



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.

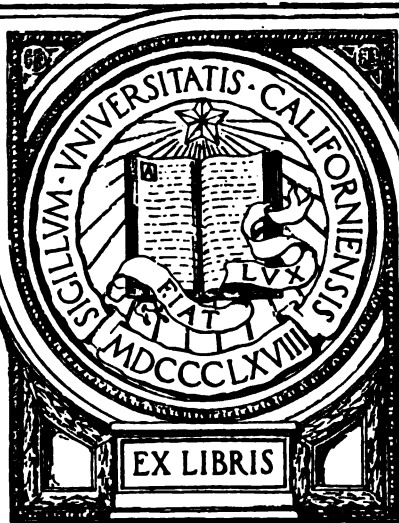
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *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.

MEDICAL SCHOOL
LIBRARY



EX LIBRIS

Not For
CIRCULATION



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CI

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

THE NEW

AMERICAN

REPUBLICAN

OF THE

STATE

OF NEW YORK

FOR THE

YEAR 1880

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

2011/11/11

MEMORANDUM

DATE

MEMORANDUM

2011/11/11

DATE

MEMORANDUM

MEMORANDUM

MEMORANDUM

25612

Inhaltsanzeige des CL. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des electrischen Stromes; von Dr. H. Baiff	1
Ueber die Darstellung stickstoffhaltender Basen; von Dr. Sonnenschein	20
Ueber das zweifach-chromsaure Kupferoxyd; von Frans Droege	39
Ueber eine neue Darstellungsweise des Phosphorstickstoffes; von Dr. Pauli	41
Darstellung der Pyrogallussäure; von Justus Liebig	47
Ueber den Phascomannit und seine Identität mit dem Inosit; von Dr. H. Vohl in Bonn	50
Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels	56
Ueber Zweifach-Schwefelwismuth und Dreifach-Schwefelwismuth; nach R. Schneider	63
Ueber die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin; nach Berthlot und Laca	67
Ueber die Homogenität der Lösungen; von Dr. Adolf Lieben	77
Ueber das electrolytisch entwickelte Ozon; nach M. Baumert	88
Ueber einige Derivate des Naphtylamins; von Hugo Schiff	90
Ueber einige Phenylverbindungen; von Demselben	93
Ueber das Fusöl des Krapp-Weingeistes; nach J. Jeanjean	94
Notiz zur Kenntniss des Erdnöhls; von Dr. G. C. Caldwell	97
Ueber die Aetherbildung; nach A. Reynoso	100
Ueber das Bor; von F. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville	113
Ueber das Thymianöl und das Thymol; nach A. Lallemand	119

Zweites Heft.

- Ueber das Verhältniß der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen; von W. Mayer 1
- Anhang: Ueber die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyde und der Thonerde 1
- Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor; von H. Rose 1
- Ueber einige Zersetzungsproducte der sogenannten Proteinverbindungen; von Dr. Mühlhäusler in Speyer 1
- Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Silber; nach H. Sainte-Claire Deville 1
- Ueber einige das Jodsilber, die Oxyde und die Fluorometalle betreffenden Thatsachen; nach Demselben 1
- Ueber die Constitution des Knallquecksilbers; von Aug. Kekulé 1
- Ueber das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure; von L. Schischkoff 1
- Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd; von A. Gößmann 2
- Chemische Untersuchung der wichtigsten Obstarten; von Dr. R. Fresenius 2
- Ueber entfärbende Kohle und ihr Vermögen, einige Gase zu absorbiren; von J. Stenhouse 2
- Ueber die Leinwand; von Dr. Edm. Schüldt 2

Drittes Heft.

- Ueber die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure; von Hermann Kolbe 25
- Ueber die sogenannte Kobaltsäure und ihre Verbindung mit Kali und Wasser; von W. Mayer 26
- Analyse des Phosphorit von Amberg und Jodgehalt desselben; von Demselben 28

	Seite
Vermischte Beobachtungen; von D. K. Tuttle aus New-Jersey . . .	283
I. Ueber die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak . . .	283
II. Ueber Amid-Verbindungen des Molybdäns	285
III. Ueber Bereitung des Aethylamins aus Harnstoff	288
VI. Ueber Bildung von Phosphorweinsäure bei der Darstellung von Jodäthyl	290
Ueber Umwandlung von Aldehyden in Alkohole; von H. Limpricht . . .	291
Ueber Leucin und Alanin; von Demselben	295
Zur Kenntniss der Phosphorsäure-Amide; von Hugo Schiff	299
Tricapronylamin, ein Zersetzungsproduct des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks; von Th. Petersen und A. Gößmann	310
Ueber Tyrosin; von Conrad Wicke aus Cassel	314
Ueber das Guanin; von Dr. C. Neubauer und G. Kerner	318
Beiträge zur Kenntniss des Harnstoffs; von Demselben	337
Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen; von Demselben	344
Ueber das Bor; von F. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville	347
Ueber ein mexicanisches Meteorstein; von Dr. G. Jordan	356
Ueber die Darstellung und einige Eigenschaften des Magnesiums; von H. Sainte-Claire Deville und Caron	359
Ueber eine neue Bildungsweise des Silberoxyduls	363
Ueber das Verhalten des Jods zu basisch-essigsäurem Lanthanoxyd; nach A. Damour	365
Ueber das Solanin und davon sich ableitende Substanzen; nach A. Moitessier	368
Ueber das Atomgewicht des Lithiums; nach J. W. Mallet	370
Vorläufige Mittheilung über einen in den Pappelknospen aufgefundenen neuen Körper; von Wilhelm Hallwachs	372
Ueber die Einwirkung der Hitze auf Chlormethyl; nach A. Perrot . . .	375
Noch ein Wort: Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen; von C. Löwig	376



ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

Cl. Bandes erstes Heft.

Ueber das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des electricen Stromes; von Dr. H. Buff.

Im vorigen Jahre habe ich in diesen Annalen einige Versuche über das electrolytische Verhalten des Eisenchlorids beschrieben, durch welche ich zu der Folgerung geleitet worden war, daß Eisenchlorid und Eisenoxyd in ihren wässrigen Lösungen durch den electricen Strom unmittelbar nicht in Eisen und Sauerstoff, oder in Eisen und Chlor zerlegt werden können. Ich hätte noch hinzufügen können, was ich indessen damals nicht that, daß man, von bis jetzt bekannten Erfahrungen ausgehend, überhaupt keine Berechtigung hat, die genannten höheren Verbindungsstufen des Eisens zu den Electrolyten zu zählen.

Es sind hauptsächlich die folgenden Gründe, welche mich zu diesem Urtheile bestimmten. Die wässrigen Lösungen des Eisenchlorürs und Eisenchlorids, auch wenn sie so neutral wie möglich sind, verhalten sich gegen den electricen Strom wie salzsäurehaltige Gemische; d. h. es wird nicht bloß Eisen und Chlor, sondern auch Wasserstoff und Chlor daraus abgeschieden, ganz so, als ob freie Salzsäure vorhanden wäre.

Es ist gewiß, daß der electrolytische Wasserstoff an seiner Entbindungsstelle reducirend auf das mit Chlor verbundene Eisen einwirkt, und daß aus diesem Grunde in con-

centrirten Lösungen ein Theil des durch den Strom wirklich ausgeschiedenen Wasserstoffes in Gasform gar nicht zu Vorschein kommt.

In concentrirten, sauren Lösungen des Eisenchlorids wenn sie vom Strome durchdrungen werden, erscheint am positiven Pole Chlor und wenig Sauerstoff, am negativen Pole weder Wasserstoffgas, noch Eisen. Dabei wird aber das Chlorid nach und nach in Chlorür verwandelt.

Diese Umwandlung in Chlorür zeigt sich auch in neutralen und selbst in basischen Lösungen des Eisenchlorids. Zugleich aber bemerkt man am negativen Pole Wasserstoffgas in geringer Menge und etwas Eisen. Die Menge des letzteren übersteigt in Lösungen, die noch frei von Chlorür waren, gewöhnlich nicht $\frac{1}{10}$ vom Aequivalente der circulirenden Electricität. Für gleiche Quantitäten bewegter Electricität beträgt sie bei Strömen von mäßiger Stärke merklich mehr als bei starken Strömen. Mischt man Eisenchlorür zu der Lösung, so vermehrt sich alsbald der Eisenniederschlag am dem negativen Pole.

Die Reduction des Eisenchlorids in Chlorür unter Mitwirkung des Stromes wird durch starke Concentration der Lösungen begünstigt und bleibt bei zunehmender Verdünnung endlich ganz aus. Ist diese Grenze eingetreten, so wird in einer chlorürfreien Chloridlösung kein metallisches Eisen ausgefällt und die Menge des entwickelten Wasserstoffgases entspricht genau der Stromstärke.

In solchen verdünnten Lösungen des reinen oder basischen Eisenchlorids erscheint am negativen Pole neben Wasserstoffgas auch Eisenoxydhydrat von rein rother Farbe, nicht als directes Resultat einer Electrolyse, sondern weil das Lösungsmittel, die Salzsäure, allmählig nach dem anderen Pole hin gezogen wird. Wären Eisenoxyd und Eisenchlorid Electrolyte in dem Sinne, daß das eine in Oxydul und

Sauerstoff, das andere in Chlorür und Chlor zersetzt werden könnte, so dürfte man bei dem zuletzt erwähnten Versuche an negativen Pole eine Ausscheidung von Metall oder doch wenigstens von Eisenoxydulhydrat erwarten. Weder das eine noch das andere fand aber statt, sobald bei zunehmender Verdünnung der Wasserstoff aufhörte, reducirend zu wirken, und die ausgeschiedene Menge desselben ein Aequivalent der Stromstärke wurde.

Vor Kurzem hat Geuther electrolytische Versuche beschrieben, durch deren Ergebnisse er veranlaßt wurde, einen Theil der von mir, wie vorher erwähnt, gezogenen Folgerungen zu bestreiten. Ich sei geneigt, bemerkt er, die Abscheidung von metallischem Eisen aus concentrirten Lösungen des Eisenchlorids einer vorangehenden Reduction dieser Verbindung in Chlorür durch den Wasserstoff zuzuschreiben. Es würden also nach dieser Ansicht (aus einem Atom Eisenchlorid) zwei Atome Eisenchlorür entstehen müssen, während das dritte Atom Chlor durch den *Wasserstoff des zersetzten Wassers* zu Salzsäure gebunden würde. Eine solche Reduction durch den Wasserstoff des Wassers müsse er aber verneinen, indem das Wasser gerade der schwerer zersetzbare Electrolyt, folglich die Annahme einer Einleitung des Processes durch das Vorangehen der Zersetzung des Wassers in diesem Falle gar nicht zulässig sei. Schließlich spricht dann Geuther seine eigene Meinung dahin aus: daß das Eisenchlorid durch den Strom selbst in zwei Aequivalente Chlorür auf ein Chlor zerlegt werde.

Wie man leicht bemerken wird, kämpft Geuther, indem er meine Vorstellungsweise von der Ueberführung des Eisenchlorids in Eisenchlorür angreift, eigentlich nur mit solchen Schwierigkeiten, die er sich selbst geschaffen hatte; denn daß Wasserzersetzung der Reduction des Eisenchlorids die wesentliche Bedingung vorausgehen müsse, habe ich

nirgends behauptet. Diejenigen Gründe, welche ich selbst für meine Ansicht geltend zu machen suchte und die ich vorher nochmals kurz zusammengestellt habe, sind von Geuther nur unvollkommen beachtet und noch wenig widerlegt worden.

In der That hatte Geuther seine Ansicht über die Zersetzung des Eisenchlorids schon im Voraus festgestellt. Diese Ansicht war ihm durch seine Erfahrungen über das electrolytische Verhalten der Chromsäure eingeflößt worden. Indem er nämlich electriche Ströme durch wässerige Lösungen der reinen Chromsäure leitete, bemerkte er, daß am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoffgas und metallisches Chrom abgesetzt wurde, während die Säure in die Verbindung CrO_2 , d. h. in chromsaures Chromoxyd reducirt wurde. Zugleich glaubte er gefunden zu haben, daß die ausgeschiedene Sauerstoffmenge den Betrag des Aequivalentes der circulirenden Electricitätsmenge bis zu $\frac{1}{2}$ und mehr übersteige und er hielt sich hierdurch zu dem Schlusse genöthigt, daß die Chromsäure ein Electrolyt sei und durch den Strom in CrO_2 und O zerlegt werde.

Indem ich die Bündigkeit dieser Folgerung dahin gestellt sein lasse, mag es genügen, die Aufmerksamkeit des Lesers nur auf die Thatsache selbst zu richten, die so ungewöhnlich und von allen bisher bekannten Erfahrungen in dem Grade abweichend ist, daß es mir nothwendig schien, die Richtigkeit derselben einer Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke sind aufer der chemisch reinen Chromsäure auch das neutrale und saure chromsaure Kali der Einwirkung des electriche Stromes unterworfen worden.

Das bei diesen Zersetzungsversuchen angewendete Verfahren war das gewöhnliche. Die Chromlösung wurde in ein Glasgefäß gebracht, von genügender Weite, um bequem zwei Meßröhren von 11 bis 12 Millimeter Durchmesser aufnehmen

zu können. In diesen Röhren war das Cubikcentimeter durch Theilstriche in vier Unterabtheilungen gebracht. Die Zuleitung des Stromes geschah durch gebogene Glasröhren, mit Quecksilber gefüllt, an deren unterem, unter dem Mefsrohre befindlichen Ende, eingeschmolzene Platindrähte hervorragten. Derselbe Strom ging gleichzeitig durch ein Voltameter, welches reine Schwefelsäure von 1,2 spec. Gew. enthielt. Die Gase setzten sich an Platindrähten ab. Nur Wasserstoff wurde gesammelt. Das dazu benutzte Mefsrohr war übrigens von gleicher Weite und Einrichtung, wie die vorher beschriebenen. Die Volumbestimmung der gesammelten Gase geschah stets bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke, zu welchem Behufe die Flüssigkeitssäulen in den drei Mefsröhren vor dem Ablesen immer auf gleiche Höhe gerichtet wurden. Eine besondere Bestimmung von Druck und Temperatur wurde dadurch überflüssig.

Die Dauer der einzelnen Versuche, so wie die in einer Tangentenbussole bewirkten, theilweise nicht ganz festen Ablenkungen (und zwar jedesmal das Mittel der östlichen und westlichen Ablenkungen) sind zwar notirt worden, mehr jedoch der Controlle wegen, als zur Stütze der gezogenen Folgerungen.

Hier folgen die Ergebnisse der Versuche :

In den tabellarischen Zusammenstellungen bedeutet t die Versuchsdauer in Minuten, α das Mittel der östlichen und westlichen Ablenkung in Graden; O und H die Volume von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, welche durch Electrolyse der Chromlösung erhalten worden sind, endlich V das Volum des im Voltameter erhaltenen Wasserstoffs.

1) Electrolyse des neutralen (gelben) chromsauren Kalis.

Ein Theil des trockenen Salzes in 10 Theilen Wasser gelöst :

	t'	α°	Chromlösung; Voltameter		
			O	H	V
	4'	6°	17,5	37	37
	5'	7°,15	27,5	55,1	55,1
	44'	1°,2	39,0	79,0	79,2

Die Gasentwicklung aus der Chromlösung entspricht wie man sieht, dem electrolytischen Gesetze. Ein kleiner Sauerstoffverlust durch Absorption trifft hauptsächlich nur den ersten Versuch, weil das Sauerstoffrohr von einem Versuch zum anderen nicht frisch mit Flüssigkeit gefüllt worden war. Die Flüssigkeit in der Umgebung des positiven Pols röthet sich allmähig und nahm saure Reaction an, die Flüssigkeit in der Umgebung des negativen Pols wurde alkalisch. Die neutrale chromsaure Kali verhält sich also gegen den electrischen Strom ganz so, wie schwefelsaures Kali und andere neutrale Kalisalze. Am positiven Pole wird Säure und Sauerstoff, am negativen Pole Kalium abgeschieden, welches letztere dann durch seine Rückwirkung auf die Flüssigkeit Aetzkali und Wasserstoffgas bildet. Von einer reducirenden Einwirkung dieses Wasserstoffes auf die Chromsäure liefs sich nicht wahrnehmen, eben so wenig von einer directen Zersetzung der Chromsäure.

2) Electrolyse der reinen Chromsäure *).

Ein Theil trockener Säure in 18,5 Theilen Wasser gelöst

t'	α°	Chromlösung; Voltameter				$\frac{100 \cdot H}{V}$
		O	H	V		
20'	1°,5	25,4	19	51,5	36,9	
6'	7°,9	35,3	32,5	73,6	44,1	
6'	7°,55	35,1	7,4	70,0	10,5	

*) Diese Chromsäure war chemisch rein; ich verdanke dieselbe der Gefälligkeit des Herrn A. Moldenhauer, Assistenten im chemischen Laboratorium.

Diese Versuche lehren, daß die Menge des aus der wässerigen Chromsäure entwickelten Sauerstoffgases so genau, als man bei derartigen Versuchen nur erwarten kann, die Hälfte beträgt von dem im Voltameter gleichzeitig erhaltenen Wasserstoffgase. Dagegen war ein beträchtlicher Theil des diesem Sauerstoffe correspondirenden Wasserstoffgases verschwunden. Dieser Verlust bleibt unter verschiedenen Umständen nicht gleich, wie sich am deutlichsten aus der letzten Spalte der Tabelle ergibt, in welcher die aus der Chromlösung erhaltenen Wasserstoffmengen auf gleiche Quantitäten bewegter Electricität reducirt sind. Bei den zwei ersten Versuchen hatte sich das Gas an ein und demselben Platin-drahte abgesetzt. Der Verlust war dessen ungeachtet nicht gleich geblieben, sondern zeigte sich am größten bei der geringsten Stromstärke. Bei den zwei letzten Versuchen waren in gleichen Zeiten fast gleiche Electricitätsmengen durch die Flüssigkeit gegangen; das eine mal (bei dem dritten Versuche) hatte man aber ein Platinblech von 1,5 Zoll Länge und 1 Zoll Breite spiralförmig um den Poldraht gebogen. Diese Abänderung veranlafte, wie ersichtlich, eine sehr bedeutende Verminderung des Absatzes von Wasserstoffgas. Als ein noch größeres Platinblech von 2 Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll Breite des eingetauchten Theils als Polplatte verwendet wurde, verschwand jede Spur von Wasserstoffgas, selbst bei einer Vermehrung der Stromstärke bis zu 11° Ablenkung der Nadel. Bei 19° noch zeigte sich nur sehr wenig Gas. Wohl aber färbte sich die Flüssigkeit in der Umgebung des negativen Pols rasch dunkelbraun-roth, beweisend, daß an dieser Stelle chromsaures Chromoxyd gebildet wurde. Der mit dieser Bildung zusammenhängende Reductionsprocess, welchen Geuther einer directen Zersetzung der Chromsäure (CrO_3) durch den electricischen Strom zuschreibt, ist also wesentlich davon abhängig, daß man der in die Flüssigkeit

eindringenden Electricität Zeit läßt, oder dafs man ihr ein möglichst grofse Anzahl Uebergangspunkte darbietet. Mit einem Worte, die Ausscheidung von Wasserstoffgas mündet sich mit der Dichtigkeit des eindringenden Stromes, und in umgekehrten Verhältnisse wird die Reduction der Chromsäure beschleunigt.

Gleich wie durch Vergrößerung der Uebergangsfläche des Stromes konnte auch durch einen Zusatz von Schwefelsäure die Absorption des Wasserstoffes begünstigt werden. Diefs ergibt sich aus den folgenden Zersetzungsversuchen bei welchen das Platinblech von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und 1 Zoll Breite als negative Polplatte diente.

Chromlösung; Voltameter				
t'	α°	H	V	$\frac{100 \cdot H}{V}$
Reine Chromsäure :				
5'	6°,8	2,2	50,8	4,3
4'	9°,65	7,2	62,0	16,1
Chromsäure gemischt mit Schwefelsäure :				
4'	9°,4	0,6	57,2	1,0
3'	12°,8	1,6	61,2	2,6

Bei Anwendung größerer Platten oder schwächerer Ströme blieb die Gasentwicklung in der schwefelsauren Chromsäure ganz aus; dabei verwandelte sich die Flüssigkeit nach und nach in die grüne Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd.

Der Nutzen der Schwefelsäure während dieses Vorganges kann offenbar nur darin bestanden haben, dafs durch ihre Gegenwart das durch die Reduction der Chromsäure gebildete Chromoxyd das erforderliche Auflösungsmittel fand.

3) Electrolyse des sauren chromsauren Kalis.

Ein Theil des trockenen Salzes aufgelöst in 10 Theile Wasser :

t'	α°	Chromlösung; Voltameter			100 . H
		O	H	V	$\frac{V}{V}$
20'	1° 3'	18	22,5	39,4	57,1
6'	4° 6'	21,1	39,3	43,8	89,7
51'	0° 3'	11,7	1,6	23,5	6,8

Saures chromsaures Kali unter dem Einflusse des Stromes verhält sich ähnlich der reinen Chromsäure, nur ist die Absorption des Wasserstoffes am negativen Pole geringer. Die Flüssigkeit nimmt bei längere Zeit fortgesetzter Einwirkung des Stromes eine dunkle, rothbraune Farbe an.

4) Electrolyse des sauren chromsauren Kalis, gemischt mit $\frac{1}{2}$ seines Volums concentrirter Schwefelsäure :

t'	α°	Chromlösung; Voltameter			100 . H
		O	H	V	$\frac{V}{V}$
3'	21°	51,7	44,5	103	43,2
6'	5°	23,5	13,4	47	28,5
26'	1°	18,5	0,5	38	1,3

Der in die Lösung des chromsauren Kalis eingetauchte negative Pol war bei diesen und den vorhergehenden Versuchen ein Platindraht. Die Wasserstoffabsorption wurde durch den Zusatz der Schwefelsäure sehr bedeutend verstärkt. Sie wurde bis zu 10° Ablenkung der Nadel vollständig, als man an dem Drahte ein kleines Platinblech befestigte. Saures chromsaures Kali, mit Schwefelsäure in hinreichender Menge gemischt, wirkt also ganz so, wie freie Chromsäure bei Schwefelsäurezusatz. Letzterer hat augenscheinlich nicht blofs den Zweck, die Chromsäure vollständig vom Kali zu trennen, sondern begünstigt auch noch dadurch den Effect, dafs das durch die Wasserstoffabsorption frei gewordene Chromoxyd sich mit der Schwefelsäure verbindet. In der That wird bei richtigem Verhältnisse der Mischung und fortgesetzter Einwirkung des Stromes die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von Chromalaun verwandelt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über die Zersetzung der Chromsäure und ihrer Verbindungen mit Kalium stimmen darin alle überein, daß der aus Chromsäure-Lösungen electricisch ausgeschiedene Sauerstoff sich verhält wie die Menge der in Bewegung gesetzten Electricität, daß also hier eine Abweichung von den bekannten Gesetzen nicht stattfindet. Die Ursachen, warum Geuther zu einem anderen Resultate gelangte, lassen sich aus seinen Mittheilungen wenigstens nicht mit Deutlichkeit übersehen, doch mit einigem Rechte vermuthen. Er hat nämlich die zersetzende Kraft der von ihm benutzten Ströme nicht direct, d. h. voltametrisch gemessen, sondern aus den Anzeigen einer Tangentenbussole berechnet. In wie weit aber, unter den Umständen, unter welchen er die Tangentenbussole benutzte, ein solches Verfahren zulässig war, darüber ist vielleicht eine Voruntersuchung mit der nöthigen Sorgfalt nicht ausgeführt worden. Sicher findet sich in der Abhandlung nichts darüber mitgetheilt.

Wenn hiernach das Motiv, welches Geuther als entscheidend an die Spitze seiner theoretischen Erörterungen gebracht hatte, aufgegeben werden muß, so folgt daraus gleichwohl noch nicht, daß die directe electricische Zerlegung der Chromsäure unbedingt unmöglich sei. Positive Beweise für eine solche Zersetzungsweise sind jedoch bis jetzt nicht geliefert worden und die Analogieen scheinen derselben zu widersprechen.

Zunächst dürfte zu erinnern sein, daß die Chromsäure des neutralen chromsauren Kalis unzweifelhaft nicht zersetzt wird, indem der Strom dieses Salz direct, in CrO_4 , welche Bestandtheile am positiven Pole auftreten, und in K, das am negativen Pole erscheint, zerlegt. Die Chromsäure in ihrer wässerigen Auflösung ist mit Wasser wohl nach ähnlichen Gesetzen verbunden, wie im Kalisalze mit Kali. Ist aber diefs

der Fall, warum sollte Chromsäure-Hydrat unter der Einwirkung des Stromes nicht auch nach ähnlichen Gesetzen zerlegt, d. h. in CrO_3 und H gespalten werden können? Für diese Annahme spricht überdiess der Umstand, daß die Leitungsfähigkeit des Wassers durch Zusatz von reiner Chromsäure in sehr bedeutendem Grade vermehrt wird, und daß dadurch alsbald eine reichliche, sogenannte Wasserzersetzung erhalten werden kann, ähnlich wie es durch Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser geschieht.

Die Electrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers betrachtet man jetzt allgemein als eine Spaltung des Säurehydrats in SO_4 und H . Auf dieselbe Weise, wie die verdünnte Schwefelsäure, werden die meisten anderen Säure-Auflösungen electricisch zerlegt. Warum sollte gerade die Chromsäure eine Ausnahme machen? Wie verträgt sich zudem mit der Annahme einer directen electricen Zersetzung der Chromsäure die Thatsache, daß man durch Veränderung der Stromstärke, durch wechselnde Größe der Polfläche, durch Zusatz von Schwefelsäure, es ganz in der Gewalt hat, den verhältnißmäßigen Betrag der Wasserstoff-Entwicklung aus flüssiger Chromsäure in mannichfaltiger Weise zu modificiren?

Wenn demnach für die Annahme einer directen Zersetzung der in Wasser aufgelösten Chromsäure in CrO_3 und O bis jetzt weder directe Beweise, noch Analogieen vorliegen, so werden selbstverständlich auch die verschiedenen Folgerungen unhaltbar, welche Geuther bezüglich der Electrolyse anderer höherer Verbindungsstufen, wie des Chromoxyds, des Eisenchlorids u. a. m. daran knüpfte.

Ueber das electrolytische Verhalten der wasserfreien Chromsäure habe ich mir bis jetzt keinen sicheren Aufschluß verschaffen können. Meine Versuche scheiterten an der Schwierigkeit, diese Verbindung im wasserfreien Zustande zu

gewinnen und zu erhalten, so wie an der Leichtigkeit, wonach sie sich während des Schmelzens zersetzt. Gewiss ist es, dass die durch die Hitze flüssig gewordene Chromsäure bei sehr geringem Wassergehalte den electricischen Strom leitet und von demselben zersetzt wird. Dabei wird am positiven Pole Sauerstoff, am negativen grünes Chromoxyd abgetrennt.

Ich halte nicht für unmöglich, dass die vollkommene trockene Säure leitet, ohne zersetzt zu werden. Sie würde sich in diesem Falle dem Verhalten verwandter Verbindungsstufen anschließen, wie dem Eisenoxyd und Mangansuperoxyd, von welchen das letztere sogar ein ziemlich guter Leiter ist. Es fehlt bis jetzt jeder Grund zu der Annahme, dass Körper, welche im festen Zustande ein demjenigen der Metalle ganz ähnliches Leitungsvermögen, verbunden mit einer derjenigen der einfachen Stoffe analogen electromotorischen Thätigkeit besitzen, sich wie die Electrolyte verhalten sollten, sobald sie flüssig geworden sind.

Die höheren Oxydationsstufen des Mangans und Eisens behaupten bekanntlich Stellungen in der Nähe des negativen Endes der Spannungsreihe. Demgemäss ist auch ihr Verhalten in der galvanischen Kette. In Salpetersäure getaucht bilden sie mit Zink, das von Schwefelsäure umgeben ist, Ketten von fast gleicher Kraft und ähnlicher Beständigkeit, wie Platin oder Kohle.

Die electromotorischen Kräfte dieser Ketten liessen sich leicht mit Hilfe einer Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte vergleichen. Dem letzteren war noch ein anderer sehr langer Draht zugefügt worden, wodurch ein so grosser Leitungswiderstand entstand, dass derjenige eines Grove'schen Paares, selbst bei nur wenigen Quadrattlinien Oberfläche des eingetauchten Platins, dagegen völlig unmerklich wurde. Unter dieser Bedingung musste sich die Grösse der

electromotorischen Kraft wie die Tangente des mittleren Ablenkungsbogens der Nadel verhalten.

Zur Bestimmung der Kraft des Mangansuperoxyds diente ein Stück sehr reinen strahligen Pyrolusits. Verschiedene Stücke natürlichen Eisenoxyds, die geprüft wurden, bewirkten sehr ungleiche, meistens geringe Ablenkungen der Nadel. Ich brachte dies auf Rechnung einer Vermehrung ihres Leitungswiderstandes durch ihren Kieselerde-Gehalt, und verschaffte mir ein reines Eisenoxyd dadurch, daß ich einen zwei Linien dicken Eisendraht (a) an seiner unteren Hälfte (so weit er nämlich in die Salpetersäure eingetaucht werden sollte) so lange vor der Löthrohrflamme behandelte, bis er sich mit einer dicken Rinde von Eisenoxyd bedeckt hatte. Ein zweiter Draht (b) wurde durch mehrmaliges Durchziehen durch die Spiritusflamme nur mit einem zarten Anfluge bedeckt; ein dritter (c) wurde in dem Zustande als passives Eisen geprüft. Die gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung des Stoffes	Ablenkung der Nadel	Electromotorische Kraft
Platin in Form von		
Draht oder Blech	41°,6	1
Bunsen'sche		
Kohle	41°,5	0,996
Manganhyperoxyd	44°,0	1,086
Eisenglanz (natürlicher)	29°,0	0,624
Eisendraht (a)	41°,05	0,981
" (b)	40°,50	0,962
" (c)	40°,45	0,960
Gulßeisen (passiv)	41°,10	0,983

Es ist bemerkenswerth, daß das passive Eisen fast dieselbe electromotorische Kraft zeigte, wie das mit Oxyd überzogene. Zuweilen verlor es den passiven Zustand während

des Versuches und dann verminderte sich seine Kraft sogleich sehr bedeutend.

Es ist wahrscheinlich, daß die Oxyde des Chroms, unter ähnlichen Umständen geprüft, sich ähnlich wie Eisenoxyd und Manganoxyd verhalten, und daß ihre electromotorischen Kräfte diejenigen von Platin und Kohle wohl noch übertreffen würden.

Die Fähigkeit der Chromsäure, Wasserstoff zu absorbiren, hat die Veranlassung zu wiederholten Versuchen gegeben, das saure chromsaure Kali bei der constanten Kette als Ersatzmittel für die Salpetersäure zu verwenden. Am ausführlichsten ist diese Chromsäure-Kette schon vor mehreren Jahren von Poggendorff*) studirt worden. Sein für die Brauchbarkeit derselben im Allgemeinen wenig günstiger Bericht mag die Ursache sein, daß die Anwendung der Chromsäure seitdem so ziemlich wieder in Vergessenheit gerathen ist. Gleichwohl ist die *Chromsäure-Kohlenkette* ein sehr nützlicher Apparat, der sich in allen Fällen, wo man in geschlossenen Räumen, in der Nähe feiner Instrumente, in Krankenzimmern zu arbeiten genöthigt ist, oder endlich da, wo man ein und dieselbe Kette mit Strömen von nur mäßiger Stärke längere Zeit, z. B. einen ganzen Tag, oder selbst mehrere Tage hintereinander zu brauchen wünscht, als ein vortreffliches und nicht sehr viel kostspieligeres**) Ersatzmittel für die Salpetersäure bewährt.

Poggendorff folgerte aus seinen Versuchen, die man Platten von nur 1 Zoll Breite und $2\frac{1}{4}$ Zoll Einsenkungstiefe ausgeführt worden waren, daß der Strom der Chromsäure-Kohlenkette inconstant sei. Dieses Urtheil ist aber kein all

*) Pogg. Ann. B. LVII, S. 101.

**) Gleiche Gewichte Salpetersäure des Handels und chromsaures Kali liefern ungefähr gleiche Mengen Sauerstoff zur Oxydation des Wasserstoffes. Die Salpetersäure ist aber billiger im Ankaufe.

gemein richtiges; richtig ist nur, daß die Beständigkeit dieser Kette in engere Grenzen eingeschlossen ist, als diejenige der Salpetersäure-Kohlenkette. Der Grund liegt darin, weil die Chromflüssigkeit wegen der geringen Auflöslichkeit das sauren chromsauren Kalis kein gleich energisches Oxydationsmittel bildet. Man entfernt aber den hieraus entspringenden Nachtheil, indem man grössere Platten eintaucht und dadurch die Dichtigkeit des Stromes an den Uebergangspunkten in die Flüssigkeit vermindert, also der geringeren oxydierenden Kraft eine grössere Anzahl Angriffspunkte entgegensetzt. Wenn man diesen Gesichtspunkt festhält, so gelingt es leicht, Chromsäure-Ketten von sehr befriedigender Beständigkeit herzustellen.

Bei meinen Kohlenelementen umgiebt, ganz in der von Bunsen empfohlenen Weise, der Kohleneylinder die Thonzelle, welche letztere bestimmt ist, Schwefelsäure und Zink aufzunehmen. Der Cylinder hat 5 Centimeter lichte Weite und kann bis zu 10 Centimeter eingetaucht werden. So gewinnt man im inneren Raume allein schon 157 Quadracentimeter Fläche für den Uebergang des Stromes. Eine noch grössere Uebergangsfläche läßt sich, ohne von der sonst bequemem Form des Apparates abzugehen, sogleich dadurch erhalten, daß man zwei oder mehrere Elemente neben einander, d. h. Zink mit Zink, Kohle mit Kohle verbindet.

Die zu den folgenden Messungs-Versuchen verwendete Chromflüssigkeit war ein Gemische von 100 Wasser mit 12 saurem chromsaurem Kali und 25 Schwefelsäurehydrat. Diefes ist mehr Schwefelsäure, als bei der Umwandlung des chromsauren Kalis in Chromalaun erfordert wird. Der Ueberschufs bezweckt, den Leitungswiderstand der Flüssigkeit zu vermindern und beständig zu erhalten.

Das mit der Chromflüssigkeit gebildete galvanische Paar erreicht nicht sogleich, sondern meistens erst nach einigen

Stunden, das Maximum seiner Kraft, ohne dass es jedes nöthig ist, die Kette während dieser ganzen Zeit geschlossen zu erhalten. Ich vermute mit Herrn Poggendorff, dass sich in den Poren der Kohle ein Chromoxyd abscheidet. Während er aber diese Abscheidung als ein Hindernis betrachtet, glaube ich vielmehr, aus den oben angeführten Gründen gerade diesem Oxyd-Niederschlage die so bedeutende electromotorische Kraft der Chromsäure-Kette beimessen zu müssen.

Die anfangs stattfindende Zunahme der Kraft, welche 3 bis 4 pC. des Ganzen ausmachen kann, deutet allerdings wenigstens in der ersten Zeit der Zusammenstellung, auf eine Unbeständigkeit; indessen trifft, wie Poggendorff wahrgenommen hat, derselbe Vorwurf auch die Grove'sche Kette. Ueberdies kann demselben, wie schon bemerkt wurde, vorgebeugt werden, wenn man den Kohlencylinder zeitig genug vor dem Gebrauche in die Chromsäure eintaucht.

Zwei Kohlencylinder wurden zu gleicher Zeit, der eine in Salpetersäure des Handels, der andere in Chromflüssigkeit getaucht, und nachdem die mit der letzteren gebildete Kette einen constanten Strom zeigte, wurden mit Hilfe eines Strom-Regulators mit beiden Ketten nach einander Ströme von verschiedener Stärke erzeugt. So erhielt man :

Ablenkungen der Nadel	Stromstärken in CC. Wasserstoff pro Minute	Anzahl der Regulator-Windungen.	
		Chromsäure-Kette	Salpetersäure-Kette
10°,2	3,99	38,80	35,47
29°,8	12,71	10,16	9,51
39°,6	18,35	6,12	5,91
49°,0	25,53	3,57	3,42

Nach diesen Angaben findet man die Kraft dieser Chromsäure-Kette durch die Zahl 7,520 ausgedrückt, den unveränderlichen Leitungswiderstand durch 2,96 Windungen der

Regulators. Jede Windung gebildet aus einem Neusilberdraht von 75 Centimeter Länge und $1\frac{1}{4}$ Millimeter Dicke.

Die Kraft der Salpetersäure-Kette in derselben Weise bezeichnet, ist 6,885, der Leitungswiderstand 2,54 Windungen. In diesem Widerstande sind aber in beiden Fällen die zu den Verbindungen nothwendigen Drahtstücke im Betrage von 1,02 Windungen eingeschlossen. Die inneren Leitungswiderstände dieser beiden Ketten verhielten sich daher wie 1,94 zu 1,52, ihre electromotorischen Kräfte wie 1,092 zu 1.

Um ein klares Verständniß der angewendeten Stromstärken zu geben, sind dieselben durch diejenigen Mengen Wasserstoffgas (in Cubikcentimetern) bezeichnet, welche durch diese Ströme während einer Minute hätten geliefert werden können. Bis zur Stromstärke von 18,35 Cubikcentimeter Wasserstoffgas zeigte sich die Chromsäure-Kette ganz eben so constant, wie die Salpetersäure-Kette. Bei stärkeren Strömen erwärmten sich die Leitungsdrähte, so daß die Möglichkeit einer genauen Vergleichung aufhörte. Zugleich bemerkte man aber auch, daß die Nadel unter dem Einflusse der Chromsäure-Kette von der Stellung, welche sie in den ersten Minuten festgehalten hatte, sehr langsam, nach 10 Minuten noch nicht einen Grad zurückwich. Die Grenze der Beständigkeit war also bei den eingehaltenen Abmessungen des electromotorischen Apparates überschritten. Sollte mit der Chromsäure-Kette ein Strom von 25,5 CC. Gas pro Minute während einiger Zeit beständig erhalten werden, so würde man zu jedem Paare zwei Elemente neben einander verbinden müssen.

Die bezeichnete Grenze der Beständigkeit liegt weiter als die der Daniell'schen Kette für gleiche Dimensionen.

Eine sehr schätzbare Eigenthümlichkeit der Chromsäure-Kette ist die Langsamkeit, womit sich die beiden Flüssigkeiten mischerhalb und innerhalb der Thonzelle vermischen. Ein Kohlenelement mit Chromsäure und ein zweites mit Salpetersäure,

beide gleichzeitig gebildet, wurden von Zeit zu Zeit vor einer Tangenzbussole mit langem Multiplikatordrahte verglichen. Das letztere zeigte sich alsbald in seiner vollen Kraft, während das erstere 4 bis 5 Stunden bedurfte, bis seine Kraft diejenige des letzteren erreichte und übertraf. Dann erhielten sich beide Ketten 7 bis 8 Stunden lang gleich beständig. Nach dieser Zeit trat aber bei der Salpetersäure-Kette eine merkliche Abnahme ein, ungeachtet die Chromsäure-Kette noch mehrere Tage hindurch ganz unverändert blieb. Als nach jene 30 Stunden nach der Zusammensetzung auseinander nahen zeigte sich der Zinkcylinder sehr stark angegriffen, geschwächt und mit Krystallen von Zinkvitriol bedeckt. Die Zelle war zur Hälfte mit denselben Krystallen angefüllt. Die verdünnte Schwefelsäure der Chromsäure-Kette hatte sich zwar gefärbt; doch war die Zelle frei von Krystallen, das Zink sehr wenig angegriffen, metallisch rein und glänzend geblieben.

Während des Gebrauches verändert die Chromlösung ihre anfängs rothe Farbe durch Dunkelrothbraun allmählig in Grünliche. Sie nähert sich dann ihrer Abnutzung, und ist rathsam, sie zu entfernen, bevor der herauskrystallisirende Chromstein den Zwischenraum zwischen Kohle und Thonzelle verstopft und die Gefahr eines Zersprengens der letzteren herbeiführt.

Da nun die *Kohlen-Chromsäure-Kette* sowohl wegen der Größe ihrer Kraft, wie des Grades ihrer Beständigkeit ein so nützliches Apparat mit vollem Rechte empfohlen kann, so erscheint es um so auffällender, daß das Platin völlig unbrauchbar ist, um mit der Chromsäure eine beständige Kette zu bilden. Zum Theile erklärt sich dieses abweichende Verhalten des Platins aus seiner bei gleichen Dimensionen der Elemente verhältnißmäßig geringeren reducirenden Oberfläche, wodurch die Absorption des Wasserstoffes nicht so

über Schnelligkeit wie bei der porösen Kohle stattfindend. Indessen kommt noch ein anderer Umstand hinzu. Schließt man eine mit Chromflüssigkeit gebildete Platinkette bei mäßiger Stromstärke, so bemerkt man bald eine sehr bedeutende Zunahme des anfänglichen Ausschlags der Galvanometernadel, eine Zunahme, die so weit fortschreiten kann, als sie einer Vermehrung der electromotorischen Kraft, annehmend bis zur Hälfte des anfänglichen Betrages gleich kommt. Bei geöffneter Kette verliert sich aber dieser Zuwachs bald wieder, um unter ähnlichen Bedingungen wie vorher aufs Neue zu erscheinen. Schließt man die Kette mit einem kurzen Bogen und unmittelbar darauf mit einem beträchtlich längeren, so ist der in dem letzteren Falle erhaltene Ausschlag größer, als er sich ohne das vorhergehene Schließen mit dem kurzen Bogen herausgestellt haben würde. Bei der Chromsäure-Platin-Kette zeigt sich eine Erscheinung, ähnlich der Polarisation, aber dadurch von der gewöhnlich sogenannten Polarisation verschieden, als sie die anfängliche Kraft der Kette nicht schwächt, sondern wesentlich verstärkt. Wenn man sich erinnert, daß nach den an der Platinfläche vor sich gehenden Reductionsprocessen Chromoxyd abgeschieden wird, so kann man hinsichtlich der Ursache der beschriebenen eigenthümlichen Polarisations-Erscheinung kaum im Zweifel sein.

Uebrigens habe ich noch den folgenden Gegenversuch angestellt. Ein Kohlencylinder wurde über seine ganze Umfangfläche mit Wachs getränkt, so lange er davon aufnehmen mochte, und bis sich föhlich alle seine Zwischenräume mit gefüllt hatten. Sein Leitungsvermögen für die Electricität war dadurch kaum vermindert worden, allein sein Verhalten in der Chromflüssigkeit glich jetzt ganz dem des Platins; Kraft sowohl wie Beständigkeit erschienen auffal-

lend verringert. Dieselbe Kohle in Salpetersäure eingetaucht bildete eine Kette von fast eben so großer Kraft und Beständigkeit, als eine von Wachs freie Kohle.

Ueber die Darstellung stickstoffhaltender Basen von Dr. Sonnenschein.

Das zu einer früheren Entwicklungsperiode der organischen Chemie vorzüglich von den Säuren in Anspruch genommene Interesse hat sich in der neueren Zeit den Basen in hohem Grade zugewendet.

Ebensowohl Ursache als Folge hiervon ist die in den letzten Jahren gemachte Entdeckung der künstlichen organischen Basen. Nachdem Hofmann die Grenzen der Darstellungsweisen dieser Körper bedeutend durch die Beobachtung erweiterte, daß in dem Ammonium jedes Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent eines Kohlenwasserstoffes ersetzt werden kann, schien es mir von Interesse, festzustellen, ob nicht eine noch größere Freiheit in der Erzeugung dieser Körper dadurch erreicht werden könnte, daß die Haloïdverbindungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zersetzend auf metallische Stickstoffverbindungen einwirkten. Diesem Gedanken folgend liefs ich die Chlor- oder Jodverbindungen von: Aethyl, Formyl, Aetherin, Benzin und Naphtalin auf die verschiedenen Stickstoffverbindungen von Natrium, Quecksilber, Platin und Palladium in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei erhöhter Temperatur einwirken.

Die ausführlicheren Mittheilungen über die Resultate, welche ich bei den vielfachen in dieser Richtung angestellten Versuchen erhielt, beginne ich mit der Beschreibung der Producte, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf weißes Präcipitat entstehen.

Durch diese wurde nicht nur die vorhin angedeutete Voraussetzung über die Entstehungsweise basischer Stickstoffverbindungen auf experimentalem Wege bestätigt, indem sich bei Aethylbasen erzeugten, sondern es wurde auch eine neue, nicht vermuthete Quecksilberverbindung erhalten, deren Bildung mit der obiger Basen so im Zusammenhange steht, daß ich eine genauere Beschreibung derselben an diesem Orte nicht übergehen zu dürfen glaube.

Einwirkung von Jodäthyl auf Quecksilberchlorid-Amid.

Wird 1 Th. weißer Präcipitat *) ($\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$) mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, in einem zugeholznen Glasrohr mit $1\frac{1}{2}$ Th. Jodäthyl ($4\text{C } 5\text{H } 1$) im Wasserbade erhitzt, so zeigen sich folgende Erscheinungen:

Zuerst macht sich die Einwirkung durch eine gelbliche Färbung des anfangs weißen Pulvers merklich, während die Masse etwas aufschwillt und den aufsteigenden Blasen des Jodäthildampfes den Durchgang erschwert. Durch häufiges Schütteln wird die Zersetzung befördert, bei deren Fortschreiten die in der Flüssigkeit suspendirte Masse allmählich, dann gelb wird, indem sie an Volumen abnimmt, sich von der Flüssigkeit sondert und auf dem Boden des Glasrohrs absetzt. Die anfangs trübe Flüssigkeit wird in dem Maße klarer, als die festen Bestandtheile eine dunklere, orangefarbene Färbung annehmen. In dieser Periode ist besonders ein Zerspringen des Rohrs zu befürchten, da die Masse sich zuweilen an einzelnen Stellen festsetzt und den Dämpfen keinen Durchgang mehr gestattet.

