mandeln nach der Gerinnung des Emulsins. Es ist dann sehr leicht, das myronsaure Kali auszuziehen. Ich wende folgende Methode an:

Schwarzes Senfmehl wird bei 100° getrocknet und scharf geprefst, um das fette Oel auszuziehen. Es wird dann in einem Deplacirungsapparat\*) mit Alkohol von 85° behandelte, und zwar zuerst mit kaltem, dann mit wärmerm von einer Temperatur von 50 — 60°. Hierdurch wird sowohl das Myrosyn unwirksam gemacht und zugleich werden aus dem Samen mehrere in Alkohol lösliche Stoffe ausgezogen, welche bei der Krystallisation hinderlich seyn würden.

Sobald das Senfmehl von diesen letztern Stoffen ziemlich befreit ist, bringt man es unter die Presse und behandelt es mit kaltem oder warmem Wasser. Die wässerige Auflösung wird abgedampft und giebt ein Extrakt, das man, ehe es zu concentrirt ist, mit schwachem Alkohol behandelt. Es werden dadurch schleimige Substanzen gefällt, und die neue Auflösung giebt beim Verdampfen mit der Zeit Krystalle von myronsaurem Kali, die man sehr weiß und rein erhält, wenn

---

\*) Ich bediene mich dazu eines kupfernen Cylinders: oben ist er mit einem beweglichen Deckel verschlossen; daran paßt ein Rohr, in dem sich die Alkoholdämpfe verdichten, wie in einem Helm. Unten am Cylinders ist ein Hahn, mittelst dessen man die mit dem Senfmehl macerirte Flüssigkeit ablassen kann; der Cylinders steht in einem zweiten größern und concentrischen. Zwischen beiden befindet sich Wasser, das man durch einen Dampfstrahl bis zu einer beliebigen Temperatur erwärmen kann.

man die Masse mit verdünntem Alkohol wäscht. Von der alkoholischen Auflösung wird der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Extrakt enthält fettes Oel und mehrere Substanzen, auf die wir später noch zurückkommen werden; ferner eine sehr geringe Quantität myronsaures Kali, die man auch noch erhält, wenn man das Extrakt mit Wasser behandelt, filtrirt und abdampft.

Das myronsaure Kali krystallisirt leicht in schönen, ansehnlichen, durchsichtigen Krystallen. An der Luft verändert es sich nicht, löst sich leicht im Wasser, nicht im reinen Alkohol, wohl aber, wenn er hinreichend mit Wasser verdünnt ist. Es schmeckt kühlend und bitter. Auf Lakmus reagirt es nicht. Bei 100° verliert es kein Wasser und erleidet überhaupt keine Veränderung. Bei einer höhern Temperatur zersetzt es sich; es bläht sich auf und schmilzt mit einem Geruch wie von brennendem Pulver. Es hinterläßt eine voluminöse Kohle, und bei vollständiger Einäscherung einen Rückstand von schwefelsaurem Kali, wegen des Schwefels, der Bestandtheil der Säure ist.

Die Auflösung des myronsauren Kali's wird weder durch salpetersaures Silber, noch durch salpetersauren Baryt gefällt; ebensowenig durch essigsäures Blei, Sublimat und Chlorcalcium. Weinsäure und Platinchlorid geben die gewöhnlichen Reaktionen auf Kali.

Salpetersäure löst die Myronsäure auf; wird die Auflösung erwärmt, so erfolgt eine lebhaft entwickelte Entwicklung von rothen Dämpfen, die Flüssigkeit wird roth, und auf Zusatz von salpetersaurem Baryt entsteht ein bedeutender Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Die Myronsäure besteht aus Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, in Verhältnissen, die wir ermittelt haben und die wir zugleich mit der Zusammen-

setzung der andern Produkte geben werden, welche bei der Bildung des ätherischen Senföls entstehen.

*Myrosyn.*

*Myrosyn* habe ich eine Substanz genannt, deren Natur ich noch nicht ganz erkannt habe, deren Existenz sich aber nicht bezweifeln läßt; sie hat große Aehnlichkeit mit dem Albumin, und also auch mit Emulsin, ohne daß sie jedoch bei der Bildung des ätherischen Senföls, durch eins von diesen beiden, oder durch Hrn. Robiquet's Synaptase sich ersetzen ließe.

Mit der letztern, die nur gereinigtes Emulsin ist, habe ich einige Versuche gemacht, die aber nur negative Resultate lieferten; und umgekehrt erhielt ich kein Bittermandelöl, wenn ich die Synaptase durch Albumin oder *Myrosyn* ersetzte.

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, das *Myrosyn* krystallisirt darzustellen; trocken hat es das Aussehen und die äußern Eigenschaften eines albuminösen Körpers; mit Wasser giebt es eine durchsichtige, schleimige Auflösung, die bei der Bewegung schäumt, und durch Wärme, Alkohol und Säuren gerinnt; die Substanz verliert dann die Fähigkeit, auf die Myronate zu wirken und ätherisches Oel zu bilden. Behandelt man daher das Senfmehl mit jenen Reagentien, so giebt es keinen Geruch mehr. Jedoch ist diese Fähigkeit dann nicht unwiederbringlich zerstört, wie Herr Liebig es schon beim Emulsin, in Beziehung auf die Bildung des Bittermandelöls, bemerkt hat; sie kann mit der Zeit, unter dem Einfluß des Wassers, wieder erscheinen. Behandelt man schwarzes Senfmehl, das durch Aether oder schwache Säuren momentan jene Fähigkeit verloren hat, mit Wasser, und läßt den Brei, je nach der Stärke der angewandten Reagentien, 24 — 48 Stunden stehen, so bemerkt man wieder den Geruch.

Das Myrosyn findet sich im weissen Senfmehl. Da dieses aber keine Myronsäure enthält, kann es allein kein ätherisches Oel bilden. Mischt man aber eine Infusion von schwarzem Senfmehl, in welchem das Myrosyn vorher zum Gerinnen gebracht worden, mit weissem Senfmehl oder mit einem wässerigen Auszug desselben, so entwickelt sich ätherisches Oel.\*)

Um das Myrosyn darzustellen, behandle ich weisses Senfmehl mit kaltem Wasser, filtrire die Auflösung und dampfe sie bei einer Temperatur ab, die nicht über 40° geht. Sobald die Auflösung die Consistenz eines klaren Syrup's hat, gieße ich mit Vorsicht Alkohol zu; es bildet sich dadurch ein durch Abgießen leicht zu trennender Niederschlag, der in Wasser aufgelöst und wieder abgedampft wird, und dann die oben beschriebenen Eigenschaften zeigt.

Wir geben diese Substanz nicht als eine reine, da wir, wie beim Emulsin, bis jetzt kein Mittel haben, sie vom Albumin zu scheiden; sie enthält sogar in dem Zustand, worin wir sie erhalten, noch etwas schwefelsauren Kalk, der sich in der Asche vorfindet. Wir sind aber gewiss, daß sie kein Sinapisin enthält, das, wie man nach seiner Zusammensetzung glauben könnte, einigen Einfluß auf die Bildung des ätherischen Oels haben könnte.

Dies sind die Gründe, warum wir, bis jetzt, diese Substanz nicht genauer untersucht haben.

Als wesentlichen Charakter können wir nur das angeben, daß sie bei Gegenwart des Wassers mit myronsäuren Salzen flüchtiges Senföl entwickelt; man bemerkt dies, wenn man zwei klare, geruchlose Auflösungen dieser Substanzen mischt, jedoch nicht augenblicklich, wie das Präcipitat zweier Salzauflösungen, sondern der Geruch entwickelt sich erst nach

---

\*) Diese Beobachtung, die ich schon vor einem Jahre gemeinschaftlich mit Herrn Robiquet bei einer andern Untersuchung gemacht hatte, hat mich hauptsächlich zu der gegenwärtigen veranlaßt.

5—6 Minuten, erst schwach, dann stärker, und in seiner ganzen Intensität erst nach einiger Zeit, je nach der Quantität der angewandten Substanzen.

Destillirt man die sauer gewordene Flüssigkeit, so erhält man ätherisches Oel. Einige Schwierigkeiten macht dabei der Schleim in der Flüssigkeit, der ein lebhaftes und anhaltendes Aufkochen, wie es zur Erlangung einer größern Quantität erforderlich wäre, verhindert.

Im Ganzen hat dieses Phänomen die größte Aehnlichkeit mit der Gährung; nicht nur wird es durch dieselben allgemeinen Ursachen wie diese modificirt, wie bei der gewöhnlichen Gährung; ebenso trübt sich hier die klare Flüssigkeit, auch wenn man sie dann filtrirt und es setzt sich ein Niederschlag zu Boden.

Untersucht man diesen Niederschlag unter dem Mikroskop, so sieht man, daß die Trübung nicht vom ätherischen Oele herrührt, denn er verschwindet nicht bei Zusatz von Aether. Er besteht aus deutlichen Kügelchen, die sich von der Flüssigkeit abscheiden, ähnlich denen der Hefe, nur schienen sie mir etwas kleiner. Wird der Absatz auf einem Filter gesammelt, so ist er rein weiß, von der Consistenz eines dicken Rahms; getrocknet brennt er wie Albumin und riecht wie thierische Substanzen.

Dieser Absatz wurde mit Wasser versetzt und aufs neue mit einer Auflösung von myronsaurem Kali gemischt; er schien nicht mehr darauf zu wirken.

Diese große Analogie mit der Bierhefe hat mich veranlaßt, die Wirkung derselben auf myronsaures Kali zu beobachten; sie brachte indess keine Bildung von ätherischem Oel hervor. Ich habe seitdem erfahren, daß Hr. Robiquet eben so erfolglos versucht hat, bei der Bildung des Bittermandelöls die Synaptase durch Bierhefe zu ersetzen.

Uebrigens sind uns die Ursachen der Gährungsprozesse



noch so unbekannt, daß man bis jetzt aus sich mehr oder weniger widersprechenden Thatsachen noch keine sichern Schlüsse ziehen kann. Nur dadurch können uns unsre Forschungen der Lösung der Frage näher bringen, daß wir mit Sorgfalt die Natur und das Verhältniß der gebildeten Produkte ausmitteln. Von diesem Gesichtspunkt aus werden wir die Bildung des ätherischen Senföls im zweiten Theile dieser Arbeit betrachten.

(Journ. de pharm. Jan. 1840. p. 39.)

---

## Untersuchung des schwarzen und weissen Senfsamens;

von *F. Boutron* und *E. Fremy*.

---

Man weiß, daß bei der Behandlung des schwarzen Senfsamens mit kaltem oder lauem Wasser, sich sogleich eine gewisse Menge eines flüchtigen Oeles erzeugt. Unterwirft man aber diesen Samen der Einwirkung eines Alkohols von 40°, und behandelt man dann mit Wasser die getrocknete Kleie oder den Rückstand nach der Abdampfung des Alkohols, so gelingt es nie, die Bildung des ätherischen Oeles zu bewirken. Dasselbe findet statt nach der Behandlung mit einem durch etwas Schwefelsäure gesäuerten, oder durch Kali alkalisirten Wasser. Diese merkwürdigen Thatsachen wurden schon im Jahre 1831 von Herrn Robiquet und Boutron und von Herrn Fauré bekannt gemacht.

Die schönen Arbeiten der Herren Liebig und Wöhler über die Wirkung des Emulsins in den süßen Mandeln auf das Amygdalin machten es wahrscheinlich, daß sich die Bildung des ätherischen Senföls auf ähnliche Art erklären lasse.

Dies war das Ziel unserer Untersuchungen; und wir können der Akademie heute anzeigen, daß unsre Bemühungen mit vollständigem Erfolg sind gekrönt worden.

Wir haben wirklich gefunden, daß der schwarze Senf ein besonders dem Emulsin ähnliches Prinzip enthält, welches immer die Bildung des flüchtigen Oeles bestimmt. Es ist im Wasser löslich und gerinnt bei  $70^{\circ}$ — $80^{\circ}$ . Es fällt in weislichen Flocken nieder, wenn man in die wässerige Auflösung Alkohol von  $40^{\circ}$  gießt. Ist es so durch Alkohol oder Hitze unlöslich geworden, so ist es nicht mehr fähig, flüchtiges Oel zu bilden. Eine ähnliche Wirkung darauf haben Schwefelsäure und Kali. Diese Eigenschaften erklären, warum sich aus dem schwarzen Senfsamen niemals ein flüchtiges Oel entwickelt, wenn man ihn mit Alkohol, Schwefelsäure oder Kali behandelt hat und wenn er leicht geröstet worden ist.

Wird der, mit Alkohol ausgezogene Kuchen von schwarzem Senf wieder mit Wasser behandelt, so löst sich eine sehr bittere und ganz geruchlose Substanz auf, welche die Eigenthümlichkeit hat, viel flüchtiges Oel zu geben, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur, oder besser, bei  $30^{\circ}$ — $40^{\circ}$  mit dem oben beschriebenen Emulsin in Berührung bringt. Diese Fakta geben also die Erklärung von Erscheinungen, die bis jetzt nicht enträthelt waren, und stellen den Senf in die Nähe der bittern Mandeln.

Der weisse Senf zog ebenfalls unsre Aufmerksamkeit auf sich; denn obgleich er mit dem schwarzen so nahe verwandt ist, zeigt er doch die größten Verschiedenheiten von diesem. Man weise, daß dieser Same niemals flüchtiges Oel giebt; daß er aber, mit Wasser digerirt, ein bitteres Prinzip liefert, und daß Alkohol von  $38^{\circ}$  eine nach dem Abdampfen krystallinische Substanz, das sogenannte *Sinapisin*, auszieht. Dieses *Sinapisin* nun verwandelt sich, wie wir gefunden haben,

unter dem Einfluß des Emulsins, in jenes bittere Prinzip. Dieses ist aber nicht das einzige Produkt jener Reaktion; wir glauben, daß sich auch Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet, die schon von Herrn Pelouze im Senf gefunden wurde. — Bestätigt sich dieses Faktum, so bietet es eine neue Parallele zu den Beobachtungen der Herren Liebig und Wöhler, welche bei der Reaktion des Emulsins auf das Amygdalin die Bildung von Cyanwasserstoffsäure beobachtet haben.

Endlich haben wir gesehen, daß das in der Kälte gewonnene Emulsin des weissen Senfs auf die geruchlose Materie im schwarzen Senf reagirt und sogleich flüchtiges Oel bildet. In andern emulsinhaltigen Samen, namentlich den bittern Mandeln und dem Leinsamen, haben wir diese Eigenschaft vergebens gesucht.

(Journ. de Pharm. Jan. 1840. p. 48.)

---

## Ueber eine leichtere Darstellung der Rhodizonsäure, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung; von *J. F. Heller*.

---

Zur Darstellung der Rhodizonsäure wird das mit Steinöl geschlammte und zwischen Fließpapier gepresste Kohlenoxydkalium, welches aufser Steinöl, Kohle und Kali noch *zwei eigenthümliche, von einander ganz verschiedene, noch nicht untersuchte Körper* enthält, wiederholt mit Alkohol von 0,850 behandelt, bis er nicht mehr bedeutend gefärbt ist, wodurch das Kali, Steinöl und einer der erwähnten Körper, der dem Alkohol eine hyazinthrothe Farbe ertheilt, entfernt wird. Nach dem Abgessen des Alkohols wird die schwarze Masse mit

etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Volums Wasser geschüttelt und solange Alkohol zugesetzt, bis sich die Masse von der Flüssigkeit trennt. Die abgessene Flüssigkeit hat viel Kali und den zweiten der erwähnten Körper aufgenommen, der dunkelbraun ist und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt wird. Man wiederholt letztere Operation öfters, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern hellgelb ist.

Das noch nasse Kohlenoxydkalium wird nun, in Wasser zertheilt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure nach und nach zersetzt. Es erfolgt Aufbrausen von entweichender Kohlen- säure; man setzt dann Alkohol zu, um die Masse zu präcipitiren, gießt die gelbbraune, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit ab, setzt wieder verdünnte Säure zu, wäscht und fällt mit Alkohol, bis die Masse endlich nicht mehr alkalisch reagirt.

Sollte man zu viel Schwefelsäure zugesetzt haben, so wird Rhodizonsäure frei, da die Schwefelsäure das Kalisalz zerlegt, und die Masse reagirt dann schwach sauer; man neutralisirt in diesem Falle wieder mit kohlen-saurem Kali.

Man hat nun bei dem rhodizonsauren Kali schwefelsaures Kali, welches ohnehin bei der Zerlegung des rhodizonsauren Kalis mittelst schwefelsäurehaltigem Alkohol als unlöslich zurückbleibt. Die rothe Masse wird auf einem Filtrum gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Salz ist dunkelroth, bei einem starken Gehalt an schwefelsaurem Kali aber blässer; es giebt ein feines, sammt- artig anzufühendes Pulver und läßt sich unverändert aufbewahren.

Aus dem Kalisalz gewinnt man die Rhodizonsäure, wie schon früher \*) beschrieben, durch Zersetzung mittelst schwefelsäurehaltigem starken Alkohol in gelinder Wärme und Ver-

---

\*) Annal. Bd. XXIV. S. 7.

dampfen der Lösung bis zur Krystallisation, wo die Säure in blafs orangegelben, feinen kurzen Nadeln anschießt.

Die Mutterlauge kann bei vorsichtigem Krystallisiren ganz frei von Rhodizonsäure erhalten werden; sie ist intensiv rothbraun, von widrigem, Steinöl ähnlichem Geruch.

Man erhält die Rhodizonsäure auch durch Zersetzung des rhodizonsauren Bleioxyds (durch Fällung des reinen Kalisalzes mittelst essigsauerm Bleioxyd dargestellt) mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, dunkel hyazinthrothe Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft, wobei man dunkle, nadelförmige Krystalle erhält, die einen blaugrünen Metallglanz besitzen. Die Mutterlauge ist sehr dunkel und kann fast frei von Rhodizonsäure abgossen werden.

Die aus dem Bleisalze erhaltenen Krystalle der Säure sind stets sehr dunkel, die aus dem Kalisalze aber blafs orange gefärbt, welche letztere Farbe die der Säure eigenthümliche zu seyn scheint. Eine kleine Verunreinigung der Säure, das Berühren mit den Fingern reicht schon hin, die Säure dunkel zu färben, ebenso werden die Krystalle schon an der Luft roth.

Für die Zusammensetzung der Säure wurde bei wiederholten übereinstimmenden Analysen \*) die früher angegebene Formel,  $C_3 O_5$  (wornach sie in 100 Th. 31,64 C und 68,36 O enthält) gefunden.

(Zeitschr. für Physik und verw. Wissensch. Bd. VI. S. 54.)

---

\*) Deren Zahlenresultate indessen nicht mitgetheilt sind.

d. Red.

## Ueber die Säure im Terpentinöl;

(Aus einem Briefe des Hrn. Weppen.)

Bei Gelegenheit meiner Versuche über die Produkte von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpentinöl, habe ich auch die Säure untersucht, wodurch das rohe Terpentinöl oft so stark sauer ist. Ich habe gefunden, daß diese Säure sonderbarer Weise *Ameisensäure* ist. Schüttelt man das Terpentinöl mit Wasser und unterwirft dieses alsdann der Destillation, so bekommt man ein stark saures Destillat, aus welchem man nach der Sättigung mit Bleiweiß wohl charakterisirte Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd erhält. Ich habe daraus Ameisensäure mit allen ihren Eigenschaften dargestellt.

### Reactionen.

*Aqua laurocerasi* und *aqua amygdalarum amar.* lassen sich leicht und bestimmt dadurch von einander unterscheiden, daß die letztere, mit Ammoniak vermischt, nach kurzer Zeit milchweiß wird, während dies mit ersterer nur nach ungleich längerer Zeit und nicht so stark geschieht. (Mittheilung von Hrn. Apotheker Veltmann.)

*Schwefelsaure Indiglösung* wird beim Erwärmen mit Eisenoxydsalzen gerade so entfärbt, wie von Salpetersäure...

*Eisenoxyd*, durch kohlenensaures Ammoniak gefällt, ist im Ueberschufs desselben leicht und mit braunrother Farbe löslich.

*Schwefelsaures Bleioxyd* ist mit größter Leichtigkeit und in großer Menge in einer Auflösung von neutralem wein-

sauren Ammoniak löslich. Eine concentrirte Lösung geseht nach einiger Zeit zu einer steifen Galleite, wie Kieselerde.

*Chromsäure*, in Auflösung, wird durch salpetrige Säure zu Oxyd reducirt. Enthält eine chromsäurehaltige Flüssigkeit ein salpetrigsaures Salz, wie z. B. die Auflösung der durch Schmelzen eines Chromminerals mit Salpeter erhaltenen Masse, und man sättigt mit Salpetersäure und erwärmt, so wird sie bei geringem Chromsäuregehalt ganz entfärbt, oder bei grösserem grün.

*Phosphorzink*. Schmilzt man vorm Löthrohre auf der Kohle ein kleines Stückchen Zink mit einer Perle von Phosphorsalz zusammen, so zeigen sich, selbst nachdem man auf die Probe zu blasen aufgehört hat, eine Menge kleiner Phosphorflämmchen, die augenscheinlich durch das Bersten kleiner Bläschen entstehen, die ein phosphorhaltiges Gas sind. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe Phosphorzink; denn wenn man Zink mit saurem phosphorsaurem Natron in einer Retorte zusammenschmilzt, so bekommt man, wie auch Berzelius anführt, ein aus kleinen orangerothern Nadeln bestehendes Sublimat, welches sich beim Erhitzen sehr leicht entzündet und wie Phosphor verbrennt.

*Schwefelkupfer* ist in den Lösungen der Sulfarseniate, Sulfantimoniate und Sulfostannate der Alkalien in bemerkenswerther Menge löslich. Tropft man z. B. in die Lösung von Schwefelarsenik in Ammonium-Sulfhydrat eine verdünnte Kupferoxyd-Lösung, so löst sich der anfangs entstehende braune Niederschlag beim Umschütteln wieder klar auf. In besonders großer Menge ist das Schwefelkupfer in dem Natrium-Sulfantimoniat löslich. Weniger scheint dies bei Anwendung von Wärme der Fall zu seyn, und selbst schon beim Stehen der Lösung fängt das Schwefelkupfer an, sich theilweise wieder abzuschcheiden. Wahrscheinlich verhalten sich

noch manche andere basische Schwefelmetalle, die man durch Ammoniumsulfhydrat von Schwefelarsen oder Schwefelantimon zu trennen pflegt, auf gleiche Weise. W.

---

## Unterscheidung des Arsens vom Antimon bei Vergiftungsfällen; von *J. Marsh.*

---

Man verfährt hierbei auf folgende Art: Nachdem man die bekannte Vorrichtung zur Entdeckung des Arsens oder Antimons hergestellt hat, benetzt man das Stück Glas oder Porzellan, auf dem der metallische Anflug sich gewöhnlich absetzt, mit einem einzigen Tropfen Wasser, und hält es so, daß letzterer daran hängen bleibt. Das herausströmende Gas wird nun entzündet und das befeuchtete Stück Glas ohngefähr einen Zoll von dem Gasstrom entfernt oder genau über das äußerste Ende des Flammenkegels gehalten. Hierdurch wird das Arsen, wenn es in dem zu prüfenden Gemenge enthalten ist, gleichzeitig mit dem Wasserstoff oxydirt, und es entsteht, da es mit dem darüber schwebenden Tropfen Wasser in Berührung kommt, eine, je nach der Quantität des vorhandenen Arsens, stärkere oder schwächere Auflösung von arseniger Säure, in welcher man durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak sich leicht von der Gegenwart der arsenigen Säure überzeugt.

Das Antimon bringt unter gleichen Umständen, da es unlöslich bleibt, keine Veränderung hervor. Enthält der zu untersuchende Gegenstand viel Arsen, so bedient man sich hierzu einer geeigneten, 6 Zoll langen und  $1\frac{1}{2}$  Zoll weiten Glasröhre, die man innerhalb mit destillirtem Wasser benetzt,



ohne jedoch dieses Wasser mit den Fingern zu berühren, und hält diese Röhre vertikal über das äußerste Ende der Flamme. Man erhält so eine concentrirte Auflösung, in der man mit Leichtigkeit das Arsen nachweisen kann.

(Lond. and. Edinb. phil. Mag. Oct. 1839.)

---

## Beitrag über Leinöl und Leinölfirnis und über das Verhalten von Phosphor gegen einige ätherische Oele;

von *L. Jonas*, Apotheker in Eilenburg.

Zu den von Herrn Professor Liebig in diesen Annalen Bd. XXXIII. Heft 1. 1840 niedergelegten Bemerkungen über obige Körper, erlaube ich mir aus Erfahrung für das nicht unwichtige technische Bedürfnis eines guten, billigen Leinölfirnisses noch die Bemerkung, daß seit einiger Zeit die größte Menge des im Handel vorkommenden Leinölfirnisses auf die Art dargestellt wird, daß man z. B. 1 Cent. Leinöl in einem kupfernen Kessel erhitzt, vom Feuer entfernt und mit 2—4 Quentchen starker Salpetersäure nach und nach vermischt, wobei natürlich die Zersetzung beider Körper mit knisterndem schäumendem Geräusche erfolgt. Nach Erkaltung des so behandelten Leinöls ist der Firnis fertig; er muß einige Tage in offenem Gefäße der Luft ausgesetzt bleiben, worauf ein schleimiges Sediment, wie das durch Bleioxyd, abzuschcheiden ist; von weingelber Farbe läßt dieses Präparat keine Wünsche hinsichtlich der schnellen Trocknung übrig.

Auch erhält man einen guten Firnis, wenn ganz kleine Mengen Phosphor in Leinöl gelöst längere Zeit der Luft ausgesetzt werden.

Bei dieser Gelegenheit bemerke ich auch, daß alle trocknende Saamenöle, als z. Mohnöl, Nussöl, in denen Phosphor gelöst ist, nach einiger Zeit schnell säuren (ranzig werden), hierdurch bekanntlich die Umänderung erleiden, daß sie, wenn sie verseift werden, weit schneller in eine *festere* Seife übergehen, ein Verhalten, das bekanntlich auch die arsenige Säure zeigt.

Die höchst interessante Verbindung des Phosphors mit den basischen Oelen, z. B. Terpentinöl und Citronenöl, welche krystallinische Verbindungen zu seyn scheinen, ist den Chemikern, wie mir scheint, noch entgangen. Man erhält sie durch Auflösung des Phosphors im gedachten Oele in verschlossenen Gefäßen, worauf die ganze Masse des Oels wie eine Wallrath ähnliche Masse erstarrt; der Luft ausgesetzt verharzt, wie bekannt ist, das ätherische Oel mit Phosphor sehr schnell und man kann die geringste Menge des noch unzersetzten Phosphors in diesen Oelen erkennen, wenn man dieselbe mittelst Schwefelsäurehydrat zersetzt, wo die Masse dann herrlich phosphorescirt.

Kleine Mengen Phosphor in Citronenöl gelöst, giebt ein ätherisches Oel, welches die täuschendste Aehnlichkeit mit jenem aus der *Melissa officinalis* hat.

---

## Jodgehalt der Pottasche;

von *J. Preufs.*

(Briefl. Mittheil. an J. L.)

---

Ich habe die Beobachtung gemacht, daß die gewöhnliche rohe Pottasche einen ziemlich bedeutenden Gehalt an Jod besitzt. Die untersuchte Sorte war blaue, sogenannte Mosel- asche. Da ich zum Betrieb meines Geschäftes große Quanti- täten, durch Lösung gereinigter Pottasche gebrauche, so werden die Rückstände dieser Auflösungen gewöhnlich zusammen-

geschüttet und gelegentlich auf schwefelsaures Kali benutzt. Zertheilt man diese Rückstände in Wasser und gießt concentrirte Schwefelsäure zu, so verursacht jeder Tropfen zugegossener Säure sogleich das Aufsteigen eines blauen Jodwölkchens; ein größerer Säurezuguss bewirkt sogleich das Aufsteigen dicker, schwerer violetter Joddämpfe. Man kann durch Auffangen dieser Dämpfe an kalten Flächen deutlich krystallinisches Jod erhalten. Eben diese Reaction zeigte mir die concentrirte Lösung des kohlensauren Kalis, und ich glaube sogar, daß es nicht unpraktisch wäre, Jod aus inländischer Pottasche zu gewinnen. \*)

## Vorkommen des Jods in einigen Pflanzen.

(Aus einem Briefe von W. Gregory an J. L.)

Herr Dickie, ein sehr tüchtiger junger Botaniker, der sich auch mit Chemie beschäftigt, hat einige Pflanzen an der hiesigen Küste (Glasgow) auf Jod untersucht. Er fand, daß *Lichen confinis*, eine zu den Meeralgen gezählte, auf Felsen, wohin das Meerwasser nur durch den Wind zuweilen geführt wird, wachsende Pflanze Jod enthält; ebenso die an denselben Orten vorkommende *Statice Armeria* (fam. Plumbagineae) und *Grimmia maritima*. Aber weder *Ramalina scopulorum* (fam. Lichenes) noch *Salsola Kali* (fam. Chenopodiaceae) enthielten die geringste Spur von Jod. Erstere kommt mit den vorhergenannten, letztere aber an einem Orte vor, welcher, obschon in der Nähe des Meeres, doch nicht von dem Meerwasser erreicht wird.

\*) Bescheidene Zweifel an diesem Jodgehalt der Pottasche, der vielleicht nur durch einen Zufall herbeigeführt wurde, sind wohl nicht zu unterdrücken.  
d. Red.

ANNALEN  
DER  
**CHEMIE UND PHARMACIE.**

---

XXXIV. Bandes drittes Heft.

---

---

**Ueber die veränderliche Stärke galvanisch-  
elektrischer Erregungen zwischen Metall-  
flächen und Flüssigkeiten;**  
von *H. Buff.*

---

**I**n einer Abhandlung *über den Einfluss des Contactes und der Oxydation auf die Hervorbringung elektrischer Ströme*, die im vorhergehenden Hefte dieser Annalen erschienen ist, habe ich gezeigt, dass die bloße Berührung zweier ungleichartigen Metalle, welche innerhalb einer Flüssigkeit einander gegenüberstehen, nur deshalb unvermögend ist, Ströme von anhaltender Stärke zu erzeugen, weil die in allen Fällen unvollkommnere elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit eine Anhäufung freier Elektricitäten an den Uebergangsflächen zur Folge hat, und weil die hieraus hervorgehenden elektrischen Spannungen eine anziehende Kraft auf die Bestandtheile der Flüssigkeit ausüben, in der Weise, dass das elektronegative Element von der positiven Elektricität, das elektropositive Element von der negativen Elektricität angezogen und gebunden wird, und seinerseits wieder die Elektricität bis zu einer der Erregungskraft des Paares fast gleichen Spannung bindet. Hierdurch nun werden die Elektricitäten in ihrer Bewegung gehindert und die circulirenden Mengen derselben auf ein

gewisses Minimum reducirt. Durch den wirklichen Uebergang zur chemischen Verbindung wird diese veränderte Beziehung der Flüssigkeit zu den Metallflächen wieder aufgehoben, und aus diesem Grunde begünstigt Oxydation und auflösende Kraft der Säuren die Fortdauer des Stroms.

Jener sekundäre Einfluss, welcher nur von der Unvollkommenheit des elektrischen Leitvermögens der Flüssigkeit herrührt, mit der eigentlichen Quelle des elektrischen Stromes aber in gar keinem Zusammenhange steht, zeigt sich, bald in mehr, bald in weniger auffallendem Grade, fast überall, wo Flüssigkeiten und Metalle zu galvanischen Ketten combinirt werden; er führt zu den mannichfaltigsten, nicht selten mit andern Erfahrungen scheinbar im Widerspruche stehenden Veränderungen sowohl hinsichtlich der chemischen Wirksamkeit, wie in Beziehung auf die Stärke und Richtung elektrischer Erregungen zwischen flüssigen Körpern und Metallen.

Die folgende Abhandlung hat zur Aufgabe, einige der für die Theorie der galvanischen Elektrizität wichtigsten dieser Verhältnisse näher zu beleuchten.

Man weiß, daß zwei Metalle, z. B. Kupfer und Zink, zu einer Kette geschlossen, ohne Beihülfe einer Temperaturdifferenz an den Berührungsstellen, unfähig sind, Elektrizität in Bewegung zu setzen. Wird aber der eine dieser festen Körper mit einer Flüssigkeit vertauscht, so ist nichts leichter, als dynamisch-elektrische Wirkungen zu erhalten.

Diese Flüssigkeit sey verdünnte Schwefelsäure. Dieselbe wird durch fast alle Metalle positiv, das eingetauchte Metall selbst negativ elektrisch erregt. Beide E. E. streben zu einander überzutreten. Eine solche Ausgleichung ist aber unmöglich, wenn an jedem Punkte der Berührungsflächen eine gleich starke Erregungskraft wirksam ist. In diesem Falle werden sich daher beide E. E. nur, entsprechend dem Grade ihrer Spannung, binden, und der Größe dieser anziehenden Kräfte

gemäß werden die flüssigen Theile den festen näher rücken. Nun ist es bei der großen Beweglichkeit der flüssigen Theile leicht begreiflich, daß die größte Innigkeit gegenseitiger Berührung und folglich das Maximum der Erregung und Anziehung nicht im ersten Augenblicke des Einsenkens, sondern eine wenn auch noch so kurze Zeit später eintreten wird. Ein gleichartiger, aber später eingetauchter Metallstreifen kann daher anfangs nicht denselben Effekt ausüben, und wenn beide die Ausgangspunkte des Galvanometerdrahts bilden, so muß ein elektrischer Strom vom zuerst eingetauchten Streifen positiv durch die Säure zum später eingetauchten erfolgen. Z. B. ein ganz reiner Kupferdraht von 1 par. Linie Dicke wurde in der Mitte zerschnitten; man befestigte die Stücke an den Enden des Galvanometers und tauchte sie nach einander bis zu 1 Zoll Tiefe in die Säure; es entstand ein Ausschlag von 5 — 6 Grad; weil aber der zuletzt eingesenkte Draht nach und nach mit der Säure in dieselbe innige Berührung treten mußte, wie der andere, so nahm der Strom ab, und nach kaum einer Minute Zeit stellte sich die Nadel auf 0.