Nach mehrtägiger Einwirkung ist die Zersetzung von 1 Unzen weißen Präcipitat und 9 Unzen Jodäthyl vollendet,

*) Bimercurammoniumchlorür $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ \text{Hg}^2 \end{array} \right\} \text{Cl}$.

welches daran erkannt wird, dafs bei weiterem Erhitzen keine Veränderung sich zeigt.

Nun finden sich in dem unteren Theile des Rohrs mehr oder minder ausgebildete Krystalle von goldgelber Farbe umgeben von einer schweren, dunkelbraunen, dicken Flüssigkeit, über welcher sich eine entweder farblose, oder schwach gefärbte specifisch leichtere Lösung befindet.

Beim Oeffnen des Rohres findet keine Gasentwicklung statt. Der Inhalt verbreitet einen schwachen ätherischen Geruch, in welchem sich aufser dem des Jodäthyls noch ein eigenthümlicher, an Hydrargyroäthyl und Valeriansäure erinnernder bemerkbar macht.

Die Producte der Zersetzung lassen sich folgendermafsen unterscheiden :

- I. Eine specifisch leichtere wässerige Lösung.
- II. Eine specifisch schwerere ölartige dunkelbraune Flüssigkeit.
- III. Gelbliche Krystalle.

I. enthält Quecksilberchlorid, Chlorammonium und eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chloräthylammonium gelöst, welche letztere Verbindung in schönen Krystallen erhalten werden kann.

II. enthält aufser überschüssigem Jodäthyl verschiedene äthylirte Basen mit Quecksilberjodid. Wird ersteres abdestillirt, so bleibt eine dunkelbraune, dicklichte Flüssigkeit zurück die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Löst man diesen Rückstand in ätherhaltendem Alkohol auf, so entstehen bei langsamen Verdunsten der Lösung grofse nadelförmige, gelblich gefärbte Krystalle. Die Mutterlauge, durch Behandeln in der Kälte mit Aether und Alkohol von den Krystallen getrennt, liefert beim Abdampfen zuletzt ein Oel, welches zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, bestehend aus Jodtetraäthylammonium und Quecksilberjodid.

Die erwähnten nadelförmigen Krystalle liefern durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren verschiedene Doppelsalze, bestehend aus Jodäthylammonium, Joddiäthylammonium und Jodtriäthylammonium mit Quecksilberjodid. Diese Doppelsalze sind sämmtlich außerordentlich leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Wasser zerfallen sie in rothes Quecksilberjodid und eine ölartige, auf der Oberfläche der Lösung schwimmende Flüssigkeit.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat wurden aus den unter II. aufgeführten Verbindungen die flüchtigen Basen ausgetrieben, und, nachdem sie mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt worden, durch Platinchlorid gefällt. Dieser Niederschlag, in erwärmtem Wasser gelöst, lieferte beim Verdunsten dieser Lösung leicht zu unterscheidende Salze.

Das eine derselben bildet gelbe glimmerartig glänzende Blätter von Aethylammonium-Platinchlorid :

0,145 Grm. Platinsalz gaben 0,057 metallisches Platin.

0,200 " " " 0,079 " "

0,340 " " " 0,133 " "

Die Formel



verlangt *) :

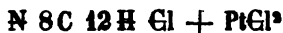
		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
N	175,06	5,58	—	—	—
4 C	300,00	9,56	—	—	—
8 H	100,00	3,18	—	—	—
Pt	1230,08	39,23	39,31	39,50	39,11
3 Cl	1329,84	42,41	—	—	—
Platinsalz	3134,98.				

*) Bei den vorkommenden Rechnungen sind Weber's Tabellen benutzt worden.

Das zweite Salz bildet orangefarbene, ziemlich lösliche Krystalle, bestehend aus Diäthylammonium-Platinchlorid :

0,246 Grm. Platinsalz gaben 0,088 metall. Platin.
0,330 " " " 0,119 " "

Die Formel



verlangt :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
N	175,06	5,02	—	—
8 C	600,00	17,21	—	—
12 H	150,00	4,30	—	—
Pt	1230,08	35,29	35,77	36,00
3 Cl	1329,84	38,16	—	—
<u>Platinsalz</u>		<u>3484,98.</u>		

Das dritte Salz, durch seine rothe Färbung und Größe der Krystalle ausgezeichnet, besteht aus Triäthylammonium-Platinchlorid :

0,123 Grm. Platinsalz gaben 0,046 metall. Platin.

0,176 " " " 0,057 " "

Die Formel



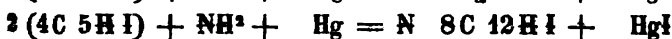
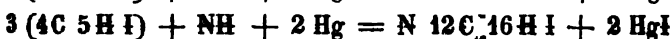
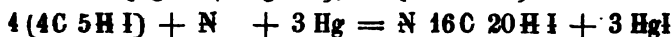
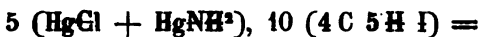
verlangt :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
N	175,06	4,56	—	—
12 C	900,00	23,46	—	—
16 H	200,00	5,21	—	—
Pt	1230,08	32,07	32,16	32,38
3 Cl	1329,84	34,67	—	—
<u>Platinsalz</u>		<u>3834,98.</u>		

Die hier angeführten Thatsachen zeigen, daß die Anstellung obiger Versuche gehegte Voraussetzung durch

das Experiment vollständig bestätigt wird, indem hier die angewandte Kohlenwasserstoff-Verbindung, das Jodäthyl, durch Einwirkung auf die Stickstoffverbindung des Quecksilbers Basen erzeugt hat.

Hierbei hat jedoch nicht eine einfache Zersetzung stattgefunden, sondern, indem mehrere Aequivalente beider Verbindungen in Wechselwirkung treten, haben sich durch Zerlegung in wasserstoffreichere und wasserstoffärmere Verbindungen die vier bis dahin bekannten äthylirten Basen, welche Hofmann durch verschiedene auf einander folgende Operationen darstellte, auf einmal gebildet. Am einfachsten lassen sich die stattgehabten Vorgänge durch folgendes Schema veranschaulichen :



Obleich die später noch anzuführenden Analysen zeigen, daß durch Bildung eines neuen Körpers die Reihe der Zersetzungen etwas von der hier aufgezeichneten verschieden ist, so bestätigen sie doch, daß die Bildung der vier äthylirten Basen im Wesentlichen nach obiger Formel stattfindet.

III. Dieser letzte und interessanteste Theil der erhaltenen Zersetzungsproducte wird außer mechanisch beigemengten, unter I. und II. erwähnten Verbindungen aus gelben Krystallen gebildet. Durch mehrmaliges Abwaschen mit warmem absolutem Alkohol von ersteren' gereinigt, haben dieselben ein goldgelbes, ins Rothe spielende, dem Musivgold ähnliches glänzendes Ansehen. Unter dem Mikroskop lassen sich Würfel mit Octaëder- und Granatoëder-Flächen erkennen, die auf das polarisirte Licht vollständig ohne Einwirkung

sind. Durch das Sonnenlicht werden sie unter Abscheidung von metallischem Quecksilber geschwärzt. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen bis 150° schmelzen sie zuerst, worauf ein Theil sublimirt. Beim stärkeren Erhitzen in einem Glaskölbchen verflüchtigt sich anfangs ein dunkelbrauner öliger Körper, der sich bald unter Entwicklung brenzlicher Producte zersetzt, es scheidet sich Kohle ab, und gelbes Quecksilberjodid setzt sich an den kälteren Theilen des Glases an, untermengt mit glänzenden Krystallschuppen, aus einer anderen Quecksilberverbindung bestehend. Die sich entwickelnden Gase reagiren alkalisch und haben einen unangenehmen, an Dippel's Oel erinnernden Geruch. Durch Uebergießen mit Kali werden die Krystalle dunkler gefärbt, durch Erwärmen theilweise gelöst, ohne flüchtige Substanzen zu entwickeln; hierbei scheidet sich ein harziger Körper ab, der bei weiterem Erwärmen sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auflöst. Aus der Kalilösung scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Krystallschuppen ab. Ammoniak verhält sich ähnlich. Die aus der heißen Lösung sich abscheidenden Krystalle sind anfangs weiß; durch Reiben, durch Erwärmen für sich oder mit Alkohol werden sie roth.

Jodkalium löst den größten Theil der Verbindung beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auf. Aus der Auflösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus.

Jodteträthylammonium verhält sich ähnlich.

Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Quecksilberjodid.

Chlorwasserstoffsäure löst sie beim Kochen auf; aus der Auflösung scheiden sich den Uranoxydsalzen ähnliche grüngelbe, seidenglänzende Krystalle ab, indess aus der davon

abgeessenen Lösung nach dem Abdampfen sich eine klebrige, dunkel gefärbte Masse abscheidet.

Chlor und Brom wirken zersetzend darauf ein. Nach längerer Einwirkung bei erhöhter Temperatur ist alles Jod ausgetrieben und die Masse erstarrt zu fettig glänzenden, dem Naphthalin ähnlichen Krystallen.

Da aus dem ganzen Verhalten hervorging, daß die Krystalle aus einer nicht flüchtigen, stickstoffhaltenden Verbindung mit Quecksilberjodid bestehen, so wurden sie zur Abscheidung ersterer mit frisch gefälltem Silberoxyd angerieben und dann mit Wasser in einem Kolben erwärmt. Hierbei entwickeln sich keine flüchtigen Producte. Es scheidet sich Jodsilber ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch. Sie wurde zur Abscheidung des vorhandenen überschüssigen Silberoxyds mit Schwefelwasserstoff so lange versetzt, als noch ein Niederschlag dadurch entstand. Dieser wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Hierbei wurde zuletzt eine zerfließliche, stark alkalische, sehr bitter schmeckende Masse erhalten, welche unter der Luftpumpe feine Nadeln ausschied. Diese bestehen aus dem Hydrat einer neugebildeten Basis, welche zu den stärksten gehört: sie treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen, fällt die alkalischen Erden, kurz, sie verhält sich wie das von Hofmann entdeckte Teträthylammoniumoxyd.

Da es bei der abweichenden Entstehungsweise nicht überflüssig erschien, die Identität mit jener Basis noch näher darzuthun, so wurde eine größere Menge mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Hierdurch entsteht ein zerfließliches Salz, welches im Wasserbade abgedampft zuletzt eine ölartige Flüssigkeit bildet, die krystallinisch erstarrt, wobei die Bildung würfelartiger Krystalle deutlich wahrzunehmen ist. Mit Platinchlorid liefert die concentrirte Lösung dieses Salzes einen orangefarbenen Niederschlag, der sich beim Erwärmen

in Wasser ziemlich leicht löst und nach dem Erkalten aus dieser Lösung in schönen orangefarbenen Würfeln mit Octaederflächen krystallisirt.

Dieses Salz wurde analysirt :

- I. 0,4195 Grm. hinterließen nach dem Glühen 0,1245 Grm. Platin = 29,67 pC. Pt und 4,21 pC. Stickstoff.
- II. 0,321 Grm. hinterließen nach dem Glühen 0,0945 Pt = 29,43 pC. Pt und 4,18 pC. Stickstoff.
- III. 0,706 Grm. Platinsalz gaben : 0,378 Wasser = 5,95 pC. Wasserstoff, und 0,730 Kohlensäure = 28,24 pC. Kohlenstoff.

Zusammenstellung der Resultate :

	I.	II.	III.
Stickstoff	4,21	4,18	—
Kohlenstoff	—	—	28,24
Wasserstoff	—	—	5,95
Platin	29,67	29,43	—
Chlor	—	—	—

Teträthylammoniumplatinchlorid $N 16 C 20 H Cl + PtCl^3$ verlangt :

		Procente
1 Stickstoff	175,06	4,18
16 Kohlenstoff	1200,00	28,66
20 Wasserstoff	250,00	5,97
1 Platin	1232,08	29,42
3 Chlor	1329,84	31,52

Nachdem hierdurch die Vermuthung, daß die aus dem Quecksilbersalz erhaltene Stickstoff-Basis Teträthylammonium sei, ihre volle Bestätigung erlangt hatte, war noch die Art der hier stattfindenden Verbindung festzustellen.

Die einerseits durch alle Erscheinungen nahe gelegte Vermuthung, daß sie als Jodid mit Quecksilberjodid verbunden sei, konnte andererseits nur mit Mißtrauen aufgenommen

werden, weil Hofmann, der die Verbindungen des Jodteträthylammoniums mit Quecksilberjodid untersuchte, gerade die vorliegende, durch ihre äusseren Eigenschaften sowohl als durch ihre grosse Beständigkeit ausgezeichnete unerwähnt gelassen hat.

Da hierüber nur die genaue Untersuchung der unveränderten Verbindung Aufklärung geben konnte, so wurde dieselbe, aus verschiedenen Darstellungen erhalten, mehrfachen Analysen unterworfen. Hierbei kann ich nicht unerwähnt lassen, dass die Ausführung dieser Analysen mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft ist, deren erste in der Darstellung selbst besteht, da die Verbindung wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und ihrer Zersetzbarkeit bei erhöhter Temperatur schwer rein erhalten werden kann. Am besten gelingt dieses dadurch, dass sie durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol von dem mechanisch beigemengten Quecksilberjodid und den übrigen in Alkohol löslichen Körpern befreit wird. Vor der Verwendung zur Analyse muss dann noch durch's Mikroskop die Reinheit dargethan werden.

Eine andere Schwierigkeit bietet die grosse Beständigkeit der Verbindung dar, wodurch sie den gewöhnlichen Zersetzungsmitteln widersteht. So z. B. musste der Versuch, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber abzuscheiden, aufgegeben werden, weil die Verbindung in Wasser suspendirt hierdurch auch nach mehrtägiger, durch häufiges Schütteln begünstigter Einwirkung nur theilweise zersetzt wird. Es scheidet sich allerdings Schwefelquecksilber und zwar in der *rothen Modification* aus, dem aber immer noch organische, weder durch Wasser noch Alkohol und Aether zu entfernende Substanzen beigemengt sind. Es wurde deshalb statt dieser sonst gebräuchlichen Zersetzungsmethode eine andere zur Bestimmung des Quecksilbers und des Jods befolgt.

Bei den unter I, II, III, IV, V angeführten Analysen wurden gewogene Mengen der Substanz in einem am einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und cararischem Marmor vermischt, nachdem vorher eine Schicht doppelt-kohlensauren Natrons hineingebracht war. Hierauf wurde eine mehrere Zoll hohe Schicht des alkalischen Gemenges nachgeschüttet und dann das Rohr stumpfwinkelig in eine Spitze ausgezogen. Die Spitze tauchte in eine Vorlage mit Wasser, während die Zersetzung auf einem Gasverbrennungsapparat bewerkstelligt wurde. Nach Vollendung derselben wurde die letzte Spur des Quecksilbers durch Erhitzen des Bicarbonats in die Vorlage getrieben und dann als solches bestimmt. Das Rohr, noch heiß in Wasser gebracht, wurde ausgelaugt und dann aus der von der reichlich ausgeschiedenen Kohle abfiltrirten Lösung das Jod durch Silbersalz gefällt.

Bei den unter VI, VII, VIII angeführten Analysen wurde die Substanz mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt. Nach mehrstündiger Einwirkung, die durch Zufügen von etwas Platinblech befördert werden kann, ist die Zersetzung vorüber. In der Lösung ist Jodzink, während der unlösliche Rückstand aus Zinkamalgam besteht. Erstere wurde direct zur Fällung des Jods benutzt, letzterer in Salpetersäure gelöst und dann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt.

Der Stickstoff wurde bei IX dem Volumen nach bestimmt. Da aber nach dieser Bestimmungsmethode der Gehalt voraussichtlich zu hoch ausfallen mußte, so wurde bei den Analysen X, XI, XII, XIII die Zersetzung im Verbrennungsapparat mit Natronkalk bewerkstelligt, das erhaltene Ammoniak durch Platinchlorid gefällt, der Niederschlag mit Aether haltendem Alkohol ausgewaschen und aus dem nach dem Glühen zurückbleibenden Platin der Stickstoff berechnet. Die Bestimmung

des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs endlich wurde bei den unter XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX angeführten Analysen durch Verbrennen mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Bleioxyd hewerkstelligt. Das Verbrennungsrohr ragte mehrere Zoll über die Verbrennungslampe hervor, damit kein Quecksilber mit ins Chlorcalciumrohr übergerissen werde; um dieses noch mehr zu verhindern, war dieser sowie der zunächst noch über der Lampe befindliche Raum mit Kupferspänen angefüllt. Um trotzdem alles Wasser ins Chlorcalciumrohr überzutreiben, wurde nach vollendeter Verbrennung ein langsamer Strom von warmem Sauerstoff während einer Viertelstunde noch durch den Apparat geleitet.

Resultate der Analysen.

- I. 0,576 Grm. der Verbindung gaben 0,208 Quecksilber
= 36,11 pC.
- 0,576 Grm. der Verbindung gaben 0,532 Jodsilber =
49,86 pC. Jod.
- II. 0,686 Grm. der Verbindung gaben 0,253 Quecksilber
= 36,85 pC.
0,686 Grm. der Verbindung gaben 0,627 Jodsilber =
49,12 pC. Jod.
- III. 0,963 Grm. der Verbindung gaben 0,335 Quecksilber
= 34,78 pC.
- IV. 0,870 Grm. der Verbindung gaben 0,848 Jodsilber =
52,65 pC. Jod.
- V. 0,892 Grm. der Verbindung gaben 0,855 Jodsilber =
51,78 pC. Jod.
- VI. 0,587 Grm. der Verbindung gaben 0,249 Schwefel-
quecksilber = 36,45 pC. Quecksilber.
- VII. 1,989 Grm. der Verbindung gaben 0,849 Schwefel-
quecksilber = 36,65 pC. Quecksilber.

- 1,989 Grm. der Verbindung gaben 1,877 Jodsilber =
50,75 pC. Jod.
- VIII. 1,250 Grm. der Verbindung gaben 1,186 Jodsilber =
51,24 pC. Jod.
- IX. 1,132 Grm. der Verbindung gaben bei $\left. \begin{array}{l} 21,25^{\circ} \text{ C.} \\ 760,5 \text{ MM. Barom.} \end{array} \right\}$
15,75 CC. Stickstoff, also bei 0° und 760 MM. Barom.
14,28 CC. Stickstoff = 1,58 pC.
- X. 1,520 Grm. der Verbindung gaben 0,126 metallische
Platin = 1,177 pC. Stickstoff.
- XI. 2,642 Grm. der Verbindung gaben 0,227 metallische
Platin = 1,220 pC. Stickstoff.
- XII. 0,426 Grm. der Verbindung gaben 0,036 metallische
Platin = 1,201 pC. Stickstoff.
- XIII. 1,170 Grm. der Verbindung gaben 0,119 metallische
Platin = 1,445 pC. Stickstoff.
- XIV. 0,560 Grm. der Verbindung gaben 0,087 Wasser =
1,725 pC. Wasserstoff.
- XV. 1,631 Grm. der Verbindung gaben 0,208 Wasser =
1,416 pC. Wasserstoff.
1,631 Grm. der Verbindung gaben 0,4775 Kohlensäure
= 7,983 pC. Kohlenstoff.
- XVI. 0,587 Grm. der Verbindung gaben 0,088 Wasser =
1,665 pC. Wasserstoff.
- XVII. 0,613 Grm. der Verbindung gaben 0,098 Wasser =
1,761 pC. Wasserstoff.
- XVIII. 1,616 Grm. der Verbindung gaben 0,2495 Wasser =
1,714 pC. Wasserstoff.
1,616 Grm. der Verbindung gaben 0,520 Kohlensäure
= 8,775 pC. Kohlenstoff.
- XIX. 1,351 Grm. der Verbindung gaben 0,219 Wasser =
1,790 pC. Wasserstoff.

IX. 0,929 Grm. der Verbindung gaben 0,144 Wasser = 1,720 pC. Wasserstoff.

0,929 Grm. der Verbindung gaben 0,296 Kohlensäure = 8,68 pC. Kohlenstoff.

Zusammenstellung der Resultate :

	L	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Hg	36,11	36,85	34,78	—	—	36,45	36,65	—	—	—
I	49,86	49,12	—	52,65	51,78	—	50,75	51,24	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	1,560	1,177
C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	1,220	1,201	1,445	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	7,983	—	—	8,775	—	8,68
H	—	—	—	1,725	1,416	1,665	1,761	1,714	1,790	1,720.

Hieraus läßt sich folgende empirische Formel ableiten *) :

8 Hg 9 I 2 N 32 C 39 H, denn :

	berechn. Procente	
8 Hg	10010,320	36,372.
9 I	14273,928	51,864
2 N	350,120	1,272
32 C	2400,000	8,720
39 H	487,500	1,771.

Ein Blick auf die aufgestellten Aequivalentzahlen genügt, um die Schwierigkeit einzusehen, daraus eine rationelle Formel abzuleiten. Hierdurch könnte man versucht werden, statt der 39 Aeq. Wasserstoff

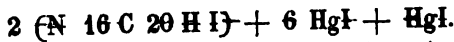
*) Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß bei L. und II. die Jodmenge wegen Verflüchtigung von einem geringen Antheil nicht vollständig zersetzter Substanz zu gering, bei IX. der Stickstoffgehalt aus in der Bestimmungsmethode selbst liegenden Gründen zu hoch ausgefallen ist.

- 40 Aeq. annehmen, wodurch gerade
- 2 „ Jodtrithylammonium auf
- 16 „ Quecksilberjodid und
- 1 „ Quecksilberjodür erhalten.

würden. Die procentische Zusammensetzung wird hierdurch nicht bedeutend verändert nach folgender Zusammenstellung

		Procente
8 Hg	10010,320	36,319
9 I	14273,928	51,844
2 N	350,120	1,271
32 C	2400,000	8,716
40 H	500,000	1,816

Demnach wäre die Formel der Verbindung :—



Diese Annahme wird dadurch noch plausibler, daß die Verbindung mit Jodkalium gekocht gerade 1 Aeq. Quecksilber ausscheidet, ein Verhalten, welches bekanntlich das Quecksilberjodür auszeichnet.

0,528 Gm. der Verbindung mit überschüssigem Jodkalium so lange erwärmt, bis die Ausscheidung des Quecksilbers vollendet ist, das ausgeschiedene Quecksilber in Salpetersäure gelöst und dann durch Schwefelwasserstoff gefällt gab 0,027 Schwefelquecksilber = 4,41 pC. Quecksilber. Aus der Verbindung 1 Aeq. Quecksilber berechnet = 4,53 pC.

Obgleich ich nun aus diesen Gründen geneigt war, die Gruppierung der Atome auf die hier zuletzt angegebene Weise anzunehmen, so fühlte ich mich dennoch gezwungen, bei den zuerst aufgestellten Zahlen stehen zu bleiben.

Zuerst spricht für jene die bei den Analysen gefundene Menge Wasserstoff, welche stets niedriger, als diese Formel verlangt, ausgefallen ist, obgleich unter den obwaltenden Umständen die Menge des Wasserstoffs eher zu hoch, als niedrig ausfallen mußte. Aber abgesehen hieron sprechen

mit viel gewichtigeren Gründe gegen letztere Annahme. Ich versuchte mit nach der Hofmann'schen Methode dargestelltem Tetäthylammoniumjodid eine Verbindung mit Quecksilberjodür-Jodid nach den obigen Verhältnissen darzustellen, aber dieses blieb bei diesen sowohl als bei andern Verhältnissen erfolglos, weil stets das Jodür, in Jodid und Metall gesetzt wurde, ganz im Gegensatz zu der von mir erhaltenen Quecksilberverbindung, welche so außerordentlich beständig ist.

Wird die Verbindung so viel als möglich mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann mit Schwefelkalium gekocht, so löst sie sich vollständig auf, was bei Gegenwart einer Quecksilber-Oxydul-(Jodür-)Verbindung unmöglich wäre.

Neben allen diesen Bedenken blieb die Thatsache fest stehen, daß aus der fraglichen Quecksilberverbindung durch die auf oben angegebene Weise angestellten Zersetzungen Tetäthylammoniumverbindungen erhalten worden sind. Es mußte also in der Reihe der stattgehabten Einwirkungen ein Fehler übersehen worden sein, wodurch die Bildung dieser Körper theilweise aus einer andern präexistirenden Verbindung veranlaßt worden ist.

Um hierüber Aufklärung zu verschaffen, zersetzte ich größere Mengen der Originalsubstanz mit Silberoxyd und kochte die erhaltene stark alkalische Lösung nach dem Filtriren im Wasserbade ohne irgend einen Zusatz ein.

Hierbei zeigte sich eine eigenthümliche Veränderung der ursprünglich wasserhellen Flüssigkeit. Es schied sich nämlich auf der Oberfläche derselben eine feine, metallisch glänzende Haut ab, die beim weiteren Abdampfen sich zu krySTALLINISCH erscheinenden Schuppen aufrollte. Diese setzen sich allmählig als schwarzer Absatz zu Boden. Auch bei den früheren Darstellungen ist dieser Niederschlag beobachtet.

aber für Silberoxyd gehalten und durch Schwefelwasserstoff abgeschieden worden.

Nachdem die Lösung bis zur Trockniss abgedampft worden war, wurde sie in einem Kolben bis zur Zersetzung erhitzt und die sich entwickelnden Gase in Chlorwasserstoffsäure geleitet. Hierbei wurde Triäthylammonium und Aethergas verflüchtigt, indess im Kolben sich Kohle und *metallisch Quecksilber* abschieden.

Aus diesem Verhalten der Substanz geht nun hervor, daß, da nicht alles Quecksilber durch Silberoxyd gefällt wird, der nicht fällbare Theil, welcher gerade einem Aequivalente entspricht, in einem ungewöhnlichen Zustand darin enthalten ist.

Aus dem Verhalten der bis zur Trockniss abgedampften alkalischen Lösung bei erhöhter Temperatur folgt ebenfalls, daß Quecksilber darin enthalten ist, dann aber noch, daß eine stickstoffhaltende Basis außerdem noch vorhanden ist, die weniger Wasserstoff enthält, als das Teträthylammoniumoxyd, welches sich bekanntlich bei erhöhter Temperatur Triäthylamin, Aetherin und Wasser (ohne Abscheidung von Kohle) zersetzt :



Die schwarzen krystallinischen Schuppen geben bei Erhitzen im Glaskölbchen metallisches Quecksilber und scheiden Kohle ab unter Entwicklung brenzlicher Producte. Da sie aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht in dem zur Elementaranalyse erforderlichen Grad der Reinheit erhalten werden konnten, so mußten andere Anhaltspunkte gefunden werden, aus welchen gültige Rückschlüsse auf die Constitution der vorliegenden Verbindung gezogen werden konnten.

Zu dem Ende neutralisirte ich die durch Zersetzen des Silberoxyd erhaltene alkalische Lösung gleich nach dem F

hien mit Chlorwasserstoffsäure. Nachdem die geringe Menge des hierdurch ausgeschiedenen Chlorsilbers entfernt war, wurde die Flüssigkeit abgedampft, hierbei schieden sich ziemlich große Krystalle ab. Diese wurden von der zerfließlichen Chlorteträthylammonium haltenden Mutterlange getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. In reinem Zustand stellen sie weiße glänzende rechtwinklige Prismen von großer Beständigkeit dar, die in kaltem Wasser sich anfangs trüben, beim Erwärmen lösen und wieder leicht krystallisiren. In Alkohol sind sie ebenfalls in der Wärme löslich. Beim Erhitzen im Glaskölbchen sublimiren unter Abscheidung von Kohle und metallischem Quecksilber feine Nadeln, indess sich der Geruch nach Triäthylamin entwickelt.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0,179 Grm. gaben 0,0705 Schwefelquecksilber = 33,96 pC. Quecksilber.

0,179 Grm. gaben 0,168 Chlorsilber = 23,18 pC. Chlor.

0,137 Grm. gaben 0,045 metallisches Platin = 43,32 pC.

Teträthylammonium.

Hieraus folgt, dass die weissen Krystalle aus gleichen Äquivalenten Quecksilberchlorid und Teträthylammoniumchlorid bestehen:



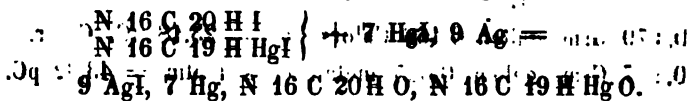
		Berechnet	Gefunden
Hg	1251,290	33,25	33,96
N 16 C 20 H	1625,060	43,18	43,32
2 Cl	886,560	23,56	23,12
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	3762,910	99,99	100,40

Die hier angeführten Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass in den gelben Krystallen außer Quecksilberchlorid und Teträthylammoniumjodid eine organische Quecksilberbindung enthalten sei, von der Formel $\text{N } 16 \text{ C } 19 \text{ H } \text{Hg}$, die also als Teträthylammonium betrachtet werden kann, worin

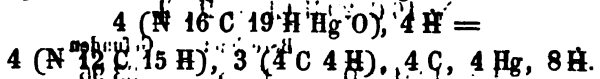
1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten eine Ansicht, welche nicht nur durch die Analyse gestützt wird, sondern auch durch alle Erscheinungen ihre Bestätigung findet, überdies mit Hinblick auf die von Frankland's Dünnhaupt beschriebenen Verbindungen des Quecksilber mit Aethyl und Methyl, so wie der von Milion, Weltzien und Andern beschriebenen stickstoffhaltenden basischen Quecksilberverbindungen (Mercuramin etc.) der Analogie nicht entbehrt.

Hiernach haben die gelben Krystalle die Formel: $N 16 C 20 H 1$ $N 16 C 19 H HgI$ $+ 7 HgI$

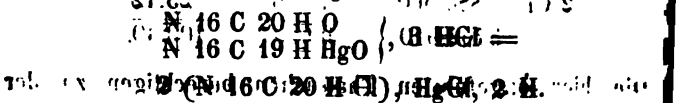
Die verschiedenen angeführten Prozesse lassen sich, je erst richtig übersehen und durch Gleichungen wiedergeben. Die Zersetzung durch Silberoxyd findet folgendermaßen statt:



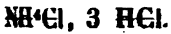
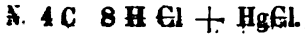
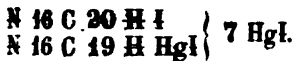
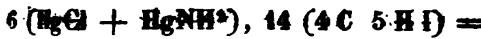
Wird die von dem Silberoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit bis zur Trocknis abgedampft und dann bis zur Zersetzung erhitzt, so tritt mit Uebergang der bekannten Zersetzungen des Teträthylammoniums Folgendes ein:



Wird die alkalische Lösung mit Chlorwasserstoff neutralisirt, so erscheint Folgendes:



Die von Anfang an stattfindende Zersetzung des Quecksilberchlorid-Amids (Dimercuraminchlorid) Jodäthyl läßt sich nur mit Berücksichtigung aller Vorgänge durch folgende Gleichung wiedergeben:



Schließlich bemerke ich noch, daß die neue Quecksilber-
 „Mercurtetraäthylammonium“ genannt werden könnte,
 die Benennung, die von der oben schon angedeuteten Be-
 zeichnung ausgeht, daß sie Tetraäthylammonium sei, worin
 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten ist.

Ueber das zweifach-chromsaure Kupferoxyd;

von *Franz Droege*.

Die Existenz einer krystallisirbaren Verbindung von
 Kupferoxyd mit Chromsäure war bis jetzt noch nicht er-
 wiesen. H. Kopp, der sich mit den Chromsäuresalzen be-
 schäftigt hat, erhielt bei der Behandlung von Kupferoxyd-
 hydrat mit unreiner Chromsäure grüne Krystalle, die sich
 bei der Analyse als schwefelsaures Kupferoxyd erwie-
 sen, worin eine geringe Menge Chromsäure enthalten war.
 Gmelin versuchte es ebenfalls vergebens, ein krystalli-
 nes Salz darzustellen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Fresenius machte
 ich einige Versuche über diesen Gegenstand.

Zur Darstellung der Verbindung übergoss ich Kupfer-
 oxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure,

40 *Droege, über das zweifach-chromsaure Kupferoxyd.*

die nach der Fritzsche'schen Methode dargestellt und einmal umkrystallisirt war. Das Kupferoxydhydrat löste sich leicht auf; es entstand eine braune Flüssigkeit und ein unlösliches rothbraunes Pulver schied sich ab. Dieses scheint denselben äußeren Eigenschaften nach viertel-chromsaures Kupferoxyd zu sein. Die Lösung filtrirte ich durch Asbest und stellte sie in einer flachen Schale neben Schwefelsäure unter einer Glocke. Nach einiger Zeit bildeten sich die grünen Krystalle, die auch Kopp erhielt, und die Lösung enthielt nach Entfernung derselben keine Schwefelsäure mehr.

Bei weiterem Eindampfen über Schwefelsäure wurde die Lösung syrupartig und bedeckte sich mit einer Krystallhaut, diese durchstach ich und goss die Mutterlauge ab. Die Krystallhaut bestand aus lauter sehr schönen Krystallen von 1 bis 3 Millimeter Länge und braunschwarzer Farbe; der Boden der Schale war mit Krystallen bedeckt, es hatte sich aber viel von dem unlöslichen braunen Salz gebildet, welches die Krystalle mit gemischt war.

Nach dem Umkrystallisiren erhielt ich das Salz rein, es löste sich vollkommen in Wasser auf.

Die Analyse führte ich aus, indem ich zuerst die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol reducirt, dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, und im Filter das Chromoxyd mit Ammoniak fällte.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

- I. 0,8480 Grm. Salz gab 0,2149 Kupferoxyd und 0,412 Chromoxyd = 0,5405 Chromsäure.
- II. 0,7350 Grm. Salz gab 0,1839 Kupferoxyd und 0,358 Chromoxyd = 0,4694 Chromsäure.

Berechnet man den Verlust als Wasser, so erhält das Salz folgende Formel :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
CuO	39,68	24,9	25,34
2 CrO ₃	101,56	63,8	63,74
2 HO	18,00	11,3	10,66
	159,54	100,0	100,00

Die directe Bestimmung des Wassers ergab 11,95 und 11,99 pC. Der Ueberschufs des Wassers hat seinen Grund in der grossen Begierde, mit der das Salz Wasser aus der Luft anzieht.

Das zweifach - chromsaure Kupferoxyd bildet braunschwarze Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft zu einem Syrup zerfliessen; in Alkohol lösen sie sich ebenfalls, in Ammoniak mit grüner Farbe.

Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht viel von dem braunen unlöslichen Salz; bei 100° entweicht alles Wasser, beim Glühen zersetzt sich die Verbindung, Sauerstoff entweicht, Kupferoxyd und Chromoxyd bleiben zurück.

Über eine neue Darstellungsweise des Phosphorstickstoffes;
 von Dr. Pauli.

Amorpher Phosphor und Schwefel schmelzen zusammen, was dabei eine heftige Explosion stattfindet, wie sie Berzelius beobachtete; als er versuchte Fünffachschwefelphosphor durch directe Vereinigung seiner Elemente darzustellen.

Beschäftigt, das Verhalten der Schwefelzugestufen des Phosphors festzustellen, habe ich nicht unterlassen, das Verhalten derselben zu Chlorammonium zu untersuchen.

Wird pulverförmiger Fünffachschwefelphosphor mit überschüssigem Chlorammonium in einer Reibschale innig gemischt und die Mischung in einer untubulirten Retorte der Flamme einer starken Gaslampe ausgesetzt, so entweicht Chlorwasserstoffsäure und auch etwas Schwefelwasserstoff; das blaue Lackmuspapier wird stark geröthet und Bleipapier geschwärzt. Dabei sublimirt viel überschüssiger Salmiak. Nach einiger Zeit wechselt die Reaction der sich entwickelnden Dämpfe; bringt man in diesem Augenblicke eine Vorlage an, so erhält man gelbes Schwefelammonium. Wenn die Entwicklung gasförmiger Producte aufgehört hat, läßt man die Retorte erkalten.

Ist dies geschehen, so sprengt man den Hals derselben ab, den man oben an der inneren Seite mit Salmiak und Schwefel überkleidet findet, und nimmt aus dem Bauch der Retorte den Rückstand. Derselbe besteht aus einem schwach gelblich gefärbten Pulver, das leicht ist wie Magnesia.

Man zerreibt dasselbe sorgfältig, bringt es wieder in eine Retorte und erhitzt von Neuem.

Dieses Erhitzen hat zum Zweck, den überschüssigen Salmiak zu entfernen. Man muß so lange das Pulver immer wieder zerreiben und in einer frischen Retorte erhitzen, als noch in einer Probe desselben Salmiak nachzuweisen ist.

Mit dem dritten oder vierten Male, wo es erhitzt wird, pflegt es von Salmiak frei zu sein.

Man will nur kurz bemerken, daß man dasselbe Product auch durch Einwirkung des Phosphorhyposulfids auf Chlorammonium erhalten kann. Bei dieser Reaction sublimirt etwas Phosphor, wodurch leicht beim Zerbrechen der Retorte Entzündung eintritt. Man thut gut, dem Product der ersten Einwirkung des Phosphorhyposulfids beim nächsten Erhitzen etwas Schwefelblumen und Salmiak zuzusetzen, die man nicht unterlassen darf innig damit zu vermengen.

Auch durch Mischen von atmosphärischem Phosphor mit überschüssigen Schwefelblumen und Chlorammonium und mehrmaligem Erhitzen läßt sich Phosphorstickstoff erhalten.

Ich darf nicht unterlassen, hier die Bildung des Phosphorstickstoffes durch eine interessante Reaction anzugeben.

Wird pulverförmiges Phosphorsäurekalk mit Schwefel und Chlorammonium innig gemengt und wie oben verfahren, wobei man auch beim ersten Wechseln der Retorte gut thut, den Rückstand noch einmal mit Schwefelblumen und Chlorammonium zu strengen, so erhält man ein weißes unlösliches Pulver, aus welchem Salpetersäure phosphorsauren Kalk auszieht und das mit Kali Ammoniak, mit Kupferoxyd Dämpfe von Untersalpetersäure entwickelt. Es würde aber in keinem Falle vortheilhaft sein, um Phosphorstickstoff darzustellen, aus der so eben beschriebenen Verbindung den phosphorsauren Kalk durch eine Säure zu entfernen.

Das nach einer der beschriebenen Methoden erhaltene Präparat hat folgende Eigenschaften: In Wasser und rauchender Salpetersäure ist es unlöslich, mit krystallisirtem Aetzkali (KO, 5 HO) geschmolzen entwickelt es reichlich Ammoniak, durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird es vollständig — in der Glühhitze — in Schwefelphosphor und Ammoniakgas versetzt.

Mit metallischem Zink bis zum vollständigen Schmelzen des Zinks erhitzt, findet Zersetzung unter Ammoniakentwicklung statt.

Die Analyse wurde auf folgende Weise gemacht.

A. Phosphorbestimmung.

Eine gewogene Menge der Substanz wurde in einem Porcellantiegel mit der 8- bis 10fachen Menge reinem Bleioxyd gemischt, mit Salpetersäure übergossen und in Wasserbade auf Trocknis eingedampft.

Der Rückstand dieser Operation wurde vorsichtig in bedecktem Tiegel, anfänglich sehr schwach, zuletzt heftig zur Zerstörung alles salpetersauren Bleioxyds erhitzt.

Die Gewichtszunahme ergab die entstandene Phosphorsäure, woraus der Phosphor berechnet wurde.

I. 0,8380 Grm. Substanz gaben 1,004 Phosphorsäure = 52,65 pC. Phosphor.

II. 0,8568 Grm. Substanz gaben 1,0204 PO_5 = 52,32 pC. Phosphor.

III. 0,9795 Grm. Substanz gaben 1,1800 PO_5 = 52,94 pC. Phosphor.

B. Stickstoffbestimmung.

I. 0,7047 Grm. Substanz gaben 0,7971 Salmiak = 29,62 pC. Stickstoff.

Bei dieser Analyse wurde Natronkalk zur Zersetzung des Phosphorstickstoffes angewendet.

II. 0,7720 Grm. Substanz gaben 0,9750 Salmiak = 33,07 pC. Stickstoff.

III. 0,6862 Grm. Substanz gaben 0,7528 Salmiak = 28,73 pC. Stickstoff.

Die Analysen II. und III. wurden in der Art gemacht, daß das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Phosphorstickstoff erhaltene Ammoniak in Salzsäure aufgefangen wurde. Diese Flüssigkeit, so wie der bei der Reaction entstandene gelbe Schwefelphosphor wurde, sodann mit Kalilauge in einem Destillationsapparate erhitzt und das sich entwickelnde Ammoniakgas in Salzsäure aufgefangen und diese Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockniß abgedampft und der Rückstand gewogen.

Die Stickstoffbestimmungen des Herrn Professor Rose übrigens, der Phosphorstickstoff mit Barythydrat glühte und

das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmte, schwanken zwischen 34,1 bis 35 pC. Stickstoff.

C. Wasserstoffbestimmung.

Die Substanz wurde mit chromsaurem Bleioxyd in einer Verbrennungsröhre geglüht und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Zu jedem Versuche wendete man ein frisches Chlorcalciumrohr an. Das Resultat änderte sich nicht merklich, wenn man ein Chlorcalciumrohr mit zwei Kugeln anwendete, wovon die dem Apparate zugekehrte Kugel leer war.

Man sah in der letzteren beim Beginn der Operation Dämpfe von Untersalpetersäure erscheinen, die sich am anderen offenen Ende des Chlorcalciumrohres ebenso durch den Geruch wahrnehmen ließen.

Die Resultate sind folgende :

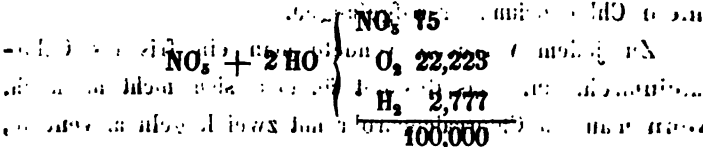
- I. 0,5559 Grm. Substanz gaben 0,0740 Wasser = 1,481 pC. Wasserstoff.
- II. 0,6192 Grm. Substanz gaben 0,0802 HO = 1,439 pC. Wasserstoff.
- III. 0,6443 Grm. Substanz gaben 0,0925 HO = 1,595 pC. Wasserstoff.
- IV. 0,7238 Grm. Substanz gaben 0,0945 HO = 1,450 pC. Wasserstoff.

berechnet	gefunden				Mittel
	I.	II.	III.	IV.	
P 51,955	—	—	—	—	—
N, 46,388	—	—	—	—	—
H 1,657	1,481	1,439	1,595	1,450	1,491

Zunächst erlaube ich mir, auf die Uebereinstimmung in meinen Resultaten aufmerksam zu machen, die sicherlich nicht dem Zufall zuzuschreiben ist.

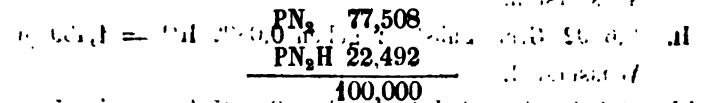
Es ist hoch Niemandes gelungen in gewissen Fällen wozu auch der vorliegende gehört, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes vollständig durch metallisches Kupfer bei der Verbrennung zu reduciren *).

Nehmen wir an, daß in dem Chlorcalciumrohr zweifach gewässerte Salpetersäure aufgefangen wurde, so erhalten wir folgendes Resultat:



Die procentische Wassermenge (nicht Wasserstoffmenge) ist im Mittel gefunden worden zu 13,419. Es ist aber $13,419 \times 0,02777 = 0,3726$ pC. Wir haben also unter dieser Voraussetzung nur 0,3726 pC. Wasserstoff gefunden.

Wenn wir nun aus dieser Wasserstoffmenge das in der Verbindung enthaltene Phosphamid PN_2H berechnen, so erhalten wir:



Ich habe übrigens, wie bereits früher bemerkt, gezeigt, daß bei der Einwirkung von schmelzendem Zink auf Phosphorstickstoff Ammoniak erhalten wird, wodurch die Gegenwart von Wasserstoff in dieser Verbindung auf das Entschiedenste dargethan ist.

Der amorphe Phosphor, wie er im Handel vorkommt, ist bekanntlich nie rein. Ich habe deswegen Phosphorstickstoff im Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre durch

*) Vgl. diese Annalen XCIX, 370, die Anmerkung von Professor Frankland.

Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Rückstand betrug: (Substanz 0,8372, Rückstand 0,0064) 0,764 pC.

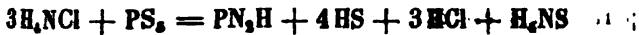
Die Phosphorbestimmungen gaben im Mittel 52,636 pC., dem 0,764 pC., bleibt 51,88 pC.

Die Formel PN_2H fordert 51,96 pC. P.

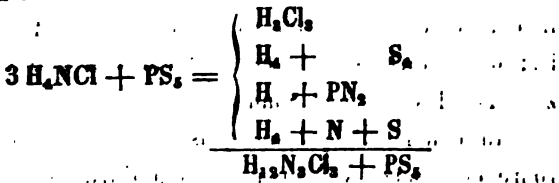
Wir haben endlich unter dieser Voraussetzung

	berechnet	im Mittel gefunden
P	51,96	51,88
N ₂	46,39	—
H	1,65	1,40

Folgende Gleichung drückt aber die beobachteten Ercheinungen aus :



ist nämlich :



Ich erlaube mir schliesslich Herrn Professor von Liebig, dessen Laboratorium diese Arbeit gemacht wurde, meinen herzlichsten Dank auszudrücken für die Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liess.

Darstellung der Pyrogallussäure; von Justus Liebig.