Ganz ähnlich wie das Kupfer verhalten sich: amalgamirtes Zink, Eisen, Zinn und wahrscheinlich die meisten reinen Metallflächen.

Das elektropositive Verhalten eines Metalldrahts gegenüber einem gleichartigen, der später in die Flüssigkeit gebracht ist, kann verstärkt werden, wenn vor dem Einsenken des zweiten der erste mit einem elektropositiveren Metalle zu einer Kette geschlossen war. War z. B. der Kupferdraht mit Zinn in Berührung gewesen, hatte man dieses entfernt und dann erst die Kette durch den zweiten Kupferdraht geschlossen, so betrug die zuerst erhaltene Ablenkung  $10^{\circ}$ . Hatte man das Kupfer vorher statt mit Zinn, einige Augenblicke mit Zink in Contact gesetzt, und hatte die Wasserstoffentwicklung am

Kupferdraht begonnen, so sendete er einen Strom durch die Flüssigkeit, welcher die Nadel um  $36^\circ$  ablenkte.

Der Grund dieser verstärkten Wirkung ist: weil der Wasserstoff des Wassers eine bestimmte Richtung gegen die Kupferfläche erhalten hatte, die auch nach dem Aufhören des Contactes mit dem elektropositiveren Metalle noch einige Zeit anhält. Durch Abtrocknen des Drahtes verschwand sie alsbald.

Die Zunahme dieser sekundären Thätigkeit, gleichzeitig mit derjenigen der elektropositiven Beziehung des Metalls, das vorher mit dem Drahte in Verbindung stand, läßt sich noch deutlicher bei dem Platin verfolgen.

• Von zwei Platinstreifen von 4 Linien Breite und 6 Linien Länge wurde der eine vor dem andern eingetaucht; der vorübergehende Strom lenkte die Nadel um 5 bis 6 Grad ab. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hatte, wurde die Kette geöffnet, und ohne die Platinstreifen aus der Flüssigkeit zu nehmen, der eine derselben während einiger Zeit mit Kupfer berührt, dann nach Entfernung des Kupfers die Kette wieder geschlossen. Die Nadel gab einen Ausschlag von 6 Grad, der sich, als unter gleichen Verhältnissen statt des Kupfers Eisen angewendet wurde, auf  $70^\circ$ , bei Anwendung von Zinn auf  $85^\circ$  vermehrte und bei Anwendung von Zink nicht mehr gemessen werden konnte.

In allen Fällen kehrte die Nadel nach einigen Oscillationen zu ihrer gewöhnlichen Gleichgewichtslage zurück. Nunmehr aber schienen beide Streifen elektropositiver geworden zu seyn; denn wurde einer derselben mit einem dritten gleichartigen verbunden, so sendete er zu diesem den Strom positiv durch die Säure, mehr oder weniger stark, je nach der Natur des Metalls welches gedient hatte, den ersten Streifen elektropositiv zu machen, und je nach der Schnelligkeit, womit die Versuche nach einander angestellt wurden.

Die Eigenschaft des Eisens, die verdünnte Schwefelsäure positiv elektrisch zu erregen, kann durch das angedeutete Verfahren, dadurch nämlich, daß man es einige Zeit mit Zink in der Säure zu einer Kette geschlossen hielt, in dem Grade gesteigert werden, daß es, unmittelbar nachher mit Zinn zu einem galvanischen Paare combinirt, anfangs die Rolle des elektropositiven Metalls zu spielen scheint, d. h. die positive Erregung der Flüssigkeit durch das Eisen überwiegt anfänglich den Effect des Metallcontactes, vermehrt um denjenigen der Berührung zwischen Säure und Zinn. Der in diesem Sinne entstehende Strom wird aber gleich darauf umgekehrt.

Eine ähnliche Steigerung des Vermögens, die Säure positiv zu erregen, bemerkt man nicht bei demjenigen Metalle, welches in einem galvanischen Paare als elektropositives Element gedient hatte. Gehört es zu den Metallen, welche in der verdünnten Säure mehr oder weniger angegriffen werden, wie Zink, Eisen, Zinn, Kupfer, so bleibt sein elektrisches Verhalten ganz ungeändert. Ist es dagegen ein Metall, worauf die Säure keine Wirkung ausüben kann, wie Blei und Silber, und hatte es zuvor mit Platin in Berührung gestanden, so sendet es zu einem analogen Streifen, der noch nicht gedient hatte, den Strom negativ durch die Säure, d. h. einen Strom im entgegengesetzten Sinne des ursprünglichen.

Dieses Verhalten des Silbers und Blei's in der verdünnten Schwefelsäure ist ganz übereinstimmend mit dem in der früheren Abhandlung beschriebenen des Zinks im reinen und luftfreien Wasser. Wie dort, erklärt es sich aus der Abwesenheit einer chemischen Einwirkung, um die, durch die unvollkommene Leitfähigkeit der Flüssigkeit veranlaßte Anhäufung positiver Elektricität und die Bindung derselben durch den Sauerstoff des Wassers zu verhindern.

Eine solche Anhäufung und Bindung positiver Elektricität findet selbst auf den Metallen statt, die in der Säure ange-



griffen werden, so oft der Umfang dieser chemischen Thätigkeit verhältnißmäfsig nur gering ist gegen die Menge von Elektricität, welche in jedem Augenblicke in Circulation gesetzt werden kann.

Die folgenden Versuche werden dies deutlich machen. Achtzehn Paare Zinkkupferplatten von 4 Linien Breite und 20 Linien Länge wurden zu einem kleinen Becherapparat zusammengesetzt und mit Brunnenwasser erregt. Bei vollkommener Schließung der Kette entstand ein Strom von hinlänglicher Kraft, um der Galvanometernadel eine bleibende Ablenkung von  $44^\circ$  zu ertheilen. Man fügte jetzt eine neunzehnte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Zelle hinzu, in welche man die beiden Enden der Säule einführte; als — Pol diente ein Platinstreifen, als + Pol ein Zinkstreifen. Als der letztere eben die Flüssigkeit berührte, entstand ein Strom, der die Nadel bei  $45^\circ$  fixirte. Ein tieferes Einsenken blieb ohne Einfluß. Also aller in der Säule erregter Elektricität war durch das Zink, wenn es auch nur an einem einzigen Punkt in die Säure tauchte, ein hinlänglich breiter Weg gebahnt.

Dieser Zinkstreifen, der als + Pol diente, verhielt sich gegen frisch eingetauchtes Zink elektropositiv, d. h. der Strom ging positiv vom ersten Zink durch die Säure zum zweiten.

Die Pole wurden hierauf aus der Säure genommen und in destillirtes Wasser getaucht. Wenn der Zinkpol wieder nur die Flüssigkeit berührte, entstand eine bleibende Ablenkung von nur  $35^\circ$ . Die Nadel ging aber vorwärts, sobald man den Zinkstreifen tiefer eintauchte und stellte sich endlich, als eine hinlänglich große Zinkfläche mit der Flüssigkeit in Berührung stand bei  $44^\circ$ .

Gegen frisch eingetauchtes Zink verhielt sich der Zinkpol, wenn er eben nur das Wasser berührte, jetzt indifferent.

Derselbe Zinkstreifen wurde endlich mit einer größeren

Säule von zwanzig 16zölligen Plattenpaaren; in ähnlicher Weise wie vorher mit dem kleinen Becherapparat, in Verbindung gesetzt. Die Quantität der cirkulirenden Elektricität nahm dadurch in dem größern Apparate sehr beträchtlich ab, und der Zinkstreifen, dem zu Folge unfähig, der ihm zufließenden positiven Elektricität einen hinlänglich raschen Abfluß zu gestatten, sendete zu frisch eingesenktem Zink, womit man ihn durch den Galvanometerdraht in Verbindung setzte, den Strom negativ durch die Flüssigkeit. Diefs geschah, ungeachtet das Wasser in der Schließungszelle zersetzt und das Zink am positiven Pole oxydirt wurde; denn die Menge von Oxyd, welche in jedem Augenblicke sich zu bilden vermochte, war nicht mehr groß genug, um die positive Elektricität, die gleichzeitig durch den Sauerstoff des Wassers gebunden und also in ihrer Bewegung aufgehalten wurde, wegzuführen.

Man wird nunmehr leicht einsehen, warum durch Ansäuerung der Flüssigkeit in der Schließungszelle, überhaupt, warum durch Erhöhung der chemischen Thätigkeit in derselben, die Quantität der cirkulirenden Elektricität häufig so bedeutend vermehrt werden kann.

Erscheinungen und Verhältnisse, den bisher beschriebenen ganz ähnlich, zeigen die Metalle in concentrirter Schwefelsäure und sogar in concentrirter Salpetersäure.

In der Schwefelsäure, wenn sie wenig oder gar nicht mit Wasser verdünnt ist, bleiben bekanntlich mehrere Metalle ganz unverändert, andere werden nur im Anfang und wenig aufgelöst. Sogar das Zink, welches beim ersten Eintauchen einen ziemlich starken Gasstrom entwickelt, wird nach und nach immer weniger und zuletzt gar nicht mehr angegriffen. Es behält dann, so lange man es auch in der Säure läßt, eine ganz reine Metallfläche. Wird es aber herausgenommen, von anhängender Säure gereinigt und wieder eingetaucht, so löst

es sich von neuem auf eine kurze Zeit auf. Dieser Versuch kann, so oft man will, mit demselben Erfolge wiederholt werden.

Man nimmt gewöhnlich an, die unvollkommene Auflöslichkeit des Zinks und anderer Metalle in der concentrirten Schwefelsäure habe darin ihren Grund, weil die schwefelsauren Salze, welche hierdurch erzeugt werden müßten, in der Säure schwer auflöslich seyen. Diefs ist jedoch nicht der einzige, ja nicht einmal der hauptsächlichste Grund; denn das unauflöslich gewordene Zink läßt sich, ohne es aus der Säure zu nehmen, sehr leicht wieder zur chemischen Thätigkeit bringen, wenn man es zum positiven Pole einer elektrischen Säule macht, oder auch nur mit Platin zu einem galvanischen Paare combinirt. In diesem Falle entwickelt sich aber aller Wasserstoff an dem Platin.

Man sieht hieraus, dafs die Auflösung des Zinks in der concentrirten Schwefelsäure durch dieselbe Ursache aufgehalten wird, welche die verdünnte Schwefelsäure verhindert, chemisch reines oder amalgamirtes Zink anzugreifen. Die anziehende Kraft des Zinks auf den Sauerstoff ist nämlich *allein*, d. h. ohne Beihülfe einer über die Oberfläche des Zinks verbreiteten positiv-elektrischen Spannung, nicht stark genug, um denselben (den Sauerstoff) dem schwefelsauren Wasser auf Unkosten des Wasserstoffs entziehen zu können. Die geringe Auflöslichkeit des gebildeten schwefelsauren Zinks wirkt aber allerdings in so fern mit, als sie die unter dem Einflusse des Platincontactes eintretende Oxydation verlangsamt.

Dem Zink ganz ähnlich verhalten sich Eisen und Zinn. Das letztere wird, wenn es mit Platin nicht in Berührung steht, gleich von Anfang in der Säure kaum angegriffen. Blei, unter gewöhnlichen Umständen ganz unveränderlich in der Schwefelsäure, wird, mit Platin in Berührung, ebenfalls unter Entwicklung von Wasserstoffgas am Platin, langsam aufgelöst.

Aber bei diesen verschiedenen Metallen nimmt die Gasentwicklung, selbst wenn sie unter Mitwirkung des Platincontactes statt findet, allmählig ab und hört endlich auf. Um dieselbe wieder in Gang zu bringen ist es dann erforderlich frisches Platin zu nehmen, oder von dem gebrauchten die anhängende Säure zu entfernen. Man sieht hieraus, daß in der Beziehung der Bestandtheile der Säure zu den Metalloberflächen nach und nach eine Veränderung vorgeht.

Ueber die Natur dieser Veränderung lassen die folgenden Versuche keinen Zweifel.

Wenn von zwei Zinkstreifen der eine vor dem andern in die concentrirte Schwefelsäure eingetaucht wird, so bildet sich ein starker, jedoch vorübergehender elektrischer Strom, von dem zuerst eingetauchten Streifen *negativ* durch die Säure. Nachdem sich das Gleichgewicht wieder hergestellt hat, verhalten sich beide Stücke Zink gegen ein später in die Säure gebrachtes elektronegativ.

Zwei Drähte von Zinn oder Eisen, die man *unmittelbar* nach einander eintaucht, entwickeln zwar einen Strom, der von dem zuerst mit der Säure in Berührung gebrachten positiv durch die Flüssigkeit geht. Diese Art der Einwirkung ändert sich aber in die vorher bei dem Zink beobachtete, wenn die Drähte während einiger Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung gestanden haben, und wenn die Gasentwicklung aufgehört hat.

Ein dem des Zinkes analoges Verhalten bemerkt man, wiewohl in abnehmendem Grade, auch bei dem Blei; dagegen läßt es sich nicht, wenigstens nicht mit gleicher Bestimmtheit, bei dem Kupfer und Silber nachweisen; es scheint vielmehr, daß die letzteren Metalle die concentrirte Schwefelsäure wie die verdünnte positiv elektrisch erregen.

Aber alle diese Metalle, wenn man sie mit Platin so lange in Berührung läßt, bis der hierdurch erzeugte elektrische

Strom das Minimum seiner Stärke erreicht hat, nehmen die Eigenschaft an, die Schwefelsäure negativ elektrisch zu erregen, d. h. zu einem analogen Metallstreifen, womit man sie zu einer Kette combinirt, den Strom negativ durch die Säure zu treiben.

Zink, Zinn, Eisen und Blei, welche, um diese Eigenschaft anzunehmen, keines äusseren Einflusses bedürfen, gewinnen dieselbe in verstärktem Grade, nachdem sie mit Platin und überhaupt mit elektronegativeren Metallen eine geschlossene galvanische Kette gebildet hatten.

Z. B. ein Zinkstreifen von 2 Linien Breite wurde 1 Zoll tief in die Schwefelsäure gesenkt, und nachdem er unthätig geworden war, durch den Galvanometerdrath mit einem frischen Zinkstreifen verbunden. Der Strom war anfangs sehr stark, aber doch trat zuletzt Gleichgewicht ein. Gegen Zinn und Eisen verhielt sich dieser Zinkstreifen elektropositiv.

Derselbe Streifen mit einer Platinlamelle verbunden, entwickelte einen Strom, der die Galvanometernadel anfangs bei  $80^{\circ}$  stellte. Diese Wirkung veränderte sich jedoch bald und sank nach und nach bis zu  $20^{\circ}$  Grad herab. Gleichzeitig hatte sich die Wasserstoffentwicklung gemindert, und zuletzt ganz aufgehört. Das auf diese Weise unthätig gewordene Zink verhielt sich nicht nur gegen frisches Zink, sondern auch gegen Zinn und Eisen elektronegativ; mit dem Unterschiede jedoch, daß diese veränderte Beziehung gegen das später eingetauchte Zink (wenigstens Stunden lang) bleibend, gegen das Eisen vorübergehend war.

Dieses durch eine erste Berührung mit Platin unthätig gewordene Zink blieb gegen Kupfer und Silber elektropositiv.

Es wurde hierauf, ohne es aus der Säure zu nehmen, mit frisch gereinigtem Platin von Neuem zu einem galvanischen Paare verbunden. Von Neuem starker Strom und Wasserzer-

setzung; beides jedoch wie vorher vorübergehend, und endliche fixe Stellung der Nadel, dem Nullpunkte näher als vorher. Nachdem dieser Versuch mit gleichem Erfolg mehrmals wiederholt worden war, und die Nadel eine unveränderliche Lage angenommen hatte, die von dem Nullpunkte nicht 2° Grad entfernt war, nahm man die Platinlamelle weg.

Die Eigenschaft des Zinkstreifens durch die concentrirte Schwefelsäure positiv erregt zu werden, die Säure hingegen negativ zu erregen, hatte sich jetzt in dem Grade vermehrt und einen so beharrlichen Charakter angenommen, daß derselbe nicht nur dem Eisen, sondern sogar dem Kupfer und Silber gegenüber, den elektrischen Strom, zwar mit abnehmender Kraft aber dennoch bleibend negativ durch die Säure sendete.

Das elektronegative Metall, welches dem Zink innerhalb der Schwefelsäure gegenüber stand, und damit eine Kette gebildet hatte, verändert ebenfalls seine elektrischen Beziehungen zu der Säure. War dieses Metall Zinn oder Eisen, so entwickelt es Wasserstoffgas zugleich mit dem Zink und verliert wie dieses allmählig seine Auflöslichkeit. Man findet dann, daß beide Metalle von der Säure positiv erregt werden und zwar in höherem Grade als es ohne ihre gegenseitige Berührung geschehen seyn würde.

Hatte man Kupfer, Silber oder Platin, als elektronegatives Metall gewählt und die Kette so lange geschlossen erhalten, bis die Nadel ihre Lage nicht weiter veränderte, so äußert die an der Oberfläche des Metalls anhängende Säure einen solchen Einfluss, als ob es in der elektrischen Reihe eine weit höhere (dem Zink nähere) Stellung angenommen hätte. Platin z. B., welches mit Zink verbunden war, verhält sich nachher dem Kupfer gegenüber, als das elektropositive Element. D. h., es wird von der Schwefelsäure stärker als von

dem Kupfer, negativ elektrisch erregt, der Strom muß folglich vom Platin positiv durch die Säure gehen.

Aus diesem Verhalten erklärt es sich sehr leicht, warum die Auflösung des Zinks in der concentrirten Schwefelsäure, selbst wenn es mit Platin in Berührung steht, nach einiger Zeit aufhört, und warum durch frisches Platin die chemische Aktion erneuert werden kann.

In concentr. Salpetersäure wird das Zink heftig angegriffen, und diese Einwirkung endigt nur mit seiner völligen Auflösung. Die meisten übrigen Metalle dagegen verhalten sich in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewichte wie in concentrirter Schwefelsäure; d. h., sie bleiben entweder ganz unverändert darin oder sie werden wenig und nur vorübergehend aufgelöst.

Zinn, Eisen, Blei und Platin behaupten ihren metallischen Glanz, so lange man sie in der Säure läßt, und ohne daß eine Spur von Gasentwicklung sichtbar wird.

Silber nimmt einen braunschwarzen Ueberzug an, der wenn man ihn entfernt, wieder erscheint. Uebrigens löst es sich nicht auf.

Am meisten noch wird Kupfer angegriffen; allein auch bei diesem verschwinden nach und nach die grünen Flocken, welche sich anfangs um seine Oberfläche erzeugt hatten und die reine Metallfläche stellt sich wieder her.

Alle diese Metalle, wenn sie sich innerhalb der Salpetersäure im Zustande chemischer Unthätigkeit befinden (selbst das Platin nicht ausgenommen), werden von derselben positiv elektrisch erregt.

Eisen nimmt diese Eigenschaft in so hohem Grade an, daß es selbst mit einem frisch eingetauchten Platindrahte zu einer Kette geschlossen, im ersten Augenblick den elektrischen Strom negativ durch die Säure treibt. Die Galvanometernadel kehrt aber sogleich zurück und wird dann blei-

hend nach der andern Seite abgelenkt. Platin, welches bereits in der Säure gestanden hat, behauptet dem Eisen gegenüber, vom Anfang an seine Eigenschaft als elektronegativeres Metall. Man sieht hieraus, daß das Streben des Platins den Sauerstoff der Salpetersäure anzuziehen und von demselben positiv elektrisch erregt zu werden, vom Momente des Eintauchens an noch einige Zeit zunimmt und daß diesem Streben der Contact des Platins mit einem elektropositiveren Metalle (wie dem Eisen) nicht hinderlich ist. Gleichwohl wird das Eisen, welches mit dem Platin in Berührung gestanden hatte, von der Säure stärker als vorher elektropositiv erregt, und verhält sich dem zu Folge einem zweiten Eisendrahte gegenüber, der gleichzeitig in dieselbe Flüssigkeit getaucht worden war, aber mit Platin keine Kette gebildet hatte wie ein Metall, das in der elektrischen Reihe eine niedrigere Stellung einnimmt.

Das Verhalten des Zinns in der concentrirten Salpetersäure ist dem des Eisens fast gleich. Unmittelbar wird es zwar von dieser Säure weniger stark als das Eisen positiv elektrisch erregt; aber dieses Vermögen kann durch Berührung mit Eisen oder Platin in dem Grade erhöht werden, daß das Zinn gegen jedes andere Metall (mit Ausnahme des Platins) womit man es in der Säure zu einem elektrischen Paare vereinigt, die Rolle des elektronegativen Elements übernimmt, oder doch den Strom in diesem Sinn in Circulation setzt.

Weniger auffallende Erscheinungen bieten Blei, Kupfer und Silber, wiewohl auch diese Metalle in ihren elektrischen Beziehungen ganz ähnliche Veränderungen erleiden, wenn sie in der Salpetersäure mit Platin oder auch nur mit Eisen oder Zinn galvanische Paare gebildet hatten.

Die in der concentrirten Salpetersäure chemisch unwirksam gewordenen Metalle behalten diese Eigenschaft auch in



gewöhnlicher Salpetersäure von 1,35 spec. Gewichte bei, wenn sie bedeckt mit der anhängenden Lage concentrirter Säure in die verdünntere gebracht werden. Eisen zeigt in dieser Hinsicht die größte Stabilität; Kupfer geht am leichtesten in den auflöselichen Zustand zurück und kann dauernd nur dadurch unthätig erhalten werden, daß man es ganz unter die Säure taucht und mit keinem anderen Metalle berührt.

Aber Eisen wie Zinn und Kupfer werden mit Heftigkeit angegriffen, wenn man die anhängende Säureschicht wegnimmt und sie danu wieder eintaucht.

Der eigenthümliche Zustand chemischer Unwirksamkeit mancher Metalle mitten in einer Flüssigkeit, zu deren einem Bestandtheile sie so kräftige Verwandtschaften besitzen, ist die Folge eines Gleichgewichtes in der Anziehung, welche von allen Punkten der Metallfläche gegen den Sauerstoff der Salpetersäure gerichtet ist, und steht, wie die vorhergehenden Versuche beweisen, mit der Fortdauer des Strebens der Metallpartikeln sich dieses Sauerstoffs zu bemächtigen, nicht im Widerspruche.

Daß das elektropositive Metall selbst unter dem Einflusse des Contactes mit Platin von der Salpetersäure nicht angegriffen wird, wird dadurch erklärbar, weil sich beide zu einem galvanischen Paare verbundene Metalle auf einerlei Weise gegen die Säure verhalten, oder weil, wie oben gezeigt wurde, das Platin nicht den elektropositiven Bestandtheil der Salpetersäure, sondern ebenfalls den Sauerstoff anzieht. Die anziehende Kraft des elektropositiven Metalls (z. B. des Eisens) allein ist daher nicht stark genug, um die Zersetzung einzuleiten.

Die von der Metallfläche ausgehende Anziehung kann aber durch Anhäufung von + E. auf derselben vergrößert werden; es muß daher eine Gränze zu erreichen seyn, bei

welcher die verstärkte anziehende Kraft des Metalls auf den Sauerstoff der Salpetersäure das Uebergewicht erhält über die des Stickstoffs oder einer der niedrigeren Oxydationsstufen desselben.

So erklärt es sich, daß Eisen, Zinn oder irgend ein anderes Metall, das für sich in der Salpetersäure unverändert bleibt, aufgelöst wird, wenn es den positiven Pol einer, je nach den Umständen mehr oder weniger kräftigen Säule bildet. In diesem Falle aber wird nicht, wie es bei dergleichen Zersetzungsphänomenen gewöhnlich geschieht, der eine Bestandtheil der zersetzten Flüssigkeit an dem einen, der andere an dem anderen Pole abgeschieden, sondern Stickstoffoxydgas entwickelt sich gerade da, wo ihm der Sauerstoff, der die Salpetersäure constituirte, entzogen wurde, nämlich an dem Zinn- oder Eisen- oder Kupferdrahte.

Die Eigenschaft einiger in der gewöhnlichen Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht oxydirbarer Metalle, unter gewissen Umständen auf diese Säure nicht einzuwirken, ist zuerst vom Professor Schönbein in Basel bei dem Eisen beobachtet und untersucht worden \*).

Er fand, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf einen gewöhnlichen Eisendraht, sey sie auch noch so heftig, sogleich gemindert und bald ganz unterbrochen werden kann, wenn man den Draht mit Platin innerhalb oder ausserhalb der Säure in Berührung bringt; doch so, daß immer wenigstens das eine Ende des Platindrahts in die Säure taucht. Die Berührung des Eisens mit dem Platin braucht nicht unmittelbar zu seyn, sondern kann ausserhalb der Flüssigkeit auch durch irgend einen anderen Metallstreifen, z. B. den Galvanometerdraht vermittelt werden.

War das Platin vor dem Eisen eingetaucht worden, so

---

\*) Pogg. Ann. B. 37. St. 390.

behauptet dieses gleich anfänglich seine glänzend metallische Oberfläche, und wird auch später und selbst nach Entfernung des Platins nicht mehr angegriffen. Ein in diesem Zustande befindlicher Eisendraht, theilt denselben andern mit, welche mit ihm erst in Berührung gebracht und dann in die Säure eingetaucht werden, und auf diese Weise kann diese sonderbare Eigenschaft auf noch so viele Drähte übertragen werden. Dagegen wird ein chemisch unthätiger Eisendraht sogleich in den auflöslichen Zustand zurückgeführt, wenn er mit einem andern in diesem Zustande bereits befindlichen in Berührung kommt.

Schönbein, der geglaubt zu haben scheint, daß das Vermögen des Eisens in der Salpetersäure chemisch unwirksam werden zu können auf irgend einer Veränderung seines chemischen Zustandes beruhe, hat dafür den Namen *Passivität* gewählt.

Eine nähere Untersuchung der elektrischen Beziehungen des passiven Eisens, und eine Vergleichung mit andern in dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen führte zu folgenden Resultaten:

1) Das Eisen, während es durch Vermittlung von Platin in den passiven Zustand übergeführt wird, bewegt einen elektrischen Strom positiv durch die Säure zum Platin. Die Kraft dieses Stroms nimmt nach und nach ab, während die Passivität des Eisens stabiler wird. Ein Eisendraht, der so lange mit dem Platin in Berührung gelassen wird, bis die Galvanometernadel eine unveränderliche Stellung angenommen hat, hat den höchsten Grad der Passivität, der ihm ertheilt werden kann, erreicht. Er erhält sich dann, auch getrennt von dem Platin, unverändert Wochenlang in der Säure. Ein Eisendraht, der von dem Platin entfernt worden, bevor der elektrische Strom sein kleinstes Maass angenommen hat, oder der nur durch augenblickliche Berührung mit Platin

passiv geworden ist, verliert diesen Zustand in der Regel nach einiger Zeit von selbst, und ist selten brauchbar, um einen noch nicht passiven Eisendraht passiv zu machen.

2) Ein passiver Eisendraht, wie er auch diese Eigenschaft erhalten haben mag, verhält sich gegen frisch in die Säure eingetauchtes Eisen, und sogar gegen Kupfer und Silber, elektronegativ.

3) Ein passiver Draht, dessen eines Ende in Salpetersäure taucht und dessen anderes trockenes Ende den positiven Pol einer elektrischen Säule berührt, während die Verbindung der Säure mit dem andern Pole durch einen Platindraht hergestellt ist, wird aktiv, d. h. er löst sich in der Salpetersäure, unter Abscheidung von Stickstoffoxydgas auf, so lange die Kette geschlossen bleibt.

4) Eisen, welches in concentrirter Salpetersäure eingetaucht war, zeigt nachher, in derjenigen von 1,35 spec. Gewicht, in hohem Grade alle Eigenschaften der Passivität.

5) Der Zustand der Passivität verschwindet ganz und gar, wenn man von dem Eisendraht die anhängende Säure abwischt.

6) Endlich giebt es aufer dem Eisen noch mehrere andere Metalle, wie Zinn, Blei, Kupfer, Silber, welche, wenn sie auch nicht alle mit derselben Leichtigkeit wie das Eisen chemisch unwirksam gemacht werden können, doch, einmal in diesem Zustande befindlich, ganz ähnliche Erscheinungen wie das passive Eisen, nicht nur in der Salpetersäure, sondern auch in anderen Flüssigkeiten zeigen.

Die sogenannte Passivität würde demnach aufhören müssen, als eine ausschliesslich dem Eisen angehörende und nur durch Salpetersäure hervorzubringende Eigenschaft betrachtet zu werden, sie würde sich, allen Analogien gemäß, derjenigen Klasse von Erscheinungen anschliessen, welche in dieser Abhandlung näher beschrieben worden sind, wenn nicht Schön-

bein die sonderbare Beobachtung gemacht hätte, daß das passive Eisen, als + Pol einer elektrischen Säule, sich in Salpetersäure von jedem Grade der Verdünnung ganz so wie Platin verhält, d. h. vom Sauerstoff nicht nur nicht angegriffen wird, sondern sogar denselben in Gasform abscheidet, mithin sein sonst so mächtiges Vermögen, den Sauerstoff anzuziehen, verloren zu haben scheint \*).

Da diese Beobachtung noch von niemand, so viel mir bekannt, bestätigt oder widerlegt worden ist, so schien es mir von Interesse, die Richtigkeit derselben einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Zu dem Ende sind die folgenden Versuche angestellt worden:

Der positive Pol einer starken elektrischen Säule wurde mit einem Eisendraht, der negative Pol mit einem Platindraht verbunden und die Enden beider Drähte in ein Glasgefäß geführt, das mit concentrirter Salpetersäure gefüllt war.

An dem positiven Pol entwickelte sich Stickstoffoxydgas in reichlicher Menge und das Eisen zeigte sich nachher stark corrodirt. Eine mäßige Verdünnung der Säure änderte nichts in diesem Verhalten. Als man aber die Hälfte der Säure ausgoß und durch Wasser ersetzte, dann die Drähte wieder eintauchte, dauerte zwar die Gasentwicklung am Eisen fort, es zeigten sich jedoch auch am Platin einige Gasbläschen. Wieder wurde die Hälfte der Flüssigkeit weggegossen und durch Wasser ersetzt. Die Gasentwicklung am Platin nahm zu, ohne daß die am Eisen sich verminderte. Beide Gase verbreiteten den eigenthümlichen Geruch des Stickstoffoxydgases.

Als man fortfuhr, die Salpetersäure in der angegebenen Weise zu verdünnen, vermehrte sich auch die Gasentwicklung am Platindraht, kam bei fünfzehn - bis zwanzigfacher Ver-

---

\*) Pogg. Ann. B. 37. St. 590.

dünnung der am Eisendrahte gleich, und überwog sie bei noch größerer Verdünnung. Als nach und nach, bei fortschreitender Verdünnung, die Menge der Säure sehr abgenommen hatte, verminderte sich auch die Gasentwicklung am Eisendraht, und endlich, als die Flüssigkeit keine oder fast keine Salpetersäure mehr enthielt, stiegen Gasblasen nur von dem Platin auf.

Bei einem dreißig- bis vierzigfachen Wasserzusatze, bei welchem Verdünnungsgrade die Gasentbindung an beiden Drähten sehr lebhaft war, wurde das vom Eisen aufsteigende Gas in einem Glasrohr aufgefangen. Dieses Gas, mit einer Lösung von Eisenvitriol geschüttelt, löste sich nicht im geringsten auf; es konnte also kein Stickstoffoxyd seyn. Ein glimmender Span entzündete sich darin; es war folglich Sauerstoff oder Stickstoffoxydul.

Ein anderer Theil dieses Gases wurde in einem gekrümmten Glasrohr aufgefangen, sodann ein Stück Zink in das obere gekrümmte Ende gebracht und mit der Spirituslampe erhitzt. Das Gas verminderte sich nach und nach bis auf die Hälfte seines anfänglichen Umfangs. Eine weitere Abnahme fand aber bei fortdauerndem Erhitzen des Zinks nicht statt; und dieser Ueberrest war nicht mehr fähig die Verbrennung zu unterhalten.

Das am Eisen als + Pol entbundene Gas war folglich kein Sauerstoff-, sondern Stickstoffoxydulgas.

Die saure Flüssigkeit, in welcher dieser Zersetzungsprocess vor sich gegangen war, enthielt vor dem Beginne des Versuchs nicht eine Spur von Eisen. Nachher aber bewirkte Ammoniak einen sehr bemerkbaren Niederschlag von Eisenoxyd, ungeachtet der Eisendraht, so lange der Versuch gedauert hatte, niemals seinen metallischen Glanz verlor und die Zersetzung ohne Mitwirkung des elektrischen Stroms nicht fort dauerte.