Die Pyrogallussäure, auf deren vortheilhafte Anwendung in der Photographie ich in diesen Annalen Bd. LXXVII ältere und Bd. I neuere Reihe S. 413 aufmerksam gemacht habe, hat seitdem die Gallussäure ganz verdrängt und ich halte es für nützlich, ein Verfahren zu ihrer Darstellung zu beschreiben.

welches ich seit 3 Jahren anwende, und das mir unter andern die vortheilhafteste Ausbeute geliefert hat.

Das hierzu dienende Material ist die krystallisirte Gallussäure; sie liefert durch Zersetzung in der Hitze die schön sublimirte Pyrogallussäure und in größter Menge, und es wie ich gefunden habe, keine Erspornis, wenn man statt derselben getrocknete Galläpfel oder den trockenen Extract derselben zur Darstellung wählt.

Die Gallussäure wird für diesen Zweck stark getrocknet mit ihrem doppelten Gewichte groblich gepulvertem Bimssteingemengt in einem Kohlensäurestrome ihrer Zersetzungstemperatur ausgesetzt.

Man bringt das Gemenge von Bimsstein und Gallussäure in eine tubulirte Retorte, welche nicht über $\frac{1}{4}$ damit angefüllt ist; die Retorte sitzt in einem Sandbade und ist beinahe bis zum Tubulus mit dem Sande umgeben.

In den Tubulus ist eine Glasröhre durch eine Caoutchoukröhre eingesetzt, welche mit einem Entwicklungsapparat für Kohlensäuregas in Verbindung steht; der in Mohr's pharmaceutischer Technik, 1853, Seite 219 beschriebene Apparat eignet sich hierzu vorzugsweise. Die Röhre, durch welche das Gas in die Retorte einströmt, reicht tief in den Bauch hinein, ihre Oeffnung ist etwa $\frac{1}{4}$ Zoll von der Mischung entfernt.

Der Hals der Retorte, welcher ziemlich weit sein muß, reicht etwa 8 Zoll über den Rand des Sandbades und wird in eine entsprechende Vorlage lose eingesteckt, so daß die leicht hinweggenommen werden kann.

Der Zweck dieser Vorrichtung ist leicht verständlich. Die trockene Gallussäure zerlegt sich bei höherer Temperatur in Pyrogallussäure, Meta- oder Melangallussäure, Kohlensäure und Wasser; ich habe angenommen (Bd. XXVI, S. 166), daß aus 2 Atomen Gallussäure $C_{28}H_{12}O_{30}$ 2 At. Pyrogallussäure

1 Atom Metagallussäure $C_{12}H_4O_4$ unter Freiwerden von 4 Atomen Kohlensäure und 2 Atomen Wasser gebildet werden, und es sollten hiernach 100 Th. getrockneter Gallussäure 39 Th. Pyrogallussäure liefern. Da nun aber die Pyrogallussäure für sich nahe in derselben Temperatur, in welcher die Gallussäure zersetzt wird, in Wasser und Metagallussäure zerfällt, so hängt die Ausbeute von 39 pC. wesentlich davon ab, daß die sich bildende Pyrogallussäure so rasch wie nur möglich aus der heißen Retorte entfernt und die Dämpfe abgeleitet werden, sich in dem oberen Theile der Retorte nicht verdichten, denn in diesem Falle ist das Schmelzen der Krystalle und das Herabfließen der geschmolzenen Pyrogallussäure in den Bauch der Retorte, in welchem sie zersetzt werden, unvermeidlich. Der Kohlensäurestrom dient, um diese Gefahr von Verlust zu beseitigen; derselbe erfüllt noch einen andern Zweck. In dem Gasstrome behält das sich bildende Wasser an den Stellen des Halses der Retorte, an welchen sich die Krystalle der Pyrogallussäure ansetzen, seine Dampf-Form; in der Vorlage, wo sich Dämpfe von Pyrogallussäure und Wasser gleichzeitig verdichten, erhält man anstatt der Krystalle eine syrupdicke wässerige Lösung derselben, aus welcher man die Pyrogallussäure durch Verdunsten, wiewohl niemals ungefärbt, wieder erhält.

Am vortheilhaftesten würde es sein, die Gallussäure zur Zersetzung in einem Bad von *constanter* Temperatur zu erhalten, was sich durch ein Sandbad, welches in einem Windkasten sitzt, niemals erreichen läßt, und man muß deshalb den Gasstrom nach der Temperatur regeln. Setzen sich z. B. in dem oberen Theile der Retorte Tropfen von geschmolzener Pyrogallussäure an, so muß man das Feuer verstärken und den Gasstrom beschleunigen.

Wenn die Zersetzung im Gange ist, so füllt sich der obere Hals der Retorte sehr rasch mit langen, breiten, platten,

glänzend weissen Nadeln an, die man mit dem Barte einer Feder hinwegnimmt. Erreicht der Hals der Retorte die Schmelzhitze der Pyrogallussäure, so fließt sie zusammen und erstarrt weiter abwärts zu einer festen Kruste, die man mit einem silbernen Spatel ablöst und herausnimmt; bei der Schmelzen nimmt die Pyrogallussäure eine röthliche Farbe an, welche nach dem Erstarren bleibt und durch Kohle hinweggenommen werden kann.

Man erhält nach dieser Methode 31 bis 32 pC. feste und krystallisirte Pyrogallussäure, aus 3 Pfund getrockneter Gallussäure nahe 1 Pfund; die 8 bis 9 pC. nach obiger Rechnung welche verloren werden, geben der entweichenden Kohlendensäure das Ansehen eines weissen Rauches, und ich zweifle nicht, daß durch eine zweckmäßigere Einrichtung des Apparates noch einige Procente davon gewonnen werden könnten.

Ueber den Phaseomannit und seine Identität mit dem Inosit; von Dr. H. Vohl in Bonn.

Im Julihefte dieser Annalen, Bd. XCIX, S. 125 bis 130 machte ich auf die Gegenwart einer eigenthümlichen Zuckerart in den unreifen Früchten von *Phaseolus vulgaris* aufmerksam und theilte die Eigenschaften so wie die Zusammensetzung dieses Körpers mit, die aber bei der geringen Menge Substanz, welche mir zu Gebote stand, nur höchst unvollkommen studirt werden konnten.

Ich habe es für wichtig genug gehalten, eine nochmalig genauere Untersuchung dieses höchst interessanten Körpers

abnehmen und habe mir zu dem Ende im vergangenen Jahr so viel dieser Substanz dargestellt, daß eine genaue Untersuchung dieser Zuckerart ermöglicht wurde, welche die Zusammensetzung, so wie die Eigenschaften dieser Zuckerart keine Zweifel läßt.

Um den Körper aus den Bohnen darzustellen wurde die Bereitungsweise insofern vereinfacht, als sich die Gährmasse unterließ und den wässerigen Auszug der Bohnen im Wasserbade bis zur schwachen Syrupconsistenz eingedampft und mit 10procentigen Weingeist so lange versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wurde.

Nach einigen Tagen hatte sich eine beträchtliche Menge des Zuckers in krystallinischen Krusten ausgeschieden; die Flüssigkeit wurde mit neuen Quantitäten Weingeist geschichtet, bis noch eine geringe Menge dieser Substanz.

Das rohe Product wurde in siedendem Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die Zuckerart schied sich in wohlausgebildeten, oft zollgroßen, farblosen rhombischen Tafeln und Prismen aus, welche die Form des Gypses hatten.

Durch mehrmaliges Auflösen in siedendem Wasser bei Gegenwart von Thierkohle und freiwilliges Verdunstenlassen wurde der Körper von allen fremden Bestandtheilen befreit, besonders ein ihm fest anhaftender Gummigehalt beseitigt.

Die erhaltenen wasserhellen Krystalle verloren in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur Wasser, indem sie verflüchteten.

Im Wasserbade bis zu 100° C. erhitzt, verloren sie unter Abgabe einer bedeutenden Wassermenge, gaben alsdann im Luftbade stärker erwärmt kein Wasser mehr ab und blieben das Gewicht unverändert. (0,2325 Gm. Substanz ver-

loren bei 100° C. 0,089 Grm. Wasser, welches 16,774 p
entspricht.

0,5812 Grm. dieses Körpers ergaben bei 100° C. g
trocknet 0,098 Grm. Wasser; dies entspricht einem Procent
gehalte von 16,860.

Erhitzt man den entwässerten Körper stärker, so fän
er an zu schmelzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden; d
geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinis
und liefert in Wasser gelöst und der Verdunstung über
lassen den ursprünglichen Körper unverändert wieder.

Wird der Körper rasch auf eine hohe Temperatur ge
bracht, so stößt er Dämpfe aus, die die Augen zu Thräne
reizen und den Geruch nach gebranntem Zucker verbreiten
zuletzt entzündet er sich, brennt mit hellleuchtender Flamme
und hinterläßt eine poröse Kohle, die auf dem Platinblech
ohne Aschenrückstand verbrennt.

Sein Verhalten zu Kupferoxydsalzen bei Gegenwart freier
Alkalis fand ich bestätigt, insofern diese Gemenge weder
in der Kälte noch bei Siedehitze Kupferoxydul oder sonst
irgend einen Niederschlag ausschied. Die Flüssigkeit behie
die lasurblaue Farbe unverändert wochenlang.

Ebenso fand ich das Verhalten dieses Körpers zu con
centrirter, so wie zu verdünnter Schwefelsäure bestätigt.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde mit chrom
saurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,364 Grm. Substanz ergaben 0,5345 Grm. CO₂ un
0,2290 Grm. HO.

II. 0,289 Grm. Substanz ergaben 0,4235 Grm. CO₂ un
0,1740 Grm. HO.

Dieser Körper enthält demnach Kohlenstoff, Wasserstoff
und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten, und zwar enthält
er nach der Analyse in 100 Gewichtstheilen:

	I.	II.
C	40,049	40,000
H	6,670	6,689
O	53,281	53,311
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Die Resultate der eben angeführten Analysen stimmen nicht mit den Ergebnissen der früheren Verbrennungen des Phaseomannits überein, indem mir damals die Analyse einen viel höheren Kohlen- und Wasserstoffgehalt ergab.

Wie aber schon früher bemerkt, standen mir damals nur sehr geringe Mengen dieses Körpers zu Gebote, die ein mehrmaliges Reinigen durch Umkrystallisiren nicht gestatteten; offenbar haften dem Körper, den ich damals analysirte, noch Spuren fremdartiger Substanzen an (Gummi), die den Kohlen- und Wasserstoffgehalt erhöhten. Damals erhielt ich durch die Analyse eine procentische Zusammensetzung gleich :

C	41,0475
H	6,8649
O	52,0876
	<u>100,0000</u>

Aus diesen Ergebnissen berechnete ich damals die Formel für den Körper zu $C_{21}H_{21}O_{12}$.

Nach den mit dem gereinigten Körper vorgenommenen Verbrennungen berechnet sich die Formel dieser bei 100° C. getrockneten Substanz, wenn man 12 Aeq. Kohlenstoff annimmt, zu $C_{12}H_{12}O_{12}$. Es ist dies die Formel des wasserfreien Traubenzuckers oder die des krystallisirten Milchzuckers.

Die Berechnung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Analyse überein.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
12 Aeq. C	72	40,000	40,049	40,000
12 Aeq. H	12	6,666	6,670	6,689
12 Aeq. O	96	53,334	53,281	53,311
	<u>180</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Zieht man den Krystallwassergehalt, den derselbe 100° C. verliert und sich zu 16,774 und 16,86 pC. ergibt hat, mit in Betracht, so berechnet sich die Zusammensetzung des krystallisirten Körpers zu $C_{12}H_{12}O_{12} + 4 \text{ aq.}$ Diese Formel entspricht eine procentische Zusammensetzung v folgt :

12 Aeq. C	72	33,3333
16 Aeq. H	16	7,4074
16 Aeq. O	128	59,2593
	216	100,0000
oder 12 Aeq. C	72	33,3333
12 Aeq. H	12	5,5555
12 Aeq. O	96	44,4444
4 Aeq. HO	36	16,6666
	216	100,0000.

Die procentische Zusammensetzung so wie die aus derselben entwickelte Formel ist genau die des von Scherer in dem Muskelfleisch entdeckten Inosits, und lassen die Eigenschaften so wie das Verhalten dieses Körpers zu Reagentien keinen Zweifel mehr über die Identität des Inosits mit dem von mir in den Bohnen entdeckten Zucker obwalten (die Annalen Bd. LXXIII, S. 322; Bd. LXXXI, S. 375). Zur ferner Bestätigung wurde das Verhalten dieses in den Bohnen gefundenen Körpers zu Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium erprobt; wobei derselbe die für den Inosit so charakteristische Reaction zeigte.

Cloëtta, welcher in neuerer Zeit (diese Annalen Bd. XCIX, S. 292) den Inosit in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten und Geweben u. s. w. nachwies, giebt das Verhalten des Inosits zu weinsaurer alkalischer Kupferoxydlösung der Art an, daß sich beim Erhitzen dieser gemischten Flüssigkeit zuerst die blaue Farbe in eine grüne verwandelt, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausscheidet. Die

Niederschlag getrennte Flüssigkeit zeige beim Erhitzen denselben Farbenwechsel.

Ich habe allerdings beim Sieden einer inosithaltigen flüssigen, kupferoxydhaltigen Flüssigkeit einen geringen Farbenwechsel von Blau in Grünlichblau wahrgenommen, der beim Erkalten wieder verschwand, doch ist dieser Farbenwechsel sehr wenig in die Augen fallend und rührt von einer fremdartigen Substanz (extractähnlicher) her; eben so konnte ich eine Bildung des von Cloëtta erwähnten Niederschlages wahrnehmen. Es scheint demnach gewiß zu sein, daß der von Cloëtta dargestellte Inosit eine geringe Menge eines fremdartigen Körpers enthielt, was auch aus dem Verhalten seines Inosits zu concentrirter Schwefelsäure hervorgeht, da sich nämlich chemisch reiner Inosit in einer Schwärzung in bis zu 100° C. erwärmter Schwefelsäure löst. Erst eine Steigerung der Temperatur über 100° bewirkt eine Zersetzung des Inosits.

Die von Cloëtta erwähnte Bleioxydverbindung des Inosits hatte nie eine constante Zusammensetzung und war deshalb nicht geeignet, irgend einen Aufschluß über die Constitution dieses Körpers zu geben.

Das indifferente Verhalten des Inosits zu verdünnten Säuren und Alkalien, wie ich solches schon in meiner vorerwähnten Abhandlung über den Phaseomannit mittheilte, bestätigte sich.

Bis jetzt war der Inosit nur im thierischen Organismus gefunden worden und ist das Vorkommen desselben im Pflanzenreiche gewiß äußerst interessant:

Nitroinosit.

In meiner früheren Abhandlung über die neue Zuckerart in *Phaseolus vulgaris* machte ich auf die Nitroverbindung dieses Körpers aufmerksam.

Man erhält diesen Körper am besten, wenn man ein Inosit im Wasserbade von seinem Krystallwassergehalt befreit und denselben nach und nach in concentrirte Salpetersäure (erstes Hydrat) einträgt, so lange sich von demselben nichts in der Säure auflöst.

Der entwässerte Inosit löst sich unter schwacher Erwärmung auf, ohne eine Gasentwicklung zu veranlassen.

Versetzt man diese salpetersaure Inosidlösung so langsam mit concentrirter Schwefelsäure, als noch eine Ausscheidung entweder in Pulverform, oder wegen starker Erwärmung in Form von Oeltropfen stattfindet, so erhält man beim Erkalten lassen eine krystallinische Masse, welche mit Wasser gewaschen einen sandigen krystallinischen Rückstand liefert.

Bei der Bereitung hat man eine starke Erwärmung nicht als nachtheilig wirkend zu befürchten, indem man die salpetersaure Inosidlösung zum Sieden erhitzen kann, ohne dafs eine Zersetzung eintritt.

Ist jedoch der Inosit nicht rein, enthält er noch fremdartige, gummiähnliche Bestandtheile, oder verwendet man eine schwächere Säure, wie oben angegeben, so findet häufig unter Erwärmung eine Zersetzung statt.

Die resultirte Nitroverbindung wird nun nach dem vorsichtigen Auswaschen mit Wasser in 80 procentigem siedendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie in schönen Rhomboëdern krystallisirt, die häufig einige Linien im Durchmesser erlangen.

Der Nitroinosit ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung er durch Wasser gefällt werden kann; er enthält kein Krystallwasser und schmilzt vorsichtig erhitzt zu einem farblosen Liquidum, welches bei Erkalten sehr lange amorph bleibt, nach einigen Tagen jedoch die krystallinische Form wieder annimmt. Rasch erhitzt fulminirt er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Auf eine

Ambos mit dem Hammer geschlagen detonirt er heftig, und die Versuche, welche ich mit demselben zum Füllen der Zündhütchen aufstellte, fielen günstig aus.

Verdünnte Säuren wirken nicht auf den Nitroinosit ein, dagegen zersetzen ihn concentrirte Säuren beim Erwärmen. Kalilauge zersetzt den Nitroinosit sowohl in der Kälte, wie in der Siedhitze, indem er sich mit dunkelbrauner Farbe färbt und eine nicht unbeträchtliche Menge Ammoniak entwickelt.

Die alkalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel (ein gleiches Verhalten zeigt der Nitrolignit [Schiefsbaumwolle], der Nitrolactit u. s. w.).

Wird die alkalische Lösung dieser Nitroverbindung mit weinsteinsaurer Kupferoxydlösung versetzt, so erhält man beim Erwärmen eine starke Ausscheidung von Kupferoxydul im schön krystallinischem Zustande.

Behandelt man den Nitroinosit auf dem Platinblech mit Ammoniak und Chlorcalcium vorsichtig in der Wärme, so erhält man nur selten in der nächsten Umgebung des Krystalls eine rosenrothe Färbung. Wird dagegen der Nitroinosit zuerst mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium auf dem Platinblech behandelt, so erhält man die bekannte Reaction des Inosits.

Die Mutterlauge, aus welcher sich der Nitroinosit abgeschieden hat, trocknet beim Verdunsten zu einer kleisterartigen Masse ein, welche in einer Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak einen dunkelrothen Niederschlag erzeugt, der sich beim Erwärmen als ein harzartiger Körper zu Boden setzt.

Auf dem Platinblech mit Salpetersäure fast zur Trockne eingedampft, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium befeuchtet zur Trockne verdampft und vorsichtig erwärmt, erhielt der

Rückstand eine prächtig dunkle purpurfarbige Färbung, die sehr an die Reaction der Harnsäure erinnert.

Es scheint demnach, daß die von Scherer entdeckte Reaction des Inosits auf der Bildung dieses letzten Körpers beruht. Auch erhält man die Reaction, wenn man den letzteren erwähnten Körper zuerst mit Salpetersäure und dann mit Kalhydrat behandelt.

Diese Mittheilung in Betreff des Nitroinosits ist nur eine vorläufige Notiz anzusehen, und werde ich nicht ermangeln, die Ergebnisse meiner fortgesetzten Untersuchungen über diesen interessanten Körper, so wie seine Zusammensetzung baldigst mitzutheilen.

Bonn, im October 1856.

Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels

Den früher bekannten allotropischen Zuständen des Schwefels hatte Magnus bei Untersuchungen über den Einfluß des Erhitzens und Abkühlens auf diesen Körper zwei neue hinzugefügt, welche er als rothen und schwarzen Schwefel bezeichnete *).

Mitscherlich **) fand, daß der Schwefel — welcher sich in fetten Oelen und geschmolzenen Fetten etwas auflöst und aus der warm gesättigten Lösung sich beim Erkalten unverändert in Krystallen ausscheidet — bei so starkem Erhitzen, daß er dickflüssig wird, mit dem Fett eine Verbindung eingeht, die sich in flüssigem Schwefel löst und ihn roth färbt. Diese Verbindung hat ein höchst intensives Färbungsvermögen. Wird 1 Th. Fett (Talg, Butter, Baumöl o. a.) mit 500 Th.

*) Vgl. diese Annalen XCII, 238.

**) J. pr. Chem. LXVII, 369.

Schwefel bis zum Kochpunkte des letzteren erhitzt und die Masse in kaltes Wasser ausgegossen, so erscheint der Schwefel ganz schwarz und ist er nur noch in dünnen Schichten mit tief Rubinrother Farbe durchscheinend. Wird 1 Th. Talg auf 3000 Th. Schwefel genommen und die bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit langsam erkalten gelassen, so erhält man prismatische Krystalle, die, wegen der beigemengten rothen Verbindung, mit Rubinrother Farbe durchscheinend sind; gießt man die Flüssigkeit heiss aus, so erhält man eine tief Rubinrothe zähe Masse; die heisse Flüssigkeit sieht röthlich aus. Man kann die kleinste Menge Fett, die z. B. dem Schwefel durch Anfassen mit der Hand mitgetheilt wird, daran erkennen, daß der dann bis zum Kochen erhitzt gewesene Schwefel beim Erkalten röthlich erscheint. Will man die wahre Farbe des festen und des flüssigen Schwefels beobachten, so muß man die Oberfläche von Schwefelstangen, ohne diese mit der Hand zu berühren, sorgfältig abschlagen und den Schwefel dann in ein vorher ausgeglühtes Gefäß eintragen; er kann alsdann beliebig oft zum Kochen erhitzt und wieder rasch erkaltet werden, ohne die Farbe zu ändern; durch Eingießen des geschmolzenen Schwefels in dünnem Strahle in kaltes Wasser erhält man zähen Schwefel, welcher im reflectirten Lichte citrongelb, im durchgelassenen Lichte in dünnen Schichten (zwischen zwei Glasplatten) grünlichgelb erscheint. — In Schwefelkohlenstoff löst sich mit dem Schwefel die färbende Verbindung etwas auf, theilt der Lösung eine rothe Farbe mit und läßt die sich ausscheidenden Krystalle an einzelnen Stellen roth gefärbt sein. Bei der Destillation eines durch eine solche färbende Verbindung verunreinigten Schwefels bleibt ein höchst unbedeutender kohligter Rückstand; die färbende Verbindung wird bei dem Kochpunkt des Schwefels noch nicht zersetzt, läßt sich aber nicht destilliren. Mitscherlich erklärt den auf die angeführte Weise erhaltenen rothen oder

(bei sehr intensiver Färbung) schwarz erscheinenden Schwefel nicht für eine allotropische Modification des gewöhnlichen Schwefels, sondern für Schwefel, dem eine stark färbende Verbindung in geringer Menge beigemischt ist; er fügt hinzu, daß er die von Magnus angenommene schwarze und rothe Modification des Schwefels nicht erhielt, wenn er sorgfältig jede Verunreinigung mit Fett vermied.

Magnus *) fand es bestätigt, daß der Schwefel durch Erhitzen mit einem Fett eine intensiv färbende Verbindung bildet, und er fand auch, daß noch viele andere Substanzen an der Stelle des Fettes ähnliche Wirkungen hervorbringen. Außer den Fetten färben namentlich noch stark: Stearinsäure, Paraffin, Wachs, Wallrath, Bergwachs (Ozokerit) etwas weniger stark: Colophonium, Mastix, Gutta-Percha, Caoutchouc; noch weniger, aber noch ganz intensiv: Bernstein, Zucker, Stärke, Baumwolle u. a., die letzteren jedoch nur dann, wenn sie in den bis 300° erhitzten Schwefel eingebracht und gut mit ihm durchgerührt werden. Das färbende Vermögen bei den letzteren Körpern beruht nicht etwa lediglich auf ihnen zufällig anhängendem Fett; Zuckerkrystalle, deren äußere Schichte durch Einlegen in Wasser weggenommen wurde, brachten nach dem Abtrocknen mit Fließpapier ohne daß sie mit den Fingern in Berührung gekommen wären in heißem, durch zweimalige Destillation gereinigtem Schwefel die Färbung hervor. Die Farbe, welche der Schwefel durch Zucker, Stärke, Baumwolle u. a. annimmt, ist zwar mehr braun als roth, aber die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die rein rothe Farbe.

Die färbende Eigenschaft der Verbindung, welche aus verschiedenen Substanzen beim Erhitzen mit Schwefel entsteht,

*) Pogg. Ann. XCIX, 145.

ist so groß, daß der mit den Händen berührte und dadurch etwas fettig gewordene Schwefel durch Erhitzen über 300° sich roth färbt, und daß auch nicht mit den Fingern berührter Schwefel, der mehrere Male bis 300° erhitzt und jedesmal ausgegossen wurde, röthliche Färbung annimmt, wahrscheinlich durch Einwirkung von Staubtheilchen aus der Luft.

Magnus stellte noch, gemeinschaftlich mit R. Wober, folgende auf allotropische Zustände des Schwefels bezügliche Thatsachen fest.

Bekanntlich ist der bis 350° , oder bis er aus dem dickflüssigen Zustande wieder in den dünnflüssigen übergeht, erhitzt gewesene Schwefel in Schwefelkohlenstoff vollständig oder fast vollständig löslich, wenn er langsam (unter wiederholtem Umschütteln, damit nicht das an der Wand des Gefäßes Befindliche zu rasch abkühle) erkaltete; der bis 300° erhitzt gewesene und rasch erkaltete Schwefel ist hingegen in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich, und namentlich der durch Eingießen des geschmolzenen Schwefels in kaltes Wasser dargestellte weiche Schwefel enthält bis über 40 pC. unlöslichen Schwefel. — Der lösliche Theil des weichen Schwefels enthält aber nach Magnus noch zwei verschiedene Modificationen des Schwefels. Bei fortgesetztem Concentriren der Lösung durch wiederholtes Abdestilliren von Schwefelkohlenstoff erhält man zuerst Krystallisationen von rhombischem Schwefel und zuletzt bleibt eine zähe fadenziehende Masse, welche sich selbst überlassen nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes den Schwefel als eine krümelige Masse hinterläßt. Dieser krümelige Schwefel — welcher noch leichter löslich in Schwefelkohlenstoff sein mußte, als der rhombische Schwefel, da er sich erst nach diesem ausschied — löst sich, wenn einmal von dem Schwefelkohlenstoff getrennt, nicht wieder in demselben auf; etwa noch vorhandene Beimengungen von rhombischem Schwefel.

bei dem krümlichen Schwefel lassen sich durch Schwefelkohlenstoff entziehen.

War der weiche Schwefel, welcher zur Darstellung d. krümlichen diente, nur Einmal bis 300° erhitzt und jede Berührung mit dem Finger vermieden gewesen, so ist die krümliche Masse rein gelb; war der Schwefel hingegen mehrmals geschmolzen und ausgegossen worden, so ist die krümliche Masse bald mehr bald weniger roth gefärbt, und sie wird deshalb früher von Magnus als rother Schwefel bezeichnet worden. Durch ihre Eigenschaft, in Schwefelkohlenstoff löslich, einmal davon getrennt aber unlöslich in diesem Lösungsmittel zu sein, unterscheidet sie sich sowohl von dem gewöhnlichen löslichen als dem eigentlichen unlöslichen Schwefel. Magnus vergleicht den krümlichen Schwefel in Beziehung auf die Löslichkeit der Kieselsäure. Durch Schmelzen und langsames Abkühlen wird der krümliche Schwefel zu gewöhnlichem löslichem Schwefel.

Das auffallende Verhalten des schnell gekühlten weichen Schwefels scheint von der Gegenwart der krümlichen Modification abzuhängen; der weiche Schwefel enthält im frischen Zustande viel mehr von dieser Modification, als wenn er durch mehrtägiges Liegen erhärtet und brüchig geworden ist. Unentschieden bleibt noch, ob bei der Umwandlung des weichen Schwefels in harten der in ihm enthaltene krümliche sich in unlöslichen oder in löslichen Schwefel umwandelt.

Die Annahme, daß die Biegsamkeit und Elasticität des weichen Schwefels auf der Anwesenheit der krümlichen Modification beruhe, wird nach Magnus dadurch noch wahrscheinlicher, daß auch sehr kleine Mengen anderer Beimischungen das Verhalten des Schwefels in ähnlicher Weise ändern. Ist nämlich der Schwefel durch eine der oben erwähnten Substanzen intensiv roth oder braun gefärbt (wofür nur 0,0003 seines Gewichtes von Paraffin erforderlich sind)

und man kühlt ihn nach dem Erhitzen auf 300° plötzlich durch Ausgießen in kaltes Wasser oder auf eine kalte Platte ab, so bleibt er während längerer Zeit weich, schmierig, zusammenknetbar und fadenziehend. Bei einer so geringen Beimischung verhält sich der Schwefel auch im flüssigen Zustande anders als reiner, sofern er in höherer Temperatur viel weniger dickflüssig wird als der letztere.

Magnus unterscheidet hiernach folgende allotropische Zustände des Schwefels : 1) Prismatischen (monoklinometrischen) Schwefel; 2) octaëdrischen (rhombischen) Schwefel (diese beiden Modificationen sind in Schwefelkohlenstoff löslich); 3) unlöslichen Schwefel; 4) krümlichen Schwefel, der bei seiner Entstehung in Schwefelkohlenstoff löslich, einmal ausgeschieden aber darin unlöslich ist und früher von ihm als löslicher und unlöslicher rother Schwefel beschrieben wurde (wenn nämlich der Schwefel auch nur die geringste Menge färbender Substanz enthält, bleibt diese stets bei dem krümlichen Schwefel); 5) schwarzen Schwefel, der, da er durch Beimischung fremder Substanzen entsteht, zwar nicht als ein allotropischer Zustand, wohl aber als eine besondere Modification des Schwefels zu betrachten sei, weil er sich nicht durch die Farbe allein, sondern auch durch andere Eigenschaften von den verschiedenen Zuständen des Schwefels unterscheidet.

Ueber Zweifach - Schwefelwismuth und Dreifach- Jodwismuth; nach R. Schneider.

Bezüglich der Darstellung des Zweifach-Schwefelwismuths: auf nassem Wege *) theilt Schneider Folgendes mit. Er

*) Pogg. Ann. XCVII, 480.

hatte schon früher*) gefunden, daß durch Mischung der stark verdünnten Lösungen von weinsaurem Wismuthoxyd, Kali und weinsaurem Zinnoxidul-Kali (nach einfachen Aequivalenten) intensiv braune Flüssigkeiten entstehen, in denen durch Zusatz verschiedener Salze oder auch stark verdünnter Schwefelsäure Niederschläge hervorgebracht werden, die als wesentliche Bestandtheile Wismuthoxydul, Zinnoxidul, Weinsäure und Weinsäure enthalten. Wird der auf diese Weise durch verdünnte Schwefelsäure erzeugte Niederschlag in verschlossenen Gefäßen (durch Decantiren) ausgewaschen, dann in luftfreiem Wasser vertheilt und ein Strom von luftfreiem Schwefelwasserstoff (in geringem Ueberschuss) eingeleitet, so wird der Niederschlag unter vollständiger Ausscheidung der Weinsäure und etwas dunklerer Färbung zu Bi_2S_3 , SnS_2 . Diese Verbindung kann nun, ohne Veränderung zu erleiden, bei Luftzutritt filtrirt, ausgewaschen und getrocknet werden; dabei schrumpft sie zu harten spröden Stückchen zusammen, die ein dunkelbraunes Pulver geben. In dem, in einer Kohlensäureatmosphäre scharf getrockneten Präparat wurden gefunden :

		berechnet nach Bi_2S_3 , SnS_2
Wismuth	61,88	63,00
Zinn	17,40	17,61
Schwefel	18,85	19,39
	<u>98,13</u>	<u>100,00</u>

Es ist sehr schwierig, dieser Verbindung, etwa durch Digeriren mit Kali oder Schwefelkalium, das Schwefelzinn vollständig zu entziehen und das Zweifach-Schwefelwismuth abzuscheiden. Besser gelingt die Darstellung des letzteren auf folgende Weise.

*) Diese Annalen LXXXVIII, 262.

8 Grm. weinsaures Wismuthoxyd werden in der nöthigen Menge Aetzkali gelöst und die Lösung in einem verschließbaren Gefäße mit luftfreiem Wasser bis zu etwa 1500 CC. verdünnt, dann unter Umschütteln eine kalische Lösung von 1 Grm. krystallisirtem Zinnchlorür zugefügt und durch die, in Folge der Bildung von Wismuthoxydul dunkelbraune Flüssigkeit luftfreies Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung geleitet. Es fällt hierbei nur Schwefelwismuth nieder, während das Zinn in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der entstandene schwarze Niederschlag wird durch Decantiren zuerst mit heißem kalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, filtrirt und im Wasserbade getrocknet. Er scheint in diesem Zustande ein Hydrat des Zweifach-Schwefelwismuths, $\text{S}_2 + 2\text{HO}$, zu sein :

	gefunden	berechnet
Wismuth	79,73	80,62
Schwefel	12,25	12,40
Wasser	—	6,98

Das getrocknete Zweifach-Schwefelwismuth ist ein schwarzes glanzloses Pulver, das aber bei dem Drücken mit glatten Gegenständen fast metallglänzende Blättchen bildet. Durch erwärmte Salzsäure wird es in der Art zersetzt, daß sich Schwefelwasserstoff entwickelt, Wismuthchlorid sich löst und metallisches Wismuth als graue schwammige Masse sich abscheidet, welches letztere sich bei längerem Kochen und Salzutritt auch allmählig löst. In einer Kohlensäureatmosphäre verträgt das Zweifach-Schwefelwismuth, ohne Schwefel abzugeben, eine höhere Temperatur als der Wismuthglanz; bei seiner Schmelztemperatur scheint es aber zu Dreifach-Schwefelwismuth und Wismuth zerlegt zu werden, sofern es nach dem Schmelzen bei Behandlung mit Salzsäure metallisches Wismuth in glänzenden Krystallfragmenten hinterläßt.

Weitere Angaben Schneider's betreffen die Darstellung

des Dreifach-Jodwismuths auf trockenem Wege*). Diese gelingt leicht und sicher durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. (32 Th.) Dreifach-Schwefelwismuth und 3 A (47,5 Th.) Jod in einem geräumigen, lose bedeckten Kolben. Die Masse schmilzt beim Erwärmen ziemlich leicht unter Verlust von etwas Jod, und kommt bei höherer Temperatur in's Sieden unter Ausstoßung rothbrauner Dämpfe, die sich in den oberen kälteren Theilen des Kolbens in glänzenden Krystallblättern von Jodwismuth verdichten. Jod scheint hierbei einfach an die Stelle des Schwefels zu treten; wird das Gemenge in einer Kohlenstercatmosphäre langsam erhitzt, so sieht man den Schwefel vor dem Jodwismuth sublimiren; wird bei Zutritt der atmosphärischen Luft rascher erhitzt, so geht der Schwefel größtentheils in schweflige Säure über und nur ein kleiner Theil desselben scheint zu Jodschwefel zu werden. Nach beendigter Sublimation findet sich gewöhnlich eine geringe Menge eines grauen, spröden, im Bruche krystallinisch-strahligen Rückstandes, welcher neben viel Schwefelwismuth wenig Jod enthält, und dessen Entstehung davon herrührt, daß sich am Anfange des Erhitzens ein kleiner Theil des Jods im freien Zustande verflüchtigt.

Das erhaltene Sublimat läßt sich durch kurzes Erhitzen im Wasserbade von etwa anhaftendem Jod vollständig befreien und ist dann reines Dreifach-Jodwismuth:

	gefunden	berechnet
Wismuth	35,68	35,35
Jod	64,56	64,65
	100,24	100,00

Das auf trockenem Wege erhaltene Jodwismuth bildet sehr große (bis zu einem Centimeter Durchmesser habende) dü-

*) Pogg. Ann. XCIX, 470.

schwarzgrau (mit einem Stich in's Braune), sehr lebhaft glänzende Krystallblätter, hexagonale Tafeln. An der Luft erhitzt verflüchtigt es sich größtentheils in braunen Dämpfen, unter Zurücklassung einer kleinen Menge rothbraunen basischen Jodwismuths. Von kaltem Wasser wird es nicht bemerkbar verändert, bei dem Kochen mit Wasser aber zu basischem Jodwismuth umgewandelt, während das Wasser gelb und sauer reagirend wird. Durch ätzende Alkalien wird es schon in der Kälte und schneller beim Erhitzen zersetzt, unter Abscheidung von Wismuthoxyd und jodsaurer Wismuthoxyd; ähnlich, aber langsamer, wirken kohlen saure Alkalien. Durch Schwefelalkalimetalle wird es rasch unter Abscheidung von Schwefelwismuth zersetzt. Durch Salzsäure wird es unter brauner Färbung ohne bemerkbare Zersetzung gelöst, durch Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Ueber die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin;
nach Berthelot und Luca.

Berthelot und Luca*) haben, im Anschluß an die Untersuchungen des ersteren über die aus Chlorwasserstoff und Glycerin sich bildenden Verbindungen**) und die Ver-

*) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 304.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 311 f. und XCII, 302 f. Die hier beschriebenen Verbindungen sind das Monochlorhydrin C_3H_7ClO und das Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2O$. Außerdem beschrieb Berthelot noch (Ann. ch. phys. [3] XLI, 299) unter der Bezeichnung *Epiclorhydrin* eine Verbindung C_3H_5ClO , welche durch 72stündiges Erhitzen von

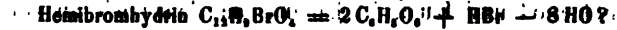
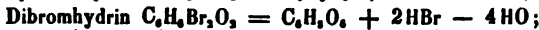
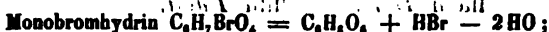
suche über die Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin; die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin untersucht.

Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors auf Glycerin. — Die Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors ist der der Salzsäure ähnlich; die hauptsächlichsten Einwirkungsproducte sind die schon früher beschriebenen Verbindungen: Dichlorhydrin $C_6H_8Cl_2O_2$, Monochlorhydrin $C_6H_7ClO_2$ und Epichlorhydrin $C_6H_7ClO_2$. Die Darstellung und die Reinigung dieser Verbindungen werden in ähnlicher Weise vorgenommen, wie es für die entsprechenden Bromverbindungen in dem Folgenden angegeben ist. Es ist nöthig, die Einwirkung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Glycerin vor sich gehen zu lassen; die Ausbeute an den genannten drei Verbindungen ist nicht sehr erheblich.

Einwirkung der Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin. — Die zwei Bromverbindungen des Phosphors wirken auf Glycerin in derselben Weise ein; es bilden sich verschiedene Bromhydrine, nach der allgemeinen Formel

$$n C_6H_8O_6 + m HBr = p H_2O_2$$

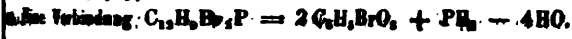
Unter den Einwirkungsproducten liessen sich im reinen Zustande darstellen:



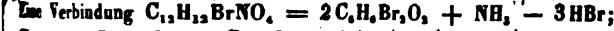
Dichlorhydrin mit überschüssigem salzsaurem Gas in einem zugeschmolzenen Kolben auf 100° , Sättigen der Säure mit Kali und Destilliren, oder auch durch Auflösen von Dichlorhydrin in 15- bis 20fachen Gewicht rauchender Salzsäure; 15 stündiges Erhitzen der Lösung auf 100° , Neutralisiren mit Kalk und Destilliren erhalten wird, und ein farbloses, bei 120 bis 130° siedendes Gas von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. darstellt.

*) Diese Annalen XVII, 306.

und mehrere flüchtige Flüssigkeiten, die im luftverdünnten Raume bei 20° und darüber übergehen und Bromhydrin zu sein scheinen; Eine zwischen 65 und 67° übergehende Bromverbindung; Acrolein $C_2H_3O_2$;



Ferner wurden erhalten:



Zur Darstellung und Trennung der verschiedenen Substanzen befolgen Berthelot und Lück folgendes Verfahren.

In einen Kolben bringt man 500 Grm. Glycerin und fügt allmählich 500 bis 600 Grm. flüssigen Bromphosphor hinzu; bei jedem Zusatz von Bromphosphor findet Wärmeentwicklung statt und muß man den Kolben abkühlen. Die Mischung wird während 24 Stunden stehen gelassen, dann in eine abgetheilte Retorte gebracht und vorsichtig destillirt, bis der Rückstand sich aufzublähen und zu verkohlen anfängt. Das Destillat fängt man in einer gut abgekühlten Vorlage auf, die mit einer Kalklösung enthaltenden Gefäße communicirt; die Destillation muß im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden, der Acroleindämpfe abzufangen, und dieselbe Vorsicht ist während der weiteren Operationen zur Trennung der einzelnen Producte nothwendig. Nach beendeter Destillation enthält die Vorlage eine obere wässrige und eine untere sehr dichte und in Wasser unlösliche Schichte; durch Erwärmen der Vorlage im Wasserbade läßt sich etwas Acrolein austreiben.

Dem von Acrolein befreiten oder dasselbe noch enthaltenden Destillat der Vorlage setzt man nun allmählich Kalkhydrat oder Natronlauge bis zur Uebersättigung der Säure und Zerstörung des Acroleins zu, und trennt die wässrige Schichte von der unteren. Die wässrige Schichte wird mit Aether behandelt, und die filtrirte ätherische Lösung rasch abgedampft, wo ein Rückstand A bleibt. Die untere, in Wasser unlösliche Schichte wird wäh-

während einiger Stunden mit Kalistücken behandelt; sie in dem Folgenden mit *B* bezeichnet.

Der Rückstand in der Retorte wird in Wasser vertheilt, mit kohlen-saurem Kali übersättigt, und mit Aether wieder geschüttelt; die ätherischen Auszüge werden filtrirt und Aether im Wasserbade abgedampft; der zuletzt auf 100° erhitzte Rückstand ist mit *C* bezeichnet.

A besteht hauptsächlich aus den flüchtigsten Substanzen und Epibromhydrin. *B* besteht hauptsächlich aus Epibromhydrin und Dibromhydrin und enthält auch etwas Hemibromhydrin. *C* ist ein Gemenge von Dibromhydrin, Monobromhydrin und verschiedenen anderen Substanzen.

Diese verschiedenen Produkte werden der fractionirten Destillation unterworfen, die bei den verschiedenen Temperaturen übergegangenen Portionen wiederholt fractionirt stillirt, und die bei denselben Temperaturen übergehen vereinigt und abermals destillirt. Es lassen sich so mehr Substanzen von nahezu constantem Siedepunkt trennen, als was bei den gewöhnlichen Destillationen bei 240° noch zu übergeht, wird im luftverdünnten Raume (unter etwa 0,01 M Quecksilberdruck) destillirt, da es bei den zusehender Destillation unter dem gewöhnlichen Luftdruck nöthigen Wärmegraden nicht setzt würde; im luftverdünnten Raume destilliren bei 120–160° hauptsächlich Dibromhydrin, bei 160 bis 200° die Verbindung $C_{12}H_8Br_2P$ und Monobromhydrin, bei 200 bis 240° syrupartige, nicht gut zu trennende Substanzen über; Rückstände bleiben alsdann ein dicker Syrup und eine schwarze krystallinische Substanz, die Verbindung $C_{36}H_{27}BrO_{14}$. Die im luftverdünnten Raume übergegangenen verschiedenen Portionen werden in derselben Weise wiederholt fractionirt Destillationen unterworfen.

Die auf diese Weise annähernd rein erhaltenen Verbindungen sind:



Es ist dieses das bei den Destillationen im luftverdünnten Raume gegen 180° Uebergelende, eine neutrale, ölarartige, in Aether lösliche, scharf und aromatisch schmeckende Substanz, die nicht ganz rein erhalten wurde. Analyse I wurde 2mal, II mit 3mal im luftverdünnten Raume destillirter Substanz angestellt:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	22,0	—	23,2
Wasserstoff	3,6	—	4,5
Brom	50,5	51,3	51,6

Geradezu erhitzt zersetzt es sich unter Ausstossung eines unangenehmen Geruchs. Bei 112stündiger Einwirkung von wässrigem Kali in verschlossenen Gefässen bei 100° zersetzt es sich unter Bildung von Bromkalium und Glycerin.

Epibromhydrin $C_3H_5BrO_2 = C_3H_3O_2 + HBr - 4HO$ bildet sich bei Einwirkung der Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin in grosser Menge; es ist eine bei 138° siedende, neutrale, leicht bewegliche, ätherisch riechende und durchgängig schmeckende Flüssigkeit von 1,615 spec. Gew. bei 15°. Die einer Condensation auf 4 Volume entsprechende Dampfdichte wäre 4,66; die für 178° (eine dem Siedepunkt wohl noch zu nahe liegende Temperatur) gefundene war 5,78. Die Analysen für Monobromhydrin von verschiedenen Darstellungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	—	25,8	26,3
Wasserstoff	—	3,3	3,7
Brom	58,4	57,8	58,4

Das Epibromhydrin ist mit dem Brompropionyl isomer. Bei 112stündigem Erhitzen mit wässrigem Kali auf 100° geht es in Bromkalium und Glycerin; mit feuchtem Silberoxyd

gibt es bei 100° ziemlich bald Bromsilber und Glycerin. Mit Phosphorsuperbromid behandelt giebt es dieselben Producte wie das Dibromhydrin (vgl. S. 76), während zugleich ein Theil zersetzt wird, unter Bildung einer schwarzen Substanz und Entwicklung eines Gemenges von Kohlenoxyd, Kohlensäure-, Wasserstoff- und Propylengas.