Es ist also gewiß, daß das Eisen, so lange es den + Pol einer elektrischen Säule bildete, sich oxydirte, und zwar auf Unkosten der Salpetersäure allein, wenn diese concentrirt war, und dann wurde Stickstoffoxydgas am Eisen abgeschieden; in diluirter Säure dagegen oxydirte es sich zugleich auf Unkosten der Salpetersäure und des Wassers, dabei entwickelte sich Stickstoffoxydul am Eisen, Wasserstoff (oder durch sekundäre Wirkung Stickstoffoxyd) am Platin.

---

### Einiges über Löslichkeit; von *Hermann Kopp*.

---

So viele Angaben man über die Löslichkeit einzelner Körper hat, so sind doch nur wenige darüber bekannt, wieviel ein Lösungsmittel von mehreren Körpern zusammen lösen kann. Da der Proceß der Auflösung gerade in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommen ist, so schien es mir nicht unangemessen, einige Versuche hierüber anzustellen, deren Resultate ich hier mittheile.

Ich habe untersucht, wie viel von zwei Salzen, die zusammen, jedes im Ueberschuß, mit Wasser in Berührung sind, von dem letztern gelöst wird. Um jeden chemischen Einfluß zu vermeiden, waren Salze anzuwenden, die, soviel bekannt, nicht mit einander ein Doppelsalz bilden, und die entweder gleiche Basis oder gleiche Säure haben. Die Versuche geschahen mittelst Abgießen und Wägen eines Theils der durch Erwärmen und Abkühlen gesättigten Auflösung, Abdampfen, Wägen des Rückstands, und Bestimmung der Zusammensetzung des letztern.

Um bei Betrachtung der sich hieraus ergebenden relativen Löslichkeit mehrerer Salze zugleich auf die Löslichkeiten

der einzelnen Salze für sich Rücksicht nehmen zu können, lasse ich hier die Angaben für die letztern folgen. Die genauesten Bestimmungen für die Löslichkeiten einzelner Salze in Wasser verdanken wir Gay-Lussac. Für die Fälle, wo die Zunahme der Löslichkeit genau der Temperatur proportionirt ist, hat er selbst die Formeln gegeben, für diejenigen, wo dies nicht der Fall ist, habe ich aus seinen Versuchen hinlängliche Genauigkeit gebende berechnet. Für einige Salze, deren Löslichkeit noch nicht genau bekannt ist, habe ich diese für die Temperaturen, bei welchen die Versuche meist angestellt wurden, festzusetzen gesucht.

Die eigenthümlichen Löslichkeiten \*) (ℓ) der Salze, mit welchen ich Versuche angestellt habe, sind für die Temperatur T° C:

Schwefelsaures Kali:  $\ell = 8,36 + 0,1741 T$ . \*\*)

Chlorkalium:  $\ell = 29,23 + 0,2738 T$ . \*\*\*)

Salpetersaures Kali: †)

$\ell = 13,32 + 0,5738 T + 0,017168 T^2 + 0,0000035977 T^3$ .

\*) Unter eigenthümlicher Löslichkeit, als quantitativer Bestimmung, verstehe ich die Gewichtsmeuge des zu lösenden Körpers, welche von 100 Gewichtstheilen des Lösungsmittels gelöst wird.

\*\*) Gay-L. Formel. Für 15,°1 ließen mir 5,769 Lösung 0,534 Rückstand; daraus  $\ell = 10,2$ ; nach der Formel berechnet = 11,0.

\*\*\*) Derselben Formel. Es gaben mir:

für 11,°8 1,930 Lös. 0,496 Rückst Daraus  $\ell = 34,6$ ; ber. = 32,5

- 13,8 1,445 - 0,374 - - 34,9 - 33,0

- 15,6 2,154 - 0,559 - - 35,0 - 33,5.

†) Die Uebereinstimmung dieser Formel mit Gay-L. Versuchen, von welchen 1, 6, 9, 11 zu ihrer Herleitung benutzt wurden, zeigt folgende Zusammenstellung:

Temp.	Vers.	Rechu.	Temp.	Vers.	Rechu.
1) 0,00	13,32	13,32.	7) 45,10	71,66	74,45
2) 5,01	16,72	16,63.	8) 54,72	97,05	96,72
3) 11,07	22,23	22,36.	9) 66,45	125,42	125,42
4) 17,91	29,31	29,13.	10) 79,72	169,27	170,00
5) 24,04	38,40	38,37.	11) 97,66	236,45	236,45.
6) 35,13	54,82	54,82.			



Chlornatrium: \*)

$$\xi = 35,48 + 0,024748 T - 0,00011000 T^2 + 0,0000026555 T^3.$$

Salpetersaures Natron:  $\xi$  für  $18^{\circ},5 = 87,8$ . \*\*)

Chlorbaryum:  $\xi = 32,62 + 0,2711 T$ . \*\*\*)

Salpetersaurer Baryt: †)

$$\xi = 5,00 + 0,17179 T + 0,0017406 T^2 - 0,0000050035 T^3.$$

Salpetersaures Bleioxyd:

$$\xi \text{ für } 22^{\circ},3 = 58,6; \text{ für } 24^{\circ},7 = 63,1. \dagger\dagger)$$

Mit Rücksicht auf die eigenthümlichen Löslichkeiten kann man nun bei Untersuchung der Löslichkeit zweier Salze zusammen fragen: lösen sich beide Salze im Verhältnisse ihrer

\*) Aus Gay-L. Versuchen; wonach er fand  $\xi$  für  $13^{\circ},89 = 35,81$ ; für  $16^{\circ},90 = 35,86$ ; für  $59^{\circ},93 = 37,14$ ; für  $109^{\circ},73 = 40,38$ . Aus der Formel folgt  $\xi$  für  $0^{\circ}$  kleiner als für mittlere Temperatur, obgleich Gay-L. das Gegentheil zu beobachten glaubte. Fuchs's Versuche, wonach das Chlornatrium bei jeder Temperatur gleiche Löslichkeit,  $= 37$ , haben sollte, sind neuerdings durch Unger bestritten. Ich fand für  $25^{\circ}C$

aus 4,403 Lösung 1,160 Rückstand; also  $\xi = 35,8$   
 — 4,104 — 1,078 — — 35,6.

Nach der Formel ist es dafür 36,1.

\*\*) Für  $17^{\circ},8$  erhielt ich aus 3,269 Lös. 1,521 Rückst.; also  $\xi = 87,0$   
 — 19,3 — — — 3,404 — 1,600 — — 88,7.

\*\*\*) Gay-L. Formel. Für  $17^{\circ},4$  gaben mir 1,513 Lösung 0,406 Rückstand; hierans  $\xi = 36,7$ ; berechnet  $= 37,3$ .

†) Die Formel ist aus 1, 3, 6, 9 der im Nachstehenden mit der Berechnung nach derselben verglichenen Versuche Gay-L. berechnet

	Temp.	Vers.	Rechu.		Temp.	Vers.	Rechu.
1)	$0^{\circ},00$	5,00	5,00	6)	52,11	17,97	17,97
2)	14,95	8,18	7,94	7)	73,75	25,01	25,13
3)	17,62	8,54	8,54	8)	86,21	29,57	29,54
4)	37,87	13,67	13,73	9)	101,65	35,18	35,18.
5)	49,22	17,07	17,08				

Für  $19^{\circ},3$  fand ich aus 3,317 Lösung 0,278 Rückstand. Daraus  $\xi = 9,1$ , nach der Formel  $= 8,9$ .

††) Ich erhielt:

für  $22^{\circ},0$  aus 2,000 Lösung 0,765 Rückst. Also  $\xi = 59,1$   
 — 22,6 — 2,801 — 1,029 — — — 58,1  
 — 24,7 — 1,766 — 0,683 — — — 63,1.

eigenthümlichen Löslichkeiten auf? oder löst sich von dem einen Salze gerade so viel auf, als ob das andre gar nicht in der Lösung vorhanden wäre? oder läßt sich die Gesamtmenge der gelösten Salze aus den eigenthümlichen Löslichkeiten der einzelnen herleiten?

*1. Löslichkeit zweier Salze mit gleicher Basis.*

Hier tritt in den untersuchten Fällen nie der Umstand ein, daß sich eines der Salze mit seiner eigenthümlichen Löslichkeit auflöse. Die Berechnung, wie viel die von beiden Salzen zusammen gelöste Menge von jedem einzelnen enthalten müßte, wenn sie aus ihnen im Verhältniß ihrer eigenthümlichen Löslichkeiten zusammengesetzt wäre, habe ich jedesmal dem Ergebnisse des Versuchs beigesetzt.

*a) Salpetersaures Kali und schwefelsaures Kali.*

Für 20° gaben 2,027 Lösung 0,512 Rückstand; dieser 0,140 schwefelsauren Baryt = 0,1047 schwefelsaures Kali. Also lösen 100 Wasser da 33,6 Salz überhaupt, worin 6,9 schwefelsaures Kali.

Für dieselbe Temperatur gaben 1,072 Lösung 0,269 Rückstand und 0,069 schwefels. Baryt = 0,0516 schwefels. Kali. Also lösen 100 Wasser 33,5 überhaupt, worin 6,4 schwefelsaures Kali.

Nach den obigen Formeln ist für 20° die Löslichkeit des salpetersauren Kali's = 31,7; die des schwefelsauren = 11,8.

Gefunden . . . . .	}	33,6 = 26,7 + 6,9
		33,5 = 27,1 + 6,4.
Berechnet	}	31,7
		11,8
		43,5 : 31,7 : 11,8 = 33,6 : 24,5 : 9,1.

Für 40° gaben 2,051 Lösung 0,806 Rückstand, und 0,096 schwefels. Baryt = 0,0718 schwefels. Kali. 100 Wasser lösen hiernach 64,8 überhaupt, wovon 5,8 schwefels. Kali.

Für denselben Wärmegrad liefsen 0,870 Lösung 0,344

Rückstand; dieser gab 0,040 schwefelsauren Baryt = 0,0299 schwefels. Kali, wonach 100 Wasser da 65,4 Salz überhaupt, in diesen 5,7 schwefels. Kali lösen.

Für 40° ist die Löslichkeit des salpetersauren Kali's = 64,0; des schwefelsauren = 15,3.

$$\begin{array}{l} \text{Gefunden} \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 64,8 = 59,0 + 5,8 \\ 65,4 = 59,7 + 5,7. \end{array} \right. \\ \text{Berechnet} \quad \left. \begin{array}{l} 64,0 \\ 15,3 \end{array} \right\} 79,3 : 64,0 : 15,3 = \left\{ \begin{array}{l} 64,8 : 52,3 : 12,5 \\ 65,4 : 52,8 : 12,6. \end{array} \right. \end{array}$$

b) Schwefelsaures Kali und Chlorkalium.

Für 14°,8 gaben 2,296 Lösung 0,533 Rückstand, woraus 0,047 schwefels. Baryt = 0,0352 schwefels. Kali. Also die Gesamtlöslichkeit = 30,2, wovon 2,0 schwefels. Kali.

Für 15°,8 gaben 1,448 Lösung 0,336 Rückstand; aus diesem 0,596 Chlorsilber = 0,3100 Chlorkalium. Hiernach ist die Gesamtlöslichkeit 30,2, worin 27,9 Chlorkalium.

Für 16°,1 ließen 2,216 Lösung 0,516 Rückstand, welcher 0,074 schwefels. Baryt gab = 0,0554 schwefels. Kali. Die Gesamtlöslichkeit ist hiernach 30,4, worin 3,3 schwefels. Kali.

Die Löslichkeit des Chlorkaliums ist für diese Temperaturen 33,3 bis 33,6, im Mittel 33,5; die des schwefels. Kali's 10,9 bis 11,2, im Mittel 11,1.

$$\begin{array}{l} \text{Gefunden} \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 30,2 = 28,2 + 2,0 \\ 30,2 = 27,9 + 2,3 \\ 30,4 = 27,1 + 3,3. \end{array} \right. \\ \text{Berechnet} \quad \left. \begin{array}{l} 33,5 \\ 11,1 \end{array} \right\} 44,6 : 33,5 : 11,1 = 30,3 : 22,8 : 7,5. \end{array}$$

c) Salpetersaures Kali und Chlorkalium.

Für 12°,9 gaben 1,768 Lösung 0,568 Rückstand; dieser 0,658 Chlorsilber = 0,3420 Chlorkalium. Dies ergibt eine Gesamtlöslichkeit = 47,3, wovon 28,5 Chlorkalium.

Für 15°,3 gaben 1,607 Lösung 0,519 Rückstand; dieser 0,614 Chlorsilber = 0,3136 Chlorkalium. Also die Gesamtlöslichkeit = 47,7, worin 28,8 Chlorkalium.

Die Löslichkeit des salpeters. Kali's ist für 12°,9 = 23,6; für 15°,3 = 26,1; die des Chlorkaliums ist für diese Temperaturen 32,8 und 33,4.

Gefunden für 12°,9 . . . . . 47,3 = 18,8 + 28,5.

Berechnet „ „  $\left. \begin{array}{l} 23,6 \\ 32,8 \end{array} \right\} 56,4 : 23,6 : 32,8 = 47,3 : 19,8 : 27,5.$

Gefunden für 15°,3 . . . . . 47,7 = 18,9 + 28,8.

Berechnet „ „  $\left. \begin{array}{l} 26,1 \\ 33,4 \end{array} \right\} 59,5 : 26,1 : 33,4 = 47,7 : 20,9 : 26,8.$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs keineswegs stets die Mengen der gelösten Salze im Verhältnisse der eigenthümlichen Löslichkeiten der letztern stehen, indem diese Regelmässigkeit sich in den untersuchten Fällen nur einmal, bei salpetersaurem Kali mit Chlorkalium, zeigte. Dafs in den andern Fällen die Gesamtlöslichkeit mit der eigenthümlichen Löslichkeit des löslicheren Salzes übereinstimmt, läfst sich, da überdies das Zusammentreffen nur ungefähr ist, aus diesen Beobachtungen noch keineswegs als Gesetz ableiten.

Wenden wir uns nun zu der andern Reihe von Salzen, wo gröfsere Regelmässigkeit schärfer hervortritt.

## II. Löslichkeit zweier Salze mit gleicher Säure.

Hier macht sich als Gesetz geltend, dafs, falls keine chemische Einwirkung der Salze auf einander statt hat, das Salz mit stärkerer Basis seine eigenthümliche Löslichkeit beibehält, gerade als ob das andere Salz gar nicht zugegen wäre; das letztere löst sich nun in der Lösung des ersteren in einer nicht voraus bestimmbar Menge auf. Die Ausnahmen von diesem Gesetze, welche ich fand, lassen sich vollkommen befriedigend erklären.

a) *Salpetersaures Kali* und *salpetersaurer Baryt*.

Für 21°,5 gaben 2,037 Lösung 0,569 Rückstand; dieser 0,075 schwefelsauren Baryt = 0,0840 salpetersauren. Die Gesamtlöslichkeit ist also 38,8 überhaupt, worin 5,7 salpetersaurer Baryt.

Für 23°,0 gaben 1,858 Lösung 0,529 Rückstand; dieser gab 0,041 schwefelsauren = 0,0459 salpetersauren Baryt. Hiernach ist die Gesamtlöslichkeit 39,8, und darin 3,5 salpetersaurer Baryt.

Die Löslichkeit des salpetersauren Kali's ist für 21°,5 = 33,6; die für 23°,0 = 35,6. Für salpetersauren Baryt ist sie bei 21°,5 = 9,4; bei 23°,0 = 9,8.

Nach dem obigen Gesetze ergibt sich die Zusammensetzung der gelösten Menge:

Für 21°,5:

berechnet . .	38,8 = 33,6 KO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5,2 BaO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
gefunden . .	38,8 = 33,1 + 5,7.

Für 23°,0:

berechnet . .	39,8 = 35,6 KO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 4,2 BaO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
gefunden . .	39,8 = 36,3 + 3,5.

b) *Salpetersaures Natron* und *salpetersaurer Baryt*.

Für 20°,0 liefsen 2,070 Lösung 0,992 Rückstand, woraus ich 0,036 schwefels. Baryt erhielt = 0,0403 salpetersauren. Hiernach ist die Gesamtlöslichkeit da 92,0, worin 3,7 salpetersaures Salz.

Für 20°,4 gaben 2,669 Lösung 1,283 Rückstand und 0,044 schwefelsauren Baryt = 0,0493 salpetersauren. Die Gesamtlöslichkeit ist also 92,6, und darin sind 3,6 salpeters. Baryt.

Ich fand demnach:

für 20°,0:	92,0 = 88,3 NaO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 3,7 BaO, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
20,4:	92,6 = 89,0 + 3,6.

Die eigenthümliche Löslichkeit des salpetersauren Natrons ist obigem Gesetze gemäßs hieraus abgeleitet 88,6 für 20°,2. Durch direkte Versuche fand ich sie damit genügend übereinstimmend für 17°,8 = 87,0; für 19,3 = 88,7.

c) *Chlorkalium und Chlorbaryum.*

Für 16°,8 gaben 1,921 Lösung 0,604 Rückstand; dieser 0,269 schwefelsauren Baryt = 0,2397 Chlorbaryum. Die Gesamtlöslichkeit hiernach 45,9 worin 18,2 Chlorbaryum.

Für 16°,6 gaben 2,356 Lösung 0,734 Rückstand und 0,332 schwefelsauren Baryt = 0,2959 Chlorbaryum, woraus die Gesamtlöslichkeit = 45,4, worin 18,2 Chlorbaryum.

Die Löslichkeit des Chlorbaryums ist bei 16°,6 = 33,8; ebendieselbe auch bei 16°,8; die des Chlorkaliums ist für 16°,6 = 37,1; für 16°,8 = 37,2.

Die Berechnung nach dem erwähnten Gesetze mit diesen Resultaten verglichen giebt

	berechnet:	45,4 = 33,8 K Cl <sub>2</sub> + 11,6 Ba Cl <sub>2</sub>
für 16°,6	gefunden:	45,4 = 27,2 + 18,2
	berechnet:	45,9 = 33,8 + 12,1
für 16°,8	gefunden:	45,9 = 27,7 + 18,2.

Diese bedeutende Abweichung hat jedoch ihren Grund nicht in einer Unrichtigkeit des Gesetzes, sondern in der Vereinigung der beiden Salze zu einem Doppelsalz von eigenthümlicher Löslichkeit. Denn die Annahme, dass sich ein Doppelsalz, aus zwei Mischungsgewichten Chlorkalium auf ein Mischungsgewicht Chlorbaryum bestehend, bilde, giebt:

für 16°,6

berechnet:	2 K Cl <sub>2</sub> 1865,14	} 3164,67 : 1865,14 : 1299,53 =
	1 Ba Cl <sub>2</sub> 1299,53	
		45,4 : 26,8 K Cl <sub>2</sub> : 18,6 Ba Cl <sub>2</sub> .
gefunden . . . . .		45,4 = 27,2 + 18,2.

für 16°,8

berechnet . . . . 45,9 : 27,1 : 18,8

gefunden . . . . 45,9 = 27,7 + 18,3.

genau genug übereinstimmend.

d) *Chlornatrium* und *Chlorbaryum*.

Für 17°,0 ließen 3,039 Lösung 0,847 Rückstand, welcher 0,102 schwefelsauren Baryt = 0,0909 Chlorbaryum gab. Die Gesamtlöslichkeit folgt hieraus = 38,6, worin 4,1 Chlorbaryum.

Für 18°,3 gaben 2,166 Lösung 0,610 Rückstand und 0,073 schwefels. Baryt = 0,0651 Chlorbaryum. Die Gesamtlöslichkeit also 39,2, worin 4,2 Chlorbaryum.

Die Löslichkeit des Chlornatriums ist für 17°,0 = 35,9, dieselbe, wie für 18°,3; die des Chlorbaryums ist für die erstere Temperatur 37,2; für die letztere 37,6.

Die Vergleichung der Rechnung nach unserm Gesetze mit diesen Versuchen ergibt:

für 17°,0	berechnet:	38,6 = 35,9 Na Cl <sub>2</sub> + 2,7 Ba Cl <sub>2</sub>
	gefunden:	38,6 = 34,5 + 4,1.
für 18°,3	berechnet:	39,2 = 35,9 + 3,3
	gefunden:	39,2 = 35,0 + 4,2.

e) *Salpetersaures Kali* und *salpetersaures Bleioxyd*.

Für 20° gaben 3,393 Lösung 2,056 Rückstand; dieser 0,850 Bleioxyd = 1,260 salpeters. Bleioxyd. Die Gesamtlöslichkeit ist demnach 153,8, worin 94,3 des letzteren Salzes.

2,454 Lösung gaben 1,505 Rückstand, woraus 0,616 Bleioxyd = 0,913 salpetersaurem, wornach die Gesamtlöslichkeit = 158,6, die Menge des darin gelösten salpetersauren Bleis = 96,2 ist.

Die Löslichkeit des salpetersauren Kalis für 20° ist 31,7.

Also müßte unserem Gesetze zu Folge die gelöste Menge die Zusammensetzung haben

berechnet:  $153,8 = 31,7 \text{ KO, N}_2 \text{ O}_5 + 122,1 \text{ Pb O, N}_2 \text{ O}_5$ ,

gefunden:  $153,8 = 59,5 + 94,3$

oder

berechnet:  $158,6 = 31,7 + 126,9$

gefunden:  $158,6 = 62,4 + 96,2$ .

Hier ist offenbar das obige Gesetz aufgehoben, und zwar wieder durch Bildung eines Doppelsalzes, aus gleichviel Atomen salpetersauren Bleis und salpetersauren Kalis bestehend. Die Berechnung nach dieser Voraussetzung giebt mit der Beobachtung verglichen:

berechnet:  $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ K O, N}_2 \text{ O}_5, 1266,96 \\ 1 \text{ Pb O, N}_2 \text{ O}_5, 2071,54 \end{array} \right\} 3338,50 : 1266,96 :$

$2071,54 = 153,8 : 58,2 \text{ K O, N}_2 \text{ O}_5 : 95,6 \text{ Pb O, N}_2 \text{ O}_5,$

gefunden  $= 153,8 = 59,5 + 94,3$

oder mit Annahme der Richtigkeit des zweiten Versuchs:

berechnet:  $158,6 : 60,2 : 98,4$

gefunden  $158,6 = 62,4 + 96,2$

zur Genüge übereinstimmend.

*f) Salpetersaures Natron und salpetersaures Bleioxyd.*

Für  $15^\circ,6$  gaben  $2,406$  Lösung  $1,302$  Rückstand und  $0,250$  Bleioxyd  $= 0,371$  salpetersaurem. Die Gesamtlöslichkeit ist hiernach  $117,9$ ; worin  $33,6$  salpetersaures Bleioxyd.

Für  $20^\circ$  gaben  $2,480$  Lösung  $1,368$  Rückstand, woraus  $0,288$  Bleioxyd  $= 0,427$  salpetersaurem Bleioxyd.

Die Gesamtlöslichkeit folgt hieraus  $= 123,0$  worin  $38,4$  des letztern Salzes sind.

Die Resultate sind also für

$15^\circ,6 : 117,9 = 84,3 \text{ Na O, N}_2 \text{ O}_5 + 33,6 \text{ Pb O, N}_2 \text{ O}_5,$

$20^\circ,0 : 123,0 = 84,6 + 38,4.$



Obigem Gesetze gemäß die Löslichkeit des salpetersauren Natrons hieraus abgeleitet, wäre sie nach dem ersten Versuche 84,3 für 15,°6, im Mittel aus beiden 84,5 für 17,°8. Diese Bestimmungen, namentlich die erstere, entsprechen vollkommen den oben erwähnten unmittelbar gefundenen.

Vorstehende Versuche erscheinen hinreichend, die ausgesprochene Regelmäßigkeit zu bestätigen.

Es ergibt sich hier eine neue Klasse von Doppelsalzen, von Verbindungen, die nur im aufgelösten Zustande bestehen können, und bei Entfernung des Lösungsmittels wieder in ihre Bestandtheile zerfallen. Es ist auffallend, daß sich das Natron in der Fähigkeit solche Verbindungen zu bilden dem Kali unähnlicher verhält, als in den meisten andern Eigenschaften.

Genauere Untersuchung der Auflöslichkeit kann aber nicht nur dazu dienen, wie eben Verbindungen anzuzeigen, die auf andere Weise nicht leicht wahrzunehmen sind, sie kann uns auch vorkommende Zersetzungen andeuten.

Betrachtet man die Auflöslichkeit auf die Temperatur bezogen als Curve, so ist der Satz einleuchtend, daß *einem* Körper *eine* Löslichkeitscurve zusteht. Ergeben also die Versuche einen solchen graphischen Ausdruck für die Löslichkeit, daß ein Theil desselben auf keine Weise als zu dem andern desselben gehörig betrachtet werden kann, sich beide Theile unmöglich als *eine* Curve betrachtet lassen, so muß nothwendig der eine Theil die Löslichkeitslinie eines, der andere die eines andern Körpers seyn, mithin eine Zersetzung statt gefunden haben.

Das schwefelsaure Natron giebt hierzu ein Beispiel ab. Seine Löslichkeit nimmt unter 30° mit der Temperatur stark zu, über 40° langsam ab; beide Curven lassen sich nicht zu einer einzigen vereinigen. Der Körper, der bis 30° sich auflöst, muß also ein anderer seyn, als der, welcher über 40°

sich in der Lösung befindet. Das Maximum der Löslichkeit ist nicht eine Eigenschaft einer dieser Curven, es entsteht durch das Zusammentreffen beider, es liegt bei dem Zersetzungspunkte. Aus Beobachtungen unter  $30^{\circ}$  ergibt sich die Formel für die eine Curve \*).

$$\xi = 5,02 + 0,30594 T - 0,000410 T^2 + 0,0009977 T^3$$

aus Beobachtungen über  $40^{\circ}$  die für die andere \*\*)

$$\xi = 58,50 - 0,27783 T + 0,0006900 T^2 + 0,000049802 T^3.$$

Den Ort des Zusammentreffens der Curven giebt die Gleichsetzung beider Formeln. Man hat

$$-0,0009927 T^3 + 0,001100 T^2 - 0,58377 T + 53,48 = 0$$

welcher Gleichung  $T = 32,93$  Genüge leistet.

Die Zersetzung findet also bei  $33^{\circ}$  statt, wie auch direkte Beobachtungen ergeben. Bei dieser Temperatur geht im Wasser wie für sich das krystallisirte schwefelsaure Natron in wasserfreies über.

\*) Gay-Lussac's Versuche, von welchen 1, 2, 5, 7, zur Aufstellung der Formel dienten, sind verglichen mit der Berechnung (die eigenthümliche Löslichkeit bezieht sich auf wasserfreies Salz):

Temper.	Beob.	Rechn.	Temper.	Beob.	Rechn.
1) 00,00	5,02	5,02	5) 25,05	28,11	28,11
2) 11,67	10,12	10,12	6) 28,76	37,35	37,21
3) 13,30	11,74	11,36	7) 30,75	43,05	43,05
4) 17,91	16,73	15,97			

\*\*\*) aus 1, 4, 6, 7 der Versuche Gay-L.:

Temper.	Beob.	Rechn.	Temper.	Beob.	Rechn.
1) 40,15	48,78	48,78	5) 70,61	41,35	41,08
2) 45,04	47,81	47,81	6) 81,42	42,96	42,96
3) 50,40	46,82	46,89	7) 103,17	42,65	42,65
4) 59,79	45,42	45,42			

## Ueber Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure; von *Aug. Laurent*.

Die verschiedenen Terpentinarten werden im Allgemeinen als Gemenge betrachtet, welche hauptsächlich aus flüchtigem Oel, Pinin- und Sylvinsäure bestehen; einige davon enthalten gleichzeitig ein weniger flüchtiges Oel, indifferente Harze, wie das *Abiesin* u. s. w.

Man hat sich indessen in der Vorstellung über die Zusammensetzung dieser Producte vielleicht zu sehr beeilt; ich glaube, daß alle Terpentine von verschiedenen Pinusarten zu untersuchen sind und daß die meisten davon verschiedene Säuren enthalten werden. Es ist z. B. sehr wahrscheinlich, daß die von Caillot in dem Strafsburger Terpentin entdeckte *Abiesinsäure* nicht, wie man später zu verstehen gegeben hat, ein Gemenge von Pinin- und Sylvinsäure ist, sondern eine neue Verbindung. Diese Ansicht stützt sich auf meine Untersuchung des Terpentins der *Pinus maritima* und eines zu Paris im Handel vorkommenden Harzes, dessen Ursprung mir aber unbekannt ist.

### *Pimarsäure.*

Der Terpentin, der in den Sandebenen von Bordeaux wachsenden *Pinus maritima*, fließt aus 4–5 Fufs hohen Einschnitten auf dem Stamme aus. Er ist wenig flüssig, durchsichtig und sammelt sich theils in an dem Fusse des Baumes gemachten Gruben, theils wird er, durch Verlust an Oel bei Berührung mit der Luft, fest und bleibt an dem Stamm in Gestalt großer weißer Massen, von Talgconsistenz, hängen.

Diese, den Namen Galipot führenden Massen werden für sich gesammelt; oft werden sie auch mit dem flüssigen

Terpentin gemengt und man findet sie dann auch auf dem Boden der Tonnen, in welchem man letzteren weiter schafft.

Diese weissen Massen bestehen vorzugsweise aus körnigen Krystallen einer neuen Säure, welche ich, um Umschreibungen zu vermeiden, *Pimarsäure* nenne, von *Pinus maritima*. Wenn man die von Berzelius vorgeschlagene Nomenclatur nehmen will, so wird sie *saures Alphaharz* der *Pinus maritima* heissen. Um diese Säure rein zu erhalten wählt man die dicksten weissen Massen aus, welche auf dem Boden der Fässer sich befinden, und bisweilen 4—500 Gr. wiegen. Man befreit sie von dem flüssigen Terpentin, zerbricht sie in erbsengroße Stücke, übergießt sie in einem Glasgefäße mit einem Gemenge aus 6 Thl. Alkohol und 1 Thl. Aether, rührt mit einem Stabe schnell um und decantirt; die noch nicht gelösten Stücke werden etwas zerrieben und noch ein- oder zweimal mit dem nemlichen Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen.

Die so erhaltene Säure enthält noch flüssigen Terpentin und Bruchstücke von organischen Materien. Zur völligen Reinigung wird sie in kochendem Alkohol gelöst und die Auflösung an einem ruhigen Orte sich selbst überlassen. Nach 2 oder 3 Tagen bildet sich auf dem Boden der Masse eine Kruste, deren Dicke nach und nach zunimmt. Man nimmt sie heraus, bevor sich alle Säure absetzt, wäscht sie einmal mit etwas kaltem Alkohol und löst sie in kochendem Alkohol wieder auf; beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen erhält man ganz reine Pimarsäure. Die alkoholischen Mutterlaugen lassen den Rest der Säure als ein weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver fallen.

Diese Säure läßt sich auch aus dem Colophonium von Bordeaux darstellen, indem man es, im gepulverten Zustande

zuerst mit kaltem Alkohol behandelt, den Rest in kochendem Alkohol auflöst und krystallisiren läßt.

Die reine Pimarsäure bildet krystallinische, tuberkulöse Massen oder Rinden, von auffallender Weisse, deren Krystalle so gegeneinandergedrückt sind, daß man ihre Form unmöglich erkennen kann. Da die Krystallisation für diese Art von Producten ein wichtiges Kennzeichen ist, so werde ich ein Mittel angeben, sie zu erkennen.

Man löst ein Stückchen der Säure in heissem Alkohol auf, so daß man eine wenig concentrirte Auflösung hat; man bringt einen Tropfen davon auf eine Glasplatte, in welcher eine schwache Vertiefung eingeschnitten ist, bedeckt sie darauf mit einer anderen Glasplatte und bringt das Ganze unter ein Mikroskop von 2 — 300maliger Vergrößerung. Nach einigen Sekunden bemerkt man zuerst sehr regelmässige Ellipsen, deren Durchmesser dem eines Stärkemehlkorns gleich ist; später unterscheidet man, in einigen davon, zwei Durchmesser von gleicher Neigung. Einige dieser Ellipsen sind zu 2 oder zu 3 gruppiert und nehmen dann die Gestalt eines Achtecks oder eines schwach an den Winkeln abgestumpften Rechtecks an. Nach  $\frac{1}{4}$  — 1 Stunde sieht man endlich nur Rechtecke oder Prismen mit rechteckiger Basis, die bisweilen in ein rechtes, sechsseitiges Prisma, ohne Modification, übergehen.

Krystalle von der letzten Form erhält man ganz deutlich und mit bloßem Auge erkennbar, wenn man die, noch Terpentinen enthaltende, alkoholische Auflösung, woraus sich die ersten Krystalle von Pimarsäure abgesetzt haben, in einem etwas hohen Gefäße einen Monat lang der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Diese Säure ist leicht in Aether löslich; Alkohol löst davon, bei 18°,  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts; kochender Alkohol kann wenigstens sein gleiches Gewicht auflösen. Gießt man die

alkoholische Auflösung in viel Wasser, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft pulverig und nicht klebend ist.

Sie schmilzt gegen  $125^{\circ}$ , wird aber erst in einer viel niedrigeren Temperatur wieder fest. Bei  $120^{\circ}$  ist sie klebrig, bei  $90^{\circ}$  sehr dick, bei  $80^{\circ}$  noch weich und wird endlich bei  $68^{\circ}$  fest. Schmilzt man einige Grammen davon rasch in einer Platinschale, und entfernt, nach völliger Schmelzung das Feuer sogleich, so erhält man ein sehr schönes, wie der reinste Bergkrystall durchsichtiges Harz. Verlängert man das Schmelzen, ohne die Temperatur zu erhöhen, so färbt sie sich nach und nach gelbbraun.