Dibromhydrin $C_6H_8Br_2O_3 = C_6H_8O_3 + 2HBr - 4H$ ist das bei Einwirkung der Bromverbindungen des Phosphors auf Glycerin sich in reichlichster Menge bildende Product. Es ist eine neutrale, in Aether lösliche, ätherisch riechende bei 219° siedende Flüssigkeit von 2,11 spec. Gew. bei 14°, welche bei längerer Einwirkung von wässrigem Kali in erhöhter Temperatur sich, wie die vorhergehenden Verbindungen, zu Bromkalium und Glycerin zersetzt. Die Zusammensetzung ist

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	16,7	16,5
Wasserstoff	2,7	2,7
Brom	73,4	73,4

In geringerer Menge, als die drei eben besprochenen Verbindungen, finden sich unter den Producten der Einwirkung des Bromphosphors auf Glycerin noch mehrere andere Substanzen. Dahin gehört eine bei 65 bis 67° siedend durchdringend und dem Allyläther ähnlich riechende, schwer neutrale, in Aether lösliche, in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Flüssigkeit, die 32,9 pC. Kohlenstoff, 5,4 Wasserstoff und 51,1 Brom ergab. Ferner eine unter 200° übergehende neutrale, in Aether lösliche, gegen wässriges Kali wie das im Vorstehenden besprochenen Bromhydrine sich verhaltende Flüssigkeit, die von Berthelot und Luca als $C_{12}H_{16}BrO_6 = 2C_6H_8O_3 + HBr - 6HO$ betrachtet und als *Hemidibromhydrin* bezeichnet wird. Ferner ein krystallinischer weißer Körper, welcher fast bei derselben Temperatur wie das Mono-

anhydrin übergeht, öfters aus den bei 240° noch nicht vollständig verflüchtigenden Portionen auskrystallisirt, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether gereinigt glänzende kleine prismatische Krystalle bildet, die ohne Zersetzung verflüchtigt werden können, in Aether nur wenig löslich sind, durch wässriges Kali selbst bei längerer Einwirkung bei 100° nicht bemerkbar zersetzt werden; die Zusammensetzung dieser Krystalle (I. Analyse nicht destillirter, II. Analyse destillirter Substanz) entspricht der Formel $C_{11}H_8Br_2P$ und die Bildung derselben wird als auf secundären Zersetzungen (vgl. S. 69) beruhend betrachtet.

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	25,6	26,6	26,5
Wasserstoff	3,4	3,1	3,3
Brom	58,8	59,1	58,8
Phosphor	—	10,5	11,4.

Nach dem Monobromhydrin gehen in dem luftverdünnten Vacuum gegen 200° und bei höherer Temperatur verschiedene ölige und syrupdicke Substanzen über, die in Aether löslich sind und viel Brom enthalten. Dieselben ließen sich nicht von einander trennen, werden indessen von Berthelot und Luca als Bromhydrine von der allgemeinen Formel $C_nH_m + mHO + pHBr$ betrachtet. — Der Rückstand in der Retorte besteht aus einer, mit einer syrupartigen Flüssigkeit verunreinigten schwarzen krystallinischen Substanz, und durch Waschen desselben mit kaltem Aether wird die letztere rein erhalten. Diese schwarze krystallinische Substanz ist nicht flüchtig und in siedendem Aether nur wenig löslich; Berthelot und Luca betrachten sie als $C_{36}H_{22}BrO_{14} = 6C_6H_8O_6 + HBr - 22 HO$ und bezeichnen sie als *Bromhydrine hexaglycerique*.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	50,0	49,7
Wasserstoff	6,5	6,2
Brom	18,6	18,4.

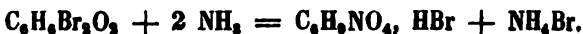
Einwirkung von Ammoniak, von Zinn und von Phosphorsuperbromid auf Dibromhydrin.

Leitet man Ammoniakgas in reines Dibromhydrin, bildet sich sofort eine krystallinische Ausscheidung; tritt Erwärmung und Färbung der Masse ein und diese zu einem Gemenge von Bromammonium und einer in Wasser, Aether, Alkohol und Essigsäurehydrat unlöslichen Substanz. Nach dem Ausziehen der Masse mit den drei ersteren Lösungsmitteln erhält man einen mehr oder weniger gefärbten amorphen Körper $C_{11}H_{12}BrNO_4$, welchen sich Berthelot u. Luca als nach der Gleichung:

$2 C_6H_8Br_2O_2 + 4 NH_3 = C_{11}H_{12}BrNO_4 + 3 NH_4Br$ entstanden denken.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	33,5	34,3
Wasserstoff	5,9	5,7
Stickstoff	7,4	6,7
Brom	38,5	38,1.

Bei dem Erhitzen verkohlt dieser Körper unter Ausstoß des Geruchs nach verbranntem Horn; bei starkem Erhitzen mit Kali entwickelt er Ammoniak; bei Behandlung mit heißer Salpetersäure wird er zu einer gelben Substanz. — Die Bildung dieses Körpers scheint für die Einwirkung von Ammoniak auf Dibromhydrin nicht wesentlich zu sein; leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromhydrin in wasserfreiem Alkohol, so bilden sich Bromammonium und ein bromwasserstoffsäures Salz einer neuen Base, des *Glycerams* $C_6H_8NO_4 = C_6H_8O_6 + NH_3 - 2 HO$:



Das Glyceramin ist flüchtig, leichtlöslich in Wasser und in Aether; es wird der wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen, aber bei der Zersetzung seines bromwasserstoffsäuren Salzes durch eine höchst concentrirte Kalilösung scheidet es sich als ölige Schichte ab, die sich auf Zusatz von etwas Wasser alsbald auflöst. Das salzsaure Salz zieht die Feuchtigkeit der Luft an, löst sich nur langsam in wasserfreiem Alkohol, schwärzt sich bei dem Erhitzen und zersetzt sich unter Ausstoßung des Geruchs nach gebranntem Horn. Das salzsaure Salz wurde dargestellt durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung von Dibromhydrin, Lösen des Products in Alkohol, Filtriren der Flüssigkeit und Abdampfen im Wasserbad, Waschen des Abdampfrückstands mit Aether, wiederholtes Behandeln des hierbei ungelöst Bleibenden (welchem der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil des Abdampfrückstands des zum Auswaschen gebrauchten Aethers zugefügt wurde) mit rauchender Salzsäure und Abdampfen im Wasserbad, um das bromwasserstoffsäure Salz in chlorwasserstoffsäures überzuführen, Digeriren des letzteren mit wasserfreiem Alkohol, in welchem es sich nur langsam löst, Abfiltriren vom ungelöst bleibenden Chlorammonium, Abdampfen der alkoholischen Lösung zur Trockne, abermaliges Lösen in Alkohol, Zusatz von Platinchlorid, wo sofort und in der ersten Zeit des Verdunstens (bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume) sich Platinsäure ausscheidet, und nachherigen Zusatz einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether zu der hinreichend concentrirten Flüssigkeit, wo sich das Doppelsalz von Platinchlorid und salzsaurem Glyceramin in kleinen orangefarbenen Körnern von der Zusammensetzung $C_3H_5NO_4, HCl + PtCl_2$ ausscheidet :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	13,0	12,2
Wasserstoff	2,9	3,3
Stickstoff	4,6	4,7
Platin	32,9	33,3.

Das Doppelsalz sintert bei dem Erhitzen zusammen und setzt sich später unter beträchtlichem Aufblähen; es ist ein Gemenge von Platin und Kohle, welche letztere plötzlich verbrennt. — Aus den Mutterlaugen dieses Doppelsalzes scheidet sich nach Concentrirung zu Syrupconsistenz auf Zusatz einer Mischung von Aether und wasserfreiem Weingeist ein anderes, kohlenstoffreicheres Doppelsalz das aber eine zähe Masse bildet und sich nicht im reinen Zustande erhalten liefs. — Auch das Monochlorhydrin geht bei Einwirkung von Ammoniak Glyceramin, doch nur in geringer Menge.

Wird das Dibromhydrin mit metallischem Zinn auf 1 erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Bromzinn in einer eigenthümlichen, in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen, Zinn enthaltenden Verbindung, die sich nicht genau untersuchen liefs.

Wird eine Mischung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin und Phosphorsuperbromid der Destillation unterworfen und das Product mit Wasser behandelt und dann destillirt so geht bei 175 bis 180° Tribromhydrin $C_6H_5Br_3$, gegen 210° eine Verbindung $C_6H_5Br_3O_3$ über. — Das Tribromhydrin ist eine schwere, gegen 180° flüchtige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_5Br_3 = C_6H_5O_3 + 3 HBr - 6 HO$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	11,0	12,8
Wasserstoff	2,1	1,8
Brom	86,2	85,4.

Es rascht an der Luft schwach, wird durch Wasser allmählig ersetzt, durch feuchtes Silberoxyd bei 100° unter Wiederbildung von Glycerin zerlegt. — Die Verbindung $C_3H_5Br_3O_3$, welche als ein Hydrat des Tribromhydrins, $C_3H_5Br_3 + 2HO$, oder als eine Bromwasserstoffverbindung des Dibromhydrins, $C_3H_5Br_2O_3 + HBr$, betrachtet werden kann, wird durch feuchtes Silberoxyd bei 100° in derselben Weise zersetzt; sie ergab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	12,2	12,0
Wasserstoff	2,7	2,3
Brom	79,0	80,1

Ueber die Homogenität der Lösungen;

von Dr. *Adolf Lieben*.

Die Lösungen, insoferne sie auf der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle beruhen, sind von jeher der Gegenstand zahlreicher Discussionen gewesen, indem es zweifelhaft war, ob man dieselben als durch die chemische Verwandtschaft oder durch andere zwischen den kleinsten Theilchen wirkende Kräfte bedingt betrachten sollte. Die meisten Chemiker neigen wohl gegenwärtig zu der ersteren Ansicht hin und stellen sich demnach vor, daß die Atome des gelösten Körpers mit denen des Lösungsmittels durch eine, wenn auch geringe Verwandtschaft verbunden sind, nur daß, eben weil die Verbindung eine lose ist, schon geringe Einwirkungen hinreichen, um die Bestandtheile mit ihren eigenthümlichen Eigenschaften wieder daraus abzuscheiden. Nach der zweiten Anschauungsweise hätte man sich die Theilchen des einen Körpers zwischen denen des anderen vertheilt zu denken,

so daß zwischen einer Salzlösung und einer Suspension ein gradueller Unterschied bestände.

Sowohl in Beziehung auf diese Frage als auch auf andere Erscheinungen, die damit im Zusammenhange steht ist die Untersuchung interessant, ob den Lösungen eine allen Stellen gleiche Zusammensetzung zukommt, oder ob auch wenn sie ursprünglich ganz homogen sind, sich so überlassen nach einiger Zeit eine verschiedene Concentration in verschiedenen Schichten annehmen. Die nachstehend auf Prof. Bunsen's Aufforderung und mit dessen gütiger Unterstützung ausgeführte Arbeit ist, wie ich hoffe, geeignet zur richtigen Erkenntniß dieser Sache etwas beizutragen. Sie behandelt die Lösung eines festen und die eines gasförmigen Körpers.

Lösung eines festen Körpers.

Wenn man ermitteln will, ob die Flüssigkeit, die beim Lösen eines Salzes in Wasser erhält, auch nach Verlauf einiger Zeit eine in allen Theilen gleiche Concentration bewahrt, so ist es zur Erhaltung eines fehlerfreien Resultats notwendig, gewisse Bedingungen zu erfüllen, welche daher hier kurz darlegen will.

1. Die ursprünglich angewendete Lösung muß vollkommen homogen sein.
2. Sie muß längere Zeit hindurch in der Weise selbst überlassen werden, daß dabei ihre einzelnen Schichten unter ganz gleichen äußeren Einflüssen stehen, und demnach in der Art der Aufbewahrung kein Grund zu einer relativen Aenderung in deren Gehalte liegen kann.
3. Sowohl während der Aufbewahrung der Lösung, insbesondere bei den zur schließlichen Untersuchung ihrer Concentration in verschiedenen Höhen nöthigen Operationen muß die Vermischung der einzelnen Flüssigkeitsschichten so viel als möglich vermieden werden.

Ehe ich nun zu der von mir selbst angestellten Untersuchung übergehe, liegt mir noch ob, die Versuche, welche zu demselben Zwecke theils schon vor längerer, theils auch erst vor kurzer Zeit angestellt worden sind, einer höheren Betrachtung zu unterwerfen.

Beudant^{*)} gelangte, gestützt auf einige eigene Versuche, wobei sich in verdünnten Salzlösungen Krystalle am Boden des Gefäßes ausgeschieden hatten, zu dem Schlusse, daß in ruhig aufbewahrten Lösungen die Salztheilchen allmählig zu Boden sinken und die Concentration der unteren Schichten vergrößern, während die der oberen dadurch abnimmt. Gay-Lussac^{**)} zeigte hingegen, wie sich die Beobachtungen Beudant's aus einer anderen Ursache erklären lassen, und fügte neue Versuche zu den schon früher von ihm in dieser Beziehung angestellten hinzu, welche ihm die permanente Homogenität der Lösungen außer Zweifel setzten. Er schloß nämlich sowohl gesättigte als auch stark verdünnte Lösungen von Kochsalz und Salpeter in Glasröhren von zwei Meter Länge ein und ließ dieselben in dem Keller der Pariser Sternwarte ein halbes Jahr lang in verticaler Stellung stehen. Durch besonderes Eindampfen des oberen und des unteren Theiles jener Lösungen überzeugte er sich darauf von ihrem vollkommen gleichen Salzgehalte. Die Analysenresultate finde ich in dem betreffenden Aufsätze nicht gegeben.

Das Interesse, das sich an den Gegenstand der Untersuchung knüpft, schien nicht zu gestatten, die Frage als durch die vorstehenden Versuche endgültig gelöst anzusehen, und so wurde denn gerade in jüngster Zeit die Aufmerksam-

^{*)} Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 15.

^{**)} Ann. de Chim. et de Phys. XI, 305.

keit der Chemiker wieder auf diesen Gegenstand hingelen (Bischof*) stellte nämlich die der eben erwähnten entgegengesetzte Behauptung auf und stützte dieselbe hauptsächlich auf einige von ihm selbst angestellte Versuche, aus denen ihm dieses Resultat hervorzugehen schien. In eine 8½ Fuß lange mit Wasser gefüllte Röhre liefs Bischof eine gesättigte Kochsalzlösung fliefsen und fand, nachdem anfangs der Salzgehalt der Flüssigkeitssäule an ihrem oberen Ende gröfser gewesen war, nach 5 Tagen die gröfsere Concentration in den unteren Schichten. Es ist klar, dafs hier eine andere Erscheinung eingetreten war, als die, um deren Ermittlung es sich eigentlich handelte. Die concentrirtere, specifisch schwerere Lösung war in der leichteren Flüssigkeit allmählich hinabgesunken, eine Erscheinung, die bekanntlich auch in den Auslaugekammern der Salzbergwerke stattfindet und wo durch die Decke derselben stets mehr angegriffen wird und der Boden. Ich glaube, dafs auch Bischof aus diesem Versuche keine Schlüsse für die in Frage stehende Thatsache zieht, er legt vielmehr am meisten Gewicht auf den folgenden Versuch, welcher ihm seine Behauptung mit Sicherheit zu beweisen scheint. Er füllte eine 19½ Fuß hohe Bleiröhre mit Wasser und brachte oben in derselben ein mit Leinwand verschlossenes Gefäfs mit Kochsalz an. Nachdem dieses vollständig aufgelöst war, fand er einen übereinstimmenden Salzgehalt am unteren und oberen Ende der Röhre; nach Verlauf von 8 Monaten war derselbe unten gröfser, als in den oberen Schichten. In der That ist aber dieser Versuch nichts Anderes, als die Wiederholung des ersten in einem gröfseren Mafsstabe. Am Anfange bildete sich oben eine concentrirtere Lösung, die langsam hinabsank, ohne sich vollständig mit dem in der Röhre ent-

*) Bischof's Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, II. Bd., S. 12

	Gefundene Verhältniszahlen	Abweichung vom Mittel	Verhältniszahlen nach dem Ab- sorptionsgesetz
erste Schichte	44,6	+ 0,57	44,6
zweite „	43,76	- 0,27	43,67
dritte „	43,6	- 0,43	42,63
vierte „	44,45	+ 0,42	41,54
fünfte „	43,76	- 0,27	40,43

Mittel = 44,03.

Die in der letzten Spalte stehenden Werthe stellen den Gasgehalt der einzelnen Schichten dar, wie sie sich unter der Voraussetzung ergeben, dass er nach unten hin dem Absorptionsgesetz entsprechend zunimmt. Um dieselben zu erhalten, war der Stand der ausfließenden Flüssigkeit in der Röhre, nachdem gerade ein Kölbchen angefüllt war und ein Messglas untergestellt wurde, jedesmal mittelst eines Schreibzeigers bezeichnet worden; es wurden darauf die Abstände zwischen den Strichen gemessen und dadurch die Höhe der Flüssigkeitssäule in Erfahrung gebracht, welche immer über der Höhe einer in einem Kölbchen aufgefangenen Schichte stand. Man nimmt man den auf der Oberfläche lastenden Druck gleich dem der Atmosphäre, d. i. 760 MM. Quecksilberdruck, so beträgt der auf der Mitte der obersten Schichte stattfindende Druck 773,6 MM., der auf der Mitte der untersten 876,91 MM., für die zwischenliegenden berechnet man 858,75, 838,09, 817,44, 794,92 MM., wo die Höhen der Flüssigkeitssäulen mit dem Quecksilber reducirt und zu 760 hinzugefügt sind. Legt man nun z. B. den für den Gasgehalt der untersten Schichte erhaltenen Werth 44,6 der Rechnung zu Grunde, so kann man leicht nach dem Absorptionsgesetz die in den verschiedenen Höhen enthaltenen Gasmengen berechnen und erhält dieselben durch Verhältniszahlen, die mit den gefundenen vergleichbar sind.

Man sieht, daß die nach dem Absorptionsgesetz berechneten mit den durch den Versuch gefundenen Werthen keineswegs übereinstimmen, denn während diese vom Mittel um höchstens 0,57 abweichen, differiren sie von jenen um 1 bis 3, auch läßt sich in den Resultaten des Versuchs durchaus keine regelmäßige Abnahme wahrnehmen.

Es findet demnach in lange aufbewahrten Lösungen von Gasen wie von Salzen keine Differenz in dem Gehalte verschiedener Schichten statt, sondern diese Flüssigkeiten sind in jeder Beziehung durchaus homogen.

Ueber das electrolytisch entwickelte Ozon; nach *M. Baumert*.

Andrews hatte aus Untersuchungen, deren Resultat in diesen Annalen Bd. XCVII, S. 371 mitgetheilt wurden, den Schluß gezogen, das electrolytisch entwickelte Ozon wie die durch Einwirkung electrischer Funken auf Sauerstoffgas sich bildende sei eine allotropische Modification des Sauerstoffes. Baumert, welcher (diese Annalen LXXXVIII, 221) nur das in letzterer Art dargestellte Ozon als allotropischen Sauerstoff, das electrolytisch entwickelte aber als ein Wasserstoffhyperoxyd HO_2 betrachtet hatte, hat Andrews' Untersuchungsmethode einer Besprechung unterzogen*), deren hauptsächlichste Ergebnisse folgende sind.

Baumert weist zunächst nach, daß der Kohlenstoffgehalt, welchen Andrews in dem electrolytisch entwickelten Sauerstoffgas fand und als wesentliche Fehlerquelle bei d

*) Pogg. Ann. XCIX, 88.

wird, die Untersuchung mit einem anderen Gase, das eine schärfere Bestimmung gestattet, zu wiederholen. Der Versuch, den ich zu diesem Zwecke anstellte, wurde mit schwefliger Säure, und zwar in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie der früher beschriebene mit Kochsalzlösung; auch ist die Erreichung eines sicheren Resultats an dieselben Bedingungen geknüpft, die dort besprochen wurden.

Angekochtes Wasser wurde noch warm mit schwefliger Säure versetzt, so daß es die zur genauen Titrirung geeignete Concentration annahm, tüchtig umgeschüttelt und noch vor dem vollständigen Erkalten in ein Glasrohr von 170 Centimeter Länge und 3 Centimeter innerem Durchmesser gefüllt. Die in feine Spitzen ausgezogene Röhre wurde nun an beiden Enden zugeschmolzen mit der Vorsicht, daß gar keine Luft eingeschlossen wurde, so daß kein Grund zu einer localen Aenderung durch Einwirkung derselben gegeben war, sondern die Lösung der schwefligen Säure an allen Stellen unter gleichen äußeren Einflüssen stand. Die Röhre wurde nun in den Keller gebracht und am 28. Januar 1856 vertical aufgehängt. Durch die Erkaltung der Flüssigkeitssäule bildete sich im oberen Theile der Röhre ein kleiner luftverdünnter Raum.

Am 19. Mai 1856 wurde die Röhre durch Abbrechen der Endspitzen geöffnet, über das obere Ende ein Caoutchoucrohr gezogen, durch dessen Oeffnen und Schließen der Ausfluß beliebig regulirt werden konnte, und die Flüssigkeit in sechs zuvor ausgetrockneten, mit Glasstöpseln versehenen Kölbchen von bekanntem Rauminhalte aufgefangen. Dieselben wurden hierauf gesondert in Bechergläser entleert, ausgespült und die schweflige Säure nach Zusatz von etwas Stärke mittelst einer Jodlösung titrirt. Um auch noch geringe Mengen schwefliger Säure bestimmen zu können, war die angewandte Jodlösung viermal so verdünnt, als dieselbe gewöhnlich ge-

braucht wird *). Alle diese Operationen wurden unmittelbar nach dem Oeffnen der Röhre noch im Keller ausgeführt. Die Resultate der Bestimmungen waren folgende :

	Volum der Fläschchen in Cubikcentimetern	Verbrauchte Cubikcenti- meter Jodlösung
Unterste Schichte . .	49,812	22,2
Zweite " . .	57,5916	25,2
Dritte " . .	51,4141	22,4
Vierte " . .	47,693	21,2
Fünfte " . .	49,812	21,8
Oberste " . .	37,4	15,7

Das letzte Fläschchen, welches die oberste Schichte aufnahm, wurde nicht mehr ganz voll, es mußte daher mit seinem Inhalte, dann leer gewogen und daraus das Volumen der Flüssigkeit berechnet werden. Es betrug 37,4 Cubikcentimeter. Da jedoch die Flüssigkeit, anstatt sogleich titrir zu werden, während des Wägens mit Luft in Berührung stand, so mußte sie etwas schweflige Säure verlieren und die Bestimmung dadurch ungenau werden; in dem Folgenden wurde dieselbe daher nicht berücksichtigt.

Theilt man die Zahlen der dritten durch die entsprechenden der zweiten Spalte und multiplicirt mit 100, so erhält man Verhältniszahlen, welche ausdrücken, wie viel CC. Jodlösung zur Neutralisation von 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure aus den verschiedenen Schichten erforderlich sind. Man findet so die Zahlen der zweiten Spalte in der folgenden Tabelle :

*) Um dieselbe zu erhalten, war eine Lösung von Jod in Jodkalium nach dem Bunsen'schen Verfahren titrir und $a = 0,0025824$ als Mittel aus $a = 0,0025911$, $a = 0,0025756$, $a = 0,0025816$ und $a = 0,0025813$ gefunden worden; ein Volum dieser Lösung wurde nun mit drei Volumen Wasser versetzt. Ein Cubikcentimeter der angewandten Jodflüssigkeit enthielt demnach 0,0012913 Grm. Jod.

getrockneten, mit wohlschließenden Glasstöpseln versehenen Flaschen aufgefangen. Bei diesem ziemlich raschem Ausfließen einer hohen Flüssigkeitssäule von geringem Durchmesser schieben sich die einzelnen Schichten vor einander her und es findet eine gewiß nur unbedeutende Vermischung statt; jedenfalls verdient diese Methode den Vorzug vor Anwendung eines Hebers.

Der Procentgehalt der in den Flaschen aufgefangenen Schlösungen, welche über einander liegenden Schichten von ungefähr gleicher Länge entsprachen, wurde nun durch Bestimmung des in gewogenen Partien enthaltenen Chlors mittelst Silberlösung ermittelt. Die Resultate der Analysen waren folgende :

	Procentgehalt an NaCl	Abweichung vom Mittel	Procentgehalt an NaCl	Abweichung vom Mittel
Unterste Schichte	14,206	+ 0,017	14,222	+ 0,033
Zweite „	14,193	+ 0,004		
Dritte „	14,165	— 0,024	14,172	— 0,017
Vierte „	14,17	— 0,019		
Oberste „	14,171	— 0,018	14,215	+ 0,026

Das Mittel aus den acht angestellten Analysen beträgt 14,189, die Differenz zwischen den zwei am meisten abweichenden Analysen erreicht nicht einmal 0,06 pC.; man kann daraus auf die vollkommen gleiche Zusammensetzung der gesondert aufgefangenen, über einander gelagerten Flüssigkeitspartien schließen.

Die oben besprochenen, über denselben Gegenstand früher ausgeführten Arbeiten sind, wie mir scheint, nicht geeignet, das aus der vorstehenden Untersuchung abgeleitete Resultat zu widerlegen; man ist vielmehr zu dem Schlusse berechtigt, daß, soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, in einer homogenen, ruhig stehenden Lösung ein Niedersinken der Salztheilchen aus den oberen in die unteren Schichten nicht stattfindet.

Lösung eines Gases.

Nicht minder interessant, aber weit weniger untersucht als das eben besprochene Verhalten der Salze in ihren Lösungen ist die Frage, ob eine Flüssigkeitssäule, welche Gas absorbiert hat, in verschiedenen Höhen gleiche Mengen davon enthält. War es in dem früheren Falle die Schwere, welche ein allmähliches Niedersinken der Salztheilchen hätte bewirken können, so ist es hier der stärkere Druck, unter dem die unteren Flüssigkeitsschichten stehen, der möglicherweise einen größeren Gehalt an Gas in denselben hervorbringen kann. Es ist a priori ganz gut denkbar, daß, indem mit dem größeren Drucke das Absorptionsvermögen irgend einer Flüssigkeitsschicht zunimmt, sie der nächst höher gelegenen etwas von dem in ihr enthaltenen Gase entzieht, und daß sich demnach in einer ruhig stehenden Flüssigkeitssäule, die ursprünglich vollkommen homogen war, ein statisches Gleichgewicht in der Weise herstellt, daß die in verschiedenen Höhen absorbierten Gasmengen dem Drucke proportional sind unter welchem sie stehen. Wenn demnach (unter der Voraussetzung, daß dies wirklich der Fall wäre) der Abstand irgend einer Flüssigkeitsschicht von der Oberfläche und der auf dieser lastende Druck bekannt ist, so gestattet das Absorptionsgesetz, ihren Gasgehalt voraus zu berechnen, wenn nur der Gehalt der obersten Schichte, oder z. B. die mittlere Zusammensetzung der Flüssigkeit gegeben ist.

Prof. Bunsen hat in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit das Verhalten einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas in dieser Beziehung untersucht und mit Anwendung der Jodtitrirung keine Differenz in dem Gehalte der oberen und unteren Schichten gefunden. Dieses Resultat war jedoch nach seiner Meinung, insofern noch kein vollkommen entscheidendes, als sich Schwefelwasserstoff nicht mit Genauigkeit jodometrisch titriren läßt. Es schien daher wünschens-

ten Wasser zu einer homogenen Lösung zu vermischen. Hätte Bischof bei dem ersten Versuche, wo zuerst die oberen, dann die unteren Schichten reicher an Salz waren, deren Gehalt in einem zwischenliegenden Zeitpunkte untersucht, so hätte er wohl auch gleiche Zahlen dafür finden können; dieß allein ist aber noch keine sichere Bürgschaft für die vollkommene Homogenität der Lösung. Offenbar ist hier bei der Untersuchung der Frage, ob in einer ruhig stehenden homogenen Lösung ein Niedersinken der Salztheilchen durch Einwirkung der Schwere stattfindet, noch ein Element hineingezogen, nämlich die Zeit, welche zur vollständigen Vermischung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewichte nothwendig ist, und dadurch werden diese Versuche ganz ungeeignet, um Schlüsse für die eigentlich zu ermittelnde Thatsache darauf zu gründen. Der einzige Versuch, den Bischof mit einer gleichartigen Salzlösung angestellt hat, wo er eine solche in jener langen Bleiröhre ruhig stehen liefs, gab das Resultat, daß nach drei Wochen zwischen dem Salzgehalte am oberen und unteren Ende der Röhre kein Unterschied bemerklich war.

Ein im Salzbergwerke zu Dürrenberg angestellter Versuch *), wo eine Kochsalzlösung in einem langen eisernen Rohre 8 Monate lang stehen gelassen und dann ihre Concentration in verschiedenen Höhen untersucht wurde, zeigte einen von oben nach unten sehr beträchtlich zunehmenden Salzgehalt, doch da bei eben diesem Versuche zugleich $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit auf eine räthselhafte Weise verloren gegangen sind, so erscheint die Sorgfalt, mit welcher derselbe angestellt war, etwas zweifelhaft, und möchte es nicht gestattet sein, dem Resultate bedeutenden Werth beizulegen.

*) Bischof's Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, I. Bd., S. 212.

Es ist hier auch der Ort, einer Notiz von **Debus** erwähnen, worin er mittheilt, daß eine **Baryt-Kalklö** die er in einer vertical stehenden Röhre aufbewahrt schon nach 6 Tagen sich in der Weise geändert hatte, das Verhältniß von Kalk zu Baryt im obersten, und unter Theile des Rohres ein anderes geworden war; reines **E** wasser zeigte unter denselben Umständen keinen **Unters** in seinem Gehalte. Bei jenem Versuche befanden sich die einzelnen Partien der Flüssigkeit nicht unter gleichen äußeren Verhältnissen, indem die Röhre unten einen Kork verschlossen war, was bei derlei Untersuchungen einen störenden Einfluß ausüben kann. Uebrigens ist die Erscheinung eine complicirtere, als die, um deren Feststellung es sich hier handelt, auch will **Debus** selbst noch einmal diesen Gegenstand zurückkommen.

Ich lasse nunmehr die Darlegung meiner eigenen Untersuchung folgen.

Eine Glasröhre von mehr als zwei Meter Länge und bis 3 Centimeter innerem Durchmesser, durch Aneinanderlöthen von zwei kürzeren Röhren erhalten, wurde mit einer Lösung von chemisch-reinem Kochsalz, die vollständig umgeschüttelt war, gefüllt; sie wurde nun an beiden Enden zugeschmolzen und in verticaler Stellung am 15. Jan. 1856 in einem wenig betretenen Keller aufgehängt. Die Flüssigkeit war somit gegen Verdunstung geschützt, wenn überhaupt die Salztheilchen durch Einwirkung der Schwere allmählig in die tieferen Schichten hinabsinken dadurch die Concentration derselben vergrößern, so konnte dieser Vorgang ungestört durch fremde Einflüsse stattfinden. Am 23. Mai 1856 wurde die Röhre geöffnet und in ruhigem Strahl ausfließender Inhalt in fünf zuvor a

*) Diese Annalen LXXXV, 130.

Der auf diese Weise gewonnene Weingeist riecht sehr unangenehm und eigenthümlich. Jeanjean *) hat über die Bestandtheile des ihn begleitenden Fuselöls Untersuchungen angestellt, welche folgende Resultate ergaben :

Dieses Fuselöl ist specifisch leichter als Wasser; mit der Zeit scheiden sich aus ihm krystallinische Blättchen ab. Bei der Destillation giebt es bis zu 230° flüssige Destillate; bei höherer Temperatur setzt sich in dem Hals der Retorte eine feste weisse Substanz ab, und wenn man nun die Destillation unterbricht, erfüllt sich der Bauch der Retorte mit farrenkrautähnlichen Krystallen.

Nach dem, wie das Thermometer bei der Destillation bei gewissen Temperaturen annähernd stationär wurde, liess sich in dem zuerst Uebergehenden die Anwesenheit von Propylalkohol und Butylalkohol vermuthen, und mit noch grösserer Bestimmtheit in dem bei 130° Uebergehenden die Gegenwart von Amylalkohol. Das bei der letzteren Temperatur Destillirte erwies sich nach der Reinigung in der That als Amylalkohol.

Die über 220° sich verflüchtigende feste Substanz gab nach dem Auspressen zwischen Fließpapier, Waschen mit vielem Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether ein weisses, nach Pfeffer und zugleich an gewöhnlichen Campher erinnernd riechendes Pulver; die Analyse desselben ergab :

	L	II
Kohlenstoff	77,7	77,82
Wasserstoff	12,2	11,90
Sauerstoff	10,1	10,28
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

welche Zahlen der Formel $C_{20}H_{18}O_2$, d. h. der Formel des Borneols (des s. g. Borneocamphers) entsprechen.

*) Compt. rend. XLII, 857.

Diese Substanz schmeckt heifs und brennend, und ein krystallinisches Sublimat, welches unter dem Mikroskop hexagonale Prismen zeigt. Auf Wasser geworfen zeigt ähnliche Drehungserscheinungen wie der Campher. Sie löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in gewöhnlicher Essigsäure und auch in Alkohol und in Aether. Ueber Zink oder wasserfreie Phosphorsäure destillirt giebt sie Kohlenwasserstoff, dessen Geruch zugleich an den des Camphers, des Bergamottöls und des Borneols erinnert. Endlich wird sie durch das Borneol, durch siedende Salpetersäure zu gewöhnlichem Campher (Campher der Laurineen) oder doch mindestens zu einer ebenso zusammengesetzten Substanz umgewandelt.

Die Krystalle, die sich mit der Zeit aus dem rohen Fuselöl absetzen, stimmen mit den Krystallblättchen überein, die eben besprochenen Substanz überein. Jeanjean vermuthete, dafs ihre Bildung wie es für die des Borneols nachgewiesen ist, auf der Aufnahme von Wasser durch einen im Fuselöl enthaltenen Kohlenwasserstoff beruhe. Um letzteren zu isoliren, unterwarf er das bei der ersten Destillation Uebergangene, nach vorherigem Digeriren mit Kali und dann mit geschmolzenem Chlorcalcium, wiederholter fractionirter Destillation, und Abtrennung der Flüssigkeit von der darin enthaltenen festen Substanz befreien. Er erhielt so eine wie das Krapp-Fuselöl riechende bei 160° siedende Flüssigkeit, deren Analyse ergab:

Kohlenstoff	88,23
Wasserstoff	11,81
	<hr/>
	100,04.

Dieselbe entspräche somit dem Borneol und ist, wie dieses, mit dem Terpentinsel isomer. Die Dampfdichte der Flüssigkeit fand Jeanjean = 4,85, einer Condensation von 4 Volume für die Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend.

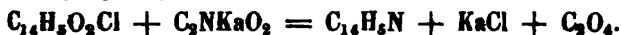
Die feste Substanz, wie das Borneol zusammengesetzte Substanz unterscheidet sich von diesem indess dadurch, dafs das Borneol

und schneller erhält, als nach der von Delbos angegebenen Methode. — Anilin und Naphtylamin, selbst längere Zeit zusammen erhitzt, wirken nicht auf einander ein.

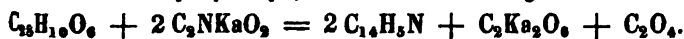
Ueber einige Phenylverbindungen; von Denselben.

Cyanphenyl. — Am oben (S. 90) angegebenen Orte findet sich die Angabe, daß bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelcyankalium *Cyanphenyl* (Benzonitril) erhalten werde. Versuche, die ich mit anderen leicht zersetzbaren Benzoyl- und Cyanverbindungen anstellte, gaben mir folgende Resultate :

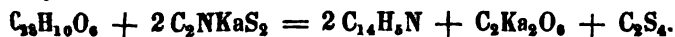
Cyansaures Kali mit Benzoylchlorid einige Stunden erhitmt, giebt eine breiige, beim Erkalten erstarrende, braune Masse, welche bei der Destillation oder beim Ausziehen mit Aether Cyanphenyl liefert :



Ein ianiges Gemenge von cyansaurem Kali und Benzoësäureanhydrid giebt bei der trockenen Destillation eine kleine Ausbeute von Cyanphenyl, nach der Gleichung :



Schwefelcyankalium mit Benzoësäureanhydrid gemengt und trocken destillirt, giebt Schwefelkohlenstoff und Cyanphenyl :



Cyankalium mit phenylschwefelsaurem Salz destillirt giebt, wie bereits Hofmann angab, kein Cyanphenyl. Eben so wenig konnte ich durch Destillation mit Schwefelkalium Schwefelphenyl erhalten.

Phenylcarbaminsäure. — Zur Darstellung grösserer Mengen von Aminsäuren aus deren Nitroverbindungen mit Eisen und Essigsäure, wobei ein Ausziehen mit absolutem Alkohol zu kostspielig ist und man bei Anwendung gleichen Weingeistes ein sehr unreines Product erhält, ist folgender Weg für zweckmässig befunden, welchen ich zur Darstellung von Phenylcarbaminsäure (Benzamin) benutzt habe. — Die Mischung von Nitrobenzoesäure mit Eisenfeilspänen wurde in einer geräumigen Schale mit Essigsäure versetzt und nach beendigter Reaction die überschüssige Säure auf dem Wasserbade abgedunstet. Die trockengepulverte Masse wurde mit Kalilauge digerirt, die kalte Lösung auf ein kleines Volum gebracht und mittelst Salzsäure die Aminsäure gefällt. Man erhält sie so fast rein, und stellt sie nochmals aus wenig Weingeist um.

Die Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet und die wenigen, noch neben Chlorkalium im Rückstand befindlichen Säuren mit ein wenig absolutem Alkohol ausgezogen.

Dass die Benzaminsäure eine Aminsäure im Sinne Hardt's, und zwar die eigentliche Phenylcarbaminsäure gedenke ich in der später zu veröffentlichenden Abhandlung auf welche ich auch in Betreff der analytischen Belegarbeiten verweise, ausführlich darzuthun.

Ueber das Fuselöl des Krapp-Weingeistes; nach J. Jeanjean.

In dem südlichen Frankreich werden seit einigen Jahren beträchtliche Mengen Weingeist durch Gährung der in Krappwurzel enthaltenen zuckerartigen Substanzen dargestellt.

sich sind und mit Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag geben. Aus schwefelsaurem Naphtylamin und cyanurem Kali wurde kein Naphtylharnstoff, sondern Naphtylamin und gewöhnlicher Harnstoff erhalten. Es hat hier wahrscheinlich eine durch die Gleichung :



zurückbare Zersetzung stattgefunden.

Durch Selbstzersehung des Naphtylharnstoffes erhielt ich einmal einen harzigen, nicht krystallisirbaren Körper, dessen weingeistige Lösung durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth gefärbt wurde. Papier mit dieser Lösung imprägnirt, gab gerade die *umgekehrte* Reaction wie das Lackmuspapier. Aehnliche Reactionen zeigte die bei Stickstoffbestimmung von Naphtylaminverbindungen vorliegende Schwefelsäure. Es verdient vielleicht hier bemerkt zu werden, dass ich bereits früher ein Reagenspapier aus *Krapptinctur* dargestellt hat, welches dieselben Reactionen zeigt. Ein *krySTALLISIRTER* Körper von gleicher Farbenreaction wurde neuerdings von Church und Perkins dargestellt.

Bromnaphtylammonium $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H}_2 \end{array} \right. \text{Br}$ bildet sich beim Zusammenbringen von weingeistigen Lösungen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Naphtylamin und Bromkalium oder besser Brombaryum. Die weingeistige Lösung hinterlässt das Salz als krystallinischen, wenig in Wasser löslichen Rückstand.

Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Jodkalium hinterließ eine harzige Masse. Sie war nicht zum Krystallisiren zu bringen, gab die Reaction auf Jod und verbrannte ohne Rückstand. Wahrscheinlich ist dies *Jodnaphtylammonium*



Durch Behandeln von Naphtylamin mit Salpeterschwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt, und Ver-

dünnen mit Wasser wurden rothbraune Flocken erhalten welche wahrscheinlich mit dem von Laurent aus Bini naphtalin durch Schwefelwasserstoff erhaltenen *Nitronaphtamin* identisch sind. Durch Reduction dieser Verbindung mittelst Eisen und Essigsäure erhielt ich braune Flocken welche die Reactionen des Azonaphtylamins $C_{20}H_{10}N_2$ gaben.

Naphtamein, welches Piria aus Naphtylaminsalzen mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd erhielt, konnte ich ferner mittelst Platinchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid und Chromsäure erhalten wobei weder Metall noch Chlor in die indigblaue Verbindung eingehen. Die Löslichkeitsverhältnisse und anderen Eigenschaften fand ich mit Piria übereinstimmend. Verschiedene Analysen dieses Körpers (derselbe ist früher noch nicht analysirt worden) gaben mir Zahlen, welche zu der Formel $C_{20}H_9NO_2$ führen. Piria's Muthmaßung, daß das Naphtylamin unter Wasserstoff- und Ammoniakverlust in diesen Körper übergehe, bestätigt sich demnach nicht; vielmehr ergibt sich als ein einfaches Oxydationsproduct des Naphtylamins wofür ich, da hier eine Beziehung, wie etwa zwischen Orcein und Orcein nicht besteht, den Namen „*Oxynaphtylamin*“ vorschlage. Durch schweflige Säure wird es nicht verändert. Verbindungen mit Basen oder Säuren lassen sich nicht darstellen, eben so wenig läßt es sich krystallisirt erhalten.

Schwefelkohlenstoff und Naphtylamin in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, geben zuerst eine rothe Lösung, welche jedoch nach einigen Stunden zu einer festen aus verfilzten Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Bei Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoffgas das gereinigte Product ergab sich als *Dimaphtylsulfo-carbam*

$N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2S_2 \\ (C_{20}H_7)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$, welches man auf diese Weise viel bequemer

Versuchen bezeichnet, in denen ozonhaltiger Sauerstoff in die Jodkaliumlösung geleitet wird, — nicht aus der electrolytischen Flüssigkeit (einer Auflösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure) herrühren kann, sofern diese der Luft ausgesetzt unmöglich eine solche Menge Kohlensäure absorbirt enthalten könne. Baumert findet die Quelle des von Andrews beobachteten relativ großen Kohlensäuregehalts des electrolytisch entwickelten Sauerstoffs in der Zelle, die bei den Versuchen des Letzteren den Boden der positiven Zelle bildete, und in der zerstörenden Einwirkung des Ozons auf diese organische Substanz.

Um die Fehlerquelle zu vermeiden, daß Kohlensäure durch das bei der Zersetzung einer neutralen Jodkaliumlösung durch Ozon freiwerdende Kali absorbirt werden könne, setzte Andrews die Jodkaliumlösung mit etwas Salzsäure versetzt. Baumert erinnert, daß eine solche Flüssigkeit die Jodwasserstoffsäure enthält, die nicht allein durch Ozon, sondern auch durch freien gewöhnlichen Sauerstoff unter Ausscheidung von Jod zersetzt wird. Durch besondere Versuche hat er gezeigt, daß electrolytisch entwickelter Sauerstoff, welcher mittelst Durchleiten durch Lösungen von reinem Jodkalium von allem Ozon befreit war, bei nachherigem Durchleiten durch eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung hier eine bei weitem größere Menge Jod, als in den früheren Lösungen frei wurde, frei machte. In Beziehung auf Andrews' Versuche, wo im Wesentlichen das Gewicht des Ozons durch die Zunahme eines mit angesäuerter Jodkaliumlösung gefüllten Apparats und die Menge des activen Sauerstoffs durch die Menge des frei gemachten Jods bestimmt wurde und sich beide Quantitäten (das Gewicht des Ozons und das des activen Sauerstoffs) gleich ergaben, kommt Baumert hiernach zu der Schlussfolgerung, es beweise dies nicht, daß das Ozon allotropischer Sauerstoff sei,

sondern nur, daß bei diesen Versuchen die vom Ozon gemachte Jodmenge verschwindend klein war gegenüber der Jodmenge, welche der reine (gewöhnliche) Sauerstoff ausgeschieden hatte. Nach Baumert erklären sich dann auch die weiteren Schlüsse, welche Andrews in seinen Versuchen abgeleitet hat, und namentlich, weshalb letzterem der Nachweis nicht gelingen konnte, daß electrolytisch dargestellte Ozon beim Erwärmen Wasser ausscheidet.

Ueber einige Derivate des Naphtylamins; von Hugo Schiff.

Im XCIX. Bande dieser Annalen S. 117 befindet sich bereits eine kurze Notiz über das *Bromäthylnaphtylammonium* nebst der Bemerkung, daß hieraus durch Kali die Base nicht abscheidbar ist. Eine ausführliche Beschreibung meiner weiteren Untersuchungen über das Naphtylamin werde ich zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung machen und veröffentliche vorläufig die folgenden Resultate :

Jodäthylnaphtylammonium $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{20}\text{H}_7 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{J}$ wurde aus Naphtylamin und Jodäthyl dargestellt und in glänzenden vierseitigen Prismen krystallisirt erhalten. Versuche, andere Aethylnaphtylaminsalze aus dem Bromäthyl darzustellen, führten zu keinem Resultat.

Naphtylharnstoff $\text{C}_2 \begin{array}{l} \text{C}_{20}\text{H}_7 \\ \text{H}_3 \end{array} \text{N}_2\text{O}_2$ wurde durch Sättigen einer Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol in platten glänzenden biegsamen Nadeln erhalten, welche kaum in Wasser, leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol

in alkoholischer Lösung die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts, die neue Substanz dieselbe hingegen nach links ablenkt.

Später hat Jeanjean *) gefunden, daß auch der durch die Wirkung von Salpetersäure auf diese Substanz entstehende Campher die Polarisationssebene des Lichtes nach links ablenkt, und zwar genau so stark, als der gewöhnliche Campher der Laurineen dies nach rechts thut **).

Beiträge zur Kenntniss des Erdufsöls; von Dr. G. C. Caldwell ***).

Zur Ergänzung der früheren Untersuchungen über das Erdufsöl †) habe ich einige neue Versuche über dessen Bestandtheile vorgenommen und habe folgende Resultate er-

*) Compt. rend. XLIII, 103.

**) Bezüglich der Existenz einer optisch-linksdrehenden Campherart gaben Chautard und Dessaignes (Compt. rend. XXXVII, 166) schon vor einigen Jahren an, daß sich aus der Matricaria eine solche Campherart erhalten läßt, welche, bei sonst gleichen Eigenschaften mit dem Campher der Laurineen, die Polarisationssebene des Lichtes nach links ablenkt. Die linksdrehende Campherart gab ihnen bei Behandlung mit Salpetersäure eine Camphersäure von allen Eigenschaften der gewöhnlichen, nur daß erstere die Polarisationssebene links, letztere rechts dreht. Beide Arten Camphersäure vereinigen sich zu einer neuen, auf das polarisirte Licht nicht einwirkenden Säure, die zu den beiden Camphersäuren in derselben Beziehung steht, wie die Traubensäure zu der rechts- und der linksdrehenden Weinsäure.

***) Aus dessen Dissertation: The fatty acids in the oil of the arachis hypogaea.

†) Vgl. diese Annalen Bd. LXXXIX, S. 1, Bd. XCIV, S. 230, Bd. XCVII, S. 257, Bd. XCIX, S. 305.

halten. Bei der Untersuchung standen mir die sämtlichen Fällungsproducte, welche durch essigsäure Magnesia für sich so wie unter Hinzufügen von Ammoniak, aus einer alkoholischen Lösung der fetten Säuren bei der Bearbeitung gröfser Mengen von Erdnufsöl von Göfsmann erhalten und auf die Abscheidung von Arachinsäure verwendet worden waren, zur Verfügung. Es schien mir von besonderem Interesse, zu erfahren, ob in diesem Oele aufser der Arachinsäure noch ein oder mehrere niedere Glieder dieser Säurereihe $C^2H^2O^4$ enthalten sei, und ob in diesem Falle dieselben in directer Reihenfolge um je C^4H^4 , den bisherigen neuen Beobachtungen gemäfs, von einander abweichend liegen. Ich behandelte deshalb die sämtlichen Massen auf's sorgfältigste nach dem Principe der partiellen Fällung, und fand hierin dafs neben etwas Arachinsäure der gröfsere Theil aus Myristinsäure bestand; Stearinsäure konnte ich trotz der gröfsten Mühe nicht auffinden. Es besteht demnach das Erdnufsöl aus Arachin, Palmitin und Hypogäin. Im Anschlufs an diese Untersuchung habe ich auch einige weitere Verbindungen der Arachinsäure dargestellt und untersucht.

Arachinsaures Aethyloxyd ist bereits früher mehrfach beschrieben; doch finden sich einige widersprechende Angaben in früheren und späteren Beschreibungen seiner Eigenschaften. Meine Beobachtungen bestätigen die von Göfsmann zuletzt gemachten Angaben.

Arachinsaures Methyloxyd wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Arachinsäure in möglichst reinem Methylalkohol dargestellt, und lange hierauf aus einer alkoholischen Lösung umkrystallisiert bis es einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Es bildet eine weifse, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht flüchtig ohne Zersetzung, schmilzt bei 54 bis 54°,5 und

starrt beim allmäligen Erkalten zu einer halb durchsichtigen, nadel förmig krystallinischen, biegsamen Masse.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

- I. 0,2621 Grm. Substanz lieferten 0,7445 Kohlensäure und 0,3055 Wasser.
 II. 0,2468 Grm. Substanz lieferten 0,2897 Wasser.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C ⁴²	77,30	77,47	„
H ⁴²	12,88	12,59	13,04
O ⁴	9,82	—	—

Arachinsäures Amyloxyd wurde wie die vorhergehende Verbindung durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Arachinsäure in Amylalkohol bereitet und auf dieselbe Weise gereinigt. Es krystallisirt in schönen glänzenden Schuppen, schmilzt bei 44,8 bis 45°, und erstarrt bei 44° zu einer biegsamen, halb durchsichtigen Masse mit deutlich krystallinischer Structur, löst sich leicht in kaltem Aether und heissem Alkohol und zersetzt sich beim Verflüchtigen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

- I. 0,2445 Grm. Substanz lieferten 0,7037 Kohlensäure und 0,2920 Wasser.
 II. 0,2685 Grm. Substanz lieferten 0,7723 Kohlensäure und 0,3189 Wasser.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C ⁵⁰	78,53	78,49	78,35
H ⁵⁰	13,09	13,27	13,23
O ⁴	8,38	—	—

Ueber die Aetherbildung; nach A. Reynoso*).

Die Versuche, welche Reynoso über die Bildung d Aethers angestellt hat, wurden alle in der Art ausgeführt, daß die auf einander wirkenden Substanzen in verschlossenen Gefäßen (zugeschmolzenen Glasröhren) erhitzt wurden.

Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Alkohol. — E der Destillation von Alkohol und Salzsäure unter gewöhnlichem Luftdruck erhält man bekanntlich nur Chloräthyl. Da selbe Resultat erfolgt, wenn man eine Mischung von Alkohol und überschüssiger Salzsäure in einer verschlossenen Röhre während einiger Zeit auf 100° erhitzt. Wird aber eine Mischung von wässriger Salzsäure mit einem großen Ueberschusse von wasserfreiem oder wasserhaltigem Alkohol in einer solchen Röhre während 7 bis 8 Stunden auf 240° erhitzt, so findet man nach vollständigem Erkalten die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit in zwei Schichten getheilt, eine obere aus gewöhnlichem Aether und Chloräthyl bestehend und eine untere, welche Wasser, Salzsäure, wenig Aether und Chloräthyl enthält. Die Menge des sich bildenden gewöhnlichen Aethers steht zu der Menge des angewendeten Alkohols in geradem, zu der Menge der angewendeten Salzsäure im umgekehrten Verhältniß. Läßt man die Einwirkung hinlängliche Zeit hindurch andauern, so kann man eine große Menge Alkohol durch eine sehr kleine Menge Salzsäure vollständig ätherificiren, so daß dem entstandenen Aether nur eine geringe Menge Chloräthyl beigemischt ist. — Die Bildung von Aether bei Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol erfolgt auch schon bei niedrigeren Temperaturen als bei 240° sie findet selbst schon bei 100° statt, geht aber dann nur

*) Ann. ch. phys. [3] XLVIII, 385.

ngsam vor sich und braucht namentlich lange Zeit, wenn man nur eine kleine Menge Salzsäure anwendet und doch eine erhebliche Menge Aether erhalten will. — Zur Trennung des Aethers von dem ihm beigemischten Chloräthyl genügt es, in der Art zu destilliren, daß man die Vorlage nur mit Wasser abkühlt; zuerst entweicht das Chloräthyl ohne sich zu verdichten, und dann condensirt sich der Aether, nur in den ersten Portionen noch mit etwas Chloräthyl verunreinigt, in der Vorlage.

Reynoso vergleicht die Bildung des Aethers durch Chlorwasserstoff der durch Chlormetalle, an das ähnliche Verhalten von Wasserstoff und Metallen und den entsprechenden Verbindungen erinnernd. Unter den verschiedenen Ansichten, die man über die Mitwirkung von zuerst entstehendem Chloräthyl bei der Aetherbildung unter diesen Umständen haben kann, hebt er namentlich die hervor, daß die aus Alkoholradicalen und salzbildenden Elementen bestehenden Verbindungen eine Tendenz haben, auf Wasser oder Verbindungen vom Typus Wasser unter Hervorbringung von Aetherarten einzuwirken; der Vorgang könne gedacht werden, als ob das zuerst entstehende Chloräthyl auf Alkohol unter Mitwirkung von Aether und Chlorwasserstoff einwirke, welcher Aether erstere alsdann eine neue Menge Chloräthyl gebe, und so fort. Daß die Bildung des Aethers ausschließlic auf der Zersetzung des zuerst entstehenden Chloräthyls durch Wasser beruhe, hält er nicht für wahrscheinlich.

Bei der *Einwirkung des Bromwasserstoffes oder Jodwasserstoffes auf Alkohol* findet ganz Entsprechendes statt. Auch diese Säuren, die unter dem gewöhnlichen Druck mit Alkohol Bromäthyl oder Jodäthyl bilden, geben in wässriger Lösung mit überschüssigem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren während 10 Stunden auf 200° erhitzt neben Brom- oder Jodäthyl auch erhebliche Mengen gewöhnlichen Aethers.

Einwirkung des Jod- oder Bromwasserstoffes auf Aether

— Wird Aether mit überschüssiger wässeriger Jod- oder Bromwasserstoffsäure während 9 Stunden auf 200° erhitzt, so bildet sich Jodäthyl oder Bromäthyl, das mit einem Theil des unzersetzt gebliebenen Aethers die obere Schichte der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit ausmacht; die untere Schichte enthält Wasser, Jod- oder Bromwasserstoffsäure und Aether.

Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Bromäthyl *).

Gleiche Theile Bromäthyl und trockenes Quecksilberoxyd wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen während 15 Stunden

*) Als eine Vereinfachung des bisher zur Darstellung des Bromäthyls angewendeten Verfahrens, wobei zugleich größere Ausbeute erhalten werde, giebt Reynoso folgende Darstellungsweise dieser Aetherart an. Die Bildung des Bromäthyls aus Alkohol bei Einwirkung von Brom und Phosphor fordert, wenn sie entsprechend der Gleichung $6 C_2H_5O + 5 Br + P = 5 C_2H_5Br + HO + H_2O + PO_2 + 4 HO$ vor sich geht, auf 400 Th. Brom 32 Th. Phosphor (von dem hier nicht, wie es bei der analogen Darstellung des Jodäthyls der Fall ist, ein Theil in die rothe Modification übergeht) und 276 Th. wasserfreien Alkohol; Reynoso wendet stattdessen den Alkohol etwas überschüssig an, 320 Th. statt 276 Th. Er bringt die ganze Menge des Alkohols in ein Glasgefäß mit flachem Boden, setzt etwas Brom und nach dem Erkalten (im Sommer mit Eis gekühltem Wasser) etwas Phosphor zu, wiederholt dies, so daß immer etwas überschüssiger Phosphor vorhanden ist, bis die ganze Menge des Broms zugesetzt ist, läßt dann die Mischung erkalten und bringt sie in ein verschließbares Glasgefäß, setzt ein Stück Phosphor zu und schüttelt bis die röthliche Farbe der Flüssigkeit verschwunden oder mindestens viel heller geworden ist. Er bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt bei gelinder Wärme bis alles Bromäthyl übergegangen ist (der Hals der Retorte viel heißer zu werden, der Rückstand in der Retorte sich zu schwärzen und zu schäumen anfängt), scheidet aus dem Destillat das Bromäthyl durch Zusatz von Wasser ab, wäscht es mit kaltem haltigem Wasser, bringt das von dem Waschwasser getrennte Bromäthyl 8 bis 10 Stunden lang mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen, und rectificirt es alsdann. So erhält man fast die ganze Menge Bromäthyl, die der Theorie nach sich bilden kann.

unter zeitweisem Schütteln, bei 100° erhalten. An der Stelle des Quecksilberoxyds fand sich nun nur ein weißes Pulver. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich kein Gas. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit bestand aus gewöhnlichem Aether, Bromäthyl und essigsauerm Aethyl; sie hielt eine krystallisirbare Substanz in Lösung, die in Aether löslich war und in einer Röhre erhitzt sich schwärzte und ein Sublimat von Bromquecksilber gab. Das weiße Pulver bestand aus Quecksilberbromür und Quecksilberbromid.

Einwirkung des Wassers auf Bromäthyl. — Wird Bromäthyl mit einem gleichem Gewicht Wasser oder mehr während 12 Stunden auf 200° erhitzt, so bilden sich gewöhnlicher Aether, ölbildendes Gas, Bromwasserstoff, s. g. Weinöle, und etwas Bromäthyl findet sich nachher noch unzersetzt. Die Menge des letzteren ist erheblich, wenn das Gewicht des Wassers das 1- bis 1,6fache von dem des damit erhitzten Bromäthyls ist; sie ist sehr unerheblich, wenn Bromäthyl mit dem 2,6- bis 3fachen Gewicht Wasser erhitzt wird.

Einwirkung des Bromäthyls auf Alkohol. — Wird eine Mischung von Bromäthyl und Alkohol während 8 Stunden auf 200° erhitzt, so bilden sich Aether (aus dem Alkohol, so als dieser vollständig verschwindet) und Bromwasserstoff; außerdem findet man in dem Product der Einwirkung etwas unzersetztes Bromäthyl. Kleine Mengen Bromäthyl können auf diese Weise beträchtliche Mengen Alkohol zu Aether umwandeln. Jodäthyl wirkt in derselben Weise auf Alkohol ein, bedingt aber unter denselben Umständen die Bildung von Aether langsamer, als ein gleiches Gewicht Bromäthyl.

Einwirkung des Wassers auf Jodäthyl).* — Frankland hatte bereits angegeben, dafs das Jodäthyl durch

*) Für die Darstellung des Jodäthyls empfiehlt Reynoso folgendes Verfahren. — Nach der Gleichung $6 C_2H_5O + 5 J + P = 5 C_2H_5J$

Wasser bei 150° unter Bildung von Aether zersetzt. Reynoso fand, dafs bei 12stündigem Erhitzen des Jodäthyls mit Wasser auf 200° sich ölbildendes Gas, Aether, Jodwasserstoffsäure und eine geringe Menge Weinöl bilden. Immer etwas Jodäthyl unzersetzt bleibt, um so weniger, je gröfser die Menge des vorhandenen Wassers war (Ist die Menge des Wassers kleiner als die dreifache von der Jodäthyls, so bleibt so viel von diesem unzersetzt, dafs

+ HO, HO, C₂H₅O, PO, + 4 HO wären auf 630 Th. Jod 32 Phosphor und 276 Th. Alkohol anzuwenden. Erfahrungsgemäfs wendet man besser etwas mehr Alkohol an, und auch die Menge des Phosphors mufs man gröfser nehmen, da ein Theil des Phosphors durch Uebergang in die rothe Modification unwirksam wird. (Um je mehr man bei dem Versetzen des Alkohols mit Jod und Phosphor die Temperatur sich steigern läfst, um so mehr Phosphor geht in die rothe Modification über.) Reynoso wendet auf 630 Th. Jod 290 Th. wasserfreien Alkohol oder die entsprechende Menge wasserhaltigen Weingeists (der nicht schwächer als 85procentig sein mufs) an, und so viel Phosphor als sich im Verlauf der Operation als nöthig herausstellt. Er giefst den Alkohol in ein Glasgefäfs mit weiter Oeffnung, setzt etwas Jod zu, befördert die Lösung desselben durch Umrühren, setzt ein Stück abgetrockneten Phosphors zu, schüttelt das Gefäfs und kühlt es in kaltem Wasser ab, wiederholt den Zusatz von Jod und Phosphor, bis die ganze Menge des ersteren verbraucht ist und Nichts mehr davon im freien Zustand in der Flüssigkeit gelöst ist, bringt die Flüssigkeit (welcher sich über dem rothen Phosphor eine Schichte von Jodäthyl und darüber eine braun gefärbte Schichte befindet), ohne eine weitere Abscheidung des noch gelösten Jodäthyls durch Wasser zu versuchen, in eine tubulirte Retorte (mittels eines etwas Amianth haltenden Trichters, um den rothen Phosphor zu beseitigen), destillirt langsam, bis das Uebergelohende gefärbt ist, auf Zusatz von Wasser Nichts mehr ausscheidet und der Hals der Retorte deutlich weiß heifser wird, wascht dann das Jodäthyl mit Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt ist, und trennt es mittelst eines Scheidetrichters von dem überschwimmenden Wasser. Er läfst es dann, unter öfters Umschütteln, während 5 bis 6 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, giefst das klare Jodäthyl ab und rectificirt es mit eingesenktem Thermometer.

nach als besondere Schichte im unteren Theil der Röhre bemerkbar ist).

Einwirkung des Quecksilberoxydes auf Jodäthyl. — Werden trockenes Quecksilberoxyd und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 4 Stunden auf 260° erhitzt, so tritt eine sehr energische Einwirkung ein; durch die Wandungen der Glasröhre hindurch sieht man die Masse zersetzt und geschwärzt, und man unterscheidet einige Kügelchen von metallischem Quecksilber und darüber eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Einwirkungsproducte lassen sich nicht genauer untersuchen, da bei dem Oeffnen der Röhre starke Gasentwicklung und dann Explosion erfolgt; das nur liefs sich constatiren, dafs ein Theil des Jods frei geworden war.

Als trockenes Quecksilberoxyd mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 6 Stunden auf 100° erhitzt wurde, ging das erstere in Jodquecksilber über, und nach dem Oeffnen der Röhre liefs sich die Bildung von ölbildendem Gas in geringer Menge, von Aether und einer Spur Essigsäurem Aethyl nachweisen; ein Theil des Jodäthyls war noch unzersetzt vorhanden.

Während 17 Tagen wurde eine Röhre mit Jodäthyl und trockenem Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur so stehen gelassen, dafs sie bei Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Schon nach wenigen Tagen begann Einwirkung und Bildung von Jodquecksilber, welche letztere zunahm. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich viel Gas, und der flüssige Inhalt derselben bestand aus wenig Aether und viel Essigsäurem Aethyl. Die Bildung des letzteren betrachtet Reynoso als auf secundärer Einwirkung des Quecksilberoxyds auf den Aether beruhend.

Einwirkung des Jodäthyls auf Alkohol. — Jodäthyl löst sich in wasserfreiem oder ein wenig Wasser enthaltendem

Alkohol vollständig auf; bei dem Erwärmen tritt unter wöhnlichem Druck keine Einwirkung der gemischten Flüssigkeiten ein, sondern sie lassen sich durch fractionirte Destillation wieder trennen. Aber wenn man die Mischung einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Zeit auf 200° erhitzt, findet Einwirkung statt und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten: eine obere beträchtlichere, und eine untere in geringerer Menge auftretende. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas; die obere Schichte enthält viel Aether, Jodäthyl, Jodwasserstoff und Wasser; die untere Schichte besteht hauptsächlich aus Wasser, welches Jodwasserstoff und etwas Aether gelöst enthält. Aller Alkohol in Aether übergegangen, ein Theil des Jodäthyls unzersetzt geblieben, ein anderer unter Bildung von Jodwasserstoff zerlegt worden. Eine kleine Menge Jodäthyl kann bei hinlänglich andauernder Einwirkung eine große Menge Aether und Alkohol sich bilden lassen.

Als die erste Erscheinung, die bei der Einwirkung von Jodäthyls statt hat, betrachtet Reynoso die Bildung von Aether und Jodwasserstoffsäure. Aber als unentschieden können noch mehrere Punkte betrachtet werden. So, ob die Umsetzung in diesem Sinne zwischen der ganzen Menge des Jodäthyls und einer äquivalenten Menge Alkohol stattfindet oder nur zwischen einem Theile des ersteren und einer äquivalenten Menge Alkohol; ob die bei dieser Einwirkung sich bildende Jodwasserstoffsäure wiederum Jodäthyl bilden kann oder muß, damit der Proceß der Aetherbildung sich fortsetze; endlich, ob das unzersetzt gebliebene Jodäthyl oder die entstandene Jodwasserstoffsäure zusammen oder einzeln zur Bildung von Aether beitragen. Um die Beantwortung dieser Fragen vorzubereiten, hat Reynoso noch besondere Versuche über die Einwirkung sehr verdünnter wässriger Jodwasserstoffsäure auf Alkohol und von Jodäthyl

auf wässrigen Alkohol angestellt. In ersterer Beziehung ergab sich, daß Jodwasserstoffsäure in sehr verdünnter wässriger Lösung bei der Einwirkung auf Alkohol (bei 12- bis 14stündigem Erhitzen auf 200°) stets Aether und zugleich etwas Jodäthyl bildet; in letzterer, daß bei dem Erhitzen von Jodäthyl und wässrigem Alkohol auch Aether entsteht, der noch etwas Jodäthyl beigemischt ist. Stets ist die Bildung von Aether hier von der Anwesenheit von Jodäthyl begleitet. Die Menge des Jodäthyls, welche sich nach beendeter Einwirkung vorfindet, ist um so kleiner, je mehr Wasser zugesetzt war, und um so größer, je mehr Alkohol zugesetzt war.

Einwirkung von Chlormetallen auf Alkohol. — Dem in dieser Beziehung bereits bekannten hat Reynoso die folgenden Ergebnisse seiner Versuche hinzugefügt, bei welchen immer nahezu gleiche Gewichtsmengen Chlormetall und (98-procentiger) Alkohol (15 Grm. von jedem) angewendet und bei den angegebenen Temperaturen während 7 bis 8 Stunden erhitzt wurden. — Krystallisirtes Manganchlorür ätherificirt, ohne selbst zersetzt zu werden, den Alkohol vollständig, wenn es mit ihm bis zu 240° erhitzt wird. Chlorkobalt, welches sich in dem Alkohol leicht zu blauer Flüssigkeit löst, bringt bei 240° gleichfalls den Uebergang des Alkohols in Aether, doch weniger vollständig als die vorhergehende Chlorverbindung; auch es erleidet dabei keine Veränderung. Chlornickel bringt unter denselben Umständen theilweise Aetherificirung des Alkohols hervor, geht aber dabei theilweise in unlösliches grünlichgelbes basisches Chlorid über. Auch Chlorcadmium ätherificirt bei 240° den Alkohol theilweise, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden. Bei allen vorhergehenden Versuchen fand keine Schwärzung des Inhalts der Röhre, keine Gasentwicklung bei dem Oeffnen derselben statt. Unter allen Chlormetallen zeigt das Mangan-

chlorür am stärksten und deutlichsten die Wirkung, im
 herer Temperatur den Alkohol zu Aether umzuwandeln.
 Krystallisirtes Eisenchlorür ätherificirt den Alkohol bei 2
 vollständig; der Inhalt der Röhre schwärzt sich nicht,
 dem Oeffnen derselben findet eine schwache Gasentwickel
 statt; die feste Masse in der Röhre besteht aus krystallisirt
 Eisenchlorür und einer weissen strahlig krystallisirten S
 stanz, die in Wasser unlöslich ist und in kochendem Was
 zu einem schwarzen Pulver wird. Auch krystallisirtes Zin
 chlorür verwandelt den Alkohol bei 240° vollständig
 Aether; die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit ist n
 Beendigung des Versuchs in zwei Schichten getheilt, de
 obere klar ist und aus Aether besteht, während die unt
 milchig ist; bei dem Oeffnen der Röhre entweicht Gas, u
 das Zinnchlorür ist theilweise zersetzt. Kupferchlorür
 Alkohol auf 240° erhitzt bildet nur eine geringe Men
 Aether. Quecksilberchlorid, mit Alkohol auf 200 bis 24
 erhitzt, zersetzt sich, die Masse schwärzt sich stark und
 dem Oeffnen der Röhre entwickelt sich viel Gas; auch hi
 liefs sich die Bildung von Aether nachweisen. Bei dem E
 hitzen von salzsaurem Morphin oder salzsaurem Cincho
 mit Alkohol auf 200° tritt Schwärzung ein; bei dem Oeffn
 der Röhre entweicht kein Gas und die Flüssigkeit enth
 geringe Mengen Aether.

Reynoso hält für die wahrscheinlichste Ansicht, u
 die Bildung von Aether aus Alkohol durch Chlormetalle oh
 Zuziehung von Contactwirkungen oder der katalytischen Kra
 zu erklären, dafs immer der vorhandene Alkohol oder vo
 handenes Wasser, oder beide Körper, bei der für die Aether
 ficirung nöthigen Temperatur aus dem Chlormetall etw
 Salzsäure frei werden lasse, welche dann die Bildung vo
 Aether veranlasse (vgl. S. 100) und nach beendigtem Versuc
 (bei dem Erkalten) sich wieder mit dem entstandenen basi

den Chlorid oder dem Metalloxyd verbinde, wenn dasselbe bei der höheren Temperatur unlöslich in der Säure geworden ist.

Einwirkung von Brom- und von Jodmetallen auf Alkohol.
 Bromcadmium bildet, mit Alkohol auf 240° erhitzt, eine kleine Menge Aether; der Inhalt der Röhre schwärzt sich nicht und bei dem Oeffnen derselben findet keine Gasentwicklung statt. Quecksilberbromid zersetzt sich bei dem Erhitzen mit Alkohol auf 240° ; die Masse schwärzt sich stark, bei dem Oeffnen der Röhre entweicht viel Gas, und die Bildung von etwas Aether läßt sich nachweisen. — Ueber die Einwirkung des Jodquecksilbers auf Alkohol hatte Reynoso (von früher*) Mittheilung gemacht. Jodcadmium ätherificirt Alkohol bei 240° theilweise, ohne dafs es dabei verändert würde; die Masse schwärzt sich nicht und bei dem Erhitzen der Röhre findet keine Gasentwicklung statt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol. — Wie bei den hier zu besprechenden Versuchen Reynoso's liefs derselbe auch die Schwefelsäure und den Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf einander einwirken. Es zeigte sich, dafs die Concentration der Säure, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und das Mischungsverhältnifs der Säure und des Alkohols von wesentlichem Einflufs auf die Einwirkungsergebnisse sind.

Bei Versuchen mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration (von SO_3 , HO bis zu Säure, die nur $\frac{1}{4}$ pC. SO_3 enthält), welche mit Alkohol in wechselnden Verhältnissen nicht bis zu 100 bis 200° erhitzt wurde, ergab sich, dafs die Temperatur um so höher zu steigern und die Einwirkung um so länger zu unterhalten war, je verdünnter die Säure. Bei der Einwirkung können sich ölbildendes Gas, Weinöle,

* Die Annalen XCII, 350.

Aetherschwefelsäure und Aether bilden; der Alkohol auch die Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure zersetzen. Ist der Alkohol in grossem Ueberschusse vorhanden, so bilden sich im Allgemeinen nur Aetherschwefelsäure und Aether. Ist die Schwefelsäure im Vergleich zu Alkohol in grossem Ueberschusse vorhanden und die Temperatur hoch oder die Einwirkung bei niedrigerer Temperatur andauernd, so bildet sich nur wenig Aether. Bei hoher Temperatur tritt unter den Einwirkungsproducten das ölbildende Gas auf; bei 100 bis 120° bildet sich dieses Gas nie, aber schweflige Säure kann sich bei diesen Temperaturen bilden. — Um eine erhebliche Menge Aether zu erhalten, muß man, auf welche Temperatur man dann auch erhält, eine Mischung von viel Alkohol und wenig Schwefelsäure anwenden. Reynoso untersuchte die Bildung von Aether zwischen 100 und 200° unter Anwendung von Schwefelsäure von sehr verschiedener Concentration, innerhalb der Grenzen SO_3 , HO und Säure mit $\frac{1}{4}$ pC. SO_3 ; durch Abänderung des Verhältnisses, in welchem die Säure mit Alkohol gemischt wurde, und der Dauer der Einwirkung bei verschiedenen Temperaturen erhielt er mit allen diesen Concentrationen und bei allen Temperaturen (auch schon bei 100°) Aether. — Das ölbildende Gas entsteht, wie schon bemerkt, nur bei etwas höheren Temperaturen; es tritt nicht bei allen den Temperaturen auf, bei welchen die Bildung von Aether statt hat; für seine Entstehung ist die Anwesenheit concentrirter Säure nicht nothwendige Bedingung, sondern es kann es auch mit verdünnterer Säure erhalten, wenn nur die Temperatur hoch genug ist, die Einwirkung lange genug erhalten wird und die Säure in grossem Ueberschusse gegen den Alkohol vorhanden ist. — In der bei weitem größten Mehrzahl der Versuche, wo Schwefelsäure und Alkohol in Einwirkung gebracht wurden, fand sich Aetherschwefelsäure

größerer oder geringerer Menge. Nur bei den Versuchen, die die Bildung von Aether bewirkende Schwefelsäure sehr verdünnt war, liefs sich keine Aetherschwefelsäure nachweisen. Da, wo die letztere sich bildete, schien ihre Menge in gewissen Verhältnifs zu der Menge der Schwefelsäure zu stehen, die zur Aetherbildung angewendet wurde.

Einwirkung schwefelsaurer Salze auf Alkohol. — Die bei den folgenden Versuchen angewendeten schwefelsauren Salze waren krystallisirt (nicht getrocknet); sie wurden zu gleichen Theilen mit 98procentigem Alkohol in Röhren eingeschmolzen und erhitzt. — Schwefelsaure Magnesia bewirkt bei dem Erhitzen mit Alkohol auf 240° die Bildung einer nur kleinen Menge Aether, ohne dafs indessen andere secundäre Zersetzungsproducte entstanden; das Salz wird dabei nicht verändert. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung von schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem Cadmiumoxyd und schwefelsaurem Kobaltoxydul; namentlich aber bewirkt das schwefelsaure Uranoxyd bei 240° Aetherbildung, ohne sich selbst dabei zu verändern und ohne dafs ein bei dem Oeffnen der Röhre ausströmendes Gas sich bildete. — Die folgenden schwefelsauren Salze bewirken auch Aetherbildung, werden aber dabei selbst verändert. So ätherificirt das schwefelsaure Nickeloxydul bei 240° den Alkohol, ist aber dann theilweise in einem in Wasser unlöslichen basischen Salz umgewandelt. Schwefelsaures Kupferoxyd bildet mit Alkohol auf 240° wenig Aether, aber zugleich eine grofse Menge Gas; es selbst wird dabei zersetzt und theilweise zu Kupfer reducirt. Schwefelsaure Thonerde ätherificirt bei 200 oder 240° den Alkohol vollständig, ohne gleichzeitige Bildung von Gas; nur ein kleiner Theil jenes Salzes wird dabei zu unlöslicher basisch-schwefelsaurer Thonerde. Bei dem Erhitzen der schwefelsauren Salze von Ammoniak, Kali, Natron und Kalk mit

Alkohol auf 240° ergab sich bezüglich der Aetherbildung kein bestimmtes Resultat. Schwefelsaures Eisenoxyd bei mit Alkohol bei 240° Aether, zugleich aber eine große Menge Gas (darunter schweflige Säure), und wird dabei zersetzt. Thonerdekalialaun ätherificirt bei 200° den Alkohol vollständig ohne gleichzeitige Bildung von Gas; aber der Alaun wird dabei zum Theil zersetzt und hinterläßt bei nachherigem Kochen mit Wasser eine kleine Menge basisch-schwefelsaure Thonerde. Wird der Alaun mit Alkohol auf 240° erhitzt tritt gleichfalls Aetherbildung, aber zugleich weitergehende Einwirkung ein; bei dem Oeffnen der Röhre strömen Gase mit Heftigkeit aus, und der feste Theil des Inhalts der Röhre hinterläßt bei dem Kochen mit Wasser eine größere Menge basisch-schwefelsaurer Thonerde, als dies nach dem Erhitzen auf 200° der Fall ist. Auch der Thonerdeammoniakalaun ätherificirt bei 200° den Alkohol vollständig, ohne daß dabei Gase bildeten, und hinterläßt bei nachheriger Behandlung mit Wasser etwas basisch-schwefelsaure Thonerde; wird der Thonerdeammoniakalaun mit Alkohol auf 240° erhitzt so sind die Resultate dieselben wie bei dem Erhitzen auf 200°. Eisenalaun ätherificirt bei 240° den Alkohol vollständig, doch unter Bildung einer solchen Menge Gas, daß bei dem Oeffnen der Röhre eine starke Explosion entsteht; der Eisenalaun bleibt dabei theilweise unverändert, theilweise wird er zu unlöslichem röthlichgelbem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Chromalaun ätherificirt gleichfalls bei 240° und selbst schon bei 200° den Alkohol vollständig, ohne gleichzeitige Bildung von Gasen; der feste Theil des Inhalts der Röhre löst sich, wenn auf 200° erhitzt wurde, vollständig in Wasser, wenn auf 240° erhitzt wurde unter Zurücklassung eines unbedeutenden erheblichen grünlichen Rückstandes.

Bezüglich der Aetherbildung durch neutrale schwefelsaure Salze neigt Reynoso folgender Erklärungsweise zu

durch die Einwirkung des Wassers oder des Alkohols: auf das Salz bei der Temperatur, bei welcher die Aetherbildung vor sich geht, könne eine kleine Menge Schwefelsäure frei werden, die dann Aetherschwefelsäure bilde, welche durch Einwirkung auf den Alkohol oder bei Zersetzung durch die freie Aether und wiederum freie Schwefelsäure gebe. Beim Erkalten trete die Schwefelsäure dem basischen Salz, das bei ihrer Ausscheidung entstanden, wieder zu, wenn nicht dieses basische Salz selbst in der Hitze seine Löslichkeit in Aether verloren habe.

Ueber das Bor;

von F. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville.

Es ist bemerkenswerth, daß die meisten chemisch-unterlegbaren Körper — diejenigen wenigstens, welche vollständig untersucht sind — sich uns in gut characterisirten Formen zeigen. Das Bor allein, welches sich zwischen dem Kohlenstoff und das Silicium stellt, die doch beide sehr vollkommene Krystalle bilden, machte bisher eine Ausnahme von dieser Regel. Nach Untersuchungen, welche jeder von uns für sich begann und die wir dann gemeinschaftlich beendigten, findet diese Ausnahme nicht mehr statt, und wir können jetzt beweisen, daß das Bor in drei verschiedenen Zuständen existirt und so dieselben Analogieen mit dem Kohlenstoff, welche auch das Silicium zeigt, aber in noch höherem Grade darbietet*).

1) *Krystallisirtes oder diamantartiges Bor.* — Diese sehr sonderbare Substanz wurde in Form durchsichtiger Krystalle

*) Die der gewöhnlichen Kohle entsprechende Modification des Bors wurde durch Gay-Lussac und Thénard entdeckt, welche Kalk auf Borsäure einwirken ließen.

erhalten, welche bald granatrothe, bald honiggelbe Farben zeigten, ohne daß indessen die Farbe als eine wesentliche betrachten wäre; sie könnte, wie die der Edelsteine, auf einen Gehalt an sehr kleinen Mengen von Beimischungen, namentlich von Silicium oder von Kohlenstoff oder selbst von amorphem Bor, beruhen. Man kann deswegen erwarten, daß das kristallisirte Bor auch noch farblos erhalten werden wird.

Das Bor besitzt Glanz und Lichtbrechungsvermögen in solchem Grade, daß seine Krystalle in dieser Beziehung nur dem Diamant vergleichbar sind. Es beruht auf diesem äußerst hohen Lichtbrechungsvermögen, daß Krystalle von allzu beträchtlicher Dicke, als daß sie das Licht noch hindurchgehen ließen, Metallglanz zeigen. Es ist zu vermuthen, daß, wenn man das Bor farblos und in großen Krystallen erhalten könnte, es ganz das Aussehen des Diamants und die an diesem Edelsteine durch Reflexion und Refraction wirkten Lichteffecte zeigen würde.

Eine andere wichtige Aehnlichkeit bietet die Härte des Bors. Bekanntlich ist der Diamant der bei weitem härteste unter allen Körpern und ritzt er den Corund oder orientalischen Rubin, welcher bezüglich der Härte zunächst auf ihm folgt. Das Bor aber ritzt auch den Corund mit größter Leichtigkeit, so daß ein geschnittener Sapphir bei der Behandlung mit Borstaub äußerst rasch seine Kanten und Ecken verlor und auf den Flächen geritzt wurde. Ein geschnittener Diamant, mit welchem man die Borkrystalle auf einer Unterlage von polirtem Quarz zerdrückte, wurde an allen Berührungsstellen schwach angegriffen. Dieser Versuch, nach welchem dem Bor eine der des Diamants vergleichbare Härte zukommt, wird später durch genauere Untersuchungen, welche Herr Froment, der geschickte Mechaniker, anstellen wird vervollständigt werden. Bis jetzt muß das Bor als der härteste unter allen Körpern, oder mindestens als dem Diamant an Härte am nächsten kommend betrachtet werden.

Die Krystallform des Bors muß noch bestimmt werden. Wir erhielten oft ziemlich große Borkrystalle, aber bei genauerer Betrachtung ergab es sich, daß sie verwickelt zusammengesetzte Verwachsungen sehr vieler und kleiner, regelmäßig vereinigter Krystallindividuen waren. Ihr Verhalten im polarisirten Lichte, wo sie zwischen zwei Nicol'schen Prismen die Helligkeit wieder herstellen, scheint allerdings dafür zu sprechen, daß die Krystallform nicht dem regulären Systeme angehöre. Aber bei einer Substanz, welche das Licht so stark bricht und aus einer großen Zahl regelmäßig geordneter Kryställchen besteht, kann in dieser Beziehung immer noch ein Zweifel bleiben, so beweisend das angeführte Verhalten auch unter anderen Umständen ist.

Das pulverförmige Bor, welches zu erhalten nach dem Berzelius'schen Verhalten fast unmöglich ist, wurde durch Herrn Despretz mittelst der galvanischen Batterie geschmolzen. Die durch ein Knallgasgebläse hervorgebrachte Hitze war nicht genügend, Schmelzen in bemerkbarer Weise zu bewirken.

Das krystallisirte Bor widersteht bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffs; bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich indessen, doch nur oberflächlich, denn die sich bildende, leicht wahrnehmbare dünne Schichte Borsäure verhindert weitere Einwirkung des Sauerstoffs auf die noch unoxydirte Substanz.

Das Chlor wirkt hingegen mit bemerkenswerther Energie auf das Bor ein, welches sich bei Rothglühhitze in einer Atmosphäre von Chlorgas entzündet und zu gasförmigem Chlorbor wird; es ist nicht leicht, das Chlor so trocken anzuwenden, daß sich bei diesem Versuch nicht etwas Rauch bemerkbar mache, und man sieht sich auch etwas Borsäure abscheiden, die von dem Chlor beigemengtem Wasser und Luft gebildet wird. Krystallisirtes Bor verbrennt so im Chlorgas

ohne Rückstand, und man beobachtet dabei ein ähnliches anscheinendes Aufschwellen der Krystalle, wie es der Diamant bei seiner Verbrennung in Sauerstoff nach Dumas' Wahrnehmung zeigt.

Vor dem Löthrohr zwischen zwei Plattenblechen erhitzt bewirkt es sofort das Schmelzen des Metalls, indem sich ein schwer schmelzbares Borplatin bildet*).

Alle Säuren zeigen, im reinen Zustande oder gemischt angewendet, weder in der Kälte noch bei dem Erhitzen keine Wirkung auf das Bor. Nur bei starker Rothglühhitze wird durch saures schwefelsaures Kali zu Borsäure umgewandelt unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure.

Durch siedende concentrirte Aetznatronlösung wird es nicht angegriffen. Aber Natronhydrat NaO , HO und kohlen-saures Natron lösen es bei Rothglühhitze langsam auf. Selen-saures Kali scheint bei dieser Temperatur nicht merklich auf das krystallisirte Bor einzuwirken. Dieses ist somit unter allen Elementen dasjenige, welches durch chemische Agentien am schwierigsten angegriffen wird.

Zur Darstellung des krystallisirten Bors schmilzt man einem Kohlentiegel 80 Grm. Aluminium in dicken Stücken und 100 Grm. geschmolzene und zerkleinerte Borsäure zusammen. Der Kohlentiegel wird, unter Ausfüllung der Zwischenräume, in einen Graphittiegel gesetzt, und das Ganze in eine Windofen gebracht, in welchem man die zum Schmelzen des Nickels nöthige Hitze leicht hervorbringen kann. Man erhitzt während 5 Stunden so stark als möglich, und entfernt sich die Schlacken, welche den Rost des Ofens verstopfen könnten. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel; man findet dann in ihm zwei deutlich getrennte Schichten, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während

*) Wir haben merkwürdige Legirungen von Bor, Platin und Palladium erhalten.

Die andere metallartig, blasig und eisengrau aussieht; und mit nicht erkennbaren kleinen Krystallen von Bor besetzt ist. Die obere Schichte besteht aus Aluminium, das seiner ganzen Masse nach von krystallisirtem Bor durchdrungen ist.

Die metallartig aussehende Schichte wird mit siedender Salpötronlange von mittlerer Concentration behandelt, welche das Aluminium auflöst, dann zur Beseitigung des Eisens mit kochender Salzsäure, und zuletzt mit einer Mischung von Flußsäure und Salpetersäure, um die Spuren von Silicium wegzunehmen, welche nach Behandlung des Bors mit Natron dem Bor noch beigemengt sein könnten.

Das so erhaltene Bor ist noch nicht ganz rein; es enthält Thonerdeplättchen beigemengt, die man mechanisch auslesen kann, deren Entfernung durch chemische Mittel uns indessen nicht gelang.

Wenn man die glasartige Schichte mit Wasser kocht, giebt man dieses viel Borsäure ab, und eine gallertartige Substanz zurück, welche fast reine Thonerde ist. Diese Abscheidung der Borsäure von der Thonerde steht vollkommen mit den Beobachtungen in Einklang, welche H. Rose bezüglich der Wirkung des Wassers auf borsäure Salze mit unlöslichen Salzen machte.

2) *Graphitartiges Bor.* — Das Aluminium löst nur wenig Bor auf. Nur eine geringe Menge des letzteren in der Form, welche wir graphitartiges Bor nennen, erhält man, wenn man, nach den für die Darstellung des graphitartigen Siliciums beschriebenen Methoden, eine Legirung von Aluminium und Bor in einer Säure löst. Etwas graphitartiges Bor erhält man bei der vorhergehenden Versuchsweise und kann es dann von dem krystallisirten Bor leicht trennen, da das graphitartige in Wasser suspendirt bleibt. Leicht läßt sich das graphitartige Bor erhalten, indem man Fluorborkalium mit Aluminium behandelt und als Flußmittel ein Gemenge von gleichen

Theilen Chlorkalium und Chlornatrium zusetzt; man erhält alsdann kleine Massen von Boraluminium, welche bei dem Auflösen in Salzsäure das Bor in der graphitartigen Modification hinterlassen; die Blättchen sind oft hexagonal, etwas röhlich, sie haben den Glanz und die Form des natürlichen Graphits und des graphitartigen Siliciums. Das graphitartige Bor ist immer undurchsichtig.

Amorphes Bor. — Es bildet sich auch bei der Darstellung des krystallisirten Bors; es genügt hierfür, daß ein kleines Aluminiumkügelchen sich mit einer großen Menge von Bor säure zusammen befunden hat. Dann geht die Einwirkung sehr rasch vor sich; das Aluminium kann das Bor nicht dem Maße, als es frei wird, auflösen, und man erhält nach beendigter Einwirkung des Natrons und der Säuren eine hell-chocoladebraune Substanz, welche alle die Eigenschaft zeigt, die Gay-Lussac, Thénard und Berzelius dem amorphen Bor, wie sie es kannten, zuschrieben.

Sammelt man das amorphe Bor auf einem Filter, so brennt alles Bor, was dem Filtrirpapier anhängend bleibt, nach dem Trocknen bei dem Anzünden des Papiers mit bemerkenswerther Leichtigkeit und starkem Glanz. Das graphitartige Bor hingegen widersteht der durch die Verbrennung des Papiers hervorgebrachten Hitze und man findet es unverändert in der Asche. Dieser so einfache Versuch läßt den Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Modificationen des Bors besteht, deutlich sehen.

Wir schließen aus den hier mitgetheilten Thatsachen, daß das Bor noch näher als das Silicium zu dem Kohlenstoff gestellt werden muß, welchem es namentlich nach seinen physikalischen Eigenschaften in den Modificationen, die der Diamant, dem Graphit und der gewöhnlichen Kohle entsprechen, nahe steht.

Ueber das Thymianöl und das Thymol; nach A. Lallemant.

Lallemant hat in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen über das Thymianöl und einen in demselben enthaltenen Körper, das Thymol, ausgeführt. Die Resultate seiner Mittheilungen, deren erste schon 1853 erfolgte, sind in dem Folgenden zusammengestellt.

Er fand zunächst*), daß das Thymianöl aus einem sauerstoffhaltigen Körper, dem *Thymol* $C_{20}H_{14}O_4$, und einem mit dem Terpinöl isomeren Kohlenwasserstoff, dem *Thymen*, besteht. Das, ungefähr die Hälfte des Thymianöls ausmachende, Thymol krystallisirt bei längerem Stehen des Oels zum kleineren Theil in schiefen rhombischen Prismen heraus. Es geht mit Kali und Natron Verbindungen ein, welche ein Mittel abgeben, es aus dem Thymianöl vollständiger abzuscheiden. Bei der Destillation dieses Oels geht ein Theil bei 175 bis 180°, ein anderer bei 225 bis 235° vorzugsweise über; der letztere besteht fast nur aus Thymol, und auch aus der bei 185 bis 225° übergegangenen Portion kann man das darin enthaltene (mehr als ein Dritteltheil derselben betragende) Thymol gewinnen durch Schüttelein des Destillats mit concentrirter Natronlösung, Abgießen des sich nicht lösenden Theils des Oels, Verdünnen der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser und Abscheiden des Thymols mittelst Salzsäure. Selbst aus dem flüchtigsten Theile des Thymianöls läßt sich auf diese Weise Thymol darstellen. Wird dieser Theil wiederholt über Aetzkali rectificirt, so erhält man sauerstoffreies Thymen, welches mit dem Terpinöl gleiche Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte besitzt, angenehm nach Thymian riecht, die Polarisationsebene des Lichtes nicht dreht und mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet.

*) Compt. rend. XXXVII, 498.

Das Thymol krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung Tafeln; es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt steche und pfefferartig, schmilzt bei 44° , kann nach dem Schmelzen noch bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleiben, ist ohne Zersetzung bei 230° flüchtig, löst sich reichlich in Alkohol und in Aether, wenig in Wasser; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O_2$ einer Condensation auf 4 Volume. In concentrirter Schwefelsäure bildet es bei gelinder Erwärmung eine Lösung, die bei dem Erkalten zu einer krystallinischen in Wasser leicht löslichen Masse wird; letztere giebt mit kohlensaurem Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt gesättigt lösliche krystallisirbare Salze von der Zusammensetzung $R(C_{10}H_{12}S_2O_7)$. Das Thymol wird durch Chlor schon im zerstreuten Lichte angegriffen, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt, und nach beendigter Einwirkung bleibt eine zähe gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit $C_{10}H_8Cl_2O_2$.