Die geschmolzen gewesene Säure verhält sich eigenthümlich gegen Alkohol. Zerreibt man 1 Gr. davon und gießt ohngefähr 1 Gr. Alkohol, bei  $17-18^{\circ}$ , darauf, so löst sich die Säure, unter fortwährendem Reiben, sehr rasch auf.

Gießt man die Auflösung unmittelbar in ein Glas, so trübt sie sich nach einigen Sekunden, indem sich kleine elliptische Krystalle abscheiden. Dies rührt aber nicht von der Verdampfung des Alkohols her, denn die Krystallisation dauert fort, wenn man auch, sogleich nach vollendeter Auflösung 3—4mal mehr Alkohol zusetzt; zur Auflösung müßte man ohngefähr das 10fache Gewicht Alkohol zusetzen.

Dieses Verhalten zeigt hinlänglich, daß die Eigenschaften der Pimarsäure beim Schmelzen sich verändern, und daß sie dabei in einen isomeren Körper übergeht, der aber leicht seinen ersten Zustand wieder annimmt. Diese Veränderung ist nicht von einer Zersetzung begleitet, denn die im leeren Raume getrocknete Pimarsäure verliert beim Schmelzen nur 4 Tausendel Wasser.

Die Pimarsäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak in Wasser und Alkohol lösliche Salze. Ihre alkoholischen

Auflösungen bilden mit alkoholischen Auflösungen von Chlorcalcium, -barium, -strontium und Chlormagnesium keine Niederschläge. Setzt man dem heißen Gemenge etwas Ammoniak zu, so bildet sich sogleich mit dem Kalksalz ein reichlicher weißer Niederschlag, mit Chlormagnesium ein schwacher, nach und nach sich vermehrender Niederschlag; Chlorstrontium wird zuerst davon nicht gefällt, beim Erkalten setzen sich aber einige weiße Flocken ab; Chlorbarium gab nichts damit.

Dieselbe kochende alkoholische Auflösung bringt in kochenden alkoholischen Auflösungen von essigsäurem Kupferoxyd, —Bleioxyd und —Silberoxyd unmittelbar keinen Niederschlag hervor, nach und nach trübt sich aber die Flüssigkeit und es bilden sich nicht krystallisirte saure Salze.

Die lufttrockene Pimarsäure verliert ohngefähr  $\frac{4}{1000}$  Wasser, bevor sie schmilzt und  $\frac{9}{1000}$  wenn man sie mit ihrem 10fachen Gewicht Bleioxyd bis  $125^{\circ}$  erhitzt. Bei  $175^{\circ}$  zersetzt sich die Säure nach und nach, denn beim Zersetzen des Bleisalzes erhält man ein halb festes, halb öliges Produkt, welches aber noch unveränderte Säure enthält.

Das saure pimarsaure Bleioxyd ist weiß, schmilzt wie ein Harz und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gelben Masse. Bei der Destillation liefert es Wasser und ein dickes, theilweise in Kali lösliches Oel. Der unlösliche Antheil ist flüssig, der aufgelöste ist, nach dem Fällen durch eine Säure, braungelb, dick wie Pech. Die Retorte enthält ein Gemenge von Blei und Kohle.

0,300 der geschmolzenen Säure gaben 0,860 Kohlensäure und 0,230 Wasser. Diese 0,300 geschmolzener Säure enthalten aber 15 Zehntausendel Wasser; durch Abzug von den 0,263 des erhaltenen Wassers und Division der Resultate mit 0,2985 erhält man:

			gefunden.		berechnet.	
20 At.	Kohlenstoff . . .	1528,7	—	79,7	—	79,65
30 —	Wasserstoff . . .	187,3	—	9,7	—	9,72
2 —	Sauerstoff . . .	200,0	—	10,6	—	10,63
		<hr/>		1916,0	—	100,00

0,500 im leeren Raume getrocknetes pimarsaures Bleioxyd, das durch Fällen einer kochenden alkoholischen Auflösung von essigsauerm Bleioxyd mit einer kochenden alkoholischen Auflösung von Pimarsäure erhalten wurde, lieferten 0,1325 Bleioxyd; das Atomgewicht der Säure ist hiernach  $3867 : 2 = 1933$ . Die Pimarsäure hat demnach dieselbe Zusammensetzung und Atomgewicht wie die Pinin- und Sylvinsäure.

### Pyromarsäure.

Erhitzt man in einer, mit einer Vorlage versehenen Retorte 10 Gr. Pimarsäure und pumpt den Apparat luftleer, so destillirt eine flüssige, zum großen Theil in der Retorte erstarrende Materie über. Es entwickeln sich Spuren von Wasser, und wenn in der Retorte nur noch  $\frac{1}{20}$  des angewendeten Harzes bleibt, so ist dieses noch durchsichtig, gelb und ohne Beimengung von Kohle. Destillirt man, bis sich nichts mehr entwickelt, so bleibt in der Retorte nur eine unbedeutende Spur Kohle.

Die Säure scheint unverändert übergegangen zu seyn. Das Produkt ist durchsichtig, schwach gelb gefärbt und hart wie Colophonium; durch folgenden Versuch überzeugt man sich aber sogleich, daß man eine neue Verbindung hat. Zerreibt man etwas davon in einem Mörser mit dem zweifachen Gewicht Alkohol, so löst sich sogleich alles auf; nach einigen Sekunden trübt sich die Auflösung. Man bringt einen Tropfen davon zwischen zwei Glasplatten unter das Mikroskop, wo man alsdann eine Menge kleiner Ellipsen bemerkt, die man



für die der Pimarsäure halten würde, wenn sie nicht nach ihrer Hauptaxe entzwei geschnitten wären. Diese halben Ellipsen bilden beim Größerwerden gleichschenklige Dreiecke, deren oberer Winkel abgestumpft ist. Man kann sehr schöne Krystalle erhalten, wenn man das destillierte Harz in kochendem Alkohol auflöst; beim Erkalten, und besser noch beim freiwilligen Verdampfen in einem etwas tiefen Gefäße erhält man Krystallgruppen in der Form von Tafeln oder dreiseitigen Lamellen, deren Seiten 2—3 Linien lang sind. Um diese Säure, welche ich *Pyromarsäure* nennen will, darzustellen, ist es nicht nothwendig, im luftleeren Raume zu destilliren; sie bildet sich ebenfalls unter gewöhnlichem Luftdruck, enthält aber dann etwas eines Oels beigemischt, auf welches ich später zurückkommen werde und dessen Menge um so mehr beträgt, je mehr man Pimarsäure angewendet hat.

Um sie rein zu erhalten, löst man sie in kochendem Alkohol auf und läßt durch Erkalten oder freiwilliges Verdampfen krystallisiren. Der Alkohol hält das Oel aufgelöst. Man wäscht die Krystalle mit Alkohol ab und krystallisirt sie noch einmal um.

Die Säure ist dann farblos, durchsichtig, bei ohngefähr 125° schmelzbar, leichtlöslich in Aether, löslich in dem acht bis zehnfachen Gewicht Alkohol. Nachdem sie geschmolzen war, verhält sie sich gegen Alkohol gerade wie die geschmolzene Pimarsäure d. h. sie löst sich zuerst darin auf und fällt nach einigen Sekunden wieder heraus. Sie läßt sich wiederholt destilliren ohne sich viel zu verändern.

Von der Pimarsäure läßt sich diese Säure noch leicht unterscheiden, wenn man ihre verdünnte, kochende alkoholische Auflösung in eine ebenfalls wenig concentrirte, kochende alkoholische Auflösung von essigsauerm Bleioxyd gießt; es bildet sich sogleich kein Niederschlag, nach und nach setzen

sich aber lange sehr feine Nadeln ab, welche vierseitige, durch Pyramiden begrenzte Prismen bilden. Nach 24 Stunden ist das Salz fast vollständig herauskrystallisirt.

0,400 geschmolzener Pyromarsäure gaben 1,148 Kohlen- säure und 0,357 Wasser, was 79,36 pCt. Kohlenstoff und 9,90 pCt. Wasserstoff entspricht.

Die geschmolzene Säure verlor beim Erhitzen mit über- schüssigem Bleioxyd bis auf  $125 - 130^{\circ} \frac{4}{1000}$  Wasser; zieht man diese von den vorstehenden Resultaten ab, so hat man:

Kohlenstoff . . . . .	79,7
Wasserstoff . . . . .	9,9
Sauerstoff . . . . .	10,4

---

100,0.

0,2545 zweifach pyromarsaures Bleioxyd lieferten 0,0675 Oxyd, was als Atomgewicht der Säure die Zahl 1930 giebt.

Diese Säure besitzt also dieselbe Zusammensetzung und Sättigungscapacität wie die Pimarsäure. Letztere zersetzt sich nicht bei der Destillation im leeren Raume; ihre Mole- küle ordnen sich nur auf eine andere und zwar, wie wir weiter unten sehen werden, beständigere Weise.

In einem, von einem Pariser Droguisten erhaltenen Co- lophonium, dessen Abstammung mir unbekannt ist, fand ich diese Säure ebenfalls in großer Quantität. Es ist wahrschein- lich ein natürliches Produkt einer anderen Pinusart. Ich ver- muthete indessen zuerst, daß dieses Colophonium mit dem Terpentin der *Pinus maritima* bereitet worden und daß die zur Verjagung des Oels nothwendige Temperatur hinrei- chend gewesen sey, um die Pimarsäure in Pyromarsäure überzuführen. Um mich davon zu überzeugen, stellte ich aus dem Terpentin der *Pinus maritima* sowohl mittelst Wärme allein, wie auch durch Wasserdampf, Colophonium dar; ich erhielt aber in dem einen wie in dem andern Falle ein Co- lophonium, welches mittelst Alkohol nur Pimarsäure lieferte.

Man erhält die Pyromarsäure aus dem in Paris käuflichen Colophonium, wenn man es zerreibt, wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol wäscht, um eine unkrystallisirbare, harzartige Säure aufzulösen, die vielleicht nur Piniensäure ist, und den Rückstand in kochendem Alkohol aufnimmt. Beim Erkalten erhält man mit einem gelblichen Syrup gemengte Krystalle, welchen man durch rasches Schütteln mit Alkohol entfernt. Die Krystalle löst man noch zwei- oder dreimal in Alkohol auf.

#### *Amorphe Pimarsäure.*

In einer verschlossenen Flasche aufbewahrte dicke Rinden von Pimarsäure, die vollkommen weiß, etwas zähe und durchscheinend wie weißer Chalcedon waren; waren nach 3 Monaten etwas gelb, sehr brüchig geworden und hatten ihre Durchsichtigkeit verloren. Diese oberflächliche Veränderung veranlaßte mich, zu untersuchen, ob die Säure nicht weiter verändert sey. Ein Theil davon wurde in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen bildeten sich keine Krystalle, ich erhielt aber eine syrupartige, etwas gelbe, an der Luft immer dicker werdende Materie.

Eine andere Portion wurde geschmolzen und mit ohngefähr dem gleichen Gewicht Alkohol zerrieben; die Auflösung ging sogleich vor sich, sie trübte sich aber nicht und setzte auch nach mehreren Tagen nichts ab; wir haben gesehen, daß die Pimar- und Pyromarsäure unter denselben Umständen Auflösungen geben, die sich in einigen Sekunden trüben.

Ein anderer Antheil der nicht geschmolzenen und nicht zerriebenen Säure wurde mit dem gleichen Gewicht Alkohol übergossen, wo sich sogleich alles auflöste; die sich bilden-

den Blättchen konnten dann wiederholt mit viel Alkohol gewaschen werden, ohne sich merklich zu lösen.

Endlich wurde eine alkoholische Auflösung dieser Säure in viel Wasser gegossen; es bildete sich sogleich ein Niederschlag, der sich zu einer weichen, klebrigen Masse vereinigte. Die Pimarsäure fällt unter denselben Umständen in Flocken nieder.

Diese Charaktere sind sehr entscheidend, besonders die bedeutende Differenz in der Löslichkeit in Alkohol. Die Pimarsäure hat demnach mit der Zeit und unter Einfluss des Sonnenlichts eine tiefere Veränderung erlitten, als dies mit der durchsichtigen arsenigen Säure der Fall ist. Diese Veränderung erstreckt sich nicht auf die Zusammensetzung, denn die Analyse gab mir von 0,300 geschmolzener amorpher Säure 0,863 Kohlensäure und 0,260 Wasser, was in 100 Theilen giebt:

Kohlenstoff . . . . .	79,5
Wasserstoff . . . . .	9,8
Sauerstoff . . . . .	10,9.

Zu derselben Zeit liefs ich eine, Terpentin und Pimarsäure enthaltende, alkoholische Mutterlauge verdampfen. Nach 3 Monaten war der Boden des Gefäßes mit Rinden von nicht modificirter krystallisirter Pimarsäure bedeckt; darüber hatte sich eine syrupartige Materie, welche flüssiger Terpentin war, abgelagert; es scheint demnach, das die Gegenwart des letzteren die Transformation der Pimarsäure hindert. Die geschmolzene Säure läfst sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahren, ebenso die krystallisirte Pyromarsäure.

#### *Pimarsäurehydrat.*

Löst man die zerriebene Pimarsäure bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig in concentr. Schwefelsäure, so das sich keine schweflige Säure entwickelt, so erhält man eine braun-

rothe Auflösung, die, nach 24 Stunden in viel Wasser gegossen, einen etwas grauröthlichen flockigen Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag ist nach dem Trocknen keine Pimarsäure mehr, denn seine alkoholische Lösung krystallisirt nicht und seine Zusammensetzung ist verschieden, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht.

0,250 bei 100° getr. Säure gaben 0,703 Kohlensäure und 0,218 Wasser. Diefs giebt:

		berechu.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . .	1528	— 77,56	— 77,76
31 — Wasserstoff . . .	192	— 9,74	— 9,68
2½ — Sauerstoff . . .	250	— 12,70	— 12,56.

Diese Formel entspricht einem Atom Pimarsäure, verbunden mit  $\frac{1}{2}$  At. Wasser. Um sie mit 1 At. Wasser zu erhalten, hätte sie vielleicht nur an der Luft getrocknet werden sollen. Da diese Verbindung bei Destillation keine Pyromarsäure bildet, so enthält sie auch keine Pimarsäure mehr.

#### *Azomarsäure.*

Kocht man Pimarsäure längere Zeit mit viel Salpetersäure, so bildet sich, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine feste, gelbe, harzartige sehr brüchige Kruste, die eine neue Verbindung ist, welche ich *Azomarsäure* nenne. Man kocht sie, zur Entfernung der Salpetersäure, wiederholt mit viel Wasser, zerreibt sie dann und trocknet sie langsam bei 100°. Gepulvert ist diese Säure gelb; sie ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether und nicht krystallisirbar. Ihre alkoholische Auflösung röthet Lakmuspapier. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung und Rücklassung einer voluminösen Kohle und verbrennt wie Harz. Beim raschen Erhitzen verpufft sie nicht wie die salpetersauren Verbindungen des Naphtalen's, Pyren's u. s. w., was beweist, daß der Stick-

stoff darin nicht als salpetrige oder Salpetersäure vorhanden ist. Erhitzt man in verschlossenen Gefäßen, so entwickelt sich eine geringe Menge Oel. Die Auflösung in Schwefelsäure wird durch Wasser in Flocken gefällt. Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche Salze; das Barytsalz ist unlöslich; eine alkoholische Auflösung von Azomarsäure bringt in einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd gelbliche Niederschläge hervor. Das trockene Bleisalz, langsam erhitzt, zersetzt sich plötzlich.

0,396, bei 100° getr. Säure gaben 0,819 Kohlensäure und 0,195 Wasser.

0,338 gaben 21 C. C. Stickgas bei 20° und 0,764 mm.; dies entspricht 19,2 C. C. bei 0,76 mm. und bei 0° = 7,19 pCt. Stickstoff. Man erhält hieraus folgende Formel:

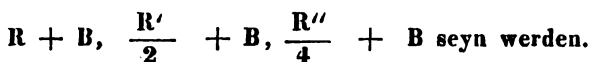
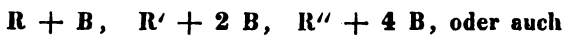
		berechn.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . .	1528	57,8	57,2
22 — Wasserstoff . . .	137	5,2	5,4
8 — Sauerstoff . . .	800	30,3	30,2
2 — Stickstoff . . .	177	6,7	7,2
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2642	100,0	100,0.

0,500 azomarsaures Bleioxyd, durch Mengen zweier alkoholischer Auflösungen von Azomarsäure und von essigsaurem Bleioxyd dargestellt und bei 100° getrocknet, gaben 0,182 Bleioxyd; das Atomgewicht der Säure hieraus ist = 2435; durch Addition von 2 At. Wasser erhält man 2660, die Rechnung giebt 2642.

Die Formel der Azomarsäure wäre demnach  $C_{20} H_{18} O_6 N_2 + H_4 O_2$ . Wir haben aber angenommen, daß das pinin-, sylvin-, pimar- und pyromarsaure Bleioxyd zweifach saure Salze seyen. Aus demselben Grunde muß auch dieses ein solches seyn und ihre Formel wird also  $C_{10} H_9 O_3 N + H_2 O$ .

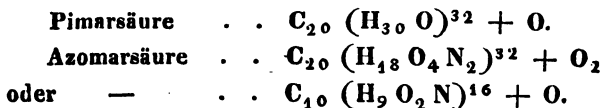
Diese Säure hat eine doppelt so große Sättigungscapazität wie die Pimar- und Pyromarsäure; oder man kann auch sagen, daß das Atom der Pimarsäure, indem es sich höher oxydirte, sich gespalten hat; wie das des Camphers bei seinem Uebergang in Camphersäure.

Die schon von mir berührte Frage, ob nämlich die Radikale bei ihrer höheren Oxydation ihre Sättigungscapazität verdoppeln oder sich spalten, scheint mir von Interesse zu seyn. Ein Radikal R wird also, indem es sich mehr und mehr oxydirt, Salze geben, deren Formeln



In diesem besonderen Falle würden die ungleichen Zahlen der Atome des Wasserstoffs und Stickstoffs ein Grund seyn, die Azomarsäure als eine nach der Formel  $R + 2 B$  zusammengesetzte Verbindung zu betrachten.

Vergleichen wir nun die Formel dieser Säure mit der, woraus sie entstanden ist, so sehen wir, daß diese 6 Aeq. Wasserstoff verloren hat, die nicht durch 6, sondern durch 7 Aeq. Stickstoff und Sauerstoff ( $N_2 = O_3$ ) ersetzt worden sind. Die rationelle Formel beider Säuren ist also:



#### *Pimaron.*

Es ist erwähnt worden, daß die Pimarsäure bei der Destillation im leeren Raume ihre Form und Eigenschaften, nicht aber ihre Zusammensetzung ändert, und daß sie beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck sich theilweise, unter Abgabe von mehr oder weniger Wasser, zersetzt, indem ein Gemenge von Pyromarsäure mit einer eigenthümlichen öl-

artigen Materie entsteht, welche ich *Pimaron* nenne. Man muß, um davon nur eine geringe Menge zu erhalten, wenigstens 8—10 Pfd. Pimarsäure destilliren. Das Produkt ist um so flüssiger, je mehr Säure man angewendet hat; bei 8—10 Pfd. ist es sehr dick und hat mit den von Fremy und Caillet bei der Destillation verschiedener Colophoniumsorten erhaltenen Produkten keine Aehnlichkeit.

Man verseift eine gewisse Portion des Destillats mit Kali; das *Pimaron*, obschon in Alkalien unlöslich, löst sich darin mit der Pyromarsäure auf. Die Seife wird getrocknet, zerrieben und stark mit soviel Aether geschüttelt, daß etwas davon obenaufschwimmt; die ätherische Auflösung, welche das *Pimaron* und etwas pyromarsaures Kali enthält, wird abgossen. Zur Abscheidung des letzteren muß man den Aether verdunsten und den Rückstand mit Wasser behandeln, welcher das pyromarsaure Kali auflöst. Das *Pimaron* wird dann mit wässrigem Kali gewaschen und im leeren Raume getrocknet. Es ist gelblich, flüssig wie ein fettes Oel, löslich in Alkohol und Aether. Setzt man einige Tropfen der Luft aus, so werden sie nach einem Monat fast ganz fest, indem sie wahrscheinlich Sauerstoff aufnehmen und Säure bilden, denn Kali nimmt alsdann daraus eine Materie auf, die durch Säuren wieder gefällt wird.

Das *Pimaron* wird durch Chlor und Salpetersäure zersetzt.

0,366 gaben 1,130 Kohlensäure und 0,340 Wasser. Diefs entspricht:

	berechn.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . .	84,7	85,3
28 — Wasserstoff . . .	9,7	10,3
1 — Sauerstoff . . .	5,6	4,4
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0.

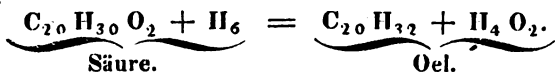
Das *Pimaron* wäre hiernach Pimarsäure minus 1 At.



Wasser; da ich indessen über die Reinheit des Produktes nicht gewiß bin, so will ich kein bedeutendes Gewicht auf diese Angaben legen.

Wir haben in dem Vorhergehenden 5 — 6 isomere Verbindungen kennen gelernt, die unter sich die größte Analogie haben; fügt man hierzu noch die *Pinin-* und *Sylvinsäure*, die nach meiner Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die vorstehenden Säuren haben, so hätten wir mindestens 7 — 8 isomere, in dem Terpentin der verschiedenen *Pinus*-arten vorkommende Säuren. Sind dieß die einzigen in den *Terpentin*en enthaltenen Säuren? Ist die *Abietinsäure* davon verschieden? Ist die von mir analysirte *Sylvinsäure* die nämliche, wie die in rhomboidalen Tafeln krystallisirte Säure von *Unverdorben*? Bei der Bekanntmachung meiner Analyse erwähnte ich, daß die *Krystallform* meiner Säure nicht ganz mit der der *Sylvinsäure* übereinstimme. Alles dieß macht es nothwendig, zu untersuchen, ob jede *Pinusart* nicht eine verschiedene Säure enthält. Alle *Coniferen* scheinen dasselbe flüchtige Oel zu produciren; man hat versucht, die Bildung der *Pinin-* und *Sylvinsäure* durch *Oxydation* dieses Oels an der Luft zu erklären. Man müßte alsdann annehmen, daß dieses Oel, indem es sich unter gleichen Umständen oxydirt, bald *Pinin-* oder *Sylvinsäure*, bald *Pimar-* oder *Pyromarsäure* bilden könne. Ich habe gezeigt, daß diese Säuren nicht mehr die Elemente des *Terpentinöls* enthalten und daß man sie als Oel betrachten müsse, welches 1 Aeq. *Wasserstoff* verloren und 2 Aeq. *Sauerstoff* aufgenommen hat. Ich wollte damit keineswegs sagen, daß die *Pinin-* und *Sylvinsäure* u. s. w. zuerst *Terpentinöl* gewesen seyen, ich wollte nur die Beziehung in der Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen andeuten; denn ich glaube, daß man ebenso gut voraussetzen könnte, daß das Oel durch Veränderung der verschiedenen isomeren Körper (*Pinin-*, *Sylvin-*

säure u. s. w.) in dem Innern der Vegetabilien entsteht, eine Veränderung, durch welche sie sich alle in einen und denselben Körper, das Terpentinöl, umwandeln, indem sie 2 Aeq. Sauerstoff gegen 1 Aeq. Wasserstoff austauschen; man hätte dann:



In keinem Fall findet diese Bildung, wenn die erwähnten Säuren durch Einwirkung des Sauerstoffs auf das Oel entstehen, während des Ausfließens des Terpentins durch den Zutritt der Luft statt; denn wenn dieser, zuerst ziemlich flüssig, nach und nach sich verdickt, und auf dem Stamme des Baumes selbst Pinin- oder Pimarsäure absetzt, so rührt dieß von der Verflüchtigung eines Theils Oel her, welches die aufgelöste Säure zurückläßt.

Es wäre nicht ohne Interesse, auszumitteln, in wie weit die folgende Bemerkung gegründet ist, daß nämlich die Coniferen, welche, wenn ich mich so ausdrücken kann, isomorph und aus isomorphen elementaren Gefäßen gebildet sind, alle eine und dieselbe Verbindung, das Terpentinöl, erzeugen, und daß jede Art außerdem einen von dem der anderen Arten verschiedenen, aber damit isomeren Körper producirt.

(Annal. de chim. et de phys. T. LXXII. p. 383.)

---

## Ueber verschiedene Verbindungen des Anthracen's; von *Demselben*.

---

In einer früheren Abhandlung über das Pyren habe ich die Analogie zwischen dieser Verbindung und dem Anthracen

(Paranaphthalin) dargethan und die Gründe angegeben, welche mir für die Existenz eines, mit dem salpetrigsauren Pyrenase isomeren salpetrigsauren Anthracenase oder Anthracenese zu sprechen scheinen. Bei Untersuchung eines Erdharzes, wo ich 5 — 6 Grm. Anthracen erhielt, suchte ich diese salpetrigsaure Verbindung darzustellen, um sie näher studiren zu können; ich erhielt dabei gleichzeitig mehrere andere Verbindungen, deren Untersuchung indessen, da ich nur mit ganz geringen Mengen von Material arbeiten konnte, der Bestätigung bedarf.

Um diese verschiedenen Verbindungen darzustellen brachte ich 4 — 5 Grm. Anthracen nur einige Momente mit Salpetersäure zum Sieden; es bildete sich, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, auf der Oberfläche der Säure eine gelbröthliche Schichte, in welcher man mit bloßem Auge kleine krystallinische Nadeln unterscheiden konnte.

Die feste Materie wurde, nach Entfernung der Salpetersäure mit kochendem Wasser gewaschen, dann mit Aether behandelt und das Ganze auf ein Filter gebracht. Der Rückstand A wurde mit Aether gewaschen. Die Auflösung wurde verdampft und mit sehr wenig Aether behandelt; dieser liefs eine Materie B zurück und löste eine orangerothe Materie C auf. Zur Gewinnung der letzteren verdampfte man die Auflösung und behandelte den Rückstand zum zweiten Male mit sehr wenig Aether, der dann verdunstet wurde. Der Rückstand war weich, wurde aber, beim Austreiben von allem Aether, fest.

Um die Materie B zu reinigen wurde sie zuerst mit etwas kaltem Aether gewaschen, dann mit hinreichend Aether zum Sieden erhitzt, um den größten Theil aufzulösen; beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen setzte sich die Materie B als gelbes, kaum krystallinisches Pulver ab.

Die Materie A, die sich bei der ersten Behandlung nicht

aufgelöst hatte, wurde zuerst mit Aether gewaschen, dann in viel siedendem Aether aufgelöst; beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen setzten sich kleine gelbe Nadeln ab.

Diese 3 Verbindungen lassen sich also durch Aether von einander trennen, indem B sehr leicht, C ein wenig und A schwierig darin auflöslich ist.

### B. Binitrite d'anthracenèse.

Diese Verbindung ist orangegelb, geruchlos, unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt eines kaum krystallinischen Pulvers absetzt; Aether löst sie leichter auf; sie schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, aus langen Nadeln bestehenden Masse.

Beim Erhitzen in einer kleinen Röhre entwickelt sich eine Substanz, auf die ich wieder zurückkommen werde, und die sich in leichten etwas gelb gefärbten Flocken verdichtet. Erhitzt man rasch, so zersetzt sie sich plötzlich, unter Verbreitung eines röthlichen, von dichtem braunen Rauche begleiteten Scheins; in der Röhre bleibt viel Kohle zurück.

Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe; Wasserzusatz schlägt daraus eine flockige Materie nieder.

Von einer siedenden alkoholischen Kalilösung wird sie zersetzt; die Flüssigkeit ist braunroth gefärbt und läßt auf Zusatz von Säuren eine braune, der Ulminsäure ähnliche Substanz fallen.

0,200 gaben 0,468 Kohlens. u. 0,062 Wasser.

0,100 — 8 C. C. Stickgas bei 15° u. 0.<sup>n</sup>, 760 = 7,55 C. C. bei 0° = 9,56 pCt.

Man erhält hieraus:

		berechn.	gefund.
30 At. Kohlenstoff . .	2292,6	— 64,20	— 64,70
20 — Wasserstoff . .	124,8	— 3,49	— 3,44
8 — Sauerstoff . .	800,0	— 22,51	— 22,30
4 — Stickstoff . . .	354,9	— 9,80	— 9,56
	<u>3571,4</u>	<u>— 100,00</u>	<u>— 100,00.</u>

Das Aeq. des Anthracen's ist, nach seiner Dampfdichte,  $C_{30}H_{24}$ . Die vorstehende Verbindung entsteht daher auf folgende Art:



Das Anthracen und Pyren, die unter sich isomer und in so vielen Beziehungen sich ähnlich sind, geben mit Salpetersäure zwei ebenfalls isomere Verbindungen; die Pyren-Verbindung hat indessen die Formel  $C_{15}H_{10}O + N_2O_3$ .

Die beiden salpétrigsauren Verbindungen sind indessen sehr verschieden: die des Pyrens ist in kochendem Alkohol schmelzbar, in Alkohol und Aether unlöslich und durch Schmelzen nicht krystallisirbar.

Das Pyren und Anthracen lassen sich durch folgendes Verhalten von einander unterscheiden.

Man erhitzt eine sehr geringe Quantität davon auf einer Glasplatte bis zum Schmelzen. Ist es Anthracen so entwickelt sich ein krystallinischer Rauch, der sich theilweise in Schuppen auf der Glasplatte absetzt; beim Pyren ist der Rauch nicht krystallinisch.

### C. *Trinitrite hydraté d'anthracénise.*

Dieser Körper ist orangeroth, harzartig, leicht schmelzbar und in Aether löslich. In mäfsiger Wärme zersetzt er sich, unter Entwicklung von sauren Dämpfen und eines krystallinischen Sublimats; es bleibt viel Kohle zurück. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre zersetzt er sich wie die vorhergehende Verbindung.

0,336 gaben 0,630 Kohlensäure und 0,110 Wasser. Diefs entspräche:

		berechn.	gefunden.
30 At. Kohlenstoff . . .	2292,6	— 51,2	— 51,8
24 — Wasserstoff . . .	150,0	— 3,4	— 3,6
15 — Sauerstoff . . .	1500,0	— 33,5	— „
6 — Stickstoff . . .	531,0	— 11,9	— „
	<b>4473,6</b>	<b>— 100,0.</b>	

Ich habe den Stickstoffgehalt dieser Verbindung aus Mangel an Materie nicht ausgemittelt. Die Berechnung wurde nach der Formel  $C_{30} H_{24} + 3 N_2 O_5$  gemacht, wornach es eine Verbindung von Anthracen mit 3 At. Salpetersäure oder besser noch, den anderen Verbindungen dieser Art analog, ein wasserhaltiges, salpetrigsaures Anthracenis,  $C_{30} H_{18} O_3 + 3 N_2 O_3 + 3 H_2 O$  wäre.

#### A. Nitrite d' Anthracénise.

Diese Verbindung ist gelb, bei ziemlich hoher Temperatur schmelzbar, erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen Nadeln bestehenden Masse, entwickelt beim anfangenden Schmelzen einen Rauch, der sich, ähnlich wie bei einem vor dem Löthrohr geschmolzenen Antimonkugelchen, darauf naddelförmig absetzt. Ich weiß nicht, ob es in diesem Fall unverändert sublimirt. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre verbrennt es.

Es ist in Alkohol und kochendem Aether etwas auflöslich; beim Erkalten krystallisirt es in kleinen durch 2 Spitzen begränzten Prismen. Aus der Auflösung in Schwefelsäure wird es durch Wasser gefällt. Durch eine heisse weingeistige Kalilösung wird es leicht zersetzt. .

0,210 gaben 0,549 Kohlens. u. 0,072 Wasser.

0,100 — 5 C. C. bei 20° u. 0,767 oder

4,68 C. C. bei 0° und 0<sup>m</sup> 760 = 5,9 pCt.

Man erhält hiernach :

		berechn.	gefund.
30 At. Kohlenstoff . . .	2293	— 72,6	— 72,3
18 — Wasserstoff . . .	112	— 3,5	— 3,8
6 — Sauerstoff . . .	600	— 18,3	— 18,0
2 — Stickstoff . . .	177	— 5,6	— 5,9
	3182	— 100,0	— 100,0

was einem salpetrigsauren Anthracenis,  $C_{30}H_{18}O_3 + N_2O_3$  entspricht.

*Nitrite hydraté d'anthracénose.*

Die von der Reinigung der 3 vorhergehenden Verbindungen herrührenden intermediären Producte wurden mehrere Stunden mit Salpetersäure im Sieden erhalten, bis nemlich die Auflösung vollkommen war.

Die erkaltete Flüssigkeit war nach 24 Stunden mit durchsichtigen, fast farblosen Nadeln erfüllt. Diese wurden herausgenommen und die davon abgeessene Salpetersäure mit Wasser vermischt, wo sich ein Niederschlag bildete, der zu den Nadeln gethan wurde. Das Ganze wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Diese Verbindung, welche ich *nitrite d'anthracénose* nenne, ist schwach gelb gefärbt, unlöslich im Wasser, weniger löslich im Alkohol und Aether als die vorhergehenden. Sie ist schmelzbar, krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Wenn man sie im Schmelzen erhält, so entwickelt sie, wie die anderen salpetrigsauren Verbindungen, eine flockige, krystallinische Materie und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre zersetzt sie sich unter Lichtentwicklung.

0,190 gaben 0,463 Kohlens. u. 0,062 Wasser.

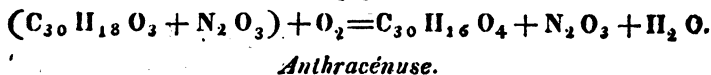
0,120 — 6 C. C. Stickgas bei 20° u. 0<sup>m</sup> 761.

oder 5,6 C. C. bei 0° u. 0<sup>m</sup>, 78 = 5,8 pCt.

Dieses giebt:		berechn.	gefund.
30 At. Kohlenstoff . . .	2293	— 67,8	— 67,4
18 — Wasserstoff . . .	112	— 3,3	— 3,6
8 — Sauerstoff . . .	800	— 23,7	— 23,2
2 — Stickstoff . . .	177	— 5,2	— 5,8
		<b>3382</b>	<b>— 100,0 — 100,0.</b>

Diese Verbindung läßt sich als wasserhaltiges salpetrig-saures Anthracenose  $C_{30} H_{16} O_4 + N_2 O_3 + H_2 O$ , betrachten.

Vergleicht man diese Formel mit der des salpetrigsauren Anthracenis, so sieht man, daß dieses 1 Aeq. Wasserstoff verloren und dafür 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen hat. Das Wasser ist in der Verbindung geblieben:



Unter dem Namen *Paranaphthalese* habe ich eine Verbindung beschrieben, die man erhält, wenn man Anthracen mit Salpetersäure kocht, zur Trockne verdampft und den Rückstand sublimirt. Ich hielt dieses sublimirte Produkt für ein unmittelbares Resultat der Einwirkung der Salpetersäure; die Analyse, welche ich vor einigen Jahren mitgetheilt habe, war mit einem Produkte angestellt, das von einer raschen Zersetzung des Gemenges der vorhergehenden Körper, die ich damals nicht kannte, herrührte. Die Art der Darstellung dieses Produktes konnte über die Richtigkeit seiner Analyse, die mir 80 und 81 pCt. Kohlenstoff gegeben hatte, Zweifel lassen; ich habe es daher reiner zu erhalten gesucht.

Ich habe hierzu das Anthracen vollkommen in salpetrig-saures Anthracénos verwandelt; dieses wurde, nach dem Trocknen, in eine Schale von 2—3 Zoll Durchmesser gebracht, letztere mit einer anderen gleich großen Schale, die etwas Wasser enthielt, bedeckt und das untere Gefäß langsam erhitzt: es sublimirten Nadeln von Anthracénuse, die von Zeit zu Zeit herausgenommen wurden. Diese zuerst



weißen Nadeln färbten sich, gegen Ende der Operation gelb; sie müssen, um sie rein zu haben, mit Aether gewaschen werden, der eine gelbe harzartige Materie auflöst.

I. 0,200 gaben 0,577 Kohlens. u. 0,062 Wasser

II. 0,200 — 0,574 — u. 0,063 „

Dies entspricht:

			berechn.	gefund.			
				I.	II.		
30 At. Kohlenstoff	2293	—	79,61	—	79,77	—	79,35
14 — Wasserstoff	87	—	3,03	—	3,44	—	3,49
5 — Sauerstoff	500	—	17,36	—	16,79	—	17,16
			2880	—	100,00	—	100,00
				—	100,00	—	100,00

Diese Verbindung läßt sich als Anthracen betrachten, worin 5 Aeq. Wasserstoff durch 5 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind.

Nach dem Versuch würde die Zahl der Atome des Wasserstoffes eher 16 als 14 seyn, man muß indessen in Betracht ziehen, daß die Quantität des Wasserstoffs einerseits sehr gering ist und daß ich anderseits nur sehr wenig Materie angewendet hatte. Beides trägt zur Vermehrung der relativen Anzahl der Wasserstoffatome bei.

Die salpetrigsauren Verbindungen des Anthracenes und *Anthracenis* entwickeln beim gelinden Erhitzen, eine Materie, die gerade so sublimirt wie Anthracenus. Es bleibt noch auszumitteln ob dabei immer dieselbe Verbindung erzeugt wird.

#### *Chloranthracénèse.*

Chlor zersetzt das Anthracen langsam unter Entwicklung von Salzsäure; wenn die Einwirkung vollkommen seyn soll, muß dieser Kohlenwasserstoff gepulvert und auf einer flachen, in einer weithalsigen Flasche stehenden Schale dünn ausgebreitet seyn.

Man läßt das Gas 48 Stunden lang mit dem Anthracen in Berührung und erhitzt, um das Anthracen aufzulösen, das neue Produkt zuerst mit wenig, dann mit viel Aether zum Sieden. Beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen setzen

sich nach und nach längliche etwas gelbe Blättchen von Chloranthracénese ab.

Diese Verbindung ist schmelzbar und sublimirt unverändert.

0,1685 gaben 0,422 Kohlensäure und 0,057 Wasser.

Diefs entspricht :

	berechn.	gefunden.
30 At. Kohlenstoff . . .	69,4	69,25
20 — Wasserstoff . . .	3,7	3,80
4 — Chlor . . . . .	26,9	26,95
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,00.

Sie ist Anthracen, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind, was mit der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas im Einklang steht.

#### *Salpetrigsaure Verbindungen des Chrysen's.*

Ich habe gezeigt, dafs das Chrysen mit Salpetersäure eine Verbindung liefert, deren Formel  $C_{12} H_6 O + N_2 O_3$  ist. Ich versuchte mit dem Reste, der mir davon übrig geblieben war, durch überschüssige Säure noch andere Verbindungen darzustellen. Durch längeres Kochen mit dem dreifsig- bis vierzigfachen Gewicht Säure löste er sich endlich auf, und bei Zusatz von Wasser zu der Säure schlug sich eine flockige, schön orangefelbe Materie nieder, die gewaschen und getrocknet wurde.

0,300 gaben 0,625 Kohlensäure und 0,063 Wasser.

0,110 — 11 C. C. Stickgas bei 20° und 0,mm765 oder 10,3 C. C. bei 0° und 0,m 76 = 11,8 pCt.

Hieraus erhält man:

	berechn.	gefunden.
12 At. Kohlenstoff . . .	58,22	57,6
3 — Wasserstoff . . .	2,00	2,3
2 — Stickstoff . . . .	11,24	11,8
4½ — Sauerstoff . . .	28,54	28,3
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,0.

Nimmt man die Formel des Chrysen's doppelt, so läßt sich das nitrite de chrysnase als ein binitrite de chrysnese,  $C_{24} H_{12} O_4 + 2 N_2 O_3$ , betrachten und die Formel des letzteren würde alsdann  $C_{24} H_{10} O_5 + 2 N_2 O_3$  oder ein binitrite de chrysnise seyn.

Ich gestehe indessen, daß eine einzige Analyse nicht hinreicht, um diese Formel festzustellen. Diese neue Verbindung hat überdies mit dem nitrite de chrysnase viele Aehnlichkeit; es ist nur orangegeib, während das letztere orangeroth ist.

Das Anthracen giebt, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, eine Reihe von Verbindungen, in welchen der Wasserstoff entzogen und durch sehr verschiedene Mengen von Sauerstoff und Stickstoff ersetzt ist; das Anthracénus selbst ist nicht durch gewöhnliche Substitution entstanden, denn es ist ein Produkt der Zersetzung des salpétrigsauren Anthracénos durch höhere Temperatur:

Ihre Formeln sind folgende; das zweite Glied darin ist unbekannt.

Arthracène . . . . .	$C_{30} H_{24}$ .
Nitrite d'anthracénase	$C_{30} H_{22} O + N_2 O_3$ .
Binitrite d'anthracénase	$C_{30} H_{20} O_2 + 2 N_2 O_3$ .
Trinitrite d'anthracénise	$C_{30} H_{18} O_3 + 3 N_2 O_3 + 3 H_2 O$ .
Nitrite d'anthracéuise	$C_{30} H_{16} O_3 + N_2 O_3$ .
Nitrite d'anthracénose	$C_{30} H_{16} O_4 + N_2 O_3 + H_2 O$ .
Anthracénuse . . . . .	$C_{30} H_{14} O_5$ .
Chloranthracénuse . . . . .	$C_{30} H_{20} Cl_4$ .

(Annal. de chimie et de phys. T. LXXII. pag. 415.)

## Ueber die Nitrobenzinsäure; von G. J. Mulder.

(Aus dem Bull. des Scienc. phys. et nat. en Néerl. vom Verf. übersaudt.)

Wenn man Benzoesäure mit überschüssiger Salpetersäure in der Siedhitze behandelt, so löst sie sich, unter rother Färbung der Flüssigkeit und gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydgas auf. Setzt man das Sieden mehrere Stunden lang fort, so hört endlich die Gasentwicklung auf und die Flüssigkeit entfärbt sich. Die erkaltende Flüssigkeit setzt Krystalle ab, die, dem Ansehen nach, der Benzoesäure gleichen, und gesteht endlich zu einer festen, krystallinischen Masse, aus der man durch Kochen mit Wasser eine neue Säure ausziehen kann, die ich *Nitrobenzinsäure* nenne, um ihre Entstehung und Zusammensetzung anzudeuten.

Dieselbe Säure entsteht bei Behandlung mehrerer Substanzen mit Salpetersäure, von denen man früher annahm, daß sie sich mit Salpetersäure in Benzoesäure umwandeln. Die vorgebliche Benzoesäure ist nichts anderes, als die neue Säure. Mehrere dieser Substanzen, die sich endlich in Nitrobenzinsäure umwandeln, bildeten vorher Benzoesäure, die sich dann ihrerseits durch die Einwirkung der Salpetersäure zersetzte.

Behandelt man z. B. Zimmtsäure oder Zimmtöl mit Salpetersäure, so bildet sich, wie Hr. Dumas erwiesen hat, wirklich Benzoesäure. Je stärker aber die Salpetersäure war, desto leichter verwandelt sich die gebildete Benzoesäure in Nitrobenzinsäure, so daß eine sehr verdünnte Salpetersäure zur Gewinnung von Benzoesäure hinreichend und selbst unerläßlich ist.

Plantamour \*) hat kürzlich die Aufmerksamkeit auf eine neue Säure gelenkt, die er aus Zimmtsäure mittelst Salpetersäure erhielt. Die bei der Analyse dieser Säure von Plantamour erhaltenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff sind dieselben, welche ich bei der aus Benzoesäure dargestellten Nitrobenzinsäure erhalten habe. Ein direkter Versuch mit der aus Zimmtsäure durch Salpetersäure dargestellten Säure zeigte mir, daß die Säure von Plantamour Stickstoff enthalte, ebenso wie die Nitrobenzinsäure, und daß beide dieselbe neue Säure sind.

Die Nitrobenzinsäure läßt sich sehr leicht ganz rein erhalten. Man löst sie in heißem Wasser auf und läßt die Auflösung erkalten. Die beim Erkalten krystallisirte Säure wird noch einmal umkrystallisirt. Wenn man zu ihrer Darstellung Zimmtöl oder Zimmtsäure anwendet, so ist die Reinigung schwieriger als bei der Anwendung von Benzoesäure.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde durch die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes und der reinen Säure ausgemittelt. Das Silbersalz wurde durch Fällen einer neutralen Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt.

I. 0,224 bei 100° getrocknetes, aus Cassienöl dargestelltes Silbersalz gaben 0,250 Kohlensäure und 0,035 Wasser.

0,105 gaben 0,041 metall. Silber = 39,05 pCt.

II. 0,393 Silbersalz aus zersetzter Benzoesäure gaben 0,440 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

0,2565 gaben 0,0095 Silber = 38,80 pCt.

III. 0,442 eines anderen Silbersalzes aus Benzoesäure gaben 0,500 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

0,461 gaben 0,179 Silber = 38,83 pCt.

\*) Diese Annal. B. XXX. S. 349.

0,728 gaben 87 C. C. Stickgas bei 17°,25 und 764mm. vor dem Versuch und 118 C. C. nach dem Versuch.

IV. 0,436 eines dritten Silbersalzes aus Benzoesäure gaben 0,493 Kohlensäure und 0,063 Wasser.

0,245 gaben 0,095 Silber = 38,78 pCt.

Dieses entspricht:

	Gefunden.				At.	berechn.
	I.	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	30,99	30,96	31,27	31,27	14	31,03
Wasserstoff	1,73	1,42	1,51	1,63	8	1,45
Stickstoff	„	„	5,06	„	2	5,13
Sauerstoff	„	„	20,53	„	7	20,30
Silberoxyd	42,04	41,67	41,69	41,65	1	42,09.

I. 0,488 der durch Salpetersäure zersetzten Benzoesäure gaben 0,904 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

II. 0,554 von einer anderen Bereitung gaben 1,024 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

0,613 gaben 94 C. C. Stickgas bei 17° und 759,7mm. vor dem Versuch und 134 C. C. bei 16°,75 und 762,3mm. nach dem Versuch.

III. 0,413 von einer dritten Bereitung gaben 0,762 Kohlensäure und 0,111 Wasser.

Das durch Verbrennen mit Kupferoxyd erhaltene Stickgas verhielt sich zur Kohlensäure = 19 : 266 = 1 : 14 in Vol.

	berechn.	gefunden.			
		I.	II.	III.	
14 At. Kohlenstoff	1070,12	50,73	51,22	51,11	51,02
10 — Wasserstoff	62,40	2,96	3,00	3,07	2,90
2 — Stickstoff	177,04	8,39	„	8,27	8,44
8 — Sauerstoff	800,00	37,92	„	37,55	37,55
	2109,56	100,00		100,00	100,00.

Die Formel der wasserhaltigen Säure ist demnach  $C_{14}H_8N_2O_7 + aq.$  und die der wasserfreien  $C_{14}H_8N_2O_7$ , was für letztere in 100 Theilen giebt:

		berechnet.
14 At. Kohlenstoff . . . . .	1070,12	— 53,58
8 — Wasserstoff . . . . .	49,92	— 2,50
2 — Stickstoff . . . . .	177,04	— 8,87
7 — Sauerstoff . . . . .	700,00	— 35,05
	<hr/>	
	1907,08	— 100,00.

Man kann die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel  $C_{14}H_8O_4 + N_2O_3$  ausdrücken, d. h. salpetrige Säure verbunden mit einem organischen Körper, welcher Benzoesäure, minus 2 At. Wasserstoff plus 1 At. Sauerstoff wäre =  $C_{14}H_{10}O_3 - H_2 + O = C_{14}H_8O_4$ .

Herr Marchand, der sich ebenfalls mit Versuchen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure beschäftigt hat, theilte mir die nachstehenden Zahlenresultate mit:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . . . . .	50,96	— 50,85	— 50,90	— 51,00
Wasserstoff . . . . .	3,00	— 2,98	— 2,99	— 2,95
Stickstoff . . . . .	8,26	— 8,30	— 8,52	— „
Sauerstoff . . . . .	37,78	— 37,87	— 37,59	— „

Die von Marchand aus der Zimmtsäure dargestellte Säure hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie die von mir aus Cassienöl und Benzoesäure erhaltene. — Die Nitrobenzinsäure bietet also eine neue Beziehung zwischen den Produkten des Zimmts und der Benzoe dar.

Ich gehe nun zur Beschreibung des Verhaltens und der Eigenschaften der Säure über.

Aus Wasser krystallisirt erhält man sie in Gestalt einer weissen, aus kleinen Krystallen gebildeten, krystallinischen Masse. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser auf, und schmilzt darin, wenn die Menge des Auflösungsmittels zur

Lösung nicht hinreicht, zu einem Oel, das schwerer ist als Wasser; eine Eigenschaft, die sie mit der Benzoesäure u. s. w. gemein hat. Sie schmilzt also im Wasser unter  $100^{\circ}$  und bildet wahrscheinlich eine Verbindung von mehr als 1 At. Wasser mit wasserfreier Säure. Die ölartige Materie wird beim Erkalten hart, brüchig, und hat die Formel  $C_{14}H_{10}N_2N_8$ .

Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von Wasser schwieriger aufgelöst. Bei  $10^{\circ}$  C. lösen 400 Th. Wasser 1 Th. Säure auf; bei  $100^{\circ}$  löst sich 1 Th. Säure in 10 Th. Wasser. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich; die Auflösungen reagieren stark sauer.

Bei  $100^{\circ}$  verliert die Säure nichts, schmilzt bei  $127^{\circ}$  und fängt schon an bei  $110^{\circ}$  zu sublimiren. Wenn die Säure rein ist, so sublimirt sie ohne Veränderung. Eine etwas gefärbte Säure hinterläßt dabei etwas Kohle.

0,429 der reinen sublimirten Säure gaben 0,786 Kohlen- säure und 0,122 Wasser.

Kohlenstoff . . . .	50,90
Wasserstoff . . . .	3,16.

Die sublimirte Säure ist vollkommen weiß, in feinen Nadeln krystallisirt. Die Dämpfe derselben reizen zum Husten.

Sublimirt man die Nitrobenzinsäure in trockenem Chlor- gas, so entwickelt sich dabei nichts. Wird die im Chlor sublimirte Säure in Wasser gelöst und krystallisirt, so hat sie dieselben Eigenschaften wie vorher und enthält kein Chlor; die Auflösung riecht aber beim Verdampfen schwach nach Nitrobenzid.

Die reinste Säure, selbst die sublimirte, zersetzt sich beim Kochen, wird schwarz und liefert brenzliche Gase.

In starker Salpetersäure löst sich die Nitrobenzinsäure, wie schon aus ihrer Entstehung hervorgeht, ohne Zersetzung auf; beim Erkalten scheidet sie sich in Krystallen ab. Salz-



säure löst sie ebenfalls in der Siedhitze auf und läßt sie beim Erkalten wieder fallen. Von Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung aufgelöst; beim Erhitzen sublimirt etwas Säure unzersetzt, und beim Siedpunkt der Schwefelsäure wird die Farbe sehr schön roth. Ein Teig von Nitrobenzinsäure und Schwefelsäure schmilzt bei gelindem Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit; es sublimirt Säure, bei steigender Temperatur wird die Farbe intensiv roth, ohne daß sich Gas entwickelt. Mischt man dann die dicke, noch heiße Flüssigkeit mit viel Wasser, so färbt sich dieses roth, und es setzen sich graue Flocken ab, die, auf einem Filter ausgewaschen, aus unveränderter Säure bestehen. Die durchgelaufene blafsrothe Flüssigkeit wird beim Sättigen mit kohlen-saurem Baryt blafsbraun und liefert, nach dem Abfiltriren des überschüssigen kohlen-sauren Baryts, beim Verdampfen körnige Krystalle eines neuen, noch nicht weiter untersuchten Körpers.

Die Nitrobenzinsäure ist eine starke Säure; sie verbindet sich leicht mit Basen und scheidet mehrere Säuren aus ihren Verbindungen aus.

Die nitrobenzinsäuren Salze sind größtentheils in Wasser und Alkohol löslich; krystallisirbar, verpuffen beim Erhitzen und liefern in mäßigerer Wärme, unter Schwärzung, Nitrobenzid. Man stellt sie entweder auf direktem Wege oder durch doppelte Zersetzung dar.

*Nitrobenzinsaurer Kalk.* Beim Kochen von Nitrobenzinsäure mit Kreide und Wasser entwickelt sich Kohlensäure und neutraler nitrobenzinsaurer Kalk löst sich auf. Die bis zum Häutchen verdampfte Flüssigkeit giebt kleine nadelförmige, weiße, wenig glänzende Krystalle. Das lufttrockene Salz verliert bei 120° kein Wasser. Bei 190° war es noch weiß und hatte dann 2 At. Wasser abgegeben, das bei 130° wegzugehen anfang.

0,515 verloren bei 132° 0,017 = 0,14 pCt.

0,221 — — 190° 0,020 = 0,05 „

0,197 — 0,067 schwefels. Kalk = 14,02 Ca O.

berechnet man hiernach die Formel  $C_{14} H_8 N_2 O_7 + Ca O + 2 aq.$ , so haben wir:

	gefund.	At.	berechn.
Kalk . . . . .	14,02	— 1	— 13,81
Wasser . . . . .	9,05	— 2	— 8,73
wasserfr. Säure . . . . .	76,93	— 1	— 77,46.

Erhitzt man das Salz über 190°, so schmilzt es, wird schwarz, riecht nach Nitrobenzid und verpufft zuletzt. Mit überschüssigem Kalk erhitzt wird die Nitrobenzinsäure schwarz und liefert nur brenzliche Produkte, ohne Nitrobenzid.

Nitrobenzinsaurer Baryt erhält man wie das Kalksalz. Die heisse Auflösung giebt beim Erkalten schöne glänzende Krystalle, und bei weiterem Verdampfen noch mehr. Beim Trocknen verliert das Barytsalz bei 80° schon Wasser, bei 100° ging alles fort.

0,287 verloren in Allem 0,040.

0,192 geben 0,083 schwefelsauren Baryt.

Dies giebt für die Zusammensetzung des nitrobenzinsäuren Baryts:

	gefund.	At.	berechn.
Baryt . . . . .	28,37	— 1	— 28,05
Wasser . . . . .	13,94	— 4	— 13,22
wasserf. Säure . . . . .	57,69	— 1	— 58,73.

oder  $C_{14} H_8 N_2 O_7 + Ba O + 4 aq.$

Der nitrobenzinsäure Baryt wird, wie das Kalksalz, schwarz beim Erhitzen, giebt Nitrobenzid und fängt Feuer unter Verpuffung.

Nitrobenzinsaurer Strontian. Man erhält ihn, wie die vorhergehenden Salze durch Kochen von wässriger Nitro-

benzinsäure mit kohlensaurem Strontian. Die Auflösung giebt beim Verdampfen büschelförmig vereinigte, matte Krystalle.

0,525 verloren bei 80 — 85°, 0,009 Wasser, von 85° — 120°, 0,010 und bei 130° von Neuem 0,021; im Ganzen also 0,050 = 9,52 pCt. 0,147 gaben 0,050 schwefelsauren Strontion = 22,16 pCt. Sr O. Diefs giebt:

	gefunden.	At.	berechn.
Strontian . . . . .	22,16	— 2	— 22,13
Wasser . . . . .	9,52	— 5	— 9,61
wasserfr. Säure . . . . .	68,32	— 2	— 68,26.

oder  $C_{14}H_8N_2O_7 + SrO + 2\frac{1}{2}aq.$  — Es entwickelt sich, nach den obigen Zahlenresultaten, bei 85°  $\frac{1}{2}$  At. Wasser, bei 120° noch  $\frac{1}{2}$  At. und bei 130°  $1\frac{1}{2}$  At.

*Nitrobenzinsaures Kali* erhält man direct. Die Auflösung giebt beim Verdampfen kleine nadelförmige Krystalle oder je nach der Concentration eine gleichförmige Masse von seifenartigem Aussehen. Es schmilzt beim Erhitzen unter Funkenprühen, indem es sich sehr schnell in schwarzen gekrümmten oft 2—3 Zoll langen Zweigen ausbreitet; gleichzeitig bildet sich hierbei viel Nitrobenzid.

*Nitrobenzinsaures Natron* erhält man ebenfalls direct; es ist zerfließlich, krystallisirt nur schwierig in kleinen Krümchen, und verhält sich beim Erhitzen wie das Kalisalz.

*Nitrobenzinsaures Ammoniak* krystallisirt beim Verdampfen der mit Ammoniak gesättigten Auflösung der Säure in weissen, etwas glänzenden Nadeln. Beim Sublimiren auf einem Platinblech liefert es etwas Nitrobenzid; beim vorsichtigen Erhitzen zersetzt es sich nicht.

Das Ammoniaksalz, so wie man es nach dem Sättigen der Säure und Verdampfen erhielt, läßt das Ammoniak fahren, und krystallisirt erst nach einigen Tagen; das krystallisirte ist ein saures Salz.

0,525 gaben 0,909 Kohlensäure u. 0,194 Wasser.

	gefunden.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	47,88	— 28	— 48,20
Wasserstoff . . . . .	4,11	— 26	— 3,80
Stickstoff . . . . .	„	— 6	— 11,96
Sauerstoff . . . . .	„	— 16	— 36,04.

Die Formel ist also  $2 (C_{14} H_{10} N_2 O_8) + N_2 H_6$ .

0,618 der in einem Luftstrom getrockneten Nitrobenzinsäure nahmen in einem Strom von Ammoniakgas 0,052 auf; dies entspricht ohngefähr 1 At. Säure und 1 At. Ammoniak. Nach dem Durchleiten von Luft bei 100° verminderten sich die 0,052 auf 0,032. Diese Menge blieb constant, und man hat hiernach:

	gefund.	At.	berechn.
Ammoniak . . . . .	4,92	— 1	— 4,84
wasserhaltige Säure . . . . .	95,08	— 2	— 95,16.

Es ist also ebenfalls ein saures Salz.

*Nitrobenzinsaures Zinkoxyd.* Tröpfelt man eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in eine Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mit überschüssiger Säure, so bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, der ein basisches Salz ist; nach dem Abfiltriren dieses Salzes giebt die Flüssigkeit beim Verdampfen blättrige Krystalle von nachstehender Zusammensetzung:

0,462 gaben bei 140° 0,086 Wasser. Das Wasser geht schon bei 53° weg, über 60° nimmt das Salz nicht mehr an Gewicht ab.

0,213 gaben 0,068 schwefelsaures Zinkoxyd = 16 pCt. Zinkoxyd.

	gefund.	At.	berechn.
Zinkoxyd . . . . .	16,00	— 1	— 16,42
Wasser . . . . .	18,61	— 5	— 18,34
wasserfr. Säure . . . . .	65,39	— 1	— 65,24.

Die Formel ist also  $C_{14} H_8 N_2 O_7 + Zn O + 5 aq$ .

0,085 des bei 130° getrockneten basischen Zinksalzes gaben 0,046 Zinkoxyd.

	gefund.	At.	berechn.
Zinkoxyd . . . . .	51,8	— 4	— 52,9
wasserfr. Säure . . . . .	48,2	— 1	— 47,1.

Vielleicht wechselt die Zusammensetzung des basischen Salzes je nach den relativen Quantitäten von Zinksalz und nitrobenzinsaurem Ammoniak, welche man mit einander vermischt.

*Nitrobenzinsaures Eisenoxyd.* Die Nitrobenzinsäure löst das Eisenoxyd in der Siedhitze nicht auf. Um ein Eisensalz zu erhalten, muß man z. B. Eisenchlorid mit einer heißen Auflösung von Nitrobenzinsäure vermischen, wo es sich alsdann als ein voluminöses, fleischfarbendes Pulver niederschlägt. Das getrocknete Salz ist selbst in kochendem Wasser unlöslich; es enthält kein Wasser, und verliert nichts bei 135°, nur sublimirt ein Theil der Säure. Es enthält auf 3 At. Säure ein At. Eisenoxyd.

0,107 gaben 0,030 Eisenoxyd.

	gefund.	At.	berechn.
Eisenoxyd . . . . .	15,23	— 1	— 16,67
wasserfr. Säure . . . . .	84,77	— 3	— 83,33.

Ein neutrales Salz erhält man wahrscheinlich beim Fällen einer Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mit einem Eisensalz.

*Nitrobenzinsaures Manganoxydul.* Eine Auflösung von saurem nitrobenzinsaurem Ammoniak giebt auf Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul und Verdampfen weißse Krystalle von nitrobenzinsaurem Manganoxydul.

0,893 verloren bei 133°, 0,132 Wasser. Von 40°—70° betrug der Verlust 0,064 = 2 At. und von 115°—130° gingen noch 0,068 = 2 At. weg; bei 115° wurde das Salz gelb.

0,235 gaben 0,081 schwefelsaures Manganoxydul = 16,23 pCt. Manganoxydul.

	gefund.	At.	berechn.
Manganoxydul . . . . .	16,23	— 1	15,42
Wasser . . . . .	14,78	— 4	15,55
wasserfr. Säure . . . . .	68,99	— 1	69,03.

*Nitrobenzinsaures Bleioxyd.* Durch vorsichtiges Fällen einer Auflösung von Nitrobenzinsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man einen flockigen Niederschlag, der ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einer Auflösung von nitrobenzinsau-rem Kali niedergeschlagene. Letzterer gab nach dem Waschen und Trocknen bei 100° genau dasselbe Resultat bei der Analyse. Es ist ein eigenthümliches Salz, von der Formel 5 (C<sub>14</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub> O<sub>7</sub> + Pb O) + Pb O. Die beiden folgenden, in der Zusammensetzung ganz identischen Salze, wurden auf verschiedene Art erhalten.

I. 0,678 bei 100° getrocknetes Salz aus basisch essigsaurem Bleioxyd gaben 0,720 Kohlensäure und 0,096 Wasser.

0,519 gaben 0,320 schwefelsaures Bleioxyd. Bei der Verbrennung wird das Salz schwarz, giebt Nitrobenzid und verpufft darauf wie Schiefspulver.

II. 0,439 mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhaltenes Salz gaben 0,469 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

0,398 gaben 0,246 schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus erhält man:

	gefund.		At.	berechn.
	I.	II.		
Kohlenstoff . . . . .	29,37	29,51	14	29,16
Wasserstoff . . . . .	1,57	1,42	8	1,36
Stickstoff . . . . .	„	„	2	4,82
Sauerstoff . . . . .	„	„	7	19,08
Bleioxyd . . . . .	45,36	45,31	1½	45,60.

20\*

Es scheint hiernach, daß der Niederschlag, wenn man ein neutrales Salz haben will, nicht gewaschen werden dürfe. Schlägt man aber nitrobenzinsaures Kali oder Ammoniak mit neutralem essigsaurem Bleioxyd nieder, presst das Salz stark zwischen Fliesspapier, ohne es zu waschen, so besitzt es ebenfalls dieselbe Zusammensetzung.

Kocht man wässrige Nitrobenzinsäure mit kohlen-saurem Bleioxyd, so nimmt letzteres beträchtlich am Volum zu, es entwickelt sich viel Kohlensäure, während die Flüssigkeit klar bleibt. Es bilden sich zwei Bleisalze, ein unlösliches, in schweren zusammenhängenden Flocken niederfallendes, und ein lösliches, welches beim Erkalten der klaren Flüssigkeit noch einige der obigen Flocken absetzt und durch Verdampfen ein lösliches Bleisalz liefert.

Fällt man eine kochende, gesättigte Auflösung von Nitrobenzinsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein Niederschlag, der sich wieder auflöst; bei weiterem Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd, bis der Niederschlag anfängt sich nicht wieder aufzulösen, und Erkalten der Flüssigkeit bilden sich, selbst bei einer Temperatur von  $90^{\circ}$ , Rosetten, die sich rasch vermehren und die ganze Auflösung als eine weisse Masse anfüllen; man wirft sie aufs Filter und presst aus.

Eine etwas weniger concentrirte Auflösung der Säure giebt nach dem Erkalten deutlichere Krystalle, die, wie die vorhergehenden, wenn sie einmal gebildet sind, in der kochenden Auflösung unlöslich sind. Diefs ist ein gutes Mittel um ein neutrales Bleisalz von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

0,521 gaben 0,599 Kohlensäure und 0,072 Wasser.

0,130 — 0,073 schwefelsaures Bleioxyd.

	gefunden.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	31,79	— 14	— 31,55
Wasserstoff . . . . .	1,53	— 8	— 1,47
Stickstoff . . . . .	„	— 2	— 5,22
Sauerstoff . . . . .	„	— 7	— 20,64
Bleioxyd . . . . .	41,30	— 1	— 41,12.

Das neutrale Bleisalz besteht also aus:

	gefunden.	At.	berechn.
Bleioxyd . . . . .	41,31	— 1	— 41,12
wasserfr. Säure . . . . .	58,69	— 1	— 58,88.

Man erhält auch ein Salz von derselben Zusammensetzung, wenn man den flockigen, mit basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellten Niederschlag in verdünnter Essigsäure löst und in eine kochende Auflösung von Nitrobenzinsäure eintröpfelt. Die essigsaure Auflösung hält das überschüssige Bleioxyd zurück und giebt beim Verdampfen weisse Rosetten von neutralem Salz. Es hat dieselben Eigenschaften wie das basische Salz, zersetzt sich aber beim Waschen und giebt 5 ( $C_{14} H_8 N_2 O_7 + Pb O$ ) +  $Pb O$ .

*Nitrobenzinsaures Kupferoxyd.* Man erhält es beim Eintröpfeln einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in eine heisse Auflösung von Nitrobenzinsäure. Beim Erkalten schlägt sich ein Kupfersalz als blaues Pulver nieder.

0,995 des lufttrocknen Salzes verloren erst bei  $130^{\circ}$  0,055 Wasser; gleichzeitig sublimirte etwas Säure.

0,139 gaben 0,026 Kupferoxyd.

	gefunden.	At.	berechn.
Kupferoxyd . . . . .	18,70	— 1	— 18,06
Wasser . . . . .	5,53	— 1	— 4,68
wasserfr. Säure . . . . .	75,77	— 1	— 76,36.

*Nitrobenzinsaures Silberoxyd.* Schlägt man eine neutrale Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd nieder, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der beim Waschen durch das Filter geht.



Dieses im Wasser ziemlich lösliche Salz krystallisirt beim Verdampfen in perlmutterglänzenden Schuppen, ist unveränderlich an der Luft und wasserfrei. Bei 120° verliert es etwas Säure und wird grau, wie benzoesaures und zimmtsäures Silberoxyd unter denselben Umständen. Bei steigender Temperatur verliert es mehr und mehr Säure und zersetzt sich in verschlossenen Gefäßen bei 250° unter Explosion in brenzliche Produkte, worunter auch Nitrobenzid zu bemerken ist.