Eine spätere Mittheilung Lallemands*) betraf die Einwirkung oxydirender Agentien auf das Thymol. Er fand, dass sich hierbei ein dem Chinon analoger, als *Thymoöl* bezeichnete Körper bildet. Zur Darstellung desselben wird das Thymol mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt und die mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit in einer Retorte zu überschüssigem Manganhyperoxyd gebracht; es tritt starke Wärmeentwicklung ein, und bei der Destillation gehen neben Wasser mit etwas Ameisensäure orangegelbe Oeltröpfchen über, welche alsbald erstarren und *Thymoöl* sind. Dieses wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder besser aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt. Es riecht sehr stark und aromatisch, ist wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, in welcher letzteren Lösung es sich aber

*) Compt. rend. XXXVIII, 1022.

der Zeit zu verändern scheint; es krystallisirt in orange-
 gelben vierseitigen Blättern, schmilzt bei 48° zu dunkelgelber
 Flüssigkeit, stößt bei 100° reichliche Dämpfe aus, sublimirt
 bei stärkerem Erhitzen bei 235° sehr reichlich, während ein
 Theil sich zersetzt und einen dunkelrothen öligen Rückstand
 hinterläßt, welcher zu einer violetten Masse erstarrt. Das Thy-
 mol wird durch rauchende Salpetersäure und concentrirte
 Schwefelsäure in der Kälte gelöst, und durch Wasser aus
 diesen Lösungen unverändert abgeschieden; durch längere
 Einwirkung der Säuren oder durch Hitze wird es verändert.
 Es wirkt langsam und nur in der Wärme auf das Thymoöl
 ein, unter Bildung chlorhaltiger Substitutionsproducte. Am-
 moniak und die Alkalien in wässriger Lösung lösen es all-
 mählich unter schwarzrother Färbung. Wässrige schweflige
 Säure färbt es zuerst dunkelviolet und verwandelt es im
 Laufe einiger Tage in eine weißliche, in heißem Wasser etwas
 lösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Substanz,
 welche bei dem Abkühlen der verdünnten alkoholischen Lö-
 sung in kleinen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt;
 diese Substanz wird von Lallemand als *Thymoölol* bezeichnet
 und als dem farblosen Hydrochinon entsprechend betrachtet.
 Das Thymoölol wirkt auf das Thymoöl in ähnlicher Weise
 ein, wie das farblose Hydrochinon auf das Chinon. Bei
 Mischung der Lösungen gleicher Gewichte Thymoöl und Thy-
 mol in siedendem Alkohol tritt sogleich dunkelrothe Fär-
 bung ein, und bei dem Erkalten scheiden sich prismatische
 Krystalle einer als *Thymeid* bezeichneten Verbindung aus,
 welche im durchgelassenen Lichte violette Farbe, im reflectirten
 Lichte metallglänzende Bronzefarbe zeigen. Das farblose
 Thymoöl giebt bei Einwirkung oxydirender Agentien (Eisen-
 Chlorid, verdünnte Salpetersäure, Chlorwasser) violettes Thy-
 meid und Thymoöl. Diese Verbindungen betrachtet Lalle-
 mand als dem farblosen und dem grünen Hydrochinon und
 dem Chinon homolog; und giebt ihnen folgende Formeln (die

Analysen sind nicht mitgetheilt, die Entstehung von Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ aus Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ nicht erklärt) :

Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ entspreche dem Chinon $C_{10}H_6O_2$

Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ entspreche dem grünen Hydrochinon $C_{10}H_8O_2$

Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ entspreche dem farblosen Hydrochinon $C_{10}H_8O_2$

An diese früheren Angaben Lallemand's über Thymol *) schliessen sich nun neuere **) über einige Derivate dieses Körpers und eine mit dem Sumpfgas polymere Verbindung. Lallemand theilt in dieser Beziehung Folgendes mit :

Das Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ ist dem Phenol C_6H_5O homolog und den Derivaten des Phenols entsprechende Verbindungen lassen sich aus dem Thymol darstellen. Namentlich entsteht aus dem letzteren durch Einwirkung von Salpetersäure Nitrosäuren, welche dem Dinitrophenol und dem Trinitrophenol homolog sind.

Die directe Einwirkung der Salpetersäure, sei diese verdünnt oder concentrirt, ist stets lebhaft und unregelmässig, welche Vorsichtsmaassregeln man auch nehmen mag, bilden sich doch immer harzartige Producte und Oxalsäure. Um die Dinitrothyminsäure rein zu erhalten; muss man Salpetersäure tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von Sulfothyminsäure (vgl. S. 120) oder einem sulfothyminsauren Salze setzen; die Flüssigkeit erhitzt sich, und es schlägt sich ein röthliches Oel nieder, welches bald erstarrt. Die auf diese Art dargestellte Dinitrothyminsäure, $C_{20}H_{11}N_2O_6$, HO , schmilzt bei 55° , ist sehr wenig löslich in Wasser, nach jedem Verhältniss löslich in Alkohol und in Aether. Sie giebt Salze, welche nadelförmig krystallisiren, in Wasser nur wenig löslich sind und sich durch ihr Vermögen zu färben auszeichnen. Namentlich das dinitrothyminsaure Kali ist nur wenig löslich

*) Hinsichtlich der Uebereinstimmung des Thymols mit dem Stearopten von *Ptychotis Ajowan* u. a. vgl. diese Annalen XCVIII, 314 f.

**) Compt. rend. XLIII, 375.

Wasser; es ist orangegeleb oder rubinroth, je nachdem es wasserhaltig oder wasserfrei ist.

Die *Trinitrothyminsäure* $C_{20}H_{10}N_3O_{13}$, HO, welche mit dem Trinitrophenol (der Pikrinsäure) homolog ist, wird erhalten durch Lösen der Dinitrothyminsäure in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure, wobei eine stärkere Erhitzung sorgfältigst zu vermeiden ist; auf Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit schlägt sich dann die Trinitrothyminsäure in gelblich-weißen Flocken nieder. Aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt sie in schönen citrongelben Nadeln; sie schmilzt bei 110° und zersetzt sich plötzlich bei einer höheren Temperatur. Die trinitrothyminsauren Salze sind löslicher als die dinitrothyminsauren, ab oder blafs-orangegeleb gefärbt, und zersetzen sich alle gegen 150° unter Explosion.

Bei Einwirkung des Chlors auf das Thymol entstehen gleichfalls krystallisirbare Verbindungen. Lallemand giebt an, über das dreifach-gechlorte Thymol beschrieben zu haben; in seiner früheren Mittheilung beschrieb er ein Substitutionsproduct $C_{20}H_3Cl_3O_2$; (vgl. S. 120); gewöhnlich bleibe bei der Einwirkung des Chlors auf Thymol die Masse flüssig, und bei längerer Einwirkung von trockenem Chlorgas erhalte man ein röthlich-gelbes, sehr zähes Oel, in welchem sich allmählig farblose harte Krystalle bilden. Letztere, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, seien fünf-fach-gechlortes Thymol $C_{20}H_3Cl_5O_2$. Dieser Körper zeigt nach Lallemand dieselbe Krystallform, wie das Thymol selbst. Er schmilzt bei 98° ane sich zu zersetzen, und zersetzt sich gegen 200° unter Entwicklung von viel Chlorwasserstoff, welchem ein neuer Kohlenwasserstoff beigemengt ist; zugleich verdichtet sich die fester Körper, und es bleibt ein voluminöser kohliges Rückstand.

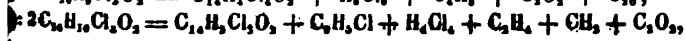
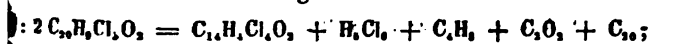
Aus dem bei dieser Zersetzung sich entwickelnden Gas erhält man den darin enthaltenen Kohlenwasserstoff rein,

wenn man es über Wasser auffängt, das den Chlorwasserstoff auflöst. Der Kohlenwasserstoff tritt übrigens zu dem Anfang der Zersetzung auf; später entwickelt nur reiner Chlorwasserstoff und erst gegen das Ende der Destillation verdichtet sich in dem Hals der Retorte die Substanz und dann entwickelt sich auch Kohlenoxydgas. Kohlenwasserstoff brennt mit schöner weißer, etwas rufse Flamme; er verbindet sich mit dem Chlor nach gleichen Mäßen. Von dem ölbildenden Gas, mit welchem er diesen Eigenschaften verwechselt werden könnte, unterscheidet er sich durch seinen etwas lauchartigen Geruch. Sein spec. Gew. ist = 1,15; bei -20° wird er noch zu einer Flüssigkeit condensirt. Er detonirt mit Sauerstoff sehr heftig, und verbraucht davon 4 Volume unter Bildung von 2 Volumen Kohlensäure. Er besteht also aus 1 Volumen Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt; seine Formel ist C_4H_8 . Er steht somit zu Sumpfgas in derselben Beziehung, wie das ölbildende Gas zu dem Methylengas. Lallemand bezeichnet diesen Kohlenwasserstoff als *Biformen*.

Der feste Körper, welcher sich in dem Hals der Retorte während der Zersetzung des fünffach-gechlorten Thymol verdichtet, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_4Cl_4O_2$. Lallemand betrachtet ihn als sich von einer mit dem Benzol isomeren und mit dem Thymol und dem Phenol homologen Verbindung $C_{14}H_8O_2$ ableitend, und ist der Ansicht, daß man ihn als vierfach-gechlortes *Benzinol* bezeichnen könne. Er schmilzt bei 150° , und krystallisirt aus der alkoholischen oder der ätherischen Lösung in seidartigen Nadeln.

Zur Darstellung mehrerer Liter des Biformens braucht man nicht von dem reinen fünffach-gechlorten Thymol auszugehen, dessen Darstellung stets langwierig und schwierig ist. Es genügt, 30 bis 40 Grm. Thymol in eine tubulirte Retorte zu bringen und Chlor im Ueberchuß zuzuleiten.

destillirt man dann das so erhaltene zähe Product, nachdem man es vorher dem Sonnenlichte ausgesetzt hat, so erhält man 4 bis 5 Liter sehr reines Biformengas. Die übrigen Zersetzungsproducte sind alsdann andere, als bei der Destillation von reinem fünf-fach-gechlortem Thymol; der sich verdichtende feste Körper ist $C_{14}H_5Cl_3O_2$, oder dreifach-gechlortes Benzol, eine bei 95° schmelzende und bei 270° unzersetzt überdestillirende Substanz; ausserdem verdichtet sich eine ziemlich grosse Menge einer bei 365° siedenden Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}Cl_2$, d. i. die des zweifach-gechlorten Cumols hat. Nach Lattemand kann man die Zersetzung 1) des reinen fünf-fach-gechlorten Thymols und 2) des eben besprochenen rohen Productes, das durch Einwirkung von Chlor auf Thymol erhalten wird und im Wesentlichen als vier-fach-gechlortes Thymol zu betrachten sei, ausdrücken durch die Gleichungen:



wobei letztere zu verdoppeln wäre), und er fügt hinzu, dass aus dem fünf-fach-gechlorten Thymol die Zersetzungsproducte in der der ersten Gleichung entsprechenden Menge erhalten worden seien. Bei dem Erhitzen der als vier-fach-gechlortes Thymol betrachteten Masse sei das gegen das Ende der Operation sich bildende Kohlenoxydgas stets mit Wasserdampf gemischt.

Das in der angegebenen Weise dargestellte Biformengas kann in eine grosse Zahl von Verbindungen übergeführt werden und giebt, wie das Propylen, einen Ausgangspunkt für neue Alkoholarten ab. Mit dem Chlor verbindet es sich, wie schon bemerkt wurde, nach gleichen Volumen; die Einwirkung ist auch im zerstreuten Lichte sehr lebhaft, das Gas wird rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt und eine Flüssigkeit bildet sich, die specifisch schwerer ist als Wasser, einen stärkeren ätherartigen Geruch

hat als das Oel des ölbildenden Gases, und bei 102° . Diese Flüssigkeit wird durch alkoholische Kalilösung sogleich zersetzt; es scheidet sich Chlorkalium aus, welchem sich eine sehr flüchtige Flüssigkeit befindet. Letztere ist einfach-gechlortes Biformen, C_4H_7Cl ; dasselbe siedet bei 50° , es riecht zugleich ätherartig und lauchartig. In der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf die aus Biformen und Chlor entstehende Verbindung und auf einfach-gechlortes Biformen erhält man die beiden Verbindungen $C_4H_5Cl_2$ und $C_4H_3Cl_3$; bei länger andauernder Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte werden diese beiden Substanzen plötzlich ohne dass sich intermediäre Verbindungen bildeten, zu Kohlenstoff C_4Cl_4 .

Das Brom verhält sich wie das Chlor. Man erhält auf entsprechender Weise, wie eben angegeben wurde, die Verbindung $C_4H_5Br_2$, welche sehr stark riecht und bei 141° siedet, und die Verbindung $C_4H_3Br_3$, deren Siedepunkt bei 75° liegt.

Auch das Jod absorbiert das Biformen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 50° , unter Bildung einer sehr dickflüssigen, wenig beständigen Flüssigkeit, deren Formel $C_4H_5J_2$ ist. Durch trockenes Silberoxyd wird diese rasch und unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Lässt man die Zersetzung in Gegenwart einer Schichte Wasser vor sich gehen, so ist sie gemäßigter, es bildet sich, ohne dass Gasentwicklung statt hätte, Silberjodid, und das Wasser enthält dann eine brennbare, Holzgeist erinnernd riechende Flüssigkeit gelöst, die durch Destillation und mittelst kohlen-sauren Kalis abgeschieden werden kann. Ihre Menge betrug zu wenig, als dass sie genau untersucht werden können; Lallemand giebt nach einer Analyse die Formel $C_4H_8O_2$ und bezeichnet sie als *Dimethylalkohol*. Dieselbe Substanz kann in der Art erhalten werden, dass man einfach-gebromtes Biformen (C_4H_7Br) auf oxalsaures Silberoxyd in einer verschlossenen Röhre bei 100° einwirken lässt, wo sich Bromsilber und die oxalsäure

Aetherart des neuen Alkohols bilden, diese Aetherart durch fractionirte Destillation von dem noch unzersetzten einfachgebromten Biformen trennt, und sie mit wässrigem Ammoniak versetzt, wo sich Oxamid ausscheidet, während die Alkoholart gelöst bleibt.

Der Aether des Dimethylalkohols kann leichter erhalten werden, durch Erhitzen des einfachgebromten Biformens mit alkoholischer Kalilösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° . Es scheidet sich eine reichliche Menge Bromkalium aus, und bei dem Oeffnen der erkalteten Röhre entweicht plötzlich ein sehr dichtes Gas, welches in Wasser etwas löslich ist, mit stark rufsender weißer Flamme brennt, und stark, zuweilen ätherartig und lauchartig riecht. Etwas unter 0° verdichtet sich dieses Gas zu einer Flüssigkeit. Es verbraucht bei seiner Verbrennung 7 Vol. Sauerstoff und bildet dabei 7 Vol. Kohlensäure. Es ergiebt sich hieraus die, einer Condensation auf 2 Volume entsprechende Formel C_4H_8O des Aethers des Dimethylalkohols. Der gewöhnliche Alkohol (aus der alkoholischen Kalilösung) trägt zur Bildung der neuen Aetherart Nichts bei; diese ist nicht etwa ein gemischter Aether von der Formel C_4H_8O , da ein solcher nur $6\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff zur Verbrennung verbraucht hätte.

Schwefelsäure löst das Biformengas in reichlicher Menge auf; bei dem Schütteln absorbirt sie davon nahezu das 200fache Volum. Die Säure wird dabei opalescirend, wie eine Mischung von Alkohol und Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Gas nicht wieder aus, und wenn man die Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt, entsteht das in Wasser sehr leicht lösliche Salz einer gepaarten Säure; dieses Salz, welches man aus der Lösung in wasserfreiem Alkohol krystallisirt erhalten kann, hat die Formel $2SO_2, C_4H_8O, BaO$. Verdünnt man die Biformylätherschwefelsäure mit Wasser und unterwirft die Flüssigkeit wiederholt der Destillation, so versetzt sich die Säure theilweise, und in dem Wasser ist

eine kleine Menge einer brennbaren Flüssigkeit gelöst, welche an Ruchgras erinnernd riecht und sich mit Schwefelsäure wieder zu der im Vorstehenden besprochenen Säure verbindet. Diese brennbare Flüssigkeit konnte, da sie in zu geringer Menge erhalten wurde, nicht genauer untersucht werden. Aber bei der Destillation von biformylätherschwefelsäure mit Baryt mit essigsaurem Natron ließen sich einige Tropfen einer ätherartigen Flüssigkeit erhalten, die bei dem Kochen mit Kali unter Bildung von essigsaurem Kali stark den Geruch nach Ruchgras entwickelten.

Lallemand betrachtet es hiernach als bewiesen, daß das Biformengas, wie das ölbildende Gas und das Propylen, zwei Alkohole, durch directe Oxydation und durch Aufnahme der Elemente des Wassers, entstehen lassen kann. Er spricht noch, daß parallele Reihen einstäuriger Alkohole existiren, in deren entsprechenden Gliedern die Anzahl Kohlenstoff- und Sauerstoffatome dieselbe ist, während der Wasserstoffatome sich ändert; die Alkohole mit 4 Kohlenstoff wären z. B.

$C_4H_4O_2$, (noch unbekannt), sich ableitend aus dem ölbildenden Gas durch Oxydation;

$C_4H_6O_2$, sich ableitend aus dem ölbildenden Gas durch Aufnahme der Elemente des Wassers;

$C_4H_8O_2$, sich ableitend aus dem Biformen durch Oxydation;

$C_4H_{10}O_2$, sich ableitend aus dem Biformen durch Aufnahme der Elemente des Wassers.

In eine andere, mit der eben angeführten parallele Reihe gehören der Allylalkohol $C_3H_6O_2$ und der Propylalkohol $C_3H_8O_2$.

Noch führt Lallemand an, daß die Silbersalze der Verbindung $C_4H_5Br_2$ einwirken, und er betrachtet es wahrscheinlich, daß sich hierbei ein zweisäuriger Alkohol bildet, welcher dem von Wurtz entdeckten Glycol analog ist.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CI. Bandes zweites Heft.

Über das Verhältniß der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen; von W. Mayer.

Die Zahl der anorganischen Verbindungen, welche allein verbreitet im Organismus der Pflanzen vorkommen, ist eine sehr beschränkte, aber ihre Bedeutung für das Leben und die Entwicklung der Pflanzen ist deshalb nicht ungeordnet. Es war ein mächtiger Schritt vorwärts, als man erkannte, daß ohne Kalk, Magnesia, Natron und Kali, ohne Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor die Vegetation bestehen könne. Durch eine große Zahl von Analysen hat man seit dieser Zeit die Zusammensetzung der Menge von Pflanzenaschen zu ermitteln gesucht. Man hat erfahren, daß dieselbe bei verschiedenen Pflanzen in den einzelnen Organen derselben Pflanze eine verschiedene ist. Man hat ferner den Einfluß der Mineralstoffe des Bodens auf die Zusammensetzung der Asche studirt, aber man hat fast keine Versuche gemacht, *quantitative Beziehungen zwischen einzelnen anorganischen und organischen Verbindungen, die in den Pflanzen enthalten sind, zu erforschen.* Doch ist es ganz gewiß, daß nicht alle mineralischen Bestandtheile einer Pflanze gleiche Bedeutung für gewisse organische Verbindungen, oder für bestimmte Gruppen solcher Verbindungen haben. Deshalb ist es unmöglich, ein bestimmtes Verhältniß zwischen der Gesamtmenge der Asche eines

Pflanzentheiles und dem Gehalt an Eiweißstoffen oder stärkeartigen Körpern aufzufinden.

Auf der anderen Seite treten eiweißartige Stoffe nirgends in der organischen Natur auf, ohne von Phosphorsäure begleitet zu sein. Alle Säfte, die lösliches Albumin oder Casein enthalten, enthalten gleichzeitig Phosphorsäure und Alkali überall, wo Pflanzen- oder Thierfibrin abgelagert ist, findet sich phosphorsaurer Kalk und Magnesia. Dieses constant Zusammenvorkommen führt uns nothwendig zur Annahme, daß an die Gegenwart dieser anorganischen Verbindungen das Bestehen der betreffenden organischen geknüpft sei, es handelt sich darum, darzuthun, ob eine bestimmte Relation in den Mengen dieser Verbindungen, und welche, stattfindet.

Wenn man ferner wahrnimmt, daß in organischen Verbindungen, die vorzugsweise Albumin enthalten, das Verhältniß zwischen Stickstoff, Phosphorsäure und Basen ein wesentlich anderes ist, als in solchen, die Legumin oder Kleber enthalten, so ist ein weiterer Schluß der, daß für die Bildung und die Existenz von Albumin eine andere Menge von Phosphorsäure und Basen erfordert wird, als für die Bildung von Legumin oder von Kleber. Durch das Experiment muß festgestellt werden, innerhalb welcher Grenzen sich die Schwankungen in diesen Verhältnissen bewegen.

Albumin, Legumin oder Kleber finden sich vielleicht niemals in einer Pflanze oder einem Pflanzentheile für sich allein, und man muß sich damit begnügen, zur Untersuchung solche vegetabilische Gebilde zu wählen, die den einen oder anderen dieser Eiweißkörper vorzugsweise enthalten.

Wie die stickstoffhaltenden Körper stehen sicherlich in denselben Beziehungen zu den meisten der übrigen organischen Verbindungen, aus denen die Pflanze gebildet ist, in bestimmten Beziehungen zu den anorganischen Bestandtheilen. Alle vegetabilischen Säfte und Gebilde sind Mischungen der verschiedenen organischen

organischen Verbindungen, und es mangelt bis jetzt jede Methode, die wesentlichsten organischen Stoffe, die Albuminate, die Kohlenhydrate, die Pectinkörper, die Säuren direct mit einiger Schärfe zu bestimmen. Selbst bei manchen Elementarbestandtheilen, z. B. bei dem Schwefel, ist es noch gegenwärtig in vielen Fällen unmöglich, zu entscheiden, wieviel von diesem Elemente in anorganischen und wieviel in organischen Verbindungen in den Vegetabilien enthalten ist.

Alle diese Umstände wirken zusammen, um eine einigermaßen exacte Auseinandersetzung dieser verwickelten Verhältnisse unendlich zu erschweren. Sie läßt sich nur erreichen durch statistische Behandlung, indem man durch die Masse der Beobachtungen, unter allen möglichen Verhältnissen und Umständen angeführt, das Gesetzmäßige, Individuelle von dem Zufälligen scheidet lernt.

Dagegen ist eine Einsicht in Gesetzmäßigkeiten, die zweifelhaft zwischen den organischen und anorganischen Bestandtheilen der Pflanzen bestehen, in wissenschaftlicher und practischer Beziehung von gleicher Tragweite. In der Cultur kommt es darauf an, nicht allein in einzelnen Pflanzengattungen und Arten gewisse Theile, gewisse Organe vorzugsweise zur Entwicklung zu bringen, sondern in diesen Theilen eine möglichst grofse Menge von bestimmten Verbindungen. In den Getreidearten will man einen hohen Gehalt an plastischen Nahrungsmitteln, bei dem Rüben der Runkelrübe ein Maximum an Zucker erzielen. Es ist klar, wenn wir wissen, daß ohne Phosphorsäure keine Weiskörner bestehen können, wenn wir ein Gesetz aufgestellt haben über die Mengenverhältnisse zwischen dieser Säure und den verschiedenen eiweißartigen Körpern, so können wir auch, daß man durch die Zufuhr von Ammoniaksalzen oder salpetersauren Verbindungen allein auf unseren Feldern den Ertrag an Albuminaten nur dann steigern wird,

wenn diese an Phosphorsäure im Verhältniß zu den Stickstoffverbindungen vorher einen Ueberschuß enthielten, daß, wenn dieß nicht der Fall war, die Zufuhr der Stickstoffverbindungen wirkungslos ist. Das Gesetz sagt uns, welchem Verhältniß Stickstoff und Phosphorsäure stehen in den Pflanzen geboten werden müssen.

Diese hochwichtigen Fragen sind in jüngster Zeit Liebig in seiner „Theorie und Praxis in der Landwirthschaft“ angeregt worden, und ich will im Folgenden einen kleinen und sehr bescheidenen Beitrag zu ihrer Lösung geben, im Grunde genommen mehr dazu dienen kann, zu zeigen wie gering noch unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sind und wie vieler und umfassender Untersuchungen es bedarf, um sie mit der Zeit einem Abschluß entgegenzuführen.

Methode der Analyse.

Die zahlreichen Analysen, welche ich auszuführen habe, gaben mir Veranlassung, manche Versuche über die da in Anwendung kommenden Methoden zu machen, und theile, neben der Beschreibung des Ganges der Analyse das Wesentlichste davon mit. Fehlerhafte Methoden sind zu häufig der Grund, daß man auf die Resultate vieler, namentlich der älteren Analysen keine Schlüsse bauen darf. Und ich glaube, daß man in dieser Beziehung gerade in diesen Versuchen, wie die vorliegenden, nicht gewissenhaft sein kann. Man schließt in der Agriculturchemie so häufig vom Kleinen auf's Große, und ein dem Anscheine nach unbedeutender Fehler multiplicirt sich dabei in Schrecken erregender Weise. So einfach es zu sein scheint, den Phosphorsäuregehalt eines Vegetabilis zu bestimmen, so sehr muß man auf seiner Hut sein, wenn man in zwei Aschenanalysen derselben Substanz von verschiedenen Einäscherungen dies

fehlt nur bis auf $\frac{1}{4}$ pC. (in der Asche) übereinstimmend zu erhalten wünscht.

Die Samen wurden sehr vorsichtig ausgelesen, zwischen zwei Tische wiederholt abgerieben und jedesmal durch Sieben von dem abgeriebenen Staube befreit. Die gereinigten Samen (Nr. 1 bis 47 incl.) ließ man sechs Wochen lang in einem trockenen Zimmer lose bedeckt in Zuckergläsern stehen, damit sich der Wassergehalt ausgleichen konnte. Nur Nr. 48 bis 56 wurden sogleich zur Analyse verwendet, da sie später zugesendet worden waren.

Zur Wasserbestimmung wurden die Samen bei 100° getrocknet, bis das Gewicht constant war. Die Einäscherung geschah in der Muffel nach dem von Strecker*) beschriebenen Verfahren. Gewogene Mengen der lufttrockenen Substanz wurden in Porcellanschalen über dem Gasbrenner bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, die Kohle in Platinchalen gebracht und darin mit der hinlänglichen Menge einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt befeuchtet, so zwar, daß nach dem Austrocknen im Wasserbade jedes Körnchen mit einer Hülle von Baryt umgeben war. Die Temperatur der Muffel war eine im Tageslicht schwach sichtbare Rothglühhitze. Die Asche schmolz niemals; man konnte nach vollendeter Einäscherung die einzelnen Körner erkennen. Sie wurde in Bechergläser gebracht, darin mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser übergossen und zur Trockne eingeblasen. Dies ist nothwendig, um geringe Mengen von Schwefelbaryum in schwefelsauren Baryt überzuführen. Die meisten nach dieser Methode bereiteten Aschen entwickeln mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Es scheint eine sehr kleine Quantität von Kohle, so innig mit der Asche gemischt, hinzuzukommen, um eine vollständige Oxydation des Schwefelbaryums

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 389.

in der Muffel zu verhindern. Die in den Bechergläsern : Trockne gebrachte Masse wurde mit verdünnter Säure : genommen, längere Zeit erwärmt und abfiltrirt. Auf d Filter war Kieselsture, Kohle und schwefelsaurer Ba Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt, bis eine schwar Fällung entstand; diese wurde durch einige Tropfen Salzsä wieder gelöst, eine Mischung hinzugefügt von Weinsäu schwefelsaurer Magnesia und Salmiak von bestimmtem G halte *), darauf oxalsaures Ammoniak und essigsaurer Natr Enthielt die Flüssigkeit noch Baryt, so wurde derselbe w ständig durch schwefelsaures Ammoniak ausgefällt. In s cher Weise entfernte man Baryt und Kalk, und konnte i dem Filtrat die Phosphorsäure durch Aetzammoniak als ph phorsäure Ammoniak-Magnesia niederschlagen, da das Eise oxyd durch die Gegenwart der Weinsäure in Lösung gehalt wurde.

Die Resultate zweier nach dieser Methode ausgeführt Phosphorsäurebestimmungen in der Asche desselben Samen aber von verschiedenen Einsücherungen, wichen um m mehr als 0,01 Grm. bei einem Totalgehalte von 1,20 | 0,80 Grm. Phosphorsäure in der bei 100° getrockneten S stanz von einander ab.

Bei dem Ausziehen der Samenaschen mit verdünnt Säure blieb auf dem Filter ein Gemisch von schwefelsaur Baryt, Kieselsäure und Kohle.

Um darin die Quantität von Schwefelsture zu bestimm wurden die Filter mit ihrem Inhalte verbrannt, der weiß Rückstand mit schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron u einigen Körnchen Salpeter genau gemischt und diese Mischu

*) In 1000 CC. Flüssigkeit 15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. wasserig schwefelsäure Magnesia und 16,5 Grm. Chlorammonium enthalten s. den Anhang : „über die Trennung der Phosphorsäure von d Eisenoxyde und der Thonerde“.

auf dem Gasgebläse eine halbe Stunde lang geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und vom kohlen-sauren Baryt abfiltrirt. Der kohlen-saure Baryt wurde oft auf einen Gehalt an schwefelsauren Baryt untersucht, ohne dass man denselben gefunden hätte. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, die Kieselsäure auf die ge-wöhnliche Weise daraus abgeschieden und die Schwefelsäure durch Barytsalz gefällt.

Strecker sagt in seiner angeführten Arbeit über die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile organischer Kör-per S. 368 und 369 :

„Da die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, dass Chlorströmium für sich bei der Temperatur der Muffel nicht verflüchtigt wird; da es ferner bekannt ist, dass neutrale Phosphorsäure Erden durch Glühen mit Kohle nicht zersetzt werden; so lässt sich erwarten, dass durch einen Zusatz von Baryt zu der verkohlten organischen Substanz sowohl ein Verlust an Phosphorsäure, als auch an Chlor vermieden werden könne. Es liesse sich ferner voraussehen, dass der in der organischen Substanz enthaltene Schwefel hierbei voll-ständig in der Form von Schwefelsäure erhalten werden könne. Schon vor längerer Zeit wurde ein Zusatz von kohlen-saurem Kalk oder von Baryt zu der einzuäschernden Sub-stanz in dem hiesigen Laboratorium bei verschiedenen Kör-pern angewendet, bei welchen ein Verlust von Schwefel oder Phosphor sich erwarten lies. In der Regel wurde hierdurch ein weit grösserer Gehalt an Schwefelsäure und Phosphor-säure gefunden. Es fehlte indess noch der Nachweis, dass weder ein Verlust an Chlor, noch an Phosphor bei dieser Methode stattfindet. Dies ist jetzt geschehen.“

Die eiweissartigen Körper liefern bei der trockenen Destillation, eben so wie bei der Fäulniss, schwefelhaltende Producte. Bleipapier wird durch die sich entwickelnden

Dämpfe geschwärzt, auch dann, wenn sie in flachen Schalen unter vollem Zutritt der Luft verkohlt werden. Gerade so verhalten sich natürlich alle organischen Substanzen, welche Eiweißkörper enthalten. Das ist eine längst, natürlich auch Strecker bekannte Erfahrung, die ich, wenn es erforderlich wäre, durch eigene Beobachtung unterstützen könnte. In den Producten der trockenen Destillation von Kleber, wie von Getreidekörnern, fand ich, wenn sie mit Aetzalkali und Salpeter geschmolzen wurden, sehr bedeutende Mengen von Schwefelsäure. Ob die in der Retorte zurückbleibende Kohle von schwefelsäurefreien Albuminaten, wenn man lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, noch Schwefel enthält, oder nicht, dieß ist eine andere Frage, von der ich nicht glaube, daß sie experimentell entschieden ist.

In jedem Falle ist die Art und Menge von Asche, welche eine organische Substanz enthält, auf die Quantität des Schwefels, der in oxydirter oder unoxydirter Form in der Kohle zurückgehalten wird, von Einfluß. So wird man z. B. in der Asche von Blutserum mehr Schwefelsäure finden, als in dem Serum selbst enthalten ist.

Da nun bei dem Strecker'schen Verfahren die Substanz zuerst schwach verkohlt wird, bevor man sie mit Barytlösung befeuchtet, so muß natürlich aller der Schwefel, welcher in den Producten der trockenen Destillation enthalten ist, verloren gehen, und es ist ganz gewiß, daß man in der Asche eine größere Quantität von Schwefelsäure finden wird, wenn die Substanz, bevor man sie mit Barytlösung befeuchtet, nicht vollkommen verkohlt war, als im entgegengesetzten Fall, weil den durch die Hüllen von Baryt entweichenden Destillationsproducten mindestens ein Theil ihres Schwefels entzogen wird. Auch nach dem in neuester Zeit von Hlasiwetz

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 244.

Beschriebenen Verfahren der Verbrennung ist aus den erörterten Gründen die Schwefelsäurebestimmung ungenau, d. h. sie giebt — wenigstens in sehr vielen Fällen — weder eine richtige Vorstellung von der Menge von Schwefel, der in oxydirtter Form, als Schwefelsäure, in der organischen Substanz enthalten ist, noch von der Gesammtmenge des Schwefels.

Wenn man aus dem Stickstoffgehalt der Getreidearten einen Schluss auf ihren Gehalt an Albuminaten machen darf (der immerhin annäherungsweise wahr sein wird), so läßt sich daraus auch die Quantität von Schwefel berechnen, welche diese Samen enthalten müssen. Eine solche Betrachtung zeigt auf den ersten Blick, daß die Quantität von Schwefelsäure, die in der mit Aetzbaryt bereiteten Asche enthalten ist, in den meisten Fällen kaum dem fünften Theil der Menge des Schwefels, auf Schwefelsäure berechnet, entspricht, der in den Albuminaten der Samen enthalten sein muß.

Nach den Bestimmungen von Rühling*) und Verneil**) enthält der Kleber im Mittel 1,1 pC. Schwefel, das Pflanzenalbumin 0,9 pC. Nimmt man 1 pC. als den Schwefelgehalt der Albuminate im Getreide an, so ist diese Zahl eher etwas zu niedrig, als zu hoch gegriffen.

Um die Gesammtmenge des Schwefels und der Schwefelsäure mit der Menge von Schwefelsäure vergleichen zu können, die in der Asche erhalten wurde, habe ich einige Samen nach der Methode behandelt, welche Rühling beschrieben hat.

Man schmolz das Aetzkali, dem ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Salpeter gleich von vorn herein zugesetzt war, bei möglichst niederer Temperatur, trug die Samen ein und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 301.

**) Daselbst, LVIII, 317.

steigerte die Hitze sehr allmählig. Wenn die Operation in einer geräumigen Schale vorgenommen und vorsichtig geleitet wird, so läßt sich jeder Verlust vermeiden, und ich habe diese Methode für die beste zur Schwefelbestimmung in nicht flüchtigen organischen Körpern, welche nur eine geringe Menge Schwefel enthalten.

Weidenbusch*) schlug zu demselben Zweck die Anwendung starker Salpetersäure unter gleichzeitiger Mitwirkung von salpetersaurem Baryt vor. Man muß nach diesem Verfahren so lange auf dem Sandbade, unter steter Erneuerung der Säure erhitzen, bis die organische Substanz „völlig zerstört“ ist. Dann erst wird die Flüssigkeit in eine Platinschale gebracht, darin abgedampft und unter sehr allmählig gesteigerter Temperatur zuletzt bis zum Schmelzen erhitzt.

War die organische Substanz nicht völlig zerstört, so findet bei dieser Operation eine Verpuffung statt, die selbst dann einen Verlust an Schwefelsäure zur Folge hat, wenn Nichts aus der Schale herausgeschleudert wird. Diese Beobachtung Weidenbusch's kann ich nur bestätigen. Nun ist es aber eine sehr schwierige Sache, die organische Substanz durch Salpetersäure zu zerstören. Es gehört dazu eine mehrtägige Behandlung auf dem Sandbade, und selbst dann ist es mir bei den Samen nie gelungen, sie vollkommen zu zerstören.

Die Gefahren der Verpuffung lassen sich dadurch umgehen, daß man dem durch Abdampfen im Wasserbade erhaltenen Rückstande eine Lösung von Aetzbaryt oder kohlen-saurem Natron zusetzt, wiederum abdampft und die alkalische Masse erst über freiem Feuer erhitzt. In jedem Falle ist die Ausführung dieses Verfahrens sehr zeitraubend und läßt sich bei Substanzen, welche, wie das Material der vorliegenden

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI, 370.

...nung, Kieselsäure enthalten, nicht zweckmäßig an-
...den, weil sich diese dem schwefelsauren Baryt beimischt
... durch eine besondere Operation davon getrennt werden
... Aus letzterem Grund versuchte ich folgendes Ver-
...:

Die Substanz wurde mit der stärksten rauchenden Sal-
...säure, die selbstverständlich auf einen Gehalt an Schwe-
...säure geprüft worden war, übergossen, und unter steter
...uerung der Säure im bedeckten Becherglase 2 bis 3
... lang der Temperatur des Sandbades ausgesetzt. Man
... die Oxydation in großen Gläsern vornehmen, da im
... lang die Mischung sehr stark schäumt. Die Säure wurde
... zetzt im Becherglase größtentheils verdampft, die Flüssig-
... mit Wasser etwas verdünnt und mit reinem kohlensaurem
... von nahezu neutral gemacht, sodann in einer Platinschale
... Wasserbade zur Trockne eingedampft, die rückständige
... mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Na-
... übergossen, abermals abgedampft und getrocknet. Die
... menge des zugesetzten kohlensauren Natrons beträgt minde-
... das Doppelte von derjenigen der übrigen Salze zusam-
... genommen. Die Platinschale wurde auf einem Gasbren-
... vorsichtig, zuletzt so stark erhitzt, daß die Masse brei-
... erweichte und vollkommen weiß war. Die Salze wur-
... in Wasser gelöst, die Kieselsäure abgeschieden und dann
... Schwefelsäure mit Barytsalz gefällt. Die mit überschüs-
... Alkali abgedampfte Masse war durch eine geringe
... menge organischer Materie *immer* braun gefärbt, aber durch
... Ueberschuß des Alkali's und durch allmähliges Erhitzen
... wurde selbst eine locale Verpuffung leicht vermieden.

Dies Verfahren treffen dieselben Vorwürfe, wie dasjenige
... Weidenbusch, und ich kehrte deshalb wieder zum
... Abhling'schen zurück, um so mehr, da die große Menge
... von reiner rauchender Salpetersäure dasselbe mindestens eben

so kostspielig macht. Die Darstellung von schwefelstoffsreichem Aetzkali, resp. Natron, wie sie Bensch*) beschrieben hat, gelang vortrefflich.

Eine Vergleichung der besprochenen Methoden mit Erdmann'schen**) — die Substanzen mit Salpetersäure und chloressaurem Kali zu behandeln — habe ich nicht gestellt.

Die von Sorby***) mitgetheilten Data über den Schwefel- und Phosphorgehalt verschiedener Vegetabilien scheinen mir, was zunächst den Schwefelgehalt der Getreidekörner anlangt, keine sehr großen Ansprüche auf Richtigkeit machen zu dürfen.

Er kochte die Substanzen mit Salpetersäure und z. B. folgende Zahlen für 100 Theile bei 100° getrocknete Substanz :

Weißer Weizen	0,054	Schwefel
Andere Proben von Weizen	0,051	"
Sehr gute Gerste	0,066	"
Geringere Sorten Gerste	0,040	"
Roggen	0,051	"

Nach diesen Schwefelbestimmungen enthält keine der Getreidearten über 6,6 pC. Albuminate, ja sogar die Gerstensorte nur 4 pC., Zahlen, die nach allen übrigen Erfahrungen unglaublich sind.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach dem Verfahren von Varrentrapp und Will ausgeführt. Die Substanz war 100° getrocknet und möglichst fein gepulvert. Sie wurde mit einem *sehr großen Ueberschuß* von Natron-Kalk gemischt, was bei diesen Substanzen, die so wenig Stickstoff enthalten, durchaus nothwendig ist, wenn die Masse in der Röhre nicht

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, 194.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 281.

***) Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, 832.

vollendeter Verbrennung weifs sein soll. Der Natron-Kalk zertheilt auf 2 Gewichtstheile Natronhydrat 3 Gewichtstheile wasserfreien Aetzkalk. Das Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid gefällt, der Platinsalmiak sehr vorsichtig geglüht und das metallische Platin gewogen. Aller angewendeten Vorsicht zum Trotze war es nicht möglich, bei zwei Stickstoffbestimmungen derselben Substanz im procentisch berechneten Stickstoffgehalt mit Sicherheit eine gröfsere Uebereinstimmung als auf eine Ziffer in der ersten Decimale zu erreichen. Man fand z. B. das eine Mal 1,9 pC. N in der bei 100° getrockneten Substanz, das anderemal 2 pC. Die mitgetheilten Zahlen sind das Mittel zweier Beobachtungen, die um nicht mehr als um 0,1 von einander differiren.

Wenn man eine Substanz untersucht, die in 100 Theilen 20 Theile Stickstoff enthält, und man erhält durch die Analyse statt 20 19,9, so findet man von der Totalmenge des Stickstoffes 99,5 pC., der Fehler beträgt also nur 0,5 pC. Dieser Fehler der Methode bleibt sich gleich bei Körpern mit geringem Stickstoffgehalt. Man erhält statt 2 Gewichtstheile Stickstoff 1,9, man findet also von der Totalmenge des Stickstoffes nur 95 pC. wieder, der Fehler beträgt hier 5 pC. Man mufs sich bei der Betrachtung der vorliegenden Analysen daran erinnern, dafs wenn der einem Phosphorsäuregehalt von 1,00 entsprechende Stickstoffgehalt 2,00 wäre, man eben so gut 1,90 oder in anderen Fällen 2,10 gefunden haben könnte, da diese Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen. Ich bin weit entfernt, zu behaupten, dafs alle Schwankungen, selbst innerhalb dieser Grenze in dem Fehler der Methode ihren Grund hätten, ich meine nur, man darf diesen erheblichen Fehler bei der Beurtheilung der Resultate nicht aus dem Auge verlieren.

Die untersuchten Getreidearten stammen aus den Provinzen des Königreichs Bayern, und zwar von folgenden Gütern.

I. Staatsgut Schleifsheim in Ober-Bayern; übersendet durch Herrn Baron Dürsch. — Boden: Isargerölle Untergrund, sonst Kalkboden mit sehr seichter Krume.

II. Mönchshofen in Nieder-Bayern; übersendet durch Herrn Rabl. — Boden: Lehm, Donaualluvion. (Gegend Straubing, berühmt wegen des vortrefflichen Getreides.)

III. Brennberg in der Ober-Pfalz; übersendet durch Herrn Rabl. — Boden: kalkhaltiger Lehm, Producte der Verwitterung von Granit und Gneifs.

IV. Illerfeld in Schwaben; übersendet durch Herrn J. Kerler. — Bodenbeschaffenheit unbekannt.

V. Aus Ober-Franken; übersendet durch Herrn Haupt in Bamberg.

- | | |
|-------------------------------------|--------------|
| a) Geisfeld; Boden: schwarzer Jura | } Quenstädt. |
| b) Litzendorf; Boden: brauner Jura | |
| c) Tiefenellern; Boden: weißer Jura | |

VI. Staatsgut Triesdorf in Mittel-Franken; übersendet durch Herrn Lampel. — Boden: sandiger Lehm und Lehm.

VII. Gelchsheim in Unter-Frankon; übersendet durch Herrn Andreae. — Boden: fetter Thon (Ochsenfurt Gau).

VIII. Gerhardsbrunn und Martinshöhe in der Rhein-Pfalz; übersendet durch Herrn Adam Müller; Bodenbeschaffenheit unbekannt.

Außer den Getreidearten wurden einige Hülsenfrüchte sowie mehrere Sorten Mehl, Gries und Kleie untersucht. Die einzelnen Früchte sind mit folgenden Nummern bezeichnet:

Roggen.

32) Sommer-Roggen von Schleifsheim; 35) Winter-Roggen von Schleifsheim; 56) Winter-Roggen von Mönchs-
hofen; 36) Winter-Roggen von Illerfeld; 22) Winter-Roggen
von Brenenberg; 30) Winter-Roggen von Litzendorf; 29) Win-
ter-Roggen von Geisfeld; 31) Winter-Roggen von Tiefen-
felden; 34) Winter-Roggen von Triesdorf; 21) Winter-Roggen
von Gelchsheim; 33) Winter-Roggen von Gerhardsbrunn.

Weizen.

25) Arnautischer Weizen von Schleifsheim, weich, ge-
richt mit sehr wenig mittelweichem und hartem; 24) Som-
mer-Weizen von Schleifsheim, hart, mit wenig mittelweichem
und weichem; 53) Winter-Weizen von Mönchshofen; 55) Win-
ter-Weizen ebendaher, vor der vollen Reife geschnitten,
sehr hart, mit wenig weichem und mittelweichem; 5) Win-
ter-Weizen von Brenenberg, mittelweich, mit ziemlich viel har-
tem und wenig weichem; 4) Winter-Weizen von Litzendorf;
6) Winter-Weizen von Geisfeld; 1) Winter-Weizen von Tries-
dorf, Beschaffenheit der Körner von 4, 6 und 1 wie von 5;
2) weißer Winter-Weizen von Triesdorf, fast nur weiche
Körner; 3) Winter-Weizen von Gelchsheim, hart mit mittel-
weichem und wenig weichem; 38) Winterweizen von Mar-
schhöhe, Beschaffenheit der Körner wie von 5.

Man unterscheidet bei dem Weizen mit Leichtigkeit zwei
Arten von Körnern :

Harten Weizen mit länglichem, schmalem, glattem, glän-
zenden, dunkeltem Korn, auf dem Querschnitt hornartig, halb
durchscheinend, fest.

Weichen Weizen mit rundlichem, dickem, viel hellerem,
ruherem, mattem Korn, auf dem Querschnitt weich, ganz
weiß, undurchsichtig, mehltreich.

Gerste, mit den Spelzen.

45) Vierzeilige Gerste von Schleifsheim; 7) zweizeilige Gerste ebendaher; 54) zweizeilige Gerste von Mönchshof 47) ebensolche von Illerfeld; 11) ebensolche von Brennbe 8) ebensolche von Litzendorf; 12) ebensolche von Gaisfe 9) ebensolche von Triesdorf; 10) ebensolche von Gelchsheim 41) ebensolche von Gerhardsbrunn.

Hafer, mit den Spelzen.

18) von Schleifsheim; 46) von Illerfeld; 17) von Berg; 13) von Litzendorf; 15) von Geisfeld; 14) von Tiefellern; 26) von Triesdorf; 16) von Gelchsheim; 39) von Gerhardsbrunn.

27) Sommer-Emmer von Schleifsheim; 28) Winter-Emmer ebendaher (beide mit den Spelzen).

23) Winter-Spelz von Schleifsheim; 43) Winter-Spelz von Illerfeld (mit den Spelzen).

40) Felderbsen von Schleifsheim; 48) grüne Auslöser aus dem Garten des landwirthschaftlichen Vereins München; 52) böhmische Felderbsen, ebendaher; 49) Zwergbohnen, ebendaher; 50) Zierstangenbohnen, ebendaher; 51) Magazanbohnen von Pöttmes in Ober-Bayern; 44) Magazanbohnen von Schleifsheim; 37) Wicken und 38) Mais ebendaher.

57) Superfeines Weizenmehl Nr. 0; 58) Weizenmehl Nr. 4; 59) Suppengries aus Weizen Nr. G; 60) grobe Weizenkleie Nr. 6 von Mehlhändler Erich in München. Zwischen dem Mehl Nr. 0 und der Kleie Nr. 6 liegen 5 Mehlsorten und eine Kleiensorte.

Analytische Belege.

Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100°.

Lufttrockne Substanz	Wasser- verlust	Wassergehalt in Procenten
22,362	2,903	12,48
35,543	4,657	13,10
33,083	4,353	13,16
32,600	4,461	13,68
28,848	3,863	13,39
33,340	4,611	13,83
41,093	5,657	13,77
39,109	5,455	13,94
37,370	5,239	14,02
43,369	5,743	13,24
32,811	4,273	13,02
42,064	5,782	13,71
27,073	3,468	12,81
24,599	3,397	13,81
30,153	4,180	13,86
25,104	4,118	16,40
27,343	3,381	12,36
35,963	4,727	13,14
30,956	4,061	13,12
33,557	4,649	13,86
25,851	3,589	13,88
30,670	4,133	13,47
28,763	4,122	14,33
29,690	3,898	13,13
25,711	3,546	13,79
23,633	3,214	13,59
36,724	5,231	14,24
33,207	4,751	14,31
31,955	4,534	14,19

Lufttrockne Substanz	Wasser- verlust	Wassergehalt in Procenten
32)	31,455	4,458 14,16
33)	30,799	4,329 14,06
34)	29,312	4,028 13,74
35)	27,979	3,809 13,61
36)	27,358	3,720 13,59
37)	32,099	4,676 14,57
38)	29,385	3,853 13,11
39)	24,860	3,387 13,62
40)	29,025	3,952 13,62
41)	30,351	3,752 12,36
42)	31,049	4,017 12,94
43)	26,627	3,346 12,56
44)	26,891	3,358 12,49
45)	29,343	3,861 13,16
46)	24,609	2,912 11,79
47)	26,311	3,298 12,51
48)	22,953	2,109 9,54
49)	28,761	2,910 10,12
50)	21,840	2,055 9,41
51)	32,002	3,789 11,84
52)	28,349	2,543 8,99
53)	36,886	4,074 11,04
54)	32,349	3,478 10,75
55)	34,225	3,756 10,97
56)	32,168	3,788 11,77
57)	10,602	1,409 13,29
58)	11,380	1,485 13,05
59)	13,554	1,845 13,61
60)	6,762	0,919 13,59

Phosphorsäurebestimmung durch Einäschern mit Baryt.

Lufttrockne Substanz	2MgO, PO ₅ aus derselben	Phosphorsäure- gehalt der ge- trockneten Substanz in Procenten
56,431	0,9029	1,163
58,239	0,9138	1,149
61,857	0,9751	1,156
64,986	0,9327	1,060
68,716	0,8727	0,985
64,366	0,9805	1,125
62,505	0,9958	1,176
63,996	0,9074	1,048
63,099	0,7788	0,912
61,159	0,7758	0,980

Lufttrockne Substanz	2MgO, PO ₅ aus derselben	Phosphorsäure- gehalt der ge- trockneten Substanz in Procenten
11)	66,188	0,8384 0,927
12)	61,514	0,8719 1,045
13)	48,618	0,5855 0,879
14)	51,596	0,5600 0,801
15)	42,441	0,4786 0,833
16)	48,193	0,5350 0,845
17)	64,138	0,7598 0,861
18)	63,457	0,7528 0,869
21)	62,556	0,8520 0,998
21)	69,415	0,9830 0,985

146 Mayer, über das Verhältniß der Phosphorsäure

	Lufttrockne Substanz	2 MgO, PO ₅ aus derselben	Phosphorsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten		Lufttrockne Substanz	2 MgO, PO ₅ aus derselben	Phosphor getrockn. Substanz Procent
22)	63,107	0,8904	1,044	41)	63,472	0,9440	1,0
22)	60,424	0,8501	1,040	42)	60,399	0,7546	0,9
23)	64,185	0,7465	0,860	43)	65,896	1,0294	1,1
24)	62,087	0,9996	1,185	44)	71,813	1,4488	1,4
24)	63,691	1,0331	1,193	44)	70,225	1,4300	1,4
25)	63,136	0,8952	1,053	45)	62,297	0,9592	1,1
26)	60,488	0,7965	0,965	46)	68,318	0,8808	0,9
27)	63,799	0,9957	1,153	47)	67,241	0,9394	1,0
28)	62,106	0,9676	1,148	48)	71,177	1,4750	1,4
29)	62,962	0,8652	1,019	49)	62,902	1,0558	1,1
30)	60,445	0,7550	0,931	50)	60,121	0,9015	1,0
31)	62,005	0,8552	1,004	51)	60,998	1,0890	1,2
32)	67,597	0,9235	1,014	52)	61,261	1,2325	1,4
33)	64,182	0,8658	0,999	53)	68,137	0,9785	1,0
34)	68,317	0,8366	0,903	54)	64,620	0,8801	0,9
35)	71,418	1,0527	1,086	55)	70,109	0,9895	1,0
36)	66,407	0,8928	0,991	56)	71,855	0,9933	1,0
37)	62,280	0,8730	1,040	57)	29,302	0,0800	0,2
38)	67,730	0,9216	0,997	58)	33,682	0,2230	0,4
39)	61,006	0,7454	0,900	59)	23,706	0,0804	0,2
40)	71,635	1,0014	1,025	60)	13,472	0,5155	2,8

Phosphorsäurebestimmungen durch Behandeln mit Salpetersäure und Schmelzen mit kohlen-saurem Natron.

	Lufttrockne Substanz	2 MgO, PO ₅ aus derselben	Phosphorsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten
1)	48,037	0,7664	1,159
3)	55,214	0,8588	1,178
4)	53,767	0,7631	1,048

Schwefel- und Schwefelsäurebestimmung, 1) durch Behandeln mit Salpetersäure und Schmelzen mit kohlen-saurem Natron von Nr. 1, 3, 54, 55 a, 2) durch Schmelzen mit Kaliumsalpetersaurem Kali von Nr. 16, 22 und 55 b.

	Lufttrockne Substanz	BaO, SO ₃ aus derselben	Auf 100 Th. getrockneter Substanz berechnete Menge von Schwefelsäure
1)	48,037	0,5692	0,464
3)	55,214	0,6588	0,472
16)	8,054	0,0940	0,479
22)	7,820	0,1015	0,517
54)	39,349	0,4040	0,395
55 a)	44,261	0,5338	0,465
55 b)	6,723	0,0832	0,477

0,471

Schwefelbestimmung in der mit Baryt erhaltenen Asche.

Lufttrockne Substanz	BaO, SO ₃ aus derselben	Auf 100 Th. getrockneter Substanz berechnete Menge von Schwefelsäure	Lufttrockne Substanz	BaO, SO ₃ aus derselben	Auf 100 Th. getrockneter Substanz berechnete Menge von Schwefelsäure	
54,431	0,0600	0,042	25)	67,189	0,0894	0,058
56,239	0,0780	0,053	26)	60,488	0,1282	0,088
61,857	0,0912	0,058	27)	63,799	0,1848	0,115
64,986	0,1256	0,077	28)	62,106	0,1694	0,108
62,585	0,1219	0,077	29)	63,206	0,1068	0,067
63,996	1,1339	0,083	32)	61,186	0,0882	0,057
63,040	0,1092	0,069	33)	69,496	0,0921	0,054
62,890	0,1025	0,064	34)	63,458	0,0901	0,056
69,072	0,1106	0,063	35)	65,191	0,0972	0,059
67,830	0,1368	0,080	36)	63,100	0,0928	0,059
52,528	0,2183	0,164	42)	60,399	0,0984	0,064
60,624	0,1421	0,093	44)	71,818	0,2181	0,119
60,104	0,1540	0,105	45)	62,297	0,1636	0,104
74,974	0,1618	0,083	46)	68,318	0,1587	0,090
68,467	0,1318	0,082	53)	68,187	0,0922	0,052
62,556	0,1218	0,077	54)	64,620	0,1181	0,060
63,107	0,1391	0,088	55)	70,109	0,0998	0,055
64,185	0,0769	0,048	56)	71,355	0,1479	0,081
63,691	0,1187	0,072				

Bestimmung der Aschenmenge.

Bei 100° getrocknete Substanz	Asche aus derselben	Aschengehalt der getrockneten Substanz in Procenten	Bei 100° getrocknete Substanz	Asche aus derselben	Aschengehalt der getrockneten Substanz in Procenten	
15,288	0,312	2,04	35)	13,074	0,291	2,22
13,033	0,308	2,36	40)	12,050	0,351	2,91
12,744	0,344	2,69	46)	10,553	0,379	3,59
11,725	0,328	2,79	48)	12,008	0,414	3,45
14,218	0,375	2,63	53)	11,425	0,216	1,89
15,259	0,460	3,01	57)	16,014	0,0924	0,58
12,316	0,258	2,05	58)	15,658	0,2032	1,29
14,113	0,309	2,19	59)	22,614	0,156	0,68
11,368	0,414	3,64	60)	12,686	0,725	5,72*)
10,593	0,219	2,07				

*) Die Asche von 57 reagirte stark alkalisch und entwickelte mit Salzsäure Kohlensäure; ebenso die Asche von 59. Die Asche von 58 reagirte sehr schwach alkalisch, die von 60 war neutral. 100 Gewichtstheile der Aschen enthalten:

	Kieselsäure	Phosphorsäure
57)	7,6	34,5
58)	11,4	37,6
59)	9,7	36,6
60)	6,1	49,3.

Das etwas hohe Kieselsäuregehalt von 58 ist durch einige Körnchen Sand veranlaßt, die sich in der Asche fanden.

Bestimmung der Kieselsäure.

	Aschenmenge	Menge der Kieselsäure	Kieselsäuregehalt der getrockneten Substanz in Procenten
57)	0,0924	0,007	0,044
58)	0,2032	0,023	0,147
59)	0,1560	0,015	0,066
60)	0,7250	0,044	0,847

Stickstoffbestimmung.

	Bei 100° ge- trocknete Substanz	Platin aus derselben	Stickstoffgehalt der bei 100° getrockneten Substanz in Procenten		Bei 100° ge- trocknete Substanz	Platin aus derselben	Stickstoff der bei getrock- neten Substanz Procent
1)	0,942	0,1501	2,31	82)	2,191	0,8676	2,3
2)	0,844	0,1342	2,26	83)	1,421	0,2144	2,1
3)	0,948	0,1544	2,31	84)	1,783	0,2403	1,9
4)	1,004	0,1544	2,18	85)	1,465	0,2283	2,2
5)	1,135	0,1610	2,01	86)	1,815	0,3023	2,3
6)	0,993	0,1623	2,32	87)	1,052	0,2964	4,0
7)	1,707	0,2643	2,20	88)	1,237	0,1904	2,1
8)	1,151	0,1546	1,90	89)	1,714	0,2324	1,9
9)	1,297	0,1786	1,96	40)	0,851	0,2545	4,2
10)	1,294	0,1746	1,92	41)	1,042	0,1437	1,9
11)	1,085	0,1403	1,83	42)	1,690	0,2080	1,7
12)	1,257	0,1729	1,95	43)	1,026	0,1909	2,6
13)	1,304	0,1543	1,68	44)	1,167	0,4161	5,0
14)	1,242	0,1434	1,63	45)	0,947	0,1438	2,1
15)	1,069	0,1404	1,86	46)	1,107	0,1452	1,8
16)	1,881	0,2097	1,54	47)	0,958	0,1319	1,9
17)	1,399	0,1753	1,78	48)	1,029	0,3532	4,3
18)	1,388	0,1784	1,82	49)	0,891	0,2343	3,7
21)	1,652	0,2610	2,25	50)	1,457	0,3589	3,4
22)	1,363	0,2062	2,37	51)	0,909	0,3084	4,3
23)	1,092	0,1896	1,81	52)	1,342	0,4548	4,3
24)	1,713	0,2761	2,29	53)	1,559	0,2443	2,2
25)	1,377	0,1873	1,93	54)	1,958	0,2633	1,9
26)	1,620	0,2056	1,80	55)	1,192	0,1854	2,2
27)	2,616	0,4386	2,38	56)	1,329	0,2990	2,3
28)	2,379	0,4633	2,30	57)	1,212	0,1495	2,0
29)	0,984	0,1524	2,19	58)	1,291	0,1730	2,1
30)	1,747	0,2413	1,96	59)	1,135	0,1680	2,4
31)	1,398	0,2147	2,18	60)	1,012	0,2656	4,3

Aus den mitgetheilten Resultaten der Analyse ergibt sich der Procentgehalt der Samen an den einzelnen Bestandtheilen wie folgt :

A. Phosphorsäure, Stickstoff und Wasser in den lufttrocknen Samen.

(Die Anordnung ist so, daß die an Phosphorsäure reichsten Samen derselben Pflanzenart und Varietät zu oberst in der Reihe stehen.)

		Phosphor- säure	Stickstoff	Wasser
Roggen.				
1)	Sommer-Roggen von Schleifsheim . . .	0,869	2,05	14,16
2)	Winter-Roggen " " . . .	0,938	1,91	13,61
3)	" " " Brennberg . . .	0,898	2,04	13,86
4)	" " " Mönchshofen . . .	0,886	2,04	11,77
5)	" " " Tiefenellern . . .	0,878	1,88	14,19
6)	" " " Geisfeld . . .	0,875	1,89	14,24
7)	" " " Gelchsheim . . .	0,867	1,95	13,12
8)	" " " Gerhardsbrunn . . .	0,859	1,84	14,06
9)	" " " Illerfeld . . .	0,856	2,04	13,59
10)	" " " Litzendorf . . .	0,798	1,68	14,31
11)	" " " Triesdorf . . .	0,779	1,65	13,74
Weizen.				
12)	Sommer-Weizen von Schleifsheim . . .	1,025	1,99	13,47
13)	Arnautischer Weizen von Schleifsheim . . .	0,903	1,65	14,33
14)	Winter-Weizen von Triesdorf . . .	1,019	2,02	12,43
15)	" " " Gelchsheim . . .	1,003	2,00	13,16
16)	" " " Triesdorf *) . . .	0,999	1,96	13,10
17)	" " " Geisfeld . . .	0,968	2,00	13,83
18)	" " " Litzendorf . . .	0,915	1,88	13,68
19)	" " " Mönchshofen **) . . .	0,914	1,99	11,04
20)	" " " Mönchshofen . . .	0,899	1,97	10,97
21)	" " " Martinshöhe . . .	0,866	1,91	13,11
22)	" " " Brennberg . . .	0,808	1,74	13,39
Gerste				
23)	Vierzeilige Gerste von Schleifsheim . . .	0,980	1,86	13,16
24)	Zweiseilige Gerste von " . . .	1,014	1,90	13,77
25)	" " " Gerhardsbrunn . . .	0,947	1,72	12,36
26)	" " " Litzendorf . . .	0,903	1,64	13,94
27)	" " " Geisfeld . . .	0,902	1,68	13,71
28)	" " " Illerfeld . . .	0,889	1,70	12,51

*) Fast rein weißer Winter-Weizen.

**) Vor der völligen Reife geschnitten.

150 *Mayer, über das Verhältniß der Phosphorsäure*

		Phosphor- säure	Stickstoff	
54)	Zweizeilige Gerste von Mönchshofen	0,867	1,73	1
10)	" " " Gelchsheim	0,808	1,67	1
11)	" " " Brenberg	0,806	1,59	1
9)	" " " Triesdorf	0,786	1,68	1

Hafer.

26)	Hafer von Triesdorf	0,888	1,56	1
46)	" " Illerfeld	0,821	1,67	1
39)	" " Gerhardsbrunn	0,778	1,66	1
13)	" " Litzendorf	0,767	1,46	1
18)	" " Schleifsheim	0,757	1,58	1
17)	" " Brenberg	0,754	1,56	1
15)	" " Geisfeld	0,718	1,60	1
16)	" " Gelchsheim	0,707	1,29	1
14)	" " Tiefenellern	0,691	1,40	1

27)	Sommer-Emmer von Schleifsheim	0,998	2,07	1
28)	Winter-Emmer " "	0,992	1,99	1
43)	Winter-Spelz von Illerfeld	0,994	2,81	1
23)	" " " Schleifsheim	0,740	1,56	1
48)	Auslöserbsen aus dem Garten	1,319	4,41	
52)	Böhmische Felderbsen ebendaher	1,281	4,38	
40)	Felderbsen von Schleifsheim	0,891	3,67	1
49)	Zwergbohnen aus dem Garten	1,068	3,32	1
50)	Zierstangenbohnen ebendaher	0,954	3,17	
44)	Magasanbohnen von Schleifsheim	1,284	4,43	1
51)	" " Pöttmes	1,136	4,25	1
37)	Wicken von Schleifsheim	0,888	3,42	1
42)	Mais von Schleifsheim	0,795	1,52	1
57)	Superfeines Weizenmehl Nr. 0	0,174	1,74	11
58)	Weizenmehl Nr. 4	0,422	1,91	11
59)	Suppengries aus Weizen Nr. G	0,216	2,11	11
60)	Grobe Weizenkleie Nr. 6	2,486	3,78	11

B. Phosphorsäure, Stickstoff und Asche in den getrockneten Samen.

		Phosphor- säure	Stickstoff	
32)	Sommer-Roggen von Schleifsheim	1,014	2,38	
35)	Winter-Roggen " "	1,086	2,21	1

		Phosphor- säure	Stickstoff	Aesche
Winter-Roggen	von Brenenberg	1,044	2,37	2,05
"	" Geisfeld	1,019	2,19	—
"	" Mönchshofen	1,005	2,32	—
"	" Tiefenellern	1,004	2,18	—
"	" Gerhardsbrunn	0,999	2,14	—
"	" Gelchsheim	0,998	2,25	—
"	" Illerfeld	0,991	2,36	—
"	" Litzendorf	0,981	1,96	—
"	" Triesdorf	0,908	1,91	2,07

Weizen.

Sommer-Weizen	von Schleifsheim	1,185	2,29	2,19
Armenischer Weizen	ebendaher	1,058	1,93	—
Winter-Weizen	von Triesdorf	1,163	2,31	—
"	" Gelchsheim	1,156	2,31	2,04
"	" Triesdorf	1,149	2,26	—
"	" Geisfeld	1,125	2,32	—
"	" Litzendorf	1,060	2,18	—
"	" Mönchshofen	1,027	2,24	1,89
"	" Mönchshofen	1,009	2,21	—
"	" Martinshöhe	0,997	2,18	—
"	" Brenenberg	0,985	2,01	2,86

Gerste.

Vierzellige Gerste	von Schleifsheim	1,129	2,15	—
Zweizeilige Gerste	" "	1,176	2,20	2,69
"	" Gerhardsbrunn	1,081	1,96	—
"	" Litzendorf	1,048	1,90	—
"	" Geisfeld	1,045	1,95	—
"	" Illerfeld	1,017	1,95	—
"	" Mönchshofen	0,971	1,94	—
"	" Gelchsheim	0,980	1,92	—
"	" Brenenberg	0,927	1,83	2,68
"	" Triesdorf	0,912	1,96	2,79

Hafer.

Hafer	von Triesdorf	0,965	1,80	3,64
"	" Illerfeld	0,981	1,89	3,59
"	" Gerhardsbrunn	0,900	1,92	—
"	" Litzendorf	0,879	1,68	—
"	" Schleifsheim	0,869	1,82	—
"	" Brenenberg	0,861	1,78	3,01
"	" Gelchsheim	0,845	1,54	—
"	" Geisfeld	0,833	1,86	—
"	" Tiefenellern	0,801	1,63	—

		Phosphor- säure	Stickstoff
27)	Sommer-Emmer von Schleifsheim	1,153	2,38
28)	Winter-Emmer " "	1,148	2,30
43)	Winter-Spelz von Illerfeld	1,138	2,64
23)	" " " Schleifsheim	0,860	1,81
48)	Auslöserbsen aus dem Garten	1,458	4,87
52)	Böhmische Felderbsen ebendaher	1,408	4,81
40)	Felderbsen von Schleifsheim	1,025	4,25
49)	Zwergbohnen aus dem Garten	1,189	3,73
50)	Zierstangenbohnen ebendaher	1,054	3,49
44)	Magazanbohnen von Schleifsheim	1,469	5,06
51)	" " Pöttmes	1,288	4,82
37)	Wicken von Schleifsheim	1,040	4,00
42)	Mais von Schleifsheim	0,918	1,74
57)	Superfeines Weizenmehl Nr. 0	0,200	2,01
58)	Weizenmehl Nr. 4	0,485	2,19
59)	Suppengries aus Weizen Nr. G	0,249	2,44
60)	Grobe Weizenkleie Nr. 6	2,820	4,82

Die relativen Mengen von Phosphorsäure und Stickstoff sind durch die nachfolgenden Zahlen ausgedrückt. Die Anordnung ist wiederum so, daß die an Phosphorsäure reichsten Samen zu oberst in der Reihe stehen.

Auf 1,00 Phosphorsäure sind enthalten

Stickstoff :

32)	Sommer-Roggen	2,34	6)	Winter-Weizen	2
35)	Winter-Roggen	2,04	4)	" "	2
22)	" "	2,27	53)	" "	2
29)	" "	2,15	55)	" "	2
56)	" "	2,31	38)	" "	2
31)	" "	2,17	5)	" "	2
33)	" "	2,14	45)	Vierzeilige Gerste	1
21)	" "	2,25	7)	Zweizeilige Gerste	1
36)	" "	2,38	41)	" "	1
30)	" "	2,04	8)	" "	1
34)	" "	2,11	12)	" "	1
24)	Sommer-Weizen	1,93	47)	" "	1
25)	Arnautischer Weizen	1,83	54)	" "	1
1)	Winter-Weizen	1,99	10)	" "	2
3)	" "	1,99	11)	" "	1
2)	" "	1,97	9)	" "	2

36) Hafer	1,86	52) Felderbsen	3,42
46) "	2,03	40) "	4,14
30) "	2,13	49) Zwergbohnen	3,14
13) "	1,91	50) Zierstangenbohnen	3,31
18) "	2,09	44) Magazanbohnen	3,44
17) "	2,07	51) "	3,74
19) "	1,82	37) Wicken	3,84
15) "	2,23	42) Mais	1,91
14) "	2,03	57) Superfeines Weizenmehl	10,05
27) Sommer-Emmer	2,06	58) Weizenmehl	4,51
28) Winter-Emmer	2,00	59) Gries aus Weizen	9,79
43) Winter-Spelz	2,32	60) Weizenkleie	1,53
20) " "	2,10		
45) Ansköerbsen	3,34		

Aus dem Schwefelsäuregehalt der mit Baryt bereiteten Asche berechnen sich für 100 Theile der getrockneten Samen folgende Mengen von Schwefelsäure :

22) Sommer-Roggen	0,057	8) Zweizeilige Gerste	0,083
23) Winter-Roggen	0,059	12) " "	0,080
27) " "	0,088	54) " "	0,060
29) " "	0,067	10) " "	0,064
26) " "	0,081	11) " "	0,063
30) " "	0,054	9) " "	0,069
21) " "	0,077	26) Hafer	0,083
35) " "	0,059	46) "	0,090
34) " "	0,056	13) "	0,164
24) Sommer-Weizen	0,072	18) "	0,082
25) Arnautischer Weizen	0,053	17) "	0,083
1) Winter-Weizen	0,042	16) "	0,105
3) " "	0,058	15) "	0,093
2) " "	0,053	27) Sommer-Emmer	0,115
4) " "	0,077	28) Winter-Emmer	0,108
43) " "	0,052	23) Winter-Spelz	0,048
35) " "	0,055	44) Magazanbohnen	0,119
45) Vierzeilige Gerste	0,104	42) Mais	0,064
7) Zweizeilige Gerste	0,077		

Aus 100 Theilen getrockneter Samen wurden durch Schmelzen mit Aetzkali oder durch Behandeln mit Salpetersäure und Schmelzen mit Soda folgende Mengen von Schwefelsäure erhalten :

22) Winter-Roggen	0,517	1) Winter-Weizen	0,464
54) Gerste	0,395	3) " "	0,472
16) Hafer	0,479	55) " "	0,471

Vergleichung zwischen der in der Asche gefundenen Menge von Schwefelsäure und der Totalmenge des Schwefel und der Schwefelsäure in 100 Theilen getrockneter Samen

	Stickstoff	Albuminate *)	Schwefelgehalt der Albuminate **)	Dem Schwefelgehalt entsprechende Menge von Schwefelsäure	Schwefelsäuregehalt der Asche	Summe der Schwefelsäure der Albuminate und der Asche	Schwefelsäure direct durch Schmelzen mit
22) Winter-Roggen	2,37	15,17	0,1517	0,3782	0,088	0,4662	0,5
1) Winter-Weizen	2,31	14,78	0,1478	0,3695	0,042	0,4115	0,4
3) " "	2,31	14,78	0,1478	0,3695	0,058	0,4275	0,4
55) " "	2,21	14,14	0,1414	0,3535	0,055	0,4085	0,4
54) Gerste . .	1,94	12,42	0,1242	0,3105	0,060	0,3705	0,3
16) Hafer . .	1,54	9,86	0,0986	0,2465	0,105	0,3515	0,4

*) In den Albuminaten hat man 15,6 pC. N angenommen, die gefundene Menge von N also mit 6,4 multiplicirt.

**) Der Schwefelgehalt der Albuminate ist zu 1 pC. angenommen.

Um die Grenzen, innerhalb welcher sich die Schwankungen in dem Gehalt der Samen an Wasser, Phosphorsäure und Stickstoff bewegen, auf einen Blick übersehen zu können sind in der folgenden Tabelle die niedrigsten und höchsten Zahlen, welche für diese Bestandtheile gefunden wurden sowie die mittleren, welche aus den Ergebnissen aller Analysen derselben Samenart berechnet wurden, zusammengestellt

Lufttrockene Samen bei 100° getrocknete Samen
enthalten in 100 Theilen :

	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
Roggen, 11 Sorten :						
Wasser . .	11,77	14,31	13,69	—	—	—
Phosphorsäure	0,779	0,938	0,864	0,903	1,086	0,999
Stickstoff . .	1,65	2,05	1,91	1,91	2,38	2,21
Weizen, 11 Sorten :						
Wasser . .	10,97	14,83	12,96	—	—	—
Phosphorsäure	0,808	1,025	0,938	0,935	1,185	1,078
Stickstoff . .	1,65	2,02	1,92	1,93	2,32	2,20

Lufttrockene Samen bei 100° getrocknete Samen
enthalten in 100 Theilen :

	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
--	-----------------------	--------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	---------------------

Gerste, 10 Sorten :

Wasser	10,75	14,02	13,05	—	—	—
Phosphorsäure	0,786	1,014	0,890	0,912	1,176	1,024
Stickstoff	1,59	1,90	1,72	1,88	2,20	1,98

Hafer, 9 Sorten :

Wasser	11,79	16,40	13,48	—	—	—
Phosphorsäure	0,838	0,691	0,759	0,801	0,965	0,876
Stickstoff	1,29	1,67	1,53	1,54	1,92	1,77

Das relative Verhältniß zwischen Phosphorsäure und Stickstoff aus dem mittleren Gehalte berechnet ist folgendes :

Roggen enthält auf 1,00 PO ₅	2,21 N
Weizen „ „	1,00 „ 2,04 „
Gerste „ „	1,00 „ 1,98 „
Hafer „ „	1,00 „ 2,02 „

Ueber die Zusammensetzung von Getreidearten liegen aus neuerer Zeit mehrere umfassende Arbeiten in der früher angegebenen statistischen Richtung vor; aber nur in einer derselben wurde der Stickstoff, die Asche und die Phosphorsäure in denselben Samen bestimmt.

Die beiden englischen Agricultur-Chemiker Way und Goston*) haben eine sehr große Anzahl Aschenanalysen von Weizen, Hafer und Gerste veröffentlicht. Der Gehalt der getrockneten Frucht an Phosphorsäure ist ziemlich constant. 26 Weizensorten wurden untersucht, in 24 schwankt derselbe zwischen 0,756 bis 0,993, in zwei fanden sich nur 0,647 und 0,701 pC. PO₅; der mittlere Gehalt aus allen Analysen ergibt sich zu 0,853 pC. Gerste**) wurden 13 Sor-

*) Jahrb. v. Liebig u. Kopp, 1849, 671 u. 1850, 666.

**) Ungeschälte Gerste, wie sich aus dem Kieselsäuregehalt der Asche ergibt.

ten untersucht; bei 12 derselben schwankt der Phosphorsäuregehalt zwischen 0,660 bis 0,980, eine enthielt 0,582; mittlere Gehalt an PO_4 aus allen Analysen berechnet betrug 0,776 pC. Hafer wurden 11 Sorten untersucht. Der Gehalt an PO_4 schwankt zwischen 0,435 bis 0,987 pC. Diese großen Schwankungen finden offenbar ihre Erklärung in dem Verhältniß der Spelzen zur Frucht, welches so sehr wechselnd

Eugen Peligot*) untersuchte 14 Weizensorten von verschiedensten Standorten auf einige ihrer organischen Bestandtheile. Er fand in Betreff des Stickstoffgehaltes sehr bedeutende Verschiedenheiten, einen procentischen Gehalt nämlich von 1,58 bis 3,44; der mittlere Gehalt bewegt sich zwischen 2,5 bis 2,5 pC. Ein sehr rauher Weizen, aus dem nördlichen Afrika stammend, in Verrières angebaut, enthielt die abnorm große Menge von 3,44 pC. N. Ein ägyptischer Weizen mit kleinem, hartem Korn enthielt 3,29 pC. N; der glatte, weiche Weizen enthielt im Allgemeinen die geringste Menge Stickstoff. Diese großen Schwankungen erlauben nicht, eine Mittelzahl zu berechnen. Sie rühren wahrscheinlich zum Theil davon her, daß die Weizensorten von verschiedenen Pflanzensvarietäten und Arten stammten. Es ist zu bedauern, daß Peligot nicht eine nähere Prüfung der Eiweißkörper und eine vollständige Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Asche vornahm. — Der Wassergehalt ist sehr constant (Minimum 13,2, Maximum 15,2, Mittel 14,1).

Jules Reiset**) untersuchte 20 Weizensorten, russischen, englischen, sicilischen etc. Ursprungs, meist in Frankreich cultivirt. Der Wassergehalt betrug im Minimum 12,2, im Maximum 16,5, im Mittel war er 14,4 pC.

*) Jahresb. von Liebig u. Kopp, 1849, 697; Dingler's polytechn. Journal, LXI, 446.

**) Jahresb. von Liebig u. Kopp, 1858, 758.

Der Stickstoffgehalt schwankt mit Ausnahme von 2 Sorten (2,87 und 2,61 pC.) zwischen 1,71 und 2,45 pC., das Mittel aus allen Analysen beträgt 2,08 pC. für die getrockneten Samen. Die Schwankungen sind ungleich geringer, als bei den von Peligot untersuchten Weizenarten. Der Aschengehalt schwankt zwischen 1,61 bis 2,98 pC. *) Aus diesen Aschenbestimmungen ergibt sich, daß der Stickstoff- und Aschengehalt des Weizens nicht in einfachen Verhältnissen stehen.

Reiset fand auf 1,00 Theile Asche :

im Weizen Nr. 17)	0,70	Stickstoff	(2,98	Asche	und	2,09	N)
„ „ „ 8)	1,31	„	(2,19	„	„	2,87	„)
„ „ „ 19)	1,01	„	(2,13	„	„	2,15	„)
„ „ „ 4)	0,89	„	(2,10	„	„	1,87	„)
„ „ „ 15)	1,24	„	(1,61	„	„	2,00	„)

Sehr beachtenswerth ist die Beobachtung, daß wenn man aus derselben Weizensorte die vollen, vollkommenen Körner und die mageren, runzlichen aussucht, sich oft ein beträchtlicher Unterschied ergibt; letztere sind nämlich meist reicher an Stickstoff und Asche, dagegen ärmer an Wasser, als erstere.

An diese Beobachtung schloßen sich Millon's **) interessante Wahrnehmungen über die Art der Eiweißkörper, die im Weizen und in den verschiedenen Körnern desselben Weizens enthalten sind. Er fand in einem rothen, englischen Weizen, aus dem Stickstoff berechnet, 10,3 pC. Eiweißstoffe, aber nur ungefähr 6 pC. Kleber (direct durch Auskneten bestimmt). In einer anderen Sorte derselben Frucht, bei Guyotville in Algier gebaut, waren 11,5 pC. Eiweißstoffe, aber gar kein Kleber, sondern nur eine trockene, zerreib-

*) Aus dem chem.-pharm. Central-Blatt für 1854, S. 145, wo sich in Betreff des Aschengehaltes mehrere Druckfehler vorfinden.

**) Jahresber. von Liebig und Kopp für 1854, S. 789.

liche Materie, 4,8 pC. betragend, enthalten. Bei der Untersuchung desselben Weizens, am gleichen Orte im folgenden Jahre geerntet, fand Millon zweierlei Körner, eine kleine Menge sehr glatter, kleberreicher (11,8 pC.), und die große Menge sehr mehreich und weiß, ohne Klebergehalt.

Man findet fast nie einen Weizen, der nicht aus diesen beiden, früher bereits characterisirten Arten von Körnern bestehe, und es ist sehr wahrscheinlich, daß der lösliche Eiweißstoff, der in den eben erwähnten Fällen den Kleber vertritt, nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Pflanzeiweiß oder dem Legumin, und daß zwischen ihm und den Phosphaten wieder ein anderes Verhältniß besteht, wie zwischen diesen und den genannten Eiweißstoffen.

Millon theilt in der citirten Arbeit die Untersuchung einer Anzahl bei Lille cultivirter Weizensorten und aus Algä und Odessa mit. Er fand den Wassergehalt der französischen Sorten im Mittel von 7 Proben zu 17,1 pC., denjenigen der anderen im Mittel von 8 Proben zu 12,9 pC. Der Stickstoffgehalt schwankt bei 20 Proben, mit Ausschluß der beiden Extreme (1,588 und 2,729 pC.), zwischen 1,637 und 2,435. Das Mittel aller Zahlen ist 1,97 für den getrockneten Samen. — Was in Betreff eines Verhältnisses zwischen der Summe der Aschenbestandtheile und dem Stickstoffgehalt bei Reiset's Resultaten gesagt wurde, gilt auch hier.

Die Untersuchung von Fehling und Faist *) ist die einzige umfassendere, mit in Deutschland cultivirten Getreidearten angestellte, in der zugleich Wasser, Stickstoff, Asche und Phosphorsäure bestimmt wurde. Ich bespreche dieselbe deshalb etwas ausführlicher.

Der Wassergehalt der einzelnen Getreidearten schwankt wenig; im Mittel beträgt er :

*) Dingler's polyt. Journ. CXXIV, 228.

für 7 Sorten Roggen 14,17 pC.
 „ 6 „ Gerste 14,59 pC.
 „ 8 „ Hafer 14,41 pC.

In 100 Theilen getrockneter Substanz fanden die beiden Chemiker folgende Gehalte an Phosphorsäure, Stickstoff und Asche :

	PO ⁵	N	Auf		
			1,00PO ₅	1,00Asche	
	Asche	N	N	N	
Roggen von Ochsenhausen 1850	0,97	1,91	1,90	1,97	1,01
„ „ Hohenheim 1850	0,95	2,45	2,30	2,52	1,06
„ „ Kirchberg 1851	0,87	2,14	1,99	2,46	1,07
„ „ Hohenheim 1851	0,85	2,06	2,05	2,42	1,00
„ „ Ochsenhausen 1851	0,78	2,05	1,97	2,63	1,04
„ „ Ellwangen 1850	0,72	2,20	1,82	3,05	1,21
„ „ Ellwangen 1851	0,67	1,61	2,02	2,40	1,25
Gerste von Hohenheim 1850	1,13	2,44	2,82	2,16	0,87
„ „ Ellwangen 1850	1,13	1,88	2,62	1,66	0,72
„ „ Kirchberg 1850	1,07	2,04	2,92	1,90	0,69
„ „ Ellwangen 1851	1,07	1,99	3,04	1,86	0,65
„ „ Ochsenhausen 1851	0,95	1,86	2,78	1,96	0,67
„ „ Hohenheim 1851	0,86	2,13	2,73	2,48	0,78
Hafer von Hohenheim 1851	0,98	2,03	2,89	2,07	0,70
„ „ Hohenheim 1850	0,85	2,25	2,78	2,64	0,81
„ „ Ochsenhausen 1851	0,83	1,80	2,66	2,17	0,67
„ „ Kirchberg 1850	0,82	1,79	2,89	2,18	0,62
„ „ Kirchberg 1851	0,81	2,02	2,95	2,49	0,68
„ „ Ochsenhausen 1850	0,80	1,92	3,01	2,40	0,64
„ „ Ellwangen 1850	0,79	1,86	2,65	2,35	0,70
„ „ Ellwangen 1851	0,66	1,66	2,90	2,86	0,57
Winterweizen v. Hohenheim 1850	0,71	2,05	1,97	2,89	1,04
Wintergelweizen von Hohenheim 1851	0,72	1,95	1,97	2,71	0,99

In 100 Theilen enthalten die getrockneten Samen :

	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittlerer Gehalt
Roggen :			
Phosphorsäure	0,67	0,97	0,83
Stickstoff	1,61	2,45	2,06
Asche	1,82	2,30	2,01
Gerste :			
Phosphorsäure	0,86	1,13	1,04
Stickstoff	1,86	2,44	2,05
Asche	2,62	3,04	2,82

Hafer :	Niedrigster Gehalt	Höchster Gehalt	Mittl. Geh
Phosphorsäure	0,66	0,98	0,8
Stickstoff	1,66	2,25	1,9
Asche	2,65	3,01	2,8

Das relative Verhältnifs zwischen Phosphorsäure und Stickstoff aus dem mittleren Gehalt berechnet, ist folgendes :

Roggen enthält auf 1,00 PO ³	2,48 N
Gerste „ „ 1,00 „	1,97 N
Hafer „ „ 1,00 „	2,38 N

Fehling und Faist haben im Verhältnifs zur Phosphorsäure mehr Stickstoff gefunden, wie ich; dagegen haben die absolute Menge des Stickstoffes und namentlich die Phosphorsäure durchschnittlich niedriger erhalten. Auch die Schwankungen im Gehalte an Phosphorsäure bei derselben Getreidesorte sind viel erheblicher. Aehnliches zeigt sich bei der Bestimmung dieser Säure in Getreidearten von Way und Ogston, und es wäre möglich, dafs die Methode der Einäscherung nicht ohne Einflufs auf dies Resultat gewesen sei*). Diese Chemiker haben alle ohne Zusatz von Barium eingeeschert, sie erhielten also in ihrer Asche pyrophosphorsäure Salze. Abgesehen davon, dafs man nicht mit voller Sicherheit weifs, ob nicht unter diesen Umständen ein Verlust von Phosphorsäure beim Einäschern selbst zuweilen stattgefunden hat, liegt eine grofse Schwierigkeit in dem vollständigen Ueberführen der Phosphorsäure in die dreibasische Modification, auf welche man nicht genug Aufmerksamkeit verwenden kann**), da eine unvollständige Ueberführung wohl oft der Grund von ungenauen Bestimmungen ist. — Das Verhältnifs zwischen dem Stickstoffgehalt und der Gesammt

*) Way und Ogston stellen dies zwar nach Versuchen, welche sie in Folge der Strecker'schen Arbeit unternahmen, in Abrede.

**) Vgl. F. Keller, Fleischaschenanalysen, Annalen der Chem. und Pharm. LXX, 91; R. Weber, Bestimmung der Phosphorsäure ebendas. LXX, 278 und Fresenius, ebendas. LXXXVI, 216.

ge der Asche ist nach diesen Bestimmungen ein concretes, als das zwischen dem Stickstoffgehalt und der Phosphorsäure, und es lassen sich aus den relativen Mengen der letzteren beiden Bestandtheile, wie sie für die einzelnen Samen derselben Art von Fehling und Faist erhalten wurden, kaum Verhältniszahlen für die betreffenden Aschenarten im Allgemeinen ableiten.

Ich glaube aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung und aus bereits früher festgestellten Thatsachen folgende allgemeine Folgerungen ziehen zu dürfen :

1) Der Gehalt der Getreidekörner an Wasser ist sehr constant, auch wenn dieselben unter den verschiedensten klimatischen und Boden-Verhältnissen gewachsen sind.

2) Verhältnismässig nicht so constant ist der Gehalt derselben an Phosphorsäure und an Stickstoff, doch bewegt sich in bestimmten, ziemlich engen Grenzen.

Viele Abnormitäten, welche namentlich ältere Analysen zeigen, haben ihren Grund in einer mangelhaften Methode der Einäscherung, der Trennung und der Gewichtsbestimmung^{*)}.

3) Der Aschengehalt der von den Spelzen befreiten Getreidearten variirt ebenfalls innerhalb enger Grenzen. In ungeschälten Getreide sind die Schwankungen grösser, der Aschengehalt wesentlich abhängig von dem Gewichtsverhältniss der Spelze zur Frucht.

4) Die verschiedenen Mehlsorten, von einer und derselben Getreideart gemahlen, enthalten, je weisser und feiner dieselben sind, um so weniger Stickstoff, um so weniger Salze und in

*) Dies ist sicher nicht zu viel gesagt, wenn man sich erinnert an die Versuche und Bestimmungen von Hermbstädt, die noch bis auf die neueste Zeit in den Lehrbüchern figuriren, und an die Erfahrungen des königl. preussischen Landesökonomie-Collegiums.

diesen um so weniger phosphorsaure Verbindungen. feinsten Mehlsorten haben also als plastisches Nahrungsmittel geringeren Werth, wie die sogenannten geringeren Sorten.

5) Die Kleie von Getreide ohne Spelzen enthält sehr große Menge von Stickstoff und von Salzen. Die Asche derselben besteht größtentheils aus phosphorsauren Verbindungen und enthält nur wenig Kieselerde; sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Asche der Spelzen. Kleie ist als ein höchst werthvolles Nahrungsmittel zu betrachten.

6) Die Früchte der Leguminosen enthalten mehr Stickstoff und meist mehr Phosphorsäure, als diejenigen der Getreidearten.

7) Das Verhältniß der Phosphorsäure zu den Basen ist in den Getreidekörnern ein anderes, wie in den Hülsenfrüchten; jene enthalten *in der Asche* zweibasisch-^{*}), diese dreibasisch phosphorsaure Salze.

Damit ist nicht gesagt, daß die in den *Leguminosen Früchten* enthaltenen phosphorsauren Salze dreibasisch seien; es ist vielmehr Grund zur Annahme vorhanden, daß die Phosphorsäure hier in derselben Modification, wie in den Getreidekörnern enthalten sei, und daß *das Alkali*, was in der Asche *mehr* an diese Säure gebunden vorfindet, den Samen mit dem für sie charakteristischen Eiweißstoff dem Legumin, verbunden ist.

8) Die Existenz der Eiweißstoffe ist bedingt durch die Gegenwart der phosphorsauren Verbindungen. Zwischen den Eiweißstoffen und der Phosphorsäure, resp. den phosphorsauren Salzen bestehen bestimmte Verhältnisse, so zwar, daß

^{*}) Erdmann fand sogar in einer Weizenasche 60,4 pC. PO₃; die Asche enthielt einbasisch-phosphorsaure Salze; *Annal. d. Chem. Pharm.*, LIV, 353.

mit der Zunahme der Menge der Eiweißkörper eine proportionale Zunahme der Menge der Phosphorsäure, resp. der phosphorsäuren Salze stattfindet.