Auf einem Platinblech erhitzt schmilzt das Salz, wird schwarz, riecht stark nach Nitrobenzid und verbrennt ohne Explosion.

In einem Destillirapparat kann man bei vorsichtigem Erhitzen viel Nitrobenzid daraus gewinnen. Das Salz schmilzt, wird schwarz und giebt, ohne sublimirte Produkte, durch Salpetersäure angesäuertes Wasser und ölärtige Streifen. In der Retorte bleibt Silberoxyd, metallisches Silber und eine schwarze Materie, die sich in Salpetersäure mit rother Farbe auflöst. Je mehr man die Hitze gemüßigt und kleine Explosionen in der Masse vermieden hat, desto weniger brenzliche Produkte wird man mit dem Nitrobenzid erhalten.

Die ölärtige Materie wurde mit Wasser gewaschen, von Neuem mit Kreide und Wasser destillirt und durch Chlorcalcium getrocknet. Es war ganz reines Nitrobenzid.

0,336 gaben 0,709 Kohlens. und 0,123 Wasser.

	gefun d.	At.	berechn.
Kohlenstoff . . . . .	58,35	— 12	— 58,93
Wasserstoff . . . . .	4,07	— 10	— 4,01
Stickstoff . . . . .	„	— 2	— 11,37
Sauerstoff . . . . .	„	— 4	— 25,96.

Dies ist die, von Mitscherlich ausgemittelte Zusammensetzung des Nitrobenzids.

Das Silbersalz besteht aus:

	gefunden:	At.	berechn.
Silberoxyd . . .	42,04	— 1	— 42,00
wasserfr. Säure	57,96	— 1	— 57,91.

Die Bernsteinssäure wird, auch bei lange fortgesetztem Kochen, von concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt. Sie gab mir nachher dieselbe Zusammensetzung und Atomgewicht wieder, wie vorher.

---

## Ueber die Camphene; von *E. Soubeiran* und *H. Capitaine*.

Wir bedienen uns des Worts *Camphen* \*) als generischen Ausdrucks für die aus ätherischen Oelen bestehende Gruppe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Atomverhältniß von 5 : 8 enthalten und welche mit salzsaurem Gas die unter dem Namen künstliche Campher bekannten Verbindungen zu bilden vermögen.

Die verschiedenen Untersuchungen über diese Gruppe begreifen in sich das Terpentinöl, das Citronöl und wahrscheinlich die ätherischen Oele von anderen Hesperideen, das Copaivaöl, wohl auch Wachholder- und Pfefferöl, für welche Dumas dieselbe Zusammensetzung gefunden hat; endlich hat Ettling zwei dahin gehörige Oele untersucht, wovon eines einen Bestandtheil des Nelkenöls ausmacht, das andere ist das Baldrianöl.

---

\*) *Camphen* ist für uns der generische Name aller Arten von C<sub>5</sub> H<sub>8</sub>. Die Endung *en* gebrauchen wir für alle ölartigen Kohlenwasserstoffe, welche mit Salzsäure eine feste Verbindung bilden, die Endung *ilen* dagegen für diejenigen, welche einen flüssigen Campher erzeugen.

Unsere Kenntnisse über die Molecularconstitution dieser Oele sind noch beschränkt. Dumas hat gezeigt, daß die Sättigungscapacität des Terpentins- und Citronöls sehr abweicht, und nach seinen Versuchen hat ersteres die Formel  $C_{20}H_{32}$ , letzteres die Formel  $C_{10}H_{16}$ . Blanchet hat ferner dargethan, daß das Copaivaöl einen Campher bildet von derselben Zusammensetzung wie der des Citronöls. Unsere eigenen Untersuchungen über die flüchtigen Oele der Camphenreihe werden die Geschichte dieser schon durch die vorhandenen trefflichen Untersuchungen so interessanten Körper mit wichtigen Thatsachen bereichern.

#### *Terpentinöl.*

Die Zusammensetzung der festen Verbindung von Salzsäure und Terpentinöl, welche den Namen *künstlicher Campher* führt, ist von Dumas festgestellt worden; während dieser Chemiker aber annimmt, daß das Terpentinöl völlig in festen Campher umgewandelt werden könne, machen es die Beobachtungen anderer Chemiker, und in der letzteren Zeit namentlich die von Blanchet u. Sell \*) wahrscheinlich, daß das Oel gleichzeitig eine feste und eine flüssige Verbindung liefert. Erwähnen wir außerdem noch, daß, während das, einen Bestandtheil des festen Camphers, ausmachende Oel von Dumas als das ätherische Oel selbst betrachtet wird, Blanchet und Sell ihm dagegen verschiedene Eigenschaften und namentlich einen anderen Siedpunkt zuschreiben.

Wir haben das Terpentinöl sehr oft mit salzsaurem Gas behandelt, nie verwandelte es sich aber vollständig in festen Campher. Die Existenz eines flüssigen Terpentins-Camphers ist für uns demnach nicht zweifelhaft und wenn man mit Dumas auch annimmt, daß gewisse Terpentinöle, oder das

\*) Annal. B. VI. S. 245 u. 259.

letztere unter gewissen Umständen, vollständig in festen Campher übergeht, so bleibt es doch festgestellt, daß dieser Fall nur ausnahmsweise statt findet, und daß man, fast immer mindestens, eine feste und eine flüssige Verbindung erhält.

Ueber die Zusammensetzung dieses flüssigen Camphers weiß man nichts Bestimmtes. Blanchet und Sell haben aus der Annahme, daß das Terpentinöl und das in seinem festen Campher vorhandene eigenthümliche Oel eine und dieselbe Zusammensetzung hätten, geschlossen, daß die Basis des flüssigen Camphers ebenfalls so zusammengesetzt seyn müsse; sie haben indessen keinen Versuch darüber angestellt und auch nicht die Quantität Salzsäure bestimmt, welche dieser flüssige Campher enthalten konnte.

Zur Darstellung des flüssigen Terpentinölcampfers wurde rectificirtes und getrocknetes Oel auf die gewöhnliche Art mit Salzsäure behandelt. Nach Abscheidung des festen Antheils, wurde der flüssige einige Augenblicke im Wasserbade erwärmt, wo er nach dem Erkalten wieder festen Campher absetzte. Er wurde alsdann mit Kreide gesättigt und einer Kältemischung von  $-4^{\circ}$  und von  $-10^{\circ}$  ausgesetzt, wo sich jedesmal eine neue Quantität festen Camphers ausschied. Die kalte Flüssigkeit hatte eine halb syrupartige Consistenz; bei  $+15 - 18^{\circ}$  war sie aber sehr flüssig; sie enthielt bestimmt noch festen Campher, der darin sehr löslich ist.

Der zur Analyse genommene Campher war in seinem doppelten Volum Alkohol aufgelöst, durch Thierkohle entfärbt, durch Wasser niedergeschlagen und endlich durch Chlorcalcium getrocknet worden.

0,452 gaben, durch Aetzkalk zersetzt, 0,366 Chlorsilber  
= 19,99 pCt. Chlor.

I. 0,3135 gaben 0,787 Kohlensäure und 0,274 Wasser.

II. 0,386 — 0,906 — — 0,326 —

	I.	—	II.
Kohlenstoff . . .	69,50	—	71,24
Wasserstoff . . .	9,69	—	9,36
Chlor . . . . .	20,81	—	19,40
	<hr/>		
	100,00	—	100,00.

Diefs ist die nämliche Zusammensetzung wie die des festen Camphers, woraus hervorgeht, daß die Basis des flüssigen eben so wie das Oel zusammengesetzt ist, und die nämliche Sättigungscapacität hat, wie das im festen Campher mit Salzsäure verbundene Oel. Man kann schon aus den Eigenschaften beider Campher schliessen, daß sie, wenn auch gleich zusammengesetzt, doch eine andere Molecularconstitution besitzen.

Um auszumitteln, ob die Basis des festen Camphers Terpentingöl oder ein davon verschiedener Körper sey, wurde das aus dem festen Campher abgeschiedene Oel mit Terpentingöl verglichen.

Ersteres erhält man beim wiederholten Durchtreiben der Dämpfe des festen Camphers durch eine mit Aetzkalk gefüllte und in einem Oelbade auf 195—200° erlitzte Glasröhre, bis das Produkt frei von Salzsäure ist. Wir nennen den so dargestellten Körper *Tereben*; es ist das Camphen von Dumas, oder Blanchet's und Sell's Dadyl.

Das reine durch Chlorcalcium getrocknete Tereben siedet bei 135° C. constant; erst gegen Ende der Destillation steigt die Temperatur etwas höher. Das Terpentingöl, welches zur Darstellung dieses Terebens gedient hatte, verhielt sich gerade so; das spec. Gewicht und die Dampfdichte sind ebenfalls gleich und nur im Geruch bemerkt man eine geringe Verschiedenheit. Man kann deshalb nicht überrascht seyn, daß Dumas beide Körper für identisch hielt, um so mehr, als er aus dem Tereben mittelst Salzsäure wieder künstlichen Campher entstehen sah. Es bildet sich hierbei, wie mit Ter-

terpentinöl, gleichzeitig fester und flüssiger Campher und eine braune Materie in gröfserer oder geringerer Menge.

Das Tereben weicht indessen doch in seiner molecularen Constitution wesentlich von dem Terpentinöl ab, wie dies aus den nachstehenden Beobachtungen ersichtlich ist. Man erinnert sich der Angabe von Biot, dafs das Terpentinöl die Strahlen des polarisirten Lichtes links ablenkt und dafs es diese Eigenschaft ohne Veränderung in dem festen Campher beibehält, da dieser ein Rotationsvermögen besitzt, dessen Richtung und Intensität vollkommen mit dem darin enthaltenen Verhältnifs an Oel in Einklang steht. Biot hat ausserdem festgestellt, dafs dieses Vermögen in einer ihm übergebenen Probe von Tereben beträchtlich geschwächt sey. Wir haben unsere Versuche, unter der Leitung des Herrn Biot, im Collége de France in derselben Richtung weiter verfolgt.

Das Terpentinöl behält in dem festen Campher sein ihm eigenthümliches Rotationsvermögen bei und geht in die Verbindung ein, ohne seinen Molecularzustand zu ändern. Zersetzt man aber den Campher durch Kalk, so zeigt das erhaltene Oel oder das Tereben keine Rotation mehr; es ist ein neuer Körper von einer andern molecularen Constitution, es ist kein regenerirtes Oel.

Das Tereben ist in sofern noch merkwürdig, als es mit salzsaurem Gas eine feste Verbindung bildet, die alle Eigenschaften des festen Camphers hat, deren Rotationsvermögen aber absolut Null ist. Das Tereben verbindet sich also mit Salzsäure, ohne das primitive Oel zu reproduciren. Zur besseren Unterscheidung beider Körper behalten wir den Namen *Camphen* für das Oel bei, welches in dem festen gewöhnlichen Campher des Terpentinöls enthalten, und welches vielleicht nichts anderes ist, als Terpentinöl selbst; unter *Tereben* verstehen wir das aus diesem festen Campher abgeschiedene

und in der zweiten, kein Rotationsvermögen besitzenden Verbindung enthaltene Oel.

Blanchet und Sell nannten das Oel, welches einen Bestandtheil des flüssigen Terpentincamphers ausmacht, *Peucyl*. Um unserer Nomenclatur treu zu bleiben, bezeichnen wir es mit *Peucylen*. Sie stellten es mittelst Kalk dar und fanden einen von dem des Terpentinöls verschiedenen Siedpunkt. Es war uns unmöglich, aus dem flüssigen Campher allen festen abzuscheiden; die geringe noch darin befindliche Menge konnte indessen die Ausmittelung seiner wichtigsten Eigenschaften nicht verhindern.

In dem flüssigen Campher ist die Rotation links, wie im festen, nur ist sie schwächer für die darin enthaltene Menge Oel. Wir schliessen daraus, daß die Materie, welche einen Bestandtheil davon ausmacht, nicht in dem Terpentinöl präexistirte, und daß sie sich erst durch den Einfluß der Salzsäure gebildet hat; gleichwohl könnte man vermuthen, da der flüssige Campher immer etwas festen zurückhält, daß das Rotationsvermögen von diesem Gehalt an festem Campher herrührt, und daß der flüssige nicht die Eigenschaft besitzt, die Strahlen des polarisirten Lichtes abzulenken. Wir haben indessen, in Folge vielfacher Versuche, Grund zu glauben, daß das flüssige Produkt nicht so viel festes enthält, als nach dieser Annahme darin seyn müßte. Es bleibt indessen nicht weniger gewiß, daß das Oel des flüssigen Camphers eine von der des Terpentinöls verschiedene moleculare Constitution besitzt.

Durch Zersetzung des flüssigen Camphers mit Kalk erhält man ein flüchtiges Oel, das *Terebilen*, welches denselben Geruch, spec. Gewicht, Siedpunkt und Dampfdichte besitzt, wie das Tereben; auch ist das Rotationsvermögen gleich Null. Es weicht von letzterem nur darin ab, daß es mit salzsaurem

Gas durchaus keine feste Verbindung bildet. Die neue Verbindung besitzt ebenfalls kein Rotationsvermögen.

Aus dem Vorhergehenden läßt sich nun schliessen, in Betracht, daß das Terpentinöl einen constanten Siedpunkt hat und daß sein Rotationsvermögen in dem Antheil noch ganz vorhanden ist, welcher sich zu festem Campher verbunden hat, während es in dem flüssigen Campher bedeutend abgenommen hat, daß dieses letztere Oel nicht in dem Terpentinöl präexistirt, sondern ein Produkt der Veränderung desselben ist.

Die Hauptresultate der Versuche über das Rotationsvermögen dieser so wie der folgenden Verbindungen sind am Ende dieser Abhandlung übersichtlich zusammengestellt.

#### *Citronöl.*

Zu unseren Versuchen diente ein von Hrn. Mero, Destillateur in Grasse, erhaltenes Citronöl, welches durch Destillation mit Wasser rectificirt worden war. Die zuerst übergegangene Hälfte des Oels wurde für sich aufgefangen und durch Chlorcalcium getrocknet; sein spec. Gewicht war = 0,848. Bei der Destillation in einer Retorte blieb es bei 165° lange im Sieden, dann stieg die Temperatur auf 175°, wo mit der Destillation eingehalten wurde. Das in der Retorte noch enthaltene Oel war nur wenig gefärbt und schien keine Veränderung erlitten zu haben. Das erste Produkt dieser Rectification hatte ein spec. Gewicht = 0,844, das der letzteren stieg auf 0,853. Bei einer Rectification von 3 Kilogr. Citronöl hatte das zuletzt übergegangene sogar ein spec. Gewicht von 0,877.

Die Abweichung in dem Siedpunkte und dem spec. Gewicht dieser Produkte können ihren Grund in dem Gemenge von mehreren flüchtigen Oelen oder in der Veränderung haben,



welche ein einziges Oel durch die Einwirkung der Wärme erleidet.

Die Dichtigkeit des Dampfes eines Citronöls von 0,844 spec. Gewicht wurde in zwei Versuchen = 4,87 und 4,81 gefunden, was dieselbe wie bei dem Terpentinöl ist. Dumas fand, daß das Citronöl sich fast gänzlich in festen Campher verwandelt. De Saussure und Blanchet & Sell erhielten aber ziemlich viel flüssigen. Unsere Versuche haben dasselbe Resultat gegeben, so daß das Citronöl sich auch in dieser Hinsicht dem Terpentinöl analog verhält.

Der feste Campher des Citronöls zersetzt sich sehr leicht und zwar schon beim Verdampfen seiner alkoholischen Auflösung. Destillirt man ihn in einer Retorte, so geht viel Salzsäure weg, weshalb es unmöglich ist, die Dichtigkeit des Dampfes auszumitteln.

Um zu sehen, ob das Citronöl in dem festen Campher seine Ablenkung nach rechts beibehält, versuchten wir, das Rotationsvermögen desselben mit einer alkoholischen Auflösung zu bestimmen; er ist aber in der Kälte nur wenig löslich darin, so daß der Versuch kein entscheidendes Resultat gab. Eine Auflösung dieses Camphers in Citronöl, dessen Rotationsvermögen durch einen speciellen Versuch vorher ausgemittelt war, gab indessen das Resultat, daß das in dem festen Campher enthaltene Oel, (das Citren des Hrn. Dumas) nicht das Rotationsvermögen des Citronöls beibehalten hat.

Zur Abschöpfung des flüchtigen Oels des festen Camphers wurde er zuerst destillirt und dann in Dampfgestalt über bis auf 180° erhitzten Aetzkalk geleitet. Das erhaltene Citren hatte einen Citrongeruch, nur etwas weniger angenehm als das ursprüngliche Oel; sein spec. Gewicht war = 0,847, also ziemlich dasselbe wie das des rectificirten Citronöls. Der

Siedpunkt war constant bei  $165^{\circ}$ , und die Dampfdichte wurde = 4,73 gefunden; Cahours \*) erhielt die Zahl 4,891.

Das Citren lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes nicht ab, wodurch es sich von dem Citronöl unterscheidet. Behandelt man es von Neuem mit salzsaurem Gas, so verhält es sich scheinbar wie das Citronöl; es färbt sich und bildet einen flüssigen und einen festen Campher. Wir konnten indessen, aus Mangel an Materie, nicht ausmitteln, ob das Oel dieses festen Camphers ebenso wie das Citronöl die polarisirten Lichtstrahlen rechts, oder wie das Citren, gar nicht ablenkt.

Der flüssige Citronölcampher wurde durch Erkalten der Flüssigkeit, woraus der feste sich abgeschieden hatte, auf  $-10^{\circ}$  dargestellt; die überschüssige Säure und die braunfärbende Materie wurde durch Filtration durch mit etwas Kreide bedeckte Thierkohle entfernt. Bei seiner Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit keiner wahrscheinlichen Zusammensetzung übereinstimmen, was wohl von der leichten Zersetzbarkeit desselben herrührt; er hat indessen wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung wie der feste Campher.

Durch Zersetzung des flüssigen Citronölcamphers erhielten wir das Citrilen, (Blanchet's und Sell's Citronil) dessen Eigenschaften von denen des Citren's wesentlich abweichen. Sein spec. Gewicht ist = 0,88; der Siedpunkt stieg von  $168^{\circ}$  auf  $175^{\circ}$  und die Dampfdichte wurde = 5,08 gefunden. Letztere Zahl ist von der des Citren's verschieden; wohl deshalb, weil das Citrilen durch die Wärme leicht verändert wird.

#### *Pomeranzenöl.*

Dumas fand für das Cedro- und Limettenöl dieselbe

---

\*) Ann. B. XXX. St. 302.

Zusammensetzung wie für das Citronöl und Biot zeigte, daß sie ebenfalls, nur in viel schwächerem Grade, ein Rotationsvermögen nach Rechts besäßen. Man kann also, ohne weitere Erfahrung, schon entnehmen, daß der Molecularzustand dieser Oele verschieden ist von dem des Citronöls. Unsere Versuche beschränken sich auf das Pomeranzen- und Bergamottöl.

Das reine Pomeranzenöl wurde mit Wasser rectificirt, die ersten und letzten Produkte für sich aufgefangen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das erste Destillat besaß ein spec. Gew. von 0,835; es kam bei 180° ins Sieden. Das zuletzt aufgefangene hatte ein spec. Gew. von 0,837.

0,258 gaben 0,271 Wasser und 0,825 Kohlensäure.

Dies giebt in 100 Thl.

Kohlenstoff . . . . .	88,44
Wasserstoff . . . . .	11,65.

was die Zusammensetzung des Citronöls ist. Auch die Dichtigkeit des Dampfes ist dieselbe wie die des letzteren, in zwei Versuchen wurde sie = 4,61 und 4,69 gefunden.

Mit salzsaurem Gas liefert das Pomeranzenöl flüssigen und festen Campher; letzterer, der dem Citronencampher sehr ähnlich ist, konnte allein untersucht werden. Er ist ebensoleicht zersetzbar, schmilzt bei 50°, besitzt dieselbe Krystallform und chemische Zusammensetzung.

0,526 gaben nemlich 0,404 Wasser und 1,09 Kohlens., was in 100 Th. entspricht:

Wasserstoff . . . . .	8,61
Kohlenstoff . . . . .	57,95
Chlor . . . . .	33,41
	<hr/>
	100,00.

Das Rotationsvermögen dieses Camphers wurde mit einer Auflösung desselben in Pomeranzenöl, dessen Rotationsvermögen durch einen Versuch bestimmt war, auszumitteln ge-

sucht; es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß er kein Rotationsvermögen besitzt.

### *Bergamottöl.*

Das erste Destillat des geradeso wie das vorhergehende behandelten Bergamottöls hatte ein spec. Gew. von 0,850 und einen Siedpunkt bei 195°, das spec. Gew. des letzten Destillats war 0,877. — Die Dichtigkeit des Dampfes wurde in zwei Versuchen = 4,77 und 4,61 gefunden.

Es verbindet sich mit salzsaurem Gas, ohne daß wir indessen einen festen Campher erhalten konnten. Der flüssige Campher wurde nicht analysirt und nur ausgemittelt, daß das darin enthaltene Oel sein Rotationsvermögen verloren hat.

### *Copaivaöl.*

Blanchet fand für das ätherische Copaivaöl dieselbe Zusammensetzung wie für das Terpentinöl. Unsere Versuche wurden mit einem Oel angestellt, das durch Destillation von sehr reinem Copaivabalsam erhalten war. Es wurde nochmals rectificirt und durch Chlorcalcium getrocknet. Sein spec. Gew. war = 0,885 u. der Siedpunkt bei 260°. Es färbt sich beim Sieden, wird dick und verändert sich, weshalb die Dichtigkeit des Dampfes nicht ausgemittelt werden konnte.

Das rectificirte und getrocknete Oel lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes links ab, aber schwächer als das Terpentinöl.

Leitet man salzsaures Gas durch das Copaivaöl, so wird es dicker und gesteht nach und nach zu einer aus Krystallen und einem braunen dicken Oele bestehenden Masse.

Die Krystalle bilden, nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol, den Copaivacampher. Es sind sehr kurze, rechteckige Prismen, vollkommen durchsichtig, geruchlos, schmelzen bei 77° und zersetzen sich noch vor dem

**322 Soubeiran und Capitaine über die Camphene.**

Siedpunkt; bei 140—150° entwickeln sie viel Salzsäure. Schon beim Verdampfen der alkoholischen Auflösung scheidet sich ein dickes, nach Copaivabalsam riechendes Oel ab, welches Campher aufgelöst enthält.

I. 0,4415 gaben 0,936 Kohlens. und 0,340 Wasser.

II. 0,548 „ 1,163 „ „ 0,426 „ „

III. 0,300 „ mit Actzalk zersetzt 0,406 Chlorsilber  
= 33,33 pCt. Chlor.

Dies entspricht :

	gefund.			berechn.
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff . .	58,61	— 58,575	„	— 57,97
Wasserstoff . .	8,54	— 8,563	„	— 8,51
Chlor . . . . .	„	— „	33,33	— 33,52
oder				
Copaiven . . . . .		864,186	—	65,5
Salzsäure . . . . .		455,130	—	34,5
		<hr/>		
		1319,316	—	100,0.

Dies ist dieselbe Zusammensetzung wie die des Citronölcampfers und stimmt vollkommen mit Blanchet's Analyse überein.

Wir haben vergeblich versucht das Copaiven zu isoliren; die zur völligen Zersetzung des Campfers nöthige Temperatur reicht hin das darin enthaltene Oel theilweise zu zerstören.

Der flüssige Antheil ist, nach dem Herauskristallisiren des festen Campfers, schwarz, von Syrupconsistenz und eigenthümlichem Geruch, der an den des sibirischen Castoreums erinnert. Er enthält noch festen Campher aufgelöst und läßt sich nicht entfärben. Bei der Destillation im Oelbade scheidet sich daraus viel salzsaures Gas ab und in der Vorlage condensirt sich eine farblose Flüssigkeit, welche aber, neben festem und flüssigem Campher auch die darin als Base vorhandenen Oele enthält. Dieses Gemenge besitzt kein Ro-

tationsvermögen, woraus hervorgeht, daß keiner dieser Körper die Strahlen des polarisirten Lichtes ablenkt und daß also das Copaivaöl in seinen Verbindungen mit Salzsäure seinen Molecularzustand eingebüßt hat.

*Cubebenöl.*

Das zu unsern Versuchen dienende Cubebenöl war von uns selbst bereitet und durch Destillation mit Kochsalz rectificirt und getrocknet. Es ist ziemlich klebrig, von 0,929 spec. Gew. Der Siedpunkt schwankt ziemlich lange zwischen 250 und 260°, später steigt die Temperatur, das Oel färbt sich und läßt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Das selbst längere Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gewesene Oel zeigt bei der Destillation die merkwürdige Eigenschaft, daß die zuerst übergehenden Antheile mit einigen Wassertropfen gemengt sind, woraus hervorgeht, daß es ein durch Chlorcalcium nicht zersetzbares Hydrat beigemengt enthält.

Die Zusammensetzung des Cubebenöls ist folgende:

- I. 0,241 gaben 0,770 Kohlens. u. 0,252 Wasser.
- II. 0,299 — 0,960 — u. 0,320 —

Dies entspricht:

	I.	—	II.
Kohlenstoff . . .	88,34	—	88,77
Wasserstoff . . .	11,59	—	11,83.

was mit der Zusammensetzung des Terpentinsöls zusammenfällt.

Mit salzsaurem Gas trübt sich das Cubebenöl bald und wird dunkelbraun; es geseht endlich zu einer krystallinischen Masse, aus der man durch Auspressen und Umkrystallisiren ganz deutliche Krystalle erhält.

Der Cubebenampher bildet lange, schiefe rechteckige

**324 Soubeiran und Capitaine, über die Camphene.**

geschmack- und geruchlose Prismen, die in kaltem Wasser leicht löslich sind und bei 131° schmelzen.

- I. 0,602 gaben 1,419 Kohlensäure und 0,506 Wasser.  
 II. 0,446 — 1,05 — — 0,379 —

Diefs entspricht :

	I.	—	II.	
Kohlenstoff . . .	65,16	—	65,09	
Wasserstoff . . .	9,32	—	9,41	
Chlor . . . . .	25,52	—	25,50.	

Zur direkten Bestimmung des Chlors wurden die Dämpfe des Camphers langsam über glühenden Kalk geleitet; in dem kälteren Theile der Röhre verdichtete sich hierbei ein wenig einer krystallinischen Materie, von dem Ansehen und Geruch des Naphtalins.

0,300 gaben 0,324 Chlorsilber = 24,7 pCt. Chlor. Die Zusammensetzung des Camphers ist hiernach:

Cubeben	{	15 At. Kohlenstoff . . .	1146,52	
		24 — Wasserstoff . . .	149,75	}
				74,01.
Salzsäure	{	Chlor . . . . .	442,65	
		Wasserstoff . . . . .	12,48	}
				25,99.
			1751,40	100,00.

Das ätherische Oel der Cubeben hat also, obschon es dieselben Quantitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff enthält wie das Terpentin- und Citronöl, ein anderes Atomgewicht, welches durch die Formel  $C_{45}H_{24}$  ausgedrückt wird.

Es lenkt das polarisirte Licht, wie das Terpentinöl, links ab, aber schwächer; dasselbe ist der Fall, nur stärker, in der krystallisirten Verbindung mit Salzsäure.

*Wachholderöl.*

Dieses Oel war von Herrn Dubois frisch bereitet und schwach citrongelb gefärbt. Bei der Rectification mit Wasser

waren die zuerst übergegangenen  $\frac{4}{7}$  ganz weiß, das nachfolgende schwach gelb.

Beide Produkte wurden mit Chlorcalcium getrocknet und für sich untersucht. Das letzte hatte ein spec. Gewicht von 0,881; das weiße Oel von 0,855. Der Siedpunkt stieg von  $155^{\circ}$  auf  $163^{\circ}$ , wo er lange stationär blieb. Bei wiederholtem Destilliren des Oels wird es, wie fast alle ätherischen Oele, in verschiedene Produkte zerlegt, vielleicht weil es, wie schon Blanchet vermuthete, aus verschiedenen Oelen besteht, und gewiss, weil es durch die Wärme eine Veränderung erleidet.

Blanchet hat, so wie wir, für das Wachholderöl dieselbe Zusammensetzung wie für das Terpentingöl gefunden. Zur Bestimmung der Dampfdichte wurden ohngefähr 400 Gr. rectificirtes Oel destillirt und nur die zuerst übergehenden 10 Gr., deren spec. Gew. 0,847 war, dazu verwendet. Zwei Bestimmungen gaben 4,831 und 4,85, was mit der Dampfdichte des Terpentingöls zusammenfällt.

Mit salzsaurem Gas färbt sich das Wachholderöl, wie alle ähnlichen ätherischen Oele; es setzt indessen, mit Salzsäure übersättigt, selbst bei  $-20^{\circ}$  keinen festen Campher ab, wozu es scheint, daß das Wachholderöl mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet.

Letztere wurde mit Chlorcalcium getrocknet und durch Kreide und Thierkohle filtrirt, wodurch sie fast farblos wurde.

I. 0,522 gaben, durch glühenden Kalk zersetzt, 0,520 Chlorsilber = 24,6 pCt. Chlor.

0,396 gaben 0,950 Kohlensäure und 0,325 Wasser.

II. 0,277 gaben 0,662 Kohlensäure und 0,223 Wasser.



Dies entspricht:

	Gefunden.	
	I.	II.
Kohlenstoff . . .	66,16	66,08
Wasserstoff . . .	9,09	8,93
Chlor . . . . .	24,60	„

Die Zusammensetzung wäre also der des Cubebencamphers ähnlich:

Juniperilen . . .	1296,27	—	74,01
Salzsäure . . . .	445,13	—	25,99
	1751,40	—	100,00.

was der Formel  $C_{11}H_{24}Cl_2$  entspricht.

Das Wachholderöl lenkt das polarisirte Licht links ab, aber bedeutend schwächer als das Terpentingöl, und wahrscheinlich behält es auch in der salzsauren Verbindung sein Rotationsvermögen bei.

### *Pfefferöl.*

Das Pfefferöl enthält nach Dumas, wie das Terpentingöl, 88,5 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff. Nach der Rectification und Trocknen durch Chlorcalcium ist es ganz farblos, sehr flüchtig, von 3,864 spec. Gewicht. Der Siedpunkt war constant bei  $167,5^\circ$ , und die Dampfdichte, die zu 4,73 gefunden wurde, ist dieselbe wie die des Terpentingöls.

Salzsaures Gas wird davon in großer Menge absorbiert, ohne dass sich indessen ein krystallinisches Produkt bildet. Das flüssige entfärbte Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	
	I.	II.
Kohlenstoff . . .	62,88	63,00
Wasserstoff . . .	8,79	8,81
Chlor . . . . .	28,32	28,19.

was zu der Formel  $C_{25} H_{40}, Cl_4 H_4$  führt, die aber nicht zulässig ist.

Unsere Beobachtungen über das den flüchtigen Oelen, aus der Klasse der Camphene, eigenthümliche Rotationsvermögen, lassen sich in folgendem zusammenfassen:

1) Alle ätherischen Oele von der Formel  $C_8 H_8$  haben eine Wirkung auf das polarisirte Licht, und zwar lenken einige die Strahlen rechts, die anderen links ab.

2) Keins der durch Zersetzung der künstlichen Campher erhaltenen Oele besitzt Rotationsvermögen.

3) Die als Basen in den künstlichen Camphern vorhandenen Oele bilden drei verschiedene Gruppen: in der ersten hat die Base des Camphers das dem ursprünglichen Oele eigenthümliche Rotationsvermögen beibehalten und ist wahrscheinlich nur dieses Oel selbst, wie das Camphen und Juniperilen; in der zweiten Gruppe hat das verbundene Oel ein stärkeres Rotationsvermögen als das primitive Oel (Cubeben); in der dritten endlich zeigt die Base keine Rotation mehr.

In der folgenden Tabelle sind die Richtungen und die Intensität der durch die Camphene hervorgebrachten Abweichungen nach Hrn. Biot's und unsern Beobachtungen zusammengestellt.

Beobachtete Flüssigkeit.	Spec. Gewicht.	Rotationsvermögen für den gelben Strahl bei einer Dicke von 100 m u. einer idealen Dichtigkeit v. l.	Beobachter.
Terpentinöl . . . . .	0,8722 ?	— 39°, 950. l. *)	Biot.
Dasselbe . . . . .	0,860	— 43°, 38 l.	
Camphen . . . . .	„	— 43°, 048 l.	
Peucylen . . . . .	„	— 25°, 1678 l.	

\*) l. bezeichnet hier Ablenkung nach links, r. nach rechts.

Beobachtete Flüssigkeit.	Spec. Gewicht.	Rotationsvermögen für den gelben Strahl bei einer Dicke von 100m u. einer idealen Dichtigkeit v.1.	Beobachter.
Tereben . . . . .	0,860	0	
Terebilen . . . . .	0,860	0	
Fest. Terpentincampher	„	— 31°,0727 l.	
Flüss. Terpentincampher	1,017	— 19°,920 l.	
Terebencampher . .	„	0	
Terebilencampher . .	„	0	
Citronöl . . . . .	0,848 ?	+ 80°,484 r.	Biot.
„ rectificirt . . .	0,854	+ 80°,916 r.	
„ v. Grasse, 1. Prod.	0,844	+ 79°,749 r.	
„ „ letzt. Prod.	0,853	+ 78°,156 r.	
„ letzt. Prod. von 3 Kilogr. Oel .	0,877	+ 15°,349 r.	
Fester Citroncampher	„	0	
Flüssiger „	„	0	
Citren . . . . .	0,847	0	
Citrilen . . . . .	0,880	0	
Pomcranzenöl, 1. Dest.	0,835	+ 127°,43 r.	
„ 2. Dest.	0,837	+ 125°,59 r.	
„ campher	„	0	
Hesperiden . . . . .	„	0	
Bergamottöl . . . . .	0,850 ?	+ 29°,28 r.	Biot.
„ 1. Dest.	0,850	+ 49°,396 r.	
„ letzt. Dest.	0,877	— 6°,575 l.	
„ campher . . . . .	„	0	
Essence de bigarade .	0,855	+ 120°,42 r.	Biot.
„ de cedrat . . . . .	„	+ schwach r.	Biot.
„ de limette . . . . .	„	+ schwächer r.	Biot.
Copaivaöl . . . . .	0,881	+ 34°,18 l.	
„ von Para . . . . .	0,898	+ 28°,553 l.	

Beobachtete Flüssigkeit.	Spec. Gewicht.	Rotationsvermögen für den gelben Strahl bei einer Dicke von 100m u. einer idealen Dichtigkeit v. l.	Beobachter.
Copaivacampher . . . . .	„	0	-
Flüssiger „ . . . . .	„	0	-
Copaiven . . . . .	„	0	-
Copaivilen . . . . .	„	0	-
Getr. Cubebenöl . . . . .	0,929	— 40°, 156 l.	-
Cubebenöl, ohne Hydrat	0,914	— 39°, 40 l.	-
Cubebencampher . . . . .	„	— 57°, 892 l.	-
Cubeben . . . . .	„	— 78°, 211 l.	-
Wachholderöl . . . . .	0,855	— 3°, 521 l.	-
„ campher . . . . .	1,029	— 2°, 866 l.	-
Juniperilen . . . . .	„	— 3°, 866 l.	-
Pfefferöl . . . . .	0,864	?	-

Nimmt man die Quantität Oel, welche sich mit 1 Aeq. Salzsäure verbindet, als Base an, so theilen sich die von uns untersuchten Oele in drei Ordnungen. Die zur ersteren gehörigen haben die Formel  $C_{20} H_{32}$ , nemlich das Camphen, Peucylen, Tereben und Terebilen; die Oele der zweiten Ordnung, das Citren, Citrilen, Hesperiden, Hesperidilen, Copaiven und wahrscheinlich das Bergamilen und Copaivilen haben die Formel  $C_{10} H_{16}$ . Unsere Versuche lassen kaum vermuthen, daß die ätherischen Oele der Hesperideen und des Copaivabalsams mit der Säure sich verbinden. Die dritte Ordnung, wohin nur das Cubeben gehört, hat die Formel  $C_{15} H_{24}$ . Es ist ungewiß, ob das Cubebenöl auch dazu gezählt werden darf, da sein Rotationsvermögen schwächer ist, als das des Cubebens. Ueber das Atomgewicht des Juniperilen's bleiben noch einige Zweifel.

Wir haben angenommen, daß die künstlichen Campher binäre Verbindungen von Salzsäure mit Kohlenwasserstoffen sind. Die Gleichheit des Rotationsvermögens, welche das Terpentinsel in seinem festen Campher behält, spricht sehr für diese Annahme, welche überdies die einfachste ist.

Obschon wir in dem Vorhandenen die, verschiedene Eigenschaften darbietenden, Körper durch besondere Namen bezeichnet haben, so glauben wir doch nicht, daß die allein durch die Rotation sich unterscheidenden Körper chemisch wirklich verschieden sind. Wenn wir aber in die innere Constitution der Körper eindringen wollen, so begegnen wir so vielen Schwierigkeiten, daß man nicht ermangeln darf, klar alle Beobachtungen vorzulegen. Handelt es sich um Verbindungen mit unähnlichen chemischen Eigenschaften wie Camphen und Peucylen, so können wir nicht anstehen, sie als chemisch verschieden zu betrachten; obschon wir nicht ausdrücken können, worin der Unterschied der molecularen Constitution des einen und des andern liegt; haben wir aber Körper vor uns mit denselben chemischen Eigenschaften, die nur durch ihre Wirkung auf das polarisirte Licht von einander differiren, so muß man bei ihnen einen verschiedenen Zustand voraussetzen, indem es Jedem unbenommen bleibt, sich darunter eine mehr oder weniger tiefe moleculare Modification vorzustellen.

Man hat uns entgegnet, daß der Unterschied in dem Rotationsvermögen des Camphers von dem Tereben, des Citronenöls von dem Citren, abhängen könne, nicht von einer wirklichen Verschiedenheit, sondern von einer molecularen Oscillation, die noch lange nach der Zersetzung der Campher andauere. Obschon uns dieser Einwurf grundlos zu seyn scheint, so erwähnen wir doch, daß das Tereben selbst nach

8 Monaten und das Terpentinöl bei  $-45^{\circ}$  in dieser Hinsicht keine Veränderung erlitten hatte.

Man kann kaum vermuthen, daß die mit der Materie verbundene Wärmemenge dazu beitragen könne, diese Körper zu verändern; wir waren, aus Mangel an geeigneten Instrumenten, nicht im Stande ihre specifische Wärme genau zu bestimmen, wir fanden indessen, daß sie für mehrere davon dieselbe ist. Wir bestimmten bei unseren Versuchen die Zeit, welche zum Erkalten einiger dieser, in ein kleines, dünnes Gefäß, aus polirtem Silber, eingeschlossenen Oele nothwendig ist. In die Mitte des Gefäßes, welches in eine auf  $0^{\circ}$  erhaltene Hülle gestellt war, tauchte ein Thermometer. Aus der Hülle konnte die atmosphärische Luft nicht entfernt werden. Zu jedem Versuch wurden 7,118 Grm. Materie angewendet.

	Temp. Erniedrig.	verfloß. Zeit.
Terpentinöl . .	von $50^{\circ}$ auf $40^{\circ}$	2' 32''
— . .	— $40^{\circ}$ — $30^{\circ}$	3' 15''
— . .	— $30^{\circ}$ — $20^{\circ}$	4' 55''
Tereben . .	— $50^{\circ}$ — $40^{\circ}$	2' 33''
— . .	— $40^{\circ}$ — $30^{\circ}$	3' 16''
— . .	— $30^{\circ}$ — $20^{\circ}$	4' 56''
Terebilen . .	— $50^{\circ}$ — $40^{\circ}$	2' 33''
— . .	— $40^{\circ}$ — $30^{\circ}$	3' 19''
— . .	— $30^{\circ}$ — $20^{\circ}$	4' 51''
Citronenöl . .	— $50^{\circ}$ — $40^{\circ}$	2' 35''
— . .	— $40^{\circ}$ — $30^{\circ}$	3' 18''
— . .	— $30^{\circ}$ — $20^{\circ}$	5' „

Diese Resultate sind deshalb merkwürdig, weil darnach die verschiedenen von dem Terpentinöl abgeleiteten Oele und selbst das Citronenöl, das ein um die Hälfte kleineres Atomgewicht hat, dieselbe spec. Wärme besitzen.

(Journ. de pharm. Jan. 1840. S. 1. und Febr. 1840. S. 65. Auszug.)

## Die Wechselwirthschaft und der Dünger.\*)

Man hat seit Langem schon die Erfahrung gemacht, daß einjährige Culturgewächse, auf einem und demselben Boden hintereinander folgend, in ihrem Wachsthum zurückbleiben, daß ihr Ertrag an Frucht oder Kraut abnimmt, daß trotz des Verlustes an Zeit eine größere Menge Getreide geerntet wird, wenn man das Feld ein Jahr lang unbebaut liegen läßt. Nach dieser Zeit, sogenannten Ruhe, erhält der Boden zum großen Theil seine ursprüngliche Fruchtbarkeit wieder.

Man hat ferner beobachtet, daß gewisse Pflanzen, wie Erbsen, Klee, Lein, auf einem und demselben Felde erst nach einer Reihe von Jahren wieder gedeihen, daß andere, wie Hanf, Taback, Topinambur, Roggen, Hafer, bei gehöriger Düngung hintereinander gebaut werden können; man hat gefunden, daß manche den Boden verbessern, andere ihn schonen, und die letzte und häufigste Klasse den Boden angreifen oder erschöpfen. Zu diesen gehören die Brachrüben, Kopfkohl, Runkelrüben, Dinckel, Sommer- und Wintergerste Roggen und Hafer; man rechnet sie zu den angreifenden; Weizen, Hopfen, Krapp, Stoppelrüben, Raps, Hanf, Mohn, Karden, Lein, Pastel, Wau, Süßholz betrachtet man als erschöpfende.

Die Excremente von Thieren und Menschen sind seit den ältesten Zeiten als Mittel angesehen worden, um die Fruchtbarkeit des Bodens zu steigern. Es ist eine durch zahllose Erfahrungen festgestellte Wahrheit, daß sie dem Boden gewisse Bestandtheile wiedergeben, welche ihm in der Form von Wurzeln, von Kraut oder Frucht genommen wurden.

\*) Aus der „Organischen Chemie, angewandt auf Agricultur und Physiologie“ von Justus Liebig. Braunschweig, bei Vieweg. 1810.

Aber auch bei der reichlichsten Düngung mit diesen Materien hat man die Erfahrung gemacht, daß die Ernte nicht immer mit der Düngung im Verhältniß steht, daß der Ertrag vieler Pflanzen, trotz dem scheinbaren Ersatz durch Dünger, abnimmt, wenn sie mehrere Jahre hinter einander auf dem nämlichen Felde gebaut werden.

Auf der andern Seite machte man die Beobachtung, daß ein Feld, was unfruchtbar für eine gewisse Pflanzengattung war, deshalb nicht aufgehört hatte, fruchtbar für eine andere zu seyn, und hieraus hat sich denn in einer Reihe von Jahren ein System der Feldwirthschaft entwickelt, dessen Hauptaufgabe es ist, einen möglichst hohen Ertrag mit dem kleinsten Aufwand von Dünger zu erzielen.

Es ging aus diesen Erfahrungen zusammengenommen hervor, daß die Pflanzen verschiedenartige Bestandtheile des Bodens zu ihrem Wachsthum bedürfen, und sehr bald sah man ein, daß die Mannigfaltigkeit der Cultur so gut wie die Ruhe (Brache) die Fruchtbarkeit des Bodens erhalte. Es war offenbar, daß alle Pflanzen dem Boden in verschiedenen Verhältnissen gewisse Materien zurückgeben mußten, die zur Nahrung einer folgenden Generation verwendet werden konnten.

Von wissenschaftlichen chemischen Principien, gestützt auf die Kenntniß der Materien, welche die Pflanzen dem Boden entziehen, und die ihnen in dem Dünger zurückgegeben werden, ist bis jetzt in der Agricultur keine Rede gewesen. Ihre Ausmittelung ist die Aufgabe einer künftigen Generation, denn was kann von der gegenwärtigen erwartet werden, welche mit einer Art von Scheu und Mißtrauen alle Hilfsmittel zurückweist, die ihr von der Chemie dargeboten werden, welche die Kunst nicht kennt, die Entdeckungen der Chemie auf eine rationelle Weise zur Anwendung zu bringen.



Eine kommende Generation wird aus diesen Hilfsmitteln unberechenbare Vortheile ziehen.

Unter allen Vorstellungen, die man sich über die Ursache der Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels geschaffen hat, verdient die Theorie des Herrn de Candolle als die einzige genannt zu werden, welche eine feste Grundlage besitzt.

De Candolle nimmt an, daß die Wurzeln der Pflanzen, indem sie jede Art von löslichen Materien aufsaugen, unter diesen eine Menge Substanzen in ihre Masse aufnehmen, welche unfähig zu ihrer Nahrung sind. Diese Materien werden durch die Wurzeln wieder abgeschieden, und kehren als Excremente in den Boden zurück.

Als Excremente können sie von derselben Pflanze zu ihrer Assimilation nicht verwendet werden, und je mehr der Boden von diesen Stoffen enthält, desto unfruchtbarer muß er für die nämliche Pflanze werden.

Diese Materien können aber, nach de Candolle, von einer zweiten Pflanzengattung assimilirbar seyn; indem sie einer andern Pflanzengattung zur Nahrung dienen, wird diese den Boden von diesen Excrementen befreien und damit ihn wieder für die erste Pflanze fruchtbar machen; wenn sie selbst durch ihre Wurzeln Stoffe absondert, die der ersteren zur Nahrung dienen, so wird der Boden dadurch auf doppelte Weise gewinnen.

Eine Menge Erfahrungen scheinen von vorne herein dieser Ansicht einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu geben. Jeder Gärtner weiß, daß man an der Stelle eines Fruchtbaums keinen zweiten derselben Art zum Wachsen bringt, oder erst nach einer gewissen Reihe von Jahren. Bei dem Ausrotten von Weinbergen geht einer neuen Bepflanzung mit Weinstöcken stets die mehrjährige Behauung des Bodens mit andern Culturgewächsen voraus.

Man hat damit die Erfahrung in Verbindung gebracht, daß manche Pflanzen aufs beste nebeneinander gedeihen, daß sich hingegen andere gegenseitig in ihrer Entwicklung hindern. Man folgerte daraus, daß die Begünstigung in einer Art von gegenseitiger Ernährung, und umgekehrt die Hinderung des Wachsthumms auf einer Art von Vergiftung durch die Excremente beruhe.

Eine Reihe direkter Versuche von Macaire-Princep.\*) durch welche die Fähigkeit vieler Pflanzen, durch ihre Wurzeln extractartige Materien abzusondern, auf eine evidente Weise bewiesen und aufer allen Zweifel gestellt wurde, gaben dieser Theorie ein großes Gewicht; er fand, daß die Excretionen reichlicher waren bei Nacht als am Tage, daß das Wasser, worin er Pflanzen aus der Familie der Leguminosen hatte vegetiren lassen, sich braun färbte; Pflanzen derselben Art, die er in diesem mit Excrementen angeschwängerten Wasser vegetiren ließ, blieben in ihrem Wachsthum zurück und welkten ziemlich schnell; Getreidepflanzen hingegen wuchsen darin fort und es war eine bemerkbare Abnahme der Farbe damit wahrnehmbar, so daß es schien, als ob in der That eine gewisse Menge der Excremente der Leguminosen in die Getreidepflanzen übergegangen sey.

Als Resultat dieser Versuche stellte sich heraus, daß die Beschaffenheit und die Eigenschaften der Excremente verschiedenartiger Pflanzengattungen von einander abweichen; die einen sondern scharfe und harzartige, die anderen milde und gummiähnliche Stoffe aus, die ersteren können nach Macaire-Princep als Gifte, die anderen als Nahrungsmittel angesehen werden.

Diese Versuche sind positive Beweise, daß die Wurzeln, man kann sagen aller Pflanzen, Materien absondern, die in

---

\*) *Annal. d. Pharm.* Bd. VIII. S. 78.

ihrem Organismus weder in Holzfaser noch in Stärke, vegetabilisches Eiweiß, Kleber etc. verwandelt werden konnten, denn ihre Ausscheidung setzt voraus, daß sie hierzu völlig unfähig sind; aber sie können nicht als Bestätigung der Theorie des Herrn de Candolle angesehen werden, denn sie lassen völlig unentschieden, ob die Stoffe aus dem Boden stammen, oder ob sie durch den Lebensproceß der Pflanze gebildet worden sind.

Es ist sicher, daß die gummigen (*gommeux*) und harzigen Excremente, welche Macaire - Princep beobachtete, nicht in dem Boden enthalten waren, und da der Boden an Kohlenstoff durch die Cultur nicht ärmer wird, sondern im Gegentheile sich noch verbessert, so muß man hieraus schließen, daß alle Excremente, welche Kohlenstoff enthalten, von den Nahrungsmitteln herrühren, welche die Pflanze aus der Luft aufnimmt. Es sind dies Verbindungen, die in Folge der Metamorphose der Nahrungsmittel, in Folge der neuen Formen, gebildet werden, die sie annehmen, wenn sie zu Bestandtheilen des Organismus werden.

Die Ansicht des Herrn de Candolle ist eigentlich eine Art von Erläuterung einer frühern Theorie der Wechselwirtschaft, welche voraussetzt, daß die Wurzeln verschiedener Pflanzen verschiedene Nahrungsmittel dem Boden entziehen, jede Pflanze eine Materie von besonderer Beschaffenheit, die sich gerade zu ihrer Assimilation eignet. Die ältere Ansicht setzt voraus, daß die nicht assimilirbaren Stoffe dem Boden nicht entzogen, die Ansicht des Hrn. de Candolle, daß sie ihm in der Form von Excrementen wieder zurückgegeben werden.

Nach beiden erklärt sich, woher es kommt, daß man nach Getreide kein Getreide, nach Erbsen keine Erbsen etc. mit Vortheil ziehen kann, sie erklärt aber nicht, wie und auf welche Weise die Brache das Feld und zwar um so mehr verbessert, je sorgfältiger es bearbeitet wird; woher es kommt,

dafs beim Anbau gewisser Pflanzen, von Luzerne, Esparsette, der Boden an kohlenstoffreichen Materien gewinnt.

Nach den theoretischen Betrachtungen über den Ernährungsprocefs, so wie den Erfahrungen aller Landwirthe, welche eine so schöne Erläuterung durch die Versuche von Macaire-Princep gefunden haben, unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Wurzeln der Pflanzen Materien ausschwitzen, durch die sie dem Boden den Kohlenstoff wiedergeben, den sie von seinem Humus in ihrer frühesten Periode der Entwicklung empfangen haben. Können aber, kann man fragen, diese Excremente in der Form, in welcher sie abgeschieden werden, zur Ernährung irgend einer andern Pflanze dienen?

Die Excremente eines Fleischfressers enthalten keinen Bestandtheil mehr, der zur Ernährung eines andern fleischfressenden Thieres sich eignet; es ist aber möglich, dafs ein gras- und körnerfressendes Thier, ein Fisch oder Vogel, darin noch unverdaute Materien vorfindet, die durch ihren Organismus verdaubar sind, eben weil ihre Verdauungswerkzeuge eine andere Einrichtung haben. Nur in diesem Sinne ist es denkbar, dafs die Excremente eines Thieres Nahrungsstoffe für ein anderes abgeben können.

In den Nahrungsmitteln, die ein Thier geniefst, gelangen in den Organismus eine Menge Stoffe, welche durch die Organe der Ernährung keine Veränderung erfahren, sie werden von ihm wieder ausgestofsen, es sind diefs Excremente, aber keine Excretionen; diese Art von Excrementen kann von einem Thier mit andern Verdauungswerkzeugen aufschliessbar, ein Theil davon kann von diesem assimilirbar seyn. In Folge der Veränderungen, durch welche die assimilirbaren Stoffe zu Chymus und Chylus werden, in Folge von neuen Metamorphosen, die diese wieder erleiden, insofern sie zu Bestandtheilen des Organismus werden, scheiden die Organe

der Secretion Verbindungen aus, die in den Nahrungsmitteln, nur ihren Elementen nach, enthalten waren.

Diese letzteren stößt der Organismus als Excremente ebenfalls aus, und es ist hieraus klar, daß die Excremente aus zweierlei Stoffen bestehen müssen, von denen die einen unverdaubare Gemeng- oder Bestandtheile der Nahrungsmittel, die anderen aber durch den Lebensproceß neugebildete Verbindungen sind; sie sind entstanden in Folge der Bildung von Fett, von Muskelfaser, Hirn- und Nervensubstanz und sind durchaus unfähig, in irgend einem andern thierischen Organismus zu Fett, Eiweiß, Muskelfaser, Gehirn und Nervensubstanz metamorphosirt zu werden.

In dem Lebensproceß der Pflanzen muß ein ganz ähnliches Verhältniß stattfinden.

Wenn unter den Stoffen, welche von den Wurzeln einer Pflanze aus dem Boden aufgenommen werden, sich solche befinden, die sie zu ihrer Ernährung nicht verwendet, so müssen sie dem Boden wieder zurückgegeben werden; Excremente dieser Art können einer zweiten und dritten Pflanze zu ihrer Nahrung dienlich, zu ihrem Bestehen selbst unentbehrlich seyn, allein die in dem Organismus der Vegetabilien durch den Ernährungsproceß neugebildeten Materien, die also in Folge der Erzeugung von Holzfaser, Amylon, Eiweiß, Kleber, Gummi, Säuren etc. entstanden sind, können in keiner andern Pflanzengattung zur Bildung von Holzfaser, Amylon, Eiweiß, Kleber etc. verwendet werden.

Man wird aus diesen Betrachtungen die Verschiedenheit in den Ansichten de Candolle's und Macaire-Princep's entnehmen können. Die Stoffe, welche der erstere mit Excrementen bezeichnet, gehörten dem Boden an, es sind unverdaute Nahrungsmittel, welche die ganze Pflanze verwenden kann, während sie einer andern entbehrlich sind. Die Materien hingegen, welche Macaire-Princep mit Excre-

menten bezeichnet, können nur in einer einzigen Form zur Nahrung der Vegetabilien dienen.

Es ist wohl kaum nöthig daran zu erinnern, daß diese Excremente im zweiten Jahr ihre Beschaffenheit geändert haben müssen; in dem ersten ist der Boden damit angeschwängert worden, während des Herbstes und Winters gehen sie durch die Einwirkung des Wassers und der Luft einer Veränderung entgegen, sie werden in Fäulniß und, durch häufige Berührung mit der Luft, durch Umackern, in Verwesung übergeführt. Mit dem Beginn des Frühlings sind sie ganz oder zum Theil in eine Materie übergegangen, welche den Humus ersetzt, in eine Substanz, die sich in einem fortdauernden Zustand der Kohlensäure-Entwicklung befindet.

Die Schnelligkeit dieser Verwesung hängt von den Bestandtheilen des Bodens, von seiner mehr oder weniger porösen Beschaffenheit ab. In einem an Kalk reichen Boden erhöht die Berührung mit diesem alkalischen Bestandtheile die Fähigkeit der organischen Excremente, Sauerstoff anzuziehen und zu verwesen; sie wird durch die meistens porösere Beschaffenheit dieser Bodenart, welche der Luft freien Zutritt gestattet, ausnehmend beschleunigt. In schwererem Thon- oder Lehmboden erfordert sie längere Zeit.

In dem einen Boden wird man die nämliche Pflanze nach dem zweiten Jahre, in anderen Bodenarten nach dem fünften oder neunten Jahre mit Vortheil wieder bauen können, weil die Verwandlung und Zerstörung der auf ihre Entwicklung schädlich einwirkenden Excremente in dem einen Fall schon in dem zweiten und im andern erst im neunten Jahre vollendet ist.

In der einen Gegend geräth der Klee auf dem nämlichen Felde erst im sechsten, in andern erst im zwölften, der Lein im dritten und zweiten Jahre wieder. Alles dieses hängt von der chemischen Beschaffenheit des Bodens ab, denn

in den Gegenden, wo die Zeit der Cultur einer und der nemlichen Pflanze weit auseinander gelegt werden muß, wenn sie mit Vortheil gebaut werden soll, hat man die Erfahrung gemacht, daß selbst bei Anwendung von reichlichem Dünger diese Zeit nicht verkürzt werden kann, eben weil die Zerstörung ihrer eigenen Excremente einer neuen Cultur vorangehen muß.

Lein, Erbsen, Klee, selbst Kartoffeln gehören zu denjenigen Pflanzen, deren Excremente auf Thonboden die längste Zeit zu ihrer Humifizierung bedürfen, aber es ist klar, daß die Anwendung von Alkalien, von selbst kleinen Mengen unausgelaugter Asche, gebranntem Kalke das Feld in bei weitem kürzerer Zeit in den Stand setzen muß, den Anbau der nämlichen Pflanze wieder zu gestatten.

Der Boden erlangt in der Brache einen Theil seiner früheren Fruchtbarkeit schon dadurch wieder, weil in der Zeit der Brache, neben der fortschreitenden Verwitterung, die Zerstörung oder Humifizierung der darin enthaltenen Excremente erfolgt.

Eine Ueberschwemmung ersetzt die Brache in kalireichem Boden in der Nähe des Rheins, des Nils, wo man ohne Nachtheil auf denselben Aeckern hintereinander Getreide baut. Eben so vertritt das Wässern der Wiesen die Wirkung der Brache; das an Sauerstoff so reiche Wasser der Bäche und Flüsse bewirkt, indem es sich unaufhörlich erneuert und alle Theile des Bodens durchdringt, die schnellste und vollständigste Verwesung der angehäuften Excremente. Wäre es das Wasser allein, was der Boden aufnimmt, so würden sumpfige Wiesen die fruchtbarsten seyn.

Es ergibt sich aus dem Vorhergehenden, daß die Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels auf zwei Ursachen beruht.

In einem fruchtbaren Boden muß eine Pflanze alle zu ihrer Entwicklung unentbehrlichen anorganischen Bestand-

theile in hinreichender Menge und in einem Zustande vorfinden, welcher der Pflanze ihre Aufnahme gestattet.

Alle Pflanzen bedürfen der Alkalien, die eine Pflanze, wie die Gramineen, in der Form von kieselsauren, die andere in der Form von weinsauren, citronsauren, essigsaurer, klee-sauren etc. Salzen.

Enthalten sie das Alkali an Kieselsäure gebunden, so geben sie beim Verbrennen eine Asche, welche mit Säuren keine Kohlensäure entwickelt, sind die Alkalien mit organischen Säuren vereinigt gewesen, so braus't ihre Asche mit Säuren auf.

Eine dritte Pflanzengattung bedarf des phosphorsauren Kalks, eine andere phosphorsaurer Bittererde, manche können ohne kohlen-sauren Kalk nicht gedeihen.

Die Kieselsäure ist die erste feste Substanz, welche in die Pflanze gelangt, sie scheint die Materie zu seyn, von der aus die Holzbildung ihren Anfang nimmt, und ähnlich zu wirken, wie ein Stäubchen, an das sich in einer krystallisirenden Salzlösung die ersten Krystalle bilden. Aehnlich wie die Holzfaser bei vielen Lichenen durch ein krystallisirbares Salz, durch klee-sauren Kalk sich vertreten findet, nimmt die Kieselerde bei den Equisetaceen und dem Bambus die Form und Funktion des Holzkörpers an.

Bepflanzen wir nun einen Boden mehrere Jahre hintereinander mit verschiedenen Gewächsen, von welchen die erste, in dem Boden, die anorganischen Bestandtheile zurückläßt, welche die zweite, diese wieder, was die dritte bedarf, so wird er für diese drei Pflanzengattungen fruchtbar seyn.

Wenn nun die erste Pflanze z. B. Weizen ist, welcher die größte Menge kieselsaures Kali consumirt, während die auf ihn folgenden Pflanzen nur geringe Mengen Kali dem Boden entziehen, wie Leguminosen, Hackfrüchte etc., so wird man nach dem vierten Jahre wieder Weizen mit Vortheil bauen können, denn während dreier Jahre ist der Boden durch



die Verwitterung wieder fähig geworden, kieselsaures Kalk in hinreichender Menge an die jungen Pflanzen abzugeben.

Für die andern anorganischen Bestandtheile muß für verschiedene Pflanzen, wenn sie hintereinander gedeihen sollen, ein ähnliches Verhältniß berücksichtigt werden.

Eine jede dieser Pflanzen hat während ihres Wachstums eine gewisse Menge kohlenstoffreicher Materien an den Boden zurückgegeben, welche nach und nach in Humus übergingen, die meisten so viel Kohlenstoff, als sie in der Form von Kohlensäure von dem Boden empfangen; allein, wenn auch dieser Gehalt in der Periode des Wachstums für manche Pflanzen ausreicht, um sie zur vollendeten Entwicklung zu bringen, so ist er dennoch nicht hinreichend, um gewisse Theile oder Organe derselben, Saamen und Wurzeln, mit einem Maximum von Nahrung zu versehen. Die Pflanze dient in der Agricultur als Mittel, um Gegenstände des Handels oder Nahrungsmittel für Thiere und Menschen zu produciren, aber ein Maximum an Ertrag steht genau im Verhältniß zu der Menge der Nahrungsstoffe, die ihr in der ersten Zeit ihrer Entwicklung dargeboten werden.

Diese Nahrungsmittel sind Kohlensäure, welche der Boden in der Form von Humus, es ist Stickstoff, die er in der Form von Ammoniak erhalten muß, wenn dieser Zweck erreicht werden soll.

Die Bildung von Ammoniak kann auf dem Culturlande nicht bewirkt werden, wohl aber eine künstliche Humuserzeugung. Diese muß als eine Hauptaufgabe der Wechselwirthschaft und als zweite Ursache ihrer Vortheilhaftigkeit angesehen werden.

Das Ansäen eines Feldes mit einer Brachfrucht, mit Klee, Roggen, Lupinen, Buchweizen etc., und die Einverleibung der ihrer Blüthe nahen Pflanzen in den Boden durch

Umackern lös't diese Aufgabe insofern, als bei einer neuen Einsaat die sich entwickelnde junge Pflanze in einer gewissen Periode ihres Lebens ein Maximum von Nahrung, d. h. eine verwesende Materie vorfindet.

Den gleichen Zweck erreicht man, und noch vollständiger und sicherer, durch Bepflanzung des Feldes mit Esparsette oder Luzerne. Diese durch eine starke Wurzelverzweigung und eben so starken Blätterwuchs ausgezeichneten Pflanzen bedürfen aus dem Boden nur einer geringen Menge von anorganischen Stoffen. Bis zu einem gewissen Grade der Entwicklung gekommen, bleibt ihnen alle Kohlensäure, alles Ammoniak, was die Luft und der Regen zuführen; was der Boden nicht aufnimmt, saugen die Blätter ein; sie sind es, durch welche die assimilirende Oberfläche vervier- oder sechsfacht wird, welche die Verdunstung des Ammoniaks auf der Bodenfläche hindern, indem sie sie wie eine Haube bedecken.

Eine unmittelbare Folge der Erzeugung von Blattgrün und der übrigen Bestandtheile der Blätter und Stengel ist die eben so reichliche Ausscheidung von organischen Stoffen, die der Boden als Excremente der Wurzeln erhält.

Diese Bereicherung des Bodens mit Stoffen, welche fähig sind, in Humus überzugehen, dauert mehrere Jahre hintereinander, aber nach einer gewissen Zeit entstehen darauf kahle Stellen.

Es ist klar, daß nach 5 — 7 Jahren die Erde in dem Grade mit diesen Excrementen angeschwängert ist, daß jede Wurzelfaser damit umgeben ist; in dem unauflöselichen Zustande, den sie eine Zeitlang bewahren, wird ein Theil davon wieder von der Pflanze aufgenommen, auf welche sie nachtheilig wirken, indem sie nicht assimilirbar sind.

Beobachtet man nun ein solches Feld eine gewisse Reihe von Jahren hindurch, so sieht man deutlich, daß die kahlen

Flecke sich wieder mit Vegetation (immer derselben Pflanze) bedecken, während andere kahl und anscheinend unfruchtbar für die nämliche Pflanze werden. Dies geht denn abwechselnd so fort.

Die Ursachen dieses Kahl- und abwechselnd Fruchtbarwerdens sind einleuchtend. Die Excremente auf den kahlen Plätzen erhalten keinen neuen Zuwachs, dem Einfluß der Luft und Feuchtigkeit preisgegeben, gehen sie in Verwesung über, ihr schädlicher Einfluß hört auf; die Pflanze findet von diesen Stellen die Materien entfernt, die ihr Wachstum hinderten, sie trifft im Gegentheile wieder Humus an.

Eine bessere und zweckmäßigere Humuserzeugung, als wie die durch eine Pflanze, deren Blätter Thieren zur Nahrung dienen, ist wohl kaum denkbar; als Vorfrucht sind diese Pflanzen einer jeden andern Gattung nützlich, namentlich aber denen, welche wie Raps und Lein vorzugsweise des Humus bedürfen, von unschätzbarem Werthe.

Die Ursachen der Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels, die eigentlichen Principien der Wechselwirthschaft, beruhen hiernach auf einer künstlichen Humuserzeugung und auf der Bebauung des Feldes mit verschiedenartigen Pflanzen, die in einer solchen Ordnung auf einander folgen, daß eine jede nur gewisse Bestandtheile entzieht, während sie andere zurückläßt oder wiedergiebt, die eine zweite und dritte Pflanzengattung zu ihrer Ausbildung und Entwicklung bedürfen.

Wenn nun auch der Humusgehalt eines Bodens durch zweckmäßige Cultur in einem gewissen Grade beständig gesteigert werden kann, so erleidet es demungeachtet nicht den kleinsten Zweifel, daß der Boden an den besonderen Bestandtheilen immer ärmer werden muß, die in den Saamen, Wurzeln und Blättern, welche wir hinweggenommen haben, enthalten waren.

Nur in dem Fall wird die Fruchtbarkeit des Bodens sich unverändert erhalten, wenn wir ihm alle diese Substanzen wieder zuführen und ersetzen.

Dies geschieht durch den *Dünger*.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

---

## Ueber einen neuen Alaun; von *Dr. Mohr*.

---

Seit einiger Zeit wird ein Alaun in den Handel gebracht, von welchem gerühmt wird, daß er die in der Färberei und Druckerei wirksamen Bestandtheile in einem höchst concentrirten Zustande enthalte, wodurch sowohl seine Verwendung nützlicher, als auch seine Transportkosten bedeutend vermindert würden. Dieser Alaun hat nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Kalialaun, denn er zeigt keine Spur von Krystallisation, sondern erscheint in platten, viereckigen, zolldicken Tafeln, ist von weißer Farbe und schwacher Transparenz, und löst sich sehr leicht in Wasser auf, schmeckt süßlich-herb, alaunartig, jedoch viel intensiver als gemeiner Alaun. Im Tiegel erhitzt schwillt er auf, und schmilzt zuletzt zu einer gummiartigen Masse zusammen. Diese giebt beim stärkeren Erhitzen den Geruch schwefelsaurer Dämpfe aus. Nichts destoweniger löst sich die geglühte Masse vollständig und leicht in Wasser auf. Wirft man in eine concentrirte Lösung dieses Alauns gepulvertes schwefelsaures Kali, so gesteht dies schnell zu einer salzartigen Kruste von gemeinem Alaun.

Die gewöhnlichen Reaktionen zeigten, daß Thonerde und Schwefelsäure darin enthalten sind, aber kein Ammoniak; ein schwacher Kaligehalt fand sich bei der quantitativen Analyse.

Da nun die Bestandtheile des Alauns mit dem Werthe desselben für gewisse Zwecke in geradem Verhältnisse stehen, so mußte die Quantität dieser Bestandtheile näher bestimmt werden. Nur durch die Kenntniß der procentischen Zusammensetzung kann der Gewerbtreibende den wahren Werth eines neuen hoch gepriesenen Mittels auf den Preis desselben reduciren und sich gegen Nachtheil schützen.

Die Analyse hatte keine Schwierigkeit.

10,58 Gramme des genannten Alauns gaben mit Ammoniak einen voluminösen Niederschlag, welcher richtig behandelt 1,472 Gramme wog. Dieses entspricht 13,91 pCt. Thonerde.

6,21 Gramme des Alauns gaben mit Barytsalzen 6,55 Grm. Schwerspath, entsprechend 36,24 pCt. Schwefelsäure.

7,22 Gramme Alaun mit Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und geglüht, gaben 0,200 eines feuerbeständigen Rückstandes. Dieser war schwefelsaures Kali, indem er mit Weinsteinsäure Weinstein regenerirte und mit Barytsalzen den bekannten Niederschlag gab. Dieser Gehalt an schwefelsaurem Kali berechnet sich auf 2,77 pCt.

7,22 Gramme des Alauns bis zum starken Schmelzen erhitzt, hinterließen 4,32 Grm. Rückstand, welcher aber noch Wasser enthielt; heftig geglüht schwand das Gewicht bis auf 3,335, wobei aber etwas Schwefelsäure entwichen war.

Um diese beiden Angaben, welche über und unter dem wahren Mittel stehen, zu corrigiren, wurde eine gewogene Menge des Alauns mit frisch geglühtem Bleioxyd gemengt, mit Wasser eingekocht und geglüht, wobei 4,01 Alaun 1,09 Wasser oder 49,6 pCt. verloren. Die Zusammensetzung dieses Alauns stellt sich also in der Art heraus: aus 100 Theilen wurden erhalten:

13,91 Thonerde.

36,24 Schwefelsäure.

2,77 schwefelsaures Kali.

49,60 Wasser.

---

102,52.

Hierin ist die Schwefelsäure des kleinen Gehaltes von schwefelsaurem Kali offenbar zweimal aufgezählt; bringen wir also diese mit 1,27 in Abzug, so bleibt die Summe der Bestandtheile 101,25. Man ersieht aus dieser Zusammensetzung, daß der fragliche Alaun eigentlich nichts als reine schwefelsaure Thonerde ist, mit 18 Atom Krystallwasser, welche Verbindung nach Berzelius's Lehrbuch existirt und 48,53 pCt. Krystallwasser enthält. Der kleine Gehalt an schwefelsaurem Kali verräth die Abkunft des Salzes. Wahrscheinlich wird dieser Alaun aus geglühtem und gemahlenem Pfeifenthon mit noch nicht ganz concentrirter Schwefelsäure bereitet und in schicklichen Gefäßen bei raschem Feuer zum Gestehen eingekocht und ausgegossen, woher seine eigenthümliche unkrystallinische Form. Der Alaun ist vollkommen eisenfrei und ersetzt den gemeinen Alaun sicher zu allen Anwendungen. Es ist keine unbegründete Annahme, wenn man den verschiedenen Werth differenter Alaunarten dem Thonerdegehalt proportional setzt. Nun enthält der vorliegende Alaun 13,91 pCt. Thonerde; der gemeine krystallisirte Kalialaun enthält 10,8, also enthält ersterer 3,1 Theil mehr, welches 28,7 pCt. von der Thonerde des Kalialauns ausmacht. Wenn nun der neue Alaun im Preise 28,7 pCt. höher steht, so haben beide gleichen Preis in Beziehung auf die Thonerde d. h. man kauft für gleich viel Geld gleich viel Thonerde.

Einen wesentlichen Vorthail hat der neue Alaun in Beziehung auf die essigsäure Thonerdebeize. Da er nämlich kein schwefelsaures Kali enthält, so wird bei seiner Zersetzung durch Bleizucker  $\frac{1}{4}$  des früher verbrauchten Bleizuckers er-

spart, indem 3 Atome schwefelsaure Thonerde mit 1 Atom schwefelsaurem Kali im gemeinen Alaun verbunden sind. Ueber den Preis des neuen Alauns im Handel konnte ich nichts erfahren. Jeder wird sich leicht aus obiger Angabe berechnen können, ob ihm bei einem bestimmten Preise ein entschiedener Vortheil aus der Anwendung des genannten Alauns erwächst. Für die direkte Anwendung des Alauns dürfte der Preis noch nicht um  $\frac{1}{3}$  höher stehen; für die essigsanre Thonerdebeize concurrirt der Preis des Bleizuckers mit zur Calculation.

---

### Neue blaue Tinte aus Berlinerblau; mitgetheilt von *Demselben*.

---

Ein Mittel, das Berlinerblau durch irgend eine Substanz in Auflösung zu bringen, hat bis jetzt gefehlt. Diese Substanz ist nun in der Kleesäure gefunden worden. Das Berlinerblau muß zu diesem Zwecke rein seyn, wie man es im Handel als Pariserblau vorfindet, oder man muß es selbst darstellen, wobei man das Austrocknen umgehen kann. Um diese Tinte darzustellen, reibe man gutes Pariserblau mit  $\frac{1}{2}$  krystallisirter Kleesäure und wenig Wasser fleißig zu einem sehr zarten Brei zusammen, worin sich keine Klümpchen mehr vorfinden, und verdünne alsdann mit Regenwasser bis die gehörige Intensität der Farbe erreicht ist, welches man durch Schreiben auf rein weißem Papier prüft. Die Färbung ist ungemein intensiv, bei schwacher Verdünnung erscheint die Schrift ganz schwarz und trocknet mit kupferrothem Schimmer auf, durch Verdünnung erhält man die schönsten Nüancen bis ins lichteste Himmelblau. Ein kleiner

Zusatz von Gummi verdickt die Tinte, dafs sie auch durch dünnes Papier nicht mehr durchschlägt. Die Auflösung des Berlinerblaus ist vollständig; sie läuft durch Filtrirpapier, und setzt nichts ab, wenn sie von mechanischen Theilchen frei ist. Frisch bereitet setzt sie wohl noch etwas Berlinerblau ab, aber nur solches, welches durch mangelhafte Vertheilung nicht aufgelöst war. Der Absatz in den Flaschen löst sich leicht bei einer ferneren Darstellung. Diese Flüssigkeit verträgt jede beliebige Verdünnung ohne etwas abzusetzen; man kann sie mit dem Pinsel auftragen, sie eignet sich ausgezeichnet zum Anlegen grosser Flächen, zum Beispiel der Gewässer auf Landkarten und bei architectonischen Zeichnungen. Will man diese Tinte in höchster Reinheit von vorne an darstellen, so thut man am besten, gemahlene Blutstein mit roher Salzsäure heifs aufzulösen und die klare Flüssigkeit mit Blutlaugensalzlösung zu fällen. Man wäscht durch Abgiefsen aus, läfst stark absetzen, zieht mit dem Heber ab, und streut nun die Kleesäure in den noch nassen Brei, wodurch er ganz dünnflüssig wird, und in Auflösung übergeht. Nun verdünnt man mit Wasser, läfst einige Wochen absetzen, zieht die Tinte ab, und setzt dem Bodensatz nochmal Kleesäure zu, um eine fernere Lösung zu bewerkstelligen. Diese Tinte ist natürlich nicht unzerstörbar, sondern kann mit Aetzkali, Wasser, Salzsäure und Wasser der Reihe nach wieder entfernt werden, was eine in vielen Fällen nicht unwillkommene Eigenschaft ist. Auf diese Tinte ist in England von Stephen und Nash ein Patent genommen worden.

---



## Notiz über das Probiren des Goldes ; von *Lewis Thompson*.

Man schmilzt 6 Gran des zu probirenden Goldes mit 15 Gran Silber, 10—12 Gran Chlorsilber, je nach der Unreinheit des Goldes, und 50 Gran fein gepulvertem Kochsalz in einem kleinen Tiegel 5 Minuten lang und läßt es erkalten. Das erhaltene Korn wird zur dünnen Platte ausgeschlagen, und wie bei dem gewöhnlichen Verfahren in Salpetersäure aufgelöst. Die fremden Metalle werden auf diese Art durch das Chlor des Chlorsilbers entfernt und durch reines metallisches Silber ersetzt.

(Lond. and Ediub., phil. Mag. Oct. 1839.)

---

## Gewinnung der Boraxsäure in den Lagunen von Toskana ; von *Dr. Bowring*.

Die Lagunen von Toskana sind durch ihren Gehalt an Boraxsäure, deren Ausbeute neuerdings sehr productiv ist, eine Quelle des Reichthums für jene Gegenden. Der Borax, den man früher bekanntlich aus China bezog, ist dadurch in seinem Preise um ebensoviele gefallen, als seine Anwendung ausgedehnter geworden ist.

Schon von weitem gewahrt man diese Lagunen, deren Umfang ungefähr 30 engl. Meilen beträgt, an dem Aufsteigen der Rauchsäulen, die je nach der Jahreszeit und dem Zustand der Atmosphäre mehr oder weniger dicht, bis zu einer beträchtlichen Höhe emporsteigen. In der Nähe beobachtet man, daß aus dem Boden, der vorzugsweise aus Kreide und

Sand zu bestehen scheint, an mehreren Punkten siedendes Wasser ausströmt, welches die Luft mit einem schwefligen Geruch verpestet. Das Ganze macht den Eindruck einer Scene gewaltiger Verwüstung; der von dem Wasser fortwährend ausgestossene Qualm, das Beben des Bodens, die Wolken von Dampf, die Feuchtigkeit der Atmosphäre, die reisenden Ströme des Wassers erfüllen den Zuschauer, mitten in den unfruchtbarsten Gebirgen, mit banger Ueberraschung.

Schwefel und andere Mineralien in schönen Krystallen bedecken den bebenden und fast glühenden Boden. Gerade unterhalb des Berges Cerboli besteht derselbe aus einem schwarzen, mit Kreide durchsetzten Mergel, was sich, aus einer gewissen Entfernung betrachtet, wie ein geaderter Marmor ausnimmt.

Erst seit wenigen Jahren hat man angefangen, die Lagunen auszubeuten. Herr Larderel, der jetzige Eigenthümer, hat dieselben sowohl für sich, als auch für die Landleute der Umgegend, als eine reiche Erwerbsquelle zu benutzen gewußt. Sein Verfahren ist höchst einfach und einzig auf die örtlichen Verhältnisse gegründet. Die Dämpfe, die hier und da reichlich aus dem Boden hervorströmen, liefern nur dann Boraxsäure, wenn dieses Hervorströmen mit einer gewissen Gewalt geschieht.

Man bildet an diesen Orten künstliche Sümpfe, indem man kleine Bäche aus dem Gebirge herleitet. Das Wasser derselben wird durch die ausströmenden Dämpfe beständig siedend erhalten und ohngefähr nach 24 Stunden, wornach es gehörig gesättigt zu seyn pflegt, von der am höchsten gelegenen Lagune in die zweite, von da in die dritte u. s. f., bis in die niedrigste abgelassen. Der Gehalt an Boraxsäure beträgt in einem Wasser, welches auf diese Art 6 oder 8 Lagunen passirt hat,  $\frac{1}{2}$  pCt.; man läßt es in grossen Reservoirs sich absetzen und giebt es von da in die Pfannen zum Ab-

dampfen, wozu man den Dampf jener heißen Wasserströme, durch Bleiröhren geleitet, benutzt, indem derselbe bei seinem Eintreten in die Pfannen noch wenigstens eine Temperatur von  $100^{\circ}$  C. besitzt. Die Lauge passirt nach und nach die verschiedenen Pfannen, von denen 10—20 vorhanden sind, wobei sie sich allmählig concentrirt, bis sie endlich in den Krystallisationsgefäßen Boraxsäure absetzt, die man von da in die Trockenräume bringt, worin sie nach 2—3 Stunden zum Versenden fertig ist.

Man zählt daselbst neun solcher Anstalten, welche täglich 7—8000 Pfund (zu 12 Unzen) liefern. Da so ziemlich alles Wasser dazu verwendet wird, so ist es nicht wahrscheinlich, daß diese Quantität sich noch vermehren wird. Der Einfluß der Witterung ist nicht unwesentlich für die Produktion, insofern nämlich bei heiteren Tagen, sowohl im Sommer wie im Winter, die Dämpfe weniger dicht, aber der Absatz an Boraxsäure um so reichlicher ist. Die Landleute schließen aus der Vermehrung oder Verminderung der Dämpfe mit großer Sicherheit auf Witterungsveränderungen.

Man hat lange Zeit die Gegenwart der Boraxsäure in den Dämpfen der Lagunen bezweifelt, was sehr begreiflich ist, wenn man erwägt, in welcher äußerst geringen Quantität dieselbe darin enthalten ist. Das Wasser in der sechsten oder siebenten Lagune enthält, wie oben angeführt,  $\frac{1}{2}$  pCt. Boraxsäure, welche, auf den mittleren Durchschnitt von 7500 Pfund der täglichen Produktion berechnet, eine Wassermenge, die also auch täglich verdampft werden muß, von  $1\frac{1}{2}$  Million Pfunden = 500 Tonnen engl. zur Auflösung erfordert.

Das Ausgraben der Lagunen wird durch die Bergbewohner der Lombardie, welche während der rauhen Jahreszeit, wenn die Appenninen mit Schnee bedeckt sind, nach Toskana kommen, die laufenden Arbeiten der Säuregewinnung dagegen von den Einwohnern besorgt, welche ständig bei den Ab-

dampfpfannen wohnen, ohne das ihre Gesundheit dadurch gefährdet wäre.

Es ist auffallend, das erst 1807 Professor Gazzeri die Idee von Mascagni, in Bezug auf die Gewinnung der Boraxsäure aus den Lagunen, die schon von Höfer darin nachgewiesen war, durch einige Versuche zu realisiren suchte.

Er verfehlte seinen Zweck; spätere Unternehmer producirten zwar beträchtliche Quantitäten Säure, die aber wegen des kostbaren Brennmaterials zu hoch im Preis ausfiel. Wie wenig Gewinn damals damit verbunden war, geht daraus hervor, das man noch 1818 sich erbot, gerade den reichsten Distrikt, am Berg Cerboli, für eine jährliche Rente von 160 Fr. abzutreten, einen Distrikt, der heut zu Tage mehrere 100,000 Fr. einbringt. Ein Chemiker, Ciaschi, damaliger Eigenthümer, brachte die jährliche Ausbeute, durch einige Verbesserungen und insbesondere durch die der successiven Sättigung des Wassers, auf 7—8000 Pfund. Larderei, nach Ciaschi's Tode, im Jahr 1817, Eigenthümer aller Lagunen, benutzte zuerst die Wärme der Dämpfe zum Abdampfen und vermehrte dadurch nach 4 Jahren die Production schon um das vierfache. Schon seit 1833 gewinnt man 650,000 Pfd. und 1836  $2\frac{1}{2}$  Mill. Pfund.

Nach einer Hypothese von Dumas befinden sich in einer gewissen Tiefe unter der Erdoberfläche bedeutende Massen von Schwefelboron, aus dessen Zusammentreffen mit Wasser einerseits Schwefelwasserstoff, und daraus die Schwefelkristalle, andererseits aber Boraxsäure entsteht, die sogleich von den Dämpfen emporgerissen wird.

(Bibl. univers. Bd. XXIV. S. 347 u. Phil. Magaz. Jul. 1839.)

## Vermeintlicher Kupfergehalt einer Manna.

Ein mir befreundeter Materialist schickte mir zur Untersuchung eine Probe einer Manna, die nach der Versicherung einiger Apotheker eine bedeutende Menge Kupfer enthalten sollte. Die Asche von 1 Unze dieser Manna gab, in Salpetersäure gelöst, mit den gewöhnlichen Reagentien keine Spur Kupfer zu erkennen. Ebenso verhielt sich gegen dieselben das Decoct der Manna, nur mit der Ausnahme, daß es mit Ammoniak einen auffallenden blauen Schein auf der Oberfläche erhielt, welcher ohne Zweifel die irrige Meinung von Kupfergehalt veranlaßt hatte. Daß jedoch diese Erscheinung nicht von Kupfer, sondern von *Schillerstoff* herrührte, geht daraus hervor, daß sich durch empfindlichere Reagentien, wie Hydrothionsäure, so wie in der Asche, kein Kupfer nachweisen liefs, daß sich die blaue Färbung blofs an der Oberfläche zeigte, und nur bei gewissen Stellungen gegen das Licht, während die Flüssigkeit zwischen Licht und Auge gebracht, überall nur gelb erschien; daß Kali und Kalkwasser denselben blauen Schiller hervorriefen, wie Ammoniak; daß die Manna mit Rindenstücken gemengt war, und daß das Decoct der hiervon sorgfältig befreiten Manna mit Ammoniak die blaue Färbung nicht hervorbrachte, dagegen lebhaft das Decoct der ausgelesenen Rinde. Es geht hieraus unter Anderem hervor, daß der Schillerstoff auch in der Rinde der Fraxinusarten vorkommt.

L. Gmelin.

## Verfälschung von Wachs.

Bonnard beobachtete eine Verfälschung des Wachses mit nicht weniger als 60 pCt. Stärkmehl, von welchem man

es, vorkommenden Falls, am leichtesten dadurch trennt, dafs man das so verfälschte Wachs mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wo die Stärke in Zucker übergeht, und das Wachs sich dann auf der Oberfläche des Wassers frei von ersterer abscheidet.

(Journ. de pharm. T. XXV. S. 779.)

## Analyse der Asche von Salsola Tragus.

Guibourt untersuchte die Asche dieser, von Rayer zu therapeutischen Versuchen gegen Blasenstein-Affectionen verwendeten Pflanze, wo sich das auffallende Resultat ergab, dafs in einer an den Meeresküsten wachsenden, und einem gewöhnlich nur Natron producirenden Genus angehörenden Pflanze, blofs Kali und kein Natron enthalten sey. Die Asche bestand aus:

Kohlensaurem Kali . . . . .	29,04
Chlorkalium . . . . .	17,89
Schwefelsaurem Kali . . . . .	4,93
Kohlensaurem Kalk . . . . .	40,26
Phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd . .	7,88
	100,00.

(Journ. de pharm. T. XXVI. S. 264.)

*Berichtigung zur Seite 136 des Aufsatzes über den Zustand der Chemie in Preussen.*

Die Angabe, dafs die Jurisprudenz-Studirenden, nach einer Verordung im Königreich Hannover, verpflichtet sind, sich Kenntnisse in Chemie zu erwerben, beruht auf einem Mißverständniß und ist nach eingezogener genaerer Erkundigung *unrichtig*.

## Berichtigungen.

Wir theilen in dem Folgenden eine von Hrn. L. Gmelin in Heidelberg gütigst eingesandte Reihe von Druck- und anderen Fehlern, die sich in den Annalen nach und nach aufgefunden haben, und in den laufenden Bänden noch nicht angegeben sind, mit, damit diejenigen Leser der Annalen, welche davon die ganze Reihenfolge besitzen, dieselben verbessern können. d. Red.

### *Magazin für Pharmacie.*

Band.	Seite.	Zeile	von
36	55	5	oben statt Smithson lies <i>Smithson</i> .
—	72	8—6	unten Der Satz ist unverständlich, wahrscheinlich fehlt nach Blausäure: <i>frei</i> .

### *Annalen der Pharmacie.*

1	296	5	o. st. dunkelbraun l. <i>dunkelblau</i> .
2	263	15	u. st. Wassers l. <i>Wachses</i> .
—	265	12	o. gelbliches; soll heißen <i>gebleichtes</i> .
—	267	16	o. st. 7 O l. 1 O.
3	9	14	o. st. Brantwein l. <i>Bleizucker</i> .
—	268	13	o. st. Bromwasserstoff l. <i>Bromkohlenstoff</i> .
—	296	8	u. st. Baryt ist wohl zu lesen: <i>Kupfer</i> .
—	309	12	u. st. Bromsäure ist zu lesen: <i>Ameisensäure</i> .
4	54	9	o. st. Gummi l. <i>Wasser</i> .
—	71	2	o. st. Aconit. Stoerkian. ist wohl zu lesen: <i>Aconit. Napelli</i> .
5	135	2	o. st. CaO l. <i>CuO</i> (NB. das erstemal.)
—	—	10	o. st. Pb l. <i>PbO</i> .
—	136	8	o. letzte Columne: statt CO l. <i>CuO</i> . erste Zeile zweite Columne: st. CaO l. <i>CuO</i> .
—	—	4	u. letzte Columne: st. CO l. <i>CuO</i> .
—	298	16	o. st. 1 Pfd. ist zu lesen: 4 Pfd.
6	273	3	o. st. concentrirte Schwefelsäure l. <i>concentrirte Sulpetersäure</i> .
7	124	4	o. st. Toluöl l. <i>Tabaksöl</i> .
—	159	16	o. st. Stickgas l. <i>Stickoxydgas</i> .
9.	161	2	o. st. des Phosphors l. <i>des Phosphats</i> .

Band.	Seite.	Zeile	von
9	168	13	o. st. Chlorgas l. <i>Chlorzink</i> .
—	183	9	u. st. Zinkoxyd l. <i>schwefelsaures Zinkoxyd</i> .
—	205	12	u. st. geglüht l. <i>erhitzt</i> .
—	303	5	u. st. Weinsteinsäure l. <i>Bernsteinsäure</i> .
10	89	16	o. st. mischt l. <i>wäscht</i> .
—	176	20	u. st. 4 At. Sauerstoff l. 8 At. <i>Sauerstoff</i> .
—	—	19	u. st. 2 At. Kohlensäure 4 At. <i>Kohlensäure</i> .
—	177	13	u. nach O fehlt $\frac{3}{2}$ .
—	—	1	u. st. nur 2 Atome l. <i>aus 2 Atomen</i> .
—	180	4	u. st. C <sub>2</sub> l. C <sub>4</sub> .
—	217	11	u. st. dichtig l. <i>tüchtig</i> .
—	321	3	u. st. Farbe des Holzgeistes l. <i>Farbe der Flamme des etc.</i>
11	37	12	u. st. Verdunstung l. <i>Verdauung</i> .
—	—	10	u. st. Hauptfunction l. <i>Hautfunction</i> .
—	38	6	u. st. Alkohol unlöslich l. <i>Alkohol löslich</i> .
—	146	9	u. st. Stücken l. <i>Säulen</i> .
—	150	5	o. st. enthielt l. <i>entzieht</i> .
—	167	3	u. st. $\frac{1}{4}$ l. $\frac{1}{3}$ .
—	248	11	o. st. Antimonchlorid l. <i>Antimonchlorür</i> .
12	24	3	o. st. 10 Wasserstoff l. 18 <i>Wasserstoff</i> .
—	52	14	u. st. Benzol l. <i>Benzon</i> .
—	53	9	o. st. mit 2 Atom l. <i>mit 3 Atom</i> .
—	—	12	u. st. Benzol l. <i>Benzon</i> .
13	30	15	o. st. und Baryt l. <i>und Kali</i>
—	34	1	u. st. mehr l. <i>nahe</i> .
—	35	14	o. st. 4 C l. C <sub>4</sub> .
—	36	16	o. st. nach Schwefelsäure oder dem Weinöl ähnlicher Geruch l. <i>schwefelsauren Weinöl</i> .
—	37	7	u. st. kaum l. <i>bald</i> .
—	171	5	u. st. Pininsäure l. <i>Sylbinsäure</i> .
—	172	2	u. desgleichen.
—	258	9	o. st. welcher l. <i>welches</i> .
—	262	11	o. st. Wasserstoffgehalt l. <i>Wassergehalt</i> .
—	264	12 u. 11	u. st. negativer oder positiver l. <i>positiver oder negativer</i> .
—	280	12	o. st. nur l. <i>und</i> .
—	316	4	o. st. Gallorum l. <i>Gallarum</i> .
14	13	6	o. st. 0,80 wohl 0,40.
—	21	1	u. st. nun l. <i>nur</i> .
—	40	19	o. Es ist auffallend, daß sich das Ca Cl <sub>2</sub> nicht im Weingeist löst, wollte man auf S. 40 für Ca Cl <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> K setzen, so paßt dieses nicht S. 41.
—	148	5	o. unter I. st. 2579,241. 2570,21.
—	208	6	o. st. 1834 l. 1835.



Band.	Seite.	Zeile	vou
15	149	17	u. st. salpetersauren l. <i>schwefelsauren</i> .
—	155	12	u. st. Weinsteinsäure l. <i>Brenzweinsäure</i> .
—	271	3	o. st. Sauson l. <i>Sanson</i> .
17	71	5	o. st. 3,35 l. 33,5.
—	76	3	u. st. bloß l. <i>blafs</i> .
—	105	4	u. st. Magens l. <i>Magnets</i> .
—	254	3	o. st. Bengieser l. <i>Benckiser</i> .
—	283	12	o. st. L 1 Année l. 2 Année.
10	7	14	u. st. Kupfersalz l. <i>Eisensalz</i> .
—	247	4	u. st. 0,0785 Oxyd vielleicht 0.0685 Oxyd, wenigstens kommt bei den Zahlen 0,286 u. 0,0785 ein viel kleineres Atomgewicht heraus, als es unten berechnet ist.
—	250	13	o. st. 13,58 l. 13,48.
—	312	18	u. st. $Sb_2 O_3$ antimouig. Säure l. $Sb_2 O_4$ <i>antimonige Säure</i> .
21	124	3	u. st. 1,5654 l. 2,5654.
—	—	9	o. st. 1,3517 l. 1,5317
—	129	4	o. zu: Aether ist zu setzen: 100 Theile.
—	142	4 u. 6	u. st. Ag l. <i>Ag O</i> .
—	147	12	u. st. 38,608 l. 18,608.
—	253	8	u. st. 2 At. O 200 l. 3 At. O 300.
—	—	7	u. st. 1 At. Ag O 1451,600 l. 1 At. Ag 1351,600.
—	254	8	u. st. 0,124 Kohlensäure und 0,367 Wasser l. 0,367 <i>Kohlensäure</i> und 0,124 <i>Wasser</i> .
—	256	3	o. st. Anmelid l. <i>Ammelin</i> .
—	265	17	u. Da Berzelius von rothen Johannisbeeren spricht, so ist wohl <i>Ribes rubrum</i> gemeint; doch findet sich auch in seinem Lehrbuche <i>Ribes grossularia</i> .
22	10	12	o. st. 27,125 l. 37,125. Nro. II. u. III. sind unrichtig berechnet. Die Summe kommt nicht heraus; auch giebt die erhaltene Kohlensäure gegen 54 pCt. C.
—	57	15	u. st. $(Fe O + Fe_2 O_3)$ wohl: $(2 Fe O + Fe_2 O_3)$ .
—	66	2	u. st. oder l. <i>aber</i> .
—	77	6	o. st. löst man sie l. <i>löst man ihn</i> .
—	105	3	o. st. Salpetersäure l. <i>Salzsäure</i> .
23	138	10	u. st. Methylenäther wohl: <i>Methylenbihydrat</i> .
—	161	3	o. st. hinter l. <i>unter</i> .
—	221	1	o. st. Gas l. <i>Glas</i> .
—	329	8	u. st. 2 Unzen l. 1 <i>Unze</i> .
—	331	6	o. desgleichen.
25	42	4	o. st. $C_4 H_{10} O$ l. $C_4 H_8 O$ .
—	51	3	o. st. 67 Grm. l. 67 <sup>o</sup> .

Band.	Seite.	Zeile	von
25	53	13	o. st. hellglänzend l. <i>fettglänzend</i> .
—	94	1	u. st. 15 pCt. Moder l. 85.
—	314	7	u. Hier folgt statt S. 315. S. 311., und da wo S. 311. seyn sollte, ist unrichtigerweise S. 315. eingesetzt.
26	87	12	o. st. 5 Stickstoff l. 4 <i>Stickstoff</i> .
—	—	13	o. st. 4 Sauerstoff l. 5 <i>Sauerstoff</i> .
—	48	8	u. st. 2065 — 2073 — 2062 l. 2085 — 2065 — 2061
—	55	11	o. st. 70,88 l. 70,85.
—	105	4	u. st. 1836 l. 1837.
—	127	12	u. st. 8,411 l. 8,401.
—	134	6	o. st. 36,273 wohl 36,473.
—	150	14	u. st. doppelt l. $1\frac{1}{2}$ mal.
—	181	8	o. st. $Cl_2 O_4$ l. $Cl_2 O_5$ .
—	182	16	u. st. $S_3 C_2$ l. $S_3 C$ .
—	183	4	o. st. nur zwei Atome Basis l. <i>ein Atom Basis</i> .
—	281	16	u. st. Bleisalzes l. <i>Ammoniaksalzes</i> .
—	295	11	u. Hier fehlt nach Silberoxyd: <i>unter nachherigem Zusatz von Ammoniak</i> (vergl. S. 293 Z. 9 v. u.)
—	326	14	o. st. 30,313 l. 30,243. st. 31,161 l. 31,061.
—	328	9	u. st. 37,052 l. 36,952.
27	16	12	o. st. schwefelsaures Silberoxydammoniak l. <i>chromsaures Silberoxydammoniak</i> .
—	123	8	o. st. 1 At. Wasser l. 4 <i>At. Wasser</i> .
—	—	14	o. st. $N_4$ l. $N_2$ .
—	131	10	u. st. Quecksilberoxydul l. <i>Quecksilberoxyd</i> .
—	247	1	o. st. Färbung l. <i>Fällung</i> .
—	280	6	o. st. Gallenharz l. <i>Gallenstoff</i> .
—	288	1 u. 3	u. Zieht man von 41 At. C 6 ab, so bleiben nicht 37, sondern 35 At.
—	316	14	o. st. giebt l. <i>geben</i> .
—	352	14	u. st. 1 Baryt l. 2 <i>Baryt</i> .
—	—	12	u. st. 39,42 l. 29,42.
28	51	14	u. st. 61,664 l. 69,664.
29	11	7	o. Das kleesaure Eisenoxydkali ist in Gmelin's Handbuch Bd. II. S. 41 beschrieben.
—	—	13	u. st. 5° möchte eine höhere Temperatur stehen müssen. (Gm.)
—	15	8	u. 26° Auch diese Temp. kommt mir zu niedrig vor; später ist von 75° die Rede. (Gm.)
—	23	12	u. st. schwefelsaure Magnesia l. <i>schwefelsaures Zinkoxyd</i> .
—	25	4	u. st. die Flüssigkeit wird alkalisch l. <i>wird neutral</i> .
—	26	2	o. st. bleibt sauer, ist nach Obigem wohl zu lesen: <i>wird sauer</i> .
—	30	4	u. st. blauen l. <i>grünen</i> .

Band.	Seite.	Zeile	von
29	60	6	u. vor: Narcotin l. <i>salzsaures</i> .
—	79	8	u. st. <i>arseniksauren</i> l. <i>arsenigsauren</i> .
—	107	13	u. st. 68,81 l. 60,81.
—	173	12	o. st. 138° l. 138½°.
—	195	1	u. st. 1,945 l. 1,015.
—	207	11	o. st. <i>weißem Eisen</i> l. <i>weichem Eisen</i> .
—	299	15	u. unter Mittel st. 6,33 l. 6,36.
—	323	13	o. st. <i>olivengrau</i> l. <i>olivengrün</i> .
30	85	1	u. st. 30,592 l. 30,567.
—	106	15	o. st. 34,43 — 34,33 l. 34,49 — 34,30.
—	160	6	o. st. <i>von Schwefelsäure</i> l. <i>von Essigsäure</i> .
—	177	13	u. st. H l. <i>H<sub>2</sub></i> .
—	182	9	u. st. <i>Rohrzucker</i> l. <i>Traubenzucker</i> .
—	196	6	o. st. 31,4 wohl 31,5.
—	206	10 u. 11.	o. unter I. st. 35,9 l. 5,8. 5,8 35,2.
—	209	11	u. st. <i>verliert er</i> l. <i>verliert die Materie</i> , (und so durch den ganzen Satz).
—	212	17	u. st. 41,4 — 41,4 l. 41,4 — 40,4.
—	221	8	u. st. 6 At. <i>Bleioxyd</i> l. 5 At. <i>Bleioxyd</i> .
—	224	19	u. st. <i>eine Fällung</i> l. <i>keine Fällung</i> .
—	263	1	o. st. <i>Bleioxyd</i> l. <i>Bleihyperoxyd</i> .
—	—	5	o. st. <i>Bleioxyds</i> l. <i>Bleihyperoxyds</i> .
—	311	3	u. st. <i>Bleioxyd</i> l. <i>Bleisalz</i> .