9) Dießes Verhältniß ist für jeden der Eiweißstoffe ein anderes: für das lösliche Pflanzeneiweiß, für das Legumin, für den Kleber. Die Früchte der Leguminosen, in welchen hauptsächlich Legumin mit löslichem Eiweiß vorkommt, enthalten auf gleiche Menge Phosphorsäure ein und einhalb- bis zweimal so viel Stickstoff, als die Getreidekörner, deren Albuminate vorzugsweise aus Kleber mit wenig löslichem Eiweiß bestehen.

10) Wenn einer dieser Eiweißkörper in Samen derselben Pflanzenart und Varietät in größerer oder geringerer Menge durch einen anderen vertreten ist, wie solches Millon für Weizen gezeigt hat, so wird natürlich dadurch das Verhältniß des Stickstoffes zur Phosphorsäure ein anderes.

11) In den Getreidekörnern scheint das lösliche Eiweiß hauptsächlich in dem mittleren, stärkemehlreichen Theil enthalten zu sein, während die äußeren Theile des Samens die größte Menge von Kleber und mit diesem die größte Menge Phosphorsäure enthalten.

12) Aus der Gesamtmenge der Asche einer Frucht kann man nur sehr bedingt auf ihren Gehalt an Stickstoff schließen, weil die Asche neben den Bestandtheilen, die zum Stickstoff, resp. zu den Eiweißstoffen in unmittelbarer Beziehung stehen, auch solche enthält, bei denen dießes nicht der Fall ist, und weil sich die Basen — wenigstens bis zu einem gewissen Grade — vertreten können.

13) Aus dem Schwefelsäuregehalt der Aschen, bereitet nach den bisher üblichen Methoden, kann kein Schluß auf den Schwefelsäuregehalt der organischen Substanz gemacht werden, aus welcher die Asche erhalten wurde.

Die Aschenanalysen der meisten Früchte ergaben einen bedeutenden Gehalt an Magnesia; es ist nachgewiesen, daß,

mindestens ein Theil dieser Base als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in den Körnerfrüchten enthalten ist. Gerade bei der Erörterung des Verhältnisses zwischen den Mengen des Stickstoffes und der Phosphorsäure drängt sich die Frage auf, ob wir berechtigt sind, allen durch die Verbrennung mit Natron-Kalk erhaltenen Stickstoff als von Eiweißstoffen herrührend zu betrachten, oder vielmehr, ob die Menge des Stickstoffes, der als Ammoniak in diesen Früchten enthalten ist, gegenüber der Menge desjenigen, den die Huminate enthalten, so klein ist, daß man den Ammoniakgehalt vernachlässigen darf, wie dies bisher allgemein üblich war, ohne einen merklichen Fehler zu begehen. Ich hoffe in einiger Zeit etwas zur Lösung dieser Frage beitragen zu können, ebenso wie ich auch die in der vorliegenden Untersuchung berührten Verhältnisse an anderen Pflanzenarten und Organen verfolgen und prüfen werde.

Ich genüge nur einer Verpflichtung, wenn ich gegen Herrn Prof. v. Liebig, in dessen Laboratorium ich meine Arbeit ausführte, meinen Dank ausspreche für seinen Beistand mit dem er mich fortwährend unterstützte. Ebenso bin ich Herrn Director Dr. Fraas verpflichtet, dessen gütiger Vermittlung ich das ganze Material zur Untersuchung verdanke.

Anhang.

Ueber die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyde und der Thonerde.

Die Eigenschaft der Weinsäure, eine Fällung von Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak zu verhindern, benutzte man seit geraumer Zeit vielfach zur Trennung dieser Oxyde von der Phosphorsäure. Otto schlug die Methode vor läng-

ab zwanzig Jahren vor. Man löst zu dem Ende die phosphorsaure Verbindung in einer Säure, am besten in Salzsäure, und setzt dazu so viel Weinsäure, daß beim Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Man fügt darauf zur ammoniakalischen Flüssigkeit eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche mit so viel Ammoniaksalz versetzt ist, daß ätzendes Ammoniak in derselben keine Fällung hervorbringt. Die Phosphorsäure fällt als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia heraus. *) Man scheint anzunehmen, daß in der Lösung eines Magnesiasalzes, welche mit so viel Ammoniaksalz versetzt ist, daß caustisches Ammoniak darin keine Fällung hervorbringt, auch durch Weinsäure bei vorwaltendem Ammoniak keine Fällung entsteht. Diefs ist aber nur im Falle, wenn ein sehr großer Ueberschufs von Ammoniaksalzen zugegen, oder wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Im anderen Falle schlägt sich basisch-weinsaure Magnesia nieder, welche das Gewicht der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vermehrt. Durch Anwaschen mit Ammoniak haltendem Wasser läßt sich dieselbe nicht entfernen. In diesem Umstande liegt eine Fehlerquelle, auf welche man, wie ich glaube, nicht hinlänglich aufmerksam gewesen ist. Fresenius **) und Will ***) heben zwar hervor, daß sich dem Niederschlage von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia leicht krystallinische weinsaure Magnesia beimische, ohne aber näher auf die Sache einzugehen, oder ein Mittel anzugeben, wie der Uebelstand sicher vermieden werden könne.

*) Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie, 2. Aufl., II, 2, 585; H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie, 1851, II, 399, 522, 533; Fresenius, quantitative Analyse, 3. Aufl., II, 226.

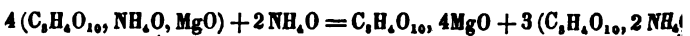
**) Journal f. pract. Chemie, XLV, 258. Ebenso in der quantitativen Analyse a. a. O., „daß man einen Ueberschufs von Magnesiasalz vermeiden müsse“.

***) Anleitung z. chemischen Analyse, 2. Aufl., 137.

Ich will einige Worte darüber, sowie über die Entstehung und Eigenschaften dieses weinsauren Magnesiasalzes sagen, welches bis jetzt, so viel mir bekannt, nicht beschrieben worden ist.

Die neutrale weinsaure Magnesia bildet mit den entsprechenden weinsauren Salzen der Alkalien Doppelsalze, die auf ein Aequivalent Weinsäure ein Aequivalent Magnesia und ein Aequivalent Alkali enthalten. Diese Salze sind leicht in Wasser löslich, viel leichter als die neutrale weinsaure Magnesia. Durch Zusatz von Aetzammoniak entsteht in den Lösungen dieser Doppelsalze, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, ein krystallinischer Niederschlag von basisch-weinsaurem Magnesiasalz. Dieser Niederschlag hat die gleiche Zusammensetzung, ob er aus dem Kali-, Natron- oder Ammoniumdoppelsalz abgeschieden worden ist.

Die Gegenwart von einem Aequivalent Ammoniumsalz mit ein Aequivalent Magnesiasalz verhindert bekanntlich die Abscheidung der Magnesia durch caustisches Ammoniak, wenn sich Doppelsalze, z. B. von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia, bilden. Auch wenn diese Basen mit Weinsäure gebunden sind, bildet sich ein Doppelsalz, welches aber durch caustisches Ammoniak in der Weise zerlegt wird, daß basisch-weinsaure Magnesia und neutrales weinsaures Ammoniak entsteht:



Die Schwerlöslichkeit der basisch-weinsauren Magnesia ist der Grund dieser Zerlegung, und nur ein sehr großer Ueberschuss von Ammoniumsalzen verhindert ihre Abscheidung, weil Salmiak haltendes Wasser die basisch-weinsaure Magnesia leichter löst, als Wasser.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen angewendet, die in 100 CC. enthielten:

6,04 Grm. schwefelsaure Magnesia,
 15,00 Grm. Weinsäure,
 5,35 Grm. Chlorammonium,

Mengen also, die in gleichen Volumtheilen äquivalente Mengen dieser Körper enthielten.

Eine Mischung von 2 Vol. schwefelsaurer Magnesia- und 1 Vol. Weinsäurelösung bleibt, mit Ammoniak neutral oder schwach alkalisch gemacht, in der Kälte und beim Erwärmen klar. Wird diese Mischung mit mehr Ammoniak versetzt, so entsteht fast augenblicklich ein rasch sich verändernder Niederschlag. Ebenso verhält sich eine Mischung aus gleichen Volumtheilen schwefelsaurer Magnesia- und Weinsäurelösung.

Setzt man zu 2 Vol. Magnesia- und 1 Vol. Weinsäurelösung, 1 oder 2 Vol. Chlorammoniumlösung, 1 oder 2 Vol. Weinsäurelösung und Ammoniak im Ueberschuss, so entstehen in der Kälte nach einigen Minuten, schneller beim Erwärmen, Niederschläge. Die Niederschläge entstehen auch, wiewohl in geringerer Menge, wenn das gleiche oder doppelte Volum der ganzen Mischung an Wasser zugesetzt ist.

Gleiche Volumina Magnesia- und Weinsäurelösung (von je dem 1 Vol.) und 2 oder 3 Vol. Chlorammoniumlösung geben mit Ammoniak ebenfalls Niederschläge. Die Mischung mit 2 Vol. Chlorammoniumlösung giebt auch mit ihrem gleichen oder doppelten Volum Wasser gemischt geringe Niederschläge; die Mischung mit 3 Vol. Chlorammoniumlösung, mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt, ebenfalls, mit dem doppelten aber bleibt sie in der Kälte und beim Erwärmen selbst nach 24 Stunden, vollkommen klar. Wendet man statt 2 Vol. Chlorammoniumlösung 8 oder 12 an, so entstehen wiederum, jedoch in der Kälte erst nach längerer Zeit, geringe Niederschläge. Beim Vermischen mit dem gleichen Volum Wasser entstehen dieselben nicht mehr.

Wenn man nach der Methode von Otto verfährt, bleibt nach dem Ausfällen der phosphorsauren Ammon Magnesia stets ein Ueberschufs von Magnesia in Lösung ein gröfserer oder geringerer Theil derselben wird als basisch-weinsaure Magnesia mitniederfallen, wenn nicht Ammonsalze in hinlänglicher Menge zugegen sind.

Man thut deshalb gut, sich eine Lösung von oben S. 134 angegebenen Gehalt an Weinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium zu machen. Die Mischung wird zwar für sich mit caustischem Ammonium schwach getrübt, aber da doch mindestens $\frac{1}{2}$ ihres Magnesiagehaltes als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia herabfällt und da die Flüssigkeit, zu der sie gesetzt wird, ebenfalls ziemlich verdünnt ist, so hat man nicht zu befürchten, dass basisch-weinsaure Magnesia mitniederfallen könnte. Wenn in 100 CC. 10 Grm. Weinsäure, 4 Grm. schwefelsaure Magnesia und 11 Grm. Chlorammonium enthalten sind, so wird die Flüssigkeit auch für sich nicht durch caustisches Ammonium getrübt.

Die Analyse der basisch-weinsauren Magnesia ergab folgende Resultate :

1) dargestellt aus einer Lösung von 1 Aequivalent Weinsäure und 2 Aeq. schwefelsaurer Magnesia durch Zusatz von Ammoniak : 0,931 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gab in Salzsäure gelöst, durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt, 0,819 Grm. $2 \text{ MgO}, \text{ PO}_5$;

2) dargestellt aus einer Lösung von 1 Aeq. Weinsäure, 1 Aeq. Magnesia und 2 Aeq. Chlorammonium, durch Zusatz von Ammoniak :

a. 1,085 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, wenn oben behandelt, 0,973 Grm. $2 \text{ MgO}, \text{ PO}_5$;

b. 2,106 Grm. derselben Substanz gaben: geglüht und mit Schwefelsäure abgedampft 2,012 Grm. $\text{MgO}, \text{ SO}_3$;

c. 1,1811 Grm. derselben Substanz gaben, mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali verbrannt, 0,7915 Grm. CO₂ und 0,3924 Grm. HO ;

3) dargestellt aus weinsaurem Magnesia-Natron durch Säugen von Ammoniak : 1,078 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,962 Grm. 2 MgO, PO₅.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das bei 100° getrocknete Salz die Formel



gefunden

	berechnet	gefunden			
		1.	2 a.	2 b.	3.
C	19,23	—	18,28	—	—
H	3,20	—	3,69	—	—
MgO	32,68	31,99	32,58	32,36	32,46.

Die basisch- weinsaure Magnesia stellt ein weißes, sanftes Krystallpulver dar. Unter dem Mikroskop sieht man kugelförmige Körner, an denen man nur dann eine krystallische Structur wahrnehmen kann, wenn sich das Salz sehr langsam aus verdünnter Lösung abgeschieden hat. An getrockneten Stellen des Glases setzt es sich wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia an. Beim Glühen im Tiegel schmilzt das Salz nicht; es schwärzt sich nur vorübergehend und es ist nicht schwieriger, einen weißen Rückstand zu erhalten, als wenn man phosphorsaure Ammoniak-Magnesia glüht. Ueber 100° erhitzt verliert das Salz Wasser, ohne sich zu bräunen. Es löst sich in 4100 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur. Keine Löslichkeit in mit Aetzammoniak versetztem Wasser ist die gleiche.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Auftrage des General-Comité's der landwirthschaftlichen Vereine von Bayern ausgeführt und sind hier mit Genehmigung desselben mitgetheilt.

Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor von H. Rose*).

Das Hydrat der Tantalsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Fluorwasserstoffsäure zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Auflösung trübt sich nicht durch das Erhitzen, auch nicht durch das Zusetzen von Schwefelsäure. Man kann die Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, durch Abdampfen concentriren, ohne daß Tantalsäure sich abscheidet. Nur wenn sie zu einem kleinen Volumen gebraucht worden ist, wird sie etwas trübe; beim ferneren Abdampfen aber, wenn die Schwefelsäure concentrirt worden ist, scheidet sich durch Erwärmen die ausgeschiedene Tantalsäure wieder ab.

Wird die Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure erhitzt und abgedampft, so verflüchtigt sich Tantalfluorid; bleibt ein Rückstand, aus dem beim Glühen ein weißer Rauch von Tantalfluorid entweicht, während Tantalsäure zurückbleibt. — Auch wenn man zu der Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure Schwefelsäure setzt, so kann durch das Abdampfen und durch Verjagung der Schwefelsäure nicht die ganze Menge der Tantalsäure wieder erhalten werden; es ist jedoch der Verlust nur ein sehr geringer.

Geglühte Tantalsäure löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure auf. Wenn man sie damit abdampft, Schwefelsäure hinzufügt und den trockenen Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht, so erhält man die ganze Menge der angewandten Tantalsäure wieder. Mit Fluorammonium gemengt und geglüht wird aber die geglühte Tantalsäure gänzlich verflüchtigt.

*) Berl. Acad. Ber. 1856, 436.

Das Tantalfuorid hat, wie das schon Berzelius hervor-
gehoben hat, eine ausgezeichnete Neigung, sich mit Fluor-
salzen zu Doppelverbindungen zu vereinigen.

Mit Fluorkalium verbindet es sich in mehreren Verhält-
nissen, und auch Berzelius hat keine einfache Verbindung,
sondern Mischungen oder Zusammenkrystallisierungen von
 $\text{K} + \text{TaF}^2$ und von $\text{KF} + 2 \text{TaF}^2$ erhalten. — Mit Fluor-
natrium erhält man die Verbindung $\text{NaF} + \text{TaF}^2$, welche
sich nicht dem neutralen tantalsanren Natron entspricht.

Über einige Zersetzungsproducte der sogenannten
Proteinverbindungen;

von Dr. *Muhlhäuser* in Speyer.

Zweite Abhandlung.

In einer ersten Abhandlung *) wurden zwei Zersetzungs-
producte beschrieben, welche bei Einwirkung von rauchender
Salpetersäure und Salzsäure auf alle Proteinkörper sich bilden.
Das eine derselben, Chlorazol, ein sehr flüchtiger Körper,
wird erhalten, wenn die so behandelten Albuminate der De-
hydration unterworfen werden; das andere ist nicht flüchtig
und scheidet sich bei diesem Verfahren als klare, zähflüssige
Masse im Rückstand in der Retorte ab.

Diese beiden Körper, obwohl beträchtlich an Menge, sind
jedoch nicht die einzigen Producte dieser Zersetzung. Die
Flüssigkeit, von jenem zweiten Körper getrennt, enthält
aber eine wechselnde Menge von Oxalsäure und der

*) Diese Annalen XC, 171.

Asche noch zwei andere ebenfalls nicht flüchtige Körper wovon der eine ölartig flüssig, der andere in Körnern krystallinisch sich ausscheidet.

In diese vier Körper verwandelt sich der bei weitem größte Theil des zersetzten eiweißartigen Stoffs. Selbster Schwefel oxydirt sich zu Schwefelsäure und obwohl die Zersetzung nur nach und nach vor sich geht und bei Ausscheidung des zweiten Körpers noch nicht vollendet ist, später von Neuem Schwefelsäure auftritt, so findet sich doch kein schwefelhaltiger Körper in der Mutterlauge.

Andere Stoffe treten ebenfalls nicht auf, wenn die beschriebene Zersetzungsweise eingehalten wird, und die bei Ueberwiegen der einwirkenden Salpetersäure zuletzt sich zergangenen krystallinischen Körper können daher nur als secundäre Producte betrachtet werden.

Die zwei noch nicht beschriebenen Körper werden leicht aus der Mutterlauge durch folgendes Verfahren erhalten.

Darstellung des dritten und vierten Körpers.

Die von dem früher beschriebenen Körper getrennte Mutterlauge enthält noch eine beträchtliche Menge der beiden angewandten Säuren, besonders der Salzsäure. Man verjagt sie, bis die Lauge consistenter und, wenn keine freie Salpetersäure mehr vorhanden ist, braun wird. Nach einiger Zeit, oft erst nach mehreren Tagen, bildet sich nun eine Krystallisation von freier Oxalsäure und nach Trennung wird auch eine zweite von oxalsauren Alkalien und freier Säure. Tritt keine Ausscheidung in der weiter eingeeengten Mutterlauge mehr ein; so setzt man nun der dicklichen Flüssigkeit das drei- bis vierfache Volum kaltes Wasser zu. Es entwickelt sich ein aromatischer Geruch und die Ausscheidung des dritten Körpers beginnt nun in feinen braunrothen oder dunkelbraunen Tröpfchen, die vom Rande aus sich senken

und zusammenfliessen, oder derselbe bleibt auf dem Boden des Gefässes als getrennte Schichte zurück. Man concentrirt die übrige Mutterlauge von Neuem und läßt einige Tage stehen, worauf der vierte Körper langsam in braun gefärbten krystallinischen Kugeln auf der Oberfläche und in ähnlichen Krusten am Grund der Schale erscheint. Diefs Verfahren läßt sich wiederholen. Nach zwei Abscheidungen beider Körper ist die Mutterlauge größtentheils erschöpft; der nicht unbedeutende Rest von beiden Körpern wird darin durch die Salze der Asche in Lösung erhalten, und es ist nur durch unständliche Prozesse möglich, die Scheidung weiter zu führen. Dieser Rest der Mutterlauge löst sich auch in Alkohol nach Abscheidung der schwefelsauren Salze und verhält sich wie eine Verbindung des dritten Körpers mit Alkalien; beide blähen sich, auf Platinblech bis zur Bildung von Kohle erhitzt, enorm auf und geben gleichen Geruch beim Verkohlen. Läßt man die erste concentrirte Mutterlauge ohne Wasserzusatz länger stehen, so scheidet sich der vierte Körper vor dem dritten und nach der Oxalsäure ab.

Der dritte Körper wird ungefähr in derselben Menge gebildet, wie die beiden ersten; die des vierten ist viel geringer und beträgt nur etwa den vierten Theil davon, dagegen ist die Menge der Oxalsäure gewöhnlich eben so groß und oft größer, als die von einem der drei ersten Körper.

Beschreibung und Analyse des dritten Körpers.

Derselbe ist im Aeußeren ähnlich dem früher beschriebenen nicht flüchtigen Körper, doch dünnflüssiger und von weicherer Consistenz. Er ist tief braunroth, wenn er aus der sauren Mutterlauge sich ausscheidet, heller dagegen und, wenn dieselbe noch Salpetersäure enthielt, von starkem und angenehmem, gewürzigem Geruch und saurer Reaction.

Er löst sich leicht in Alkohol und etwas leichter als zweite Körper in Wasser.

Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmt dieser Körper mit dem vorigen sehr nahe überein. Auch er verbrennt mit Kohle, die sich leicht verflüchtigen läßt, er verpufft nicht und ist ebenfalls frei von Schwefel. Er krystallisirt unter keinen Umständen; in der Kälte wird er undurchsichtig und steif.

Seine Consistenz, die tiefrothe Farbe und der eigenthümliche Geruch, die viel gröfsere Löslichkeit in Salpetersäure und die Umstände, unter denen er erhalten wird, unterscheiden ihn aber auch im Aeußeren schon hinlänglich von dem ihm verwandten, früher beschriebenen Körper.

Zu seiner Reindarstellung wurde die filtrirte alkoholische Lösung vom Alkohol befreit, wiederholt mit heißem Wasser behandelt und über Schwefelsäure in der Leere getrocknet.

- I. 0,2685 Grm. davon mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,364 CO₂ und 0,1075 HO.
- II. 0,162 Grm. gaben 0,211 CO₂ und 0,066 HO.
- III. 0,574 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 23,8 G feuchtes Stickgas über 188^{mm} Quecksilber und 166^g Kalilauge bei 30° C. und 753^{mm} Bar. = 3,2 pC Stickstoff.
- IV. 0,243 Grm. einer anderen Darstellung lieferten 0,311 CO₂ und 0,097 HO.
- V. 0,3288 Grm. gaben 0,3115 Chlorsilber.
- IV. 0,245 Grm. gaben 0,232 Chlorsilber.

Auch in diesem Körper läßt sich der Stickstoff nicht in der Form von Ammoniak bestimmen; man erhält bei diesem Versuch nur 0,6 pC. Stickstoff.

Die angegebenen analytischen Resultate führen zu der empirischen Formel C₂₆H₁₈Cl₂NO₁₈, wie folgende Berechnung zeigt :

	berechnet		gefunden			
C ₂₈	156	35,57	35,52	35,14	35,4	—
H ₁₈	18	4,15	4,4	4,4	4,3	—
Cl ₂	106,5	24,2	—	—	23,42	23,41
N	14	3,1	3,2	—	—	—
O ₁₈	144	32,8	—	—	—	—
	438,5	100,0.				

Diese Formel ist ungewöhnlich durch den hohen Gehalt an Sauerstoff und bei Berücksichtigung des Chlorgehalts auch an Wasserstoff. Von anhängendem hygroscopischem Wasser war der Körper jedoch frei und er wird unverändert aus seinen Lösungen wieder erhalten. Ein später zu beschreibendes Zersetzungsproduct von ähnlicher Zusammensetzung beseitigt jeden Zweifel darüber, daß ihm dieser Gehalt eigen-
thümlich ist.

Verbindungen in fester Form, welche krystallisiren oder sich wenigstens zur Bestimmung seines hohen Atomgewichts eignen würden, lassen sich jedoch nicht darstellen. Die Niederschläge mit Silberlösung sind stets amorph, braun, in Wasser zum Theil löslich und damit gelatinirend; sie schwärzen sich bald und enthalten selbst unter sich ganz ungleiche Mengen und viel mehr Silber, als dem Atomgewichte entspricht, das den Analysen gemäß nicht niedriger aufgestellt werden kann, während man eher Gründe hätte es zu ver-
doppeln. Die Barytverbindung, dargestellt durch Zusatz von Barytwasser zur weingeistigen Lösung des Körpers, ist eben-
falls amorph, braun, schwerlöslich in Wasser und zeigt ein gelindes Verpuffen beim Glühen, was nicht stattfindet bei den Verbindungen mit Kali und Natron, in welchen der Körper nicht löslich ist. Wässriges Ammoniak löst ihn kaum auf und verbindet sich nicht damit; Metallsalze geben amorphe, sehr gefärbte Niederschläge. Beim Trocknen aller Verbindungen verflüchtigt sich ein Theil der organischen Substanz. Ich

unterlasse die näheren Angaben der Versuche, das A
gewicht aus den Verbindungen zu bestimmen, wozu sie
geeignet scheinen, — man müfste denn annehmen, dafs
größere Menge seiner Atome von Wasserstoff durch B
ersetzbar wäre. Das Verhältnifs von Stickstoff zu Chlor
dieser Substanz und die procentische Menge beider zus
men geben in dieser Beziehung eine eben so brauch
Grundlage, als die Einführung eines electropositiven Körper

Beschreibung und Analyse des vierten Körpers.

Im Verhältnifs zu den bisher beschriebenen Substan
ist die Bestimmung dieses Körpers leicht. Er erscheint
der Mutterlauge der zersetzten Albuminate in krystallinisc
harten braunen sandkorngroßen Kugeln oder daraus ge
deten Krusten, die sich in ungefähr 16 Theilen heißem,
erst in 70 Theilen kaltem Wasser lösen, aus dem sie et
langsam in derselben Form oder in größeren Warzen
wieder ausscheiden. Er ist gewöhnlich in Begleitung
Oxalsäure, von der er bei etwas kleineren Mengen sch
zu befreien ist. Seine Lösung ist sauer. In der Form
Warzen oder Kugeln enthält er stets Asche, namentlich K
als saures Salz; doch kömmt er auch frei in der Mutterl
vor in gelblichen Krümchen von unbestimmter Form. Du
oft wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt ist er schneew
geruchlos und läßt sich sublimiren, indem er schmilzt
seine Asche zurückläßt, die nie frei von Kohle ist. In
Umgebung der erhitzten Stelle setzt er sich sogleich wie
nieder in Flocken, welche aus äußerst feinen mikroskopisc
Nadeln bestehen. Diese sind viel schwerer löslich in kalt
lösen sich aber eben so leicht in kochendem Wasser, auch
39 Theilen Alkohol und 83 Aether. Indem man diese S
stanz auf dem Boden einer Proberöhre mit eingefügtem Th

weiter sublimirt, ergiebt sich eine Temperatur von 212° C., bei welcher der Beschlag den Quecksilberbehälter verläßt.

Die nähere Bestimmung ihrer Elemente ergab, daß sie frei ist von Chlor und Stickstoff.

Bei der Analyse ergaben :

0,2405 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,363 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

0,187 Grm., aus Wasser krystallisirt, gaben 0,281 Kohlensäure und 0,064 Wasser.

0,413 Grm., wiederholt sublimirt, gaben 0,622 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.

Dieser Körper verbindet sich leicht mit Basen. Charakteristisch ist besonders sein Silbersalz, das aus der Auflösung der neutralen und sauren Salze durch Silberlösung weiß und durch Ammoniumphosphat gefällt wird. Es ist ein feines weißes schweres Pulver, sehr schwerlöslich in Wasser und nicht krystallinisch; in warmer Salpetersäure gelöst scheidet es sich aber in feinen, nadelartig gruppirten Nadeln aus, die Silbersalz und nicht freie Säure sind. Bei leichtem Erhitzen bräunt sich dieses Salz und verpufft ohne zu erglühen, indem Kohlen Silber in schwarzen langen Gräupchen umhergeschleudert wird, das dann seine Kohle abgiebt und sich in reines Silber verwandelt läßt. Es verhält sich also wie die Silbersalze einer zweibasischen Säure und erlaubt dadurch einen Schluß auf die Natur des sauren Körpers. Da die Atombestimmung der leicht rein zu erhaltenden und wasserfreien Silberverbindung besonders wünschenswerth erschien, so führte ich sie aus, indem ich sie mit dem zwei- bis dreifachen Volumen reinen Stärkmehls mischte und vorsichtig zum Glühen brachte *).

*) Auf diese Weise läßt sich auch das oxalsaure Silber analysiren; es enthält kein Wasser.

0,419 Grm. gaben 0,274 Grm. Silber = 65,3 pC.

Diese analytischen Daten, so wie die beschriebenen Eigenschaften dieser Säure ergeben, daß sie mit Fumarsäure identisch ist. Fumarsäure $C_4H_4O_4$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
C ₄	48	41,38	41,1	40,9	41,1
H ₄	4	3,45	3,58	3,8	3,6
O ₄	64	55,17	—	—	—
	116	100,00.			

Das Silbersalz, $C_4H_2Ag_2O_6$, verlangt 65,4 pC. Silber.

Auch die Atombestimmungen aus dem Baryt- und Kalksalz bestätigten überdiß die Identität mit Fumarsäure, wie die Eigenschaft, in äußerst verdünnter Lösung mit Barytsalpeter noch einen Niederschlag zu geben. Dieser steht erst nach 12 Stunden. Dagegen fand ich in dem gedampften Waschwasser des Silbersalzes eine geringe Menge davon, welche in derselben Weise verpuffte.

Wenn eine nicht zu kleine Menge des nur durch Krystallisiren gereinigten Zersetzungsproductes zwischen zwei Uhrgläsern rasch sublimirt wird, so beschlägt sich das obere Glas mit wasserhellen Tröpfchen, während die übrige Substanz sich im Umkreis der erhitzten Stelle unten wieder niedersetzt. Jene Tröpfchen schwimmen in zugefügtem Wasser ohne merklich zu lösen oder zu verändern. Sobald sie abgetrocknet oder im Wasser, mit der Spitze einer Nadel u. s. w. berührt werden, so krystallisiren sie augenblicklich zu einer wachsähnlichen undurchsichtigen Masse, und diß setzt sich vom Berührungspunkte rasch fort, so weit der Beschlag zusammenhängt. Isolirte Tröpfchen bleiben lange Zeit bestehen, wenn sie nicht für sich berührt werden. Sie lassen sich in derselben Form noch einmal sublimiren, auch wenn sie erstarrt waren, und sie sind nicht löslicher in Wasser als Fumarsäure, in die sie übergehen. Sie sind daher nicht identisch

mit der leicht löslichen Maleinsäure, der ich überhaupt gar nicht begegnet bin. Wahrscheinlich sind sie das Anhydrid; bei der Sublimation der reinen Säure findet diese Erscheinung nicht statt. Aehnliches fand Toel beim Styracin (diese *Annalen* LXX, 2).

Die dieser Säure metamere Aconitsäure ist leicht löslich und nicht flüchtig. Die übrigen zweibasischen Säuren, die sich bilden bei der Zersetzung von Fetten und andern Körpern durch Salpetersäure, haben in Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit dem abgehandelten Körper und eben so wenig kommen sie in der Mutterlauge neben ihm vor. Es wird von manchen älteren Autoren angeführt, daß bei der Zersetzung von Proteinkörpern mit Salpetersäure sich Aepfelsäure, Zuckersäure u. s. w. bilden (vergl. Gmelin's Handb., 3. Aufl., II, 1054; Berzelius Lehrb. IX, 821). Ob es der obige Körper war, der dieser Annahme geführt hat, ist mir sehr zweifelhaft. Die Oxalsäure entsteht hier nicht aus Aepfelsäure: aus dem oben, noch gefärbten Zersetzungsproduct erhält man mittelst Auflöserlösung ein gelbes, im Filtrat ein weißes Silbersalz, das ganz wie das reine verhält und 64 pC. Silber zurücksetzt. Aepfelsaures Silber verpufft nicht und hat 62 pC. Silber. Zuckersäure ist amorph und nicht flüchtig. Ich führe dies noch an, um einem Schluß auf Präexistenz eines Kohlenhydrats oder fetten Körpers in den Albuminaten vorzuziehen, wie denn auch die beträchtliche Quantität dieses Zersetzungsproducts die Annahme einer mechanischen Beimischung solcher Stoffe ausschließt.

Man kennt bisher Bernsteinsäure und auch Oxalsäure als Ausscheidungsproducte des Thierkörpers, welche sonach denselben Ursprung wie diese Säure haben könnten.

Zersetzungsproducte der beiden nicht flüchtigen Körper.

Diese beiden sich sehr ähnlichen zusammengesetzten Körper sind es hauptsächlich, in die bei der angewandten Untersuchungsmethode der organische Theil des Proteinkörpers sich umwandelt. Indem sich, in einer gleichen Periode der Zersetzung, kleinere Atomgruppen in der Form von Chloro- und Fumarsäure davon trennen und gleichzeitig Oxalsäure in wechselnder Menge und Schwefelsäure als Endproducte erscheinen, während der größte Theil des Stickstoffs gasförmig entweicht, bleiben diese beiden Körper als nicht flüchtig unter Aufnahme eines Theils der einwirkenden Agentien zurück.

Es liefs sich erwarten bei der großen Aehnlichkeit ihrer Form und Zusammensetzung, dafs sie auch gegen die verschiedenen chemischen Einwirkungen sich ähnlich verhalten würden. Die anorganischen Elemente ganz oder theilweise aus den unzersetzten Körpern auszuschneiden oder durch andere zu substituiren, hat sich indess, so wünschenswerth gewesen wäre, nicht als thunlich erwiesen. Nach einer Reihe zu diesem Zweck eingeschlagener Methoden mußte davon abgestanden und durch Zersetzung in einfache Körper Rücksicht in die Zusammensetzung des Ganzen gesucht werden. Auch hierzu wurden verschiedene Wege nach der Reihe versucht. Es ergab sich aber dabei, dafs nur eine energische Einwirkung im Stande ist, die gebildeten Atomgruppen beider Körper in kleinere und einfache Factoren zerlegen. Ich beschreibe hier die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf beide Körper.

Zersetzung des zweiten Körpers durch rauchende Salpetersäure

Der in der ersten Abhandlung beschriebene nicht flüchtige Körper, dem ich die empirische Formel $C_{24}H_{12}Cl_2$

belegt habe, wurde mit dem Hundertfachen rauchender Salpetersäure (von 1,5 spec. Gewicht) destillirt.

Beim Erhitzen findet Lösung statt und bei der Destillation tritt in die Vorlage neben der Salpetersäure ein Körper mit allen Eigenschaften des schon beschriebenen Chlorazols, jedoch in geringer Menge, ein Zehntel etwa vom Gewicht des zersetzten Körpers betragend. Bei Unterbrechung der Einwirkung bildet sich in der erkalteten Retorte eine beträchtliche Krystallisation, die indess beim Erwärmen sogleich wieder die frühere flüssige Form annimmt und sich löst. Es ist dies ein Zwischenkörper, der auch in heißem Wasser löslich ist, beim Erkalten halb krystallinisch und undurchsichtig wird und zur näheren Untersuchung nicht geeignet ist. Bei fortgesetzter Einwirkung der zurückgegossenen oder neu zugefügten Salpetersäure mindert sich die Bildung des Chlorazols und hört zuletzt auf, während nun Spuren des krystallinischen Körpers in die Vorlage mit übergeführt werden. Die Einwirkung ist hier beendet und man trennt ihn beim Erkalten in der Retorte ausgeschiedenen krystallinischen Körper von seiner Mutterlauge durch Abgießen oder durch ein mit Asbest unterlegtes doppeltes Filter. Die Menge des sich ausscheidenden Körpers nimmt während der Einwirkung stufenweise ab und ist zuletzt ausnehmend gering, während der Hauptkörper in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Rascher und sicherer in Bezug auf Reinheit der Produkte geht die Zersetzung vor sich, wenn die Mutterlauge öfters von den zusammenhängenden Krystallen, die in der Retorte zurückbleiben, abgegossen und durch neue Säure ersetzt wird. Drei Einwirkungen reichen dann meistens hin zur vollständigen Zersetzung und der krystallinische Körper ändert sich nun nicht weiter. Seine Menge beträgt eben kaum den zehnten Theil des ursprünglichen Körpers. Das in der Mutterlauge gelöste Hauptproduct wird durch Destillation

von der Salpetersäure befreit, wobei es Nichts mehr ausscheidet. Es ist von der Form des Mutterkörpers, aber es ist bei hoher Temperatur flüchtig, läßt keine Kohle zurück und hat eine andere Zusammensetzung.

Oxalsäure wird bei dieser Operation nicht gebildet.

a) Das hierbei auftretende Chlorazol ist bei gleichzeitigen äußeren Eigenschaften verschieden von dem direct aus dem Proteinkörpern entstehenden ähnlichen Körper. Es setzt sich folgendermaßen zusammen :

- I. 0,238 Grm. davon mit Wasser geschüttelt und mittelst Chlorcalcium getrocknet gaben 0,105 Grm. CO_2 und 0,023 HO.
- II. 0,1615 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,075 Grm. CO_2 und 0,0165 HO.
- III. 0,191 Grm. desselben Körpers gaben 0,297 Grm. Chlorsilber.
- IV. 0,249 Grm. gaben 29,5 CC. feuchtes Stickgas bei 25°C und 755^{mm} Barometerstand.
- V. 0,251 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0,391 Grm. Chlorsilber.
- VI. 0,212 Grm. davon gaben 29,8 CC. feuchtes Stickgas bei 18°C und 751^{mm} Barometerstand.

Hieraus ergibt sich die Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$, welche erfordert :

	berechnet		gefunden	
C_4	24	12,70	12,03	12,78
H_2	2	1,06	1,07	1,13
Cl_2	71	37,6	38,4	38,5
N_2	28	14,8	13,1	13,7
O_8	64	33,8	—	—
	189	100,0.		

Der Mehrgehalt an Chlor könnte von etwas aufgelöstem Chlorcalcium kommen, ist indess bei der Berechnung einer so niederen Formel ohne Belang.

Diese Resultate scheinen mir eine ziemlich sichere Begründung der Ansicht, welche Schloßberger (Thierchemie, S. 240) über das in der ersten Abhandlung beschriebene Chlorazol aufgestellt hat, daß jenes zwei Atome Wasserstoff mehr, als berechnet worden, enthalte und in die dem Leinzucker homologe Gruppe gehöre. Denn die Aufstellung obiger Formel mit nur einem Atom Wasserstoff ergäbe nur 0,53 pC. desselben, hingegen mit drei Atomen müßten über 1,57 pC. erhalten werden. Obiger Körper kann sonach als Chlornitrat von Glycocoll betrachtet werden, so wenig auch seine äußeren Eigenschaften diese Ansicht zu bestätigen scheinen.

b) Das krystallinische Product obiger Zersetzung ist weiß, äußerst locker, besteht aus feinen gleichartigen, langen, weichen und seideglänzenden Nadeln, riecht angenehm, der Benzoë ähnlich. Es schmilzt schon bei geringen Hitzegraden und läßt sich leicht und in derselben Form sublimiren, wobei sich indessen viel verflüchtigt. In einer Röhre erhitzt sublimirt es in großen farblosen eisähnlichen Blumen an die Wände, die dann hart und schwer zu trennen. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich, löst sich aber auch in heißem Wasser mit der Eigenschaft, vor der Lösung öllartig geschmolzen unterzuziehen, wie sie auch z. B. die Nitrobenzoësäure besitzt. Es scheidet sich daraus beim Erkalten in flockigen Krystallen wieder aus. Seine Reaction ist stark sauer.

Diese Substanz enthält ebenfalls Chlor. Dagegen ist sie, was sich nicht erwarten ließ, frei von Stickstoff, wie eine regelmäßige Analyse mit Kupferoxyd ergeben hat. Sie verflüchtigt sich bei 100° C. schon merklich.

I. 0,120 Grm. dieses voluminösen Körpers, aus Wasser krystallisirt, gaben 0,1765 Kohlensäure und 0,028 Wasser.

II. 0,1505 Grm. gaben 0,2471 Chlorsilber.

III. 0,152 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,152 Grm. Kohlensäure und 0,036 Wasser.

IV. 0,217 Grm. gaben 0,303 Chlorsilber.

V. 0,1615 Grm. einer weiteren Darstellung gaben 0,1615 Grm. Kohlensäure und 0,034 Wasser.

Aus diesen Resultaten ergibt sich zwar ein Verhältniß von Chlor zu Kohlenstoff wie 1 zu 7; sie entsprechen nicht der Chlorbenzoësäure mit 2 Atomen Chlor, welche 44 pC. Kohlenstoff enthalten müßte. Dagegen stimmen sie besser mit der Zusammensetzung der zwei Atome Kohlenstoff mehr enthaltenden Bichlorsalicylsäure überein, welche enthält :

	berechnet		gefunden		
	C ₁₄	84	40,37	40,1	40,5
H ₄	4	1,93	2,7	2,6	2,3
Cl ₂	71	34,29	34,17	34,53	—
O ₆	48	23,21	—	—	—
	207	100,00.			

Von Cahours ist bereits eine Bichlorsalicylsäure beschrieben worden (Gmelin, Handb. VI, 230), die in ihren Eigenschaften übereinstimmt. Sie wird indess von Salpetersäure schwer gelöst und zersetzt. Dieser Körper ist dagegen leicht löslich in heißer Salpetersäure und scheidet sich unverändert wieder aus, wie schon seine Darstellung zeigt. Er verbindet sich leicht mit Basen und die Salze der Alkalien sind in kaltem Wasser löslich. Vom Natronsalz, das gelblich und krystallinisch ist, gaben 0,2409 Grm. 0,097 Grm. salpetersaures Natron = 0,032 NaO. Dies ergibt das Atomgewicht zu 203,7. Das Kalisalz ist röthlich und krystallinisch. 0,1172 Grm. des sauren Körpers gaben in Alkohol gelöst und mit Kalilösung neutralisirt 0,1459 Grm. lufttrockenes Kalisalz, einem Atomgewicht von 192,7 entspricht. Die Niederschläge der alkalischen Salze mit Silberlösung sind amorph und

in verdünnter Lösung gelatinirend und können nicht krystallinisch erhalten werden; ihre Zusammensetzung ist un-
veränderlich. 0,194 Grm. einer Silberverbindung hinterliessen
0,064 reines Silber, kein Chlor Silber. Diefs ist 33 pC. Silber;
die Rechnung verlangt 34,4 pC.

Es muß hier bemerkt werden, dafs dieser krystallinische
Körper bei früheren Darstellungen in mehreren Fällen von
anderer als der oben angegebenen Zusammensetzung erhalten
wurde. Sein Gehalt an Kohlenstoff betrug mehremal 45 pC.,
sondern stieg er noch höher, bei gleichem äusserem Ver-
halten. Diese Bestimmungen wurden zu einer Zeit ausgeführt,
als ich den Chlorgehalt des Körpers für das Zeichen einer
vollkommenen Zersetzung und ihn selbst für Nitro-
säure hielt; ich kann daher die jenem Kohlenstoffge-
halt entsprechende Chlormenge nicht angeben. Der von ihm
abtrennende nächstfolgende Körper hält nur 34 pC. Koh-
lenstoff. Wahrscheinlich entsprechen jene Zahlen der bi-
chlorosalicyligen Säure und der einfachen chlorsalicyligen Säure,
auf auch mehrere abweichende Atomgewichtsbestimmungen
hindeuten. Ich unterlasse die nähere Angabe dieser Analysen.
In einer Nitrirung konnte aber, wie sich leicht berechnen
läßt, jenes Resultat nicht kommen.

c) Als drittes Product dieser Zersetzung bleibt ein
Körper in grosser Menge in der Mutterlauge gelöst, welcher,
nach Isolirt und mit heifsem Wasser gereinigt, die grösste
Ähnlichkeit in der Form mit dem unzersetzten Mutterkörper
hat. Er ist klar, dickflüssig, läfst sich trocken in Fäden
ziehen, ist von schwach gelbröthlicher Farbe, leicht löslich
in warmer Salpetersäure, durch die er nicht weiter verändert
wird, so wie in Alkohol und Aether, schwerlöslich in Wasser.
Er reagirt stark sauer, ist geruchlos, zieht sehr begierig
Wasser aus der Luft an und giebt beim Erhitzen einen zum
Theil reizenden, eigenthümlich riechenden Dampf. Er ist

dabei unverändert flüchtig, kriecht in Röhren erhitzt an Wänden in die Höhe, ohne seine Farbe zu ändern und verläßt beim Verdampfen keine Kohle.

Diese Substanz enthält Chlor und Stickstoff; sie explodiert jedoch nicht. Bei den Analysen ist hier besondere Sorgfalt auf Trockenheit der Substanz nöthig; in der Leere Schwefelsäure verliert sie ihr Wasser nicht und die besten Analysen gaben stets in gleichem Mafse weniger C und Kohlenstoff. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden, wie alle in dieser Abhandlung, mit chromsaurem Bleioxyd vorgenommen und eine entsprechende Lage feinem Kupferdraht beigelegt.

- I. 0,2815 Grm. Substanz gaben 0,3453 CO₂ und 0,041
 II. 0,185 Grm. gaben 0,233 CO₂ und 0,013 HO.
 III. 0,197 Grm. gaben 0,2475 CO₂ und 0,034 HO.
 IV. 0,5067 Grm. gaben 28,3 CC. feuchtes Stickgas
 15,5° C. und 751^{mm} Bar.
 Ferner gaben :
 V. 0,1777 Grm. derselben 0,2425 Chlorsilber.
 VI. 0,142 " " 0,201 "
 VII. 0,2665 " " 0,359 "
 VIII. 0,2392 " " 0,336 "
 IX. 0,2715 Grm. gaben 18,2° C. feuchtes Stickgas
 12,5° C. und 732^{mm} Bar.

Bei nahe gleichem Gehalt der Substanz an Chlor wie Kohlenstoff berechnen sich diese wie 1 Chlor zu 6 Kohlenstoff. Die Bestimmung des Stickstoffs und des Atomgewichts stellt fest, daß dies Verhältniß verdoppelt werden muß. Die Formel C₁₂H₂Cl₂NO₆ ergibt :

	berechnet		gefunden			
C ₁₂	72	34,65	33,4	34,2	34,26	—
H ₂	3	1,44	1,6	1,8	1,9	—
Cl ₂	71	34,10	33,3	33,75	34,1	35,0
N	14	6,74	6,6	7,5	—	—
O ₆	48	23,15	—	—	—	—
	208	100,00.				

Auch zu diesen Analysen wurden Körper verschiedener Darstellungen verwendet.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Alkalien ist die beschriebene Säure leicht löslich in Wasser. Die Lösung in wässrigem Ammoniak verliert dasselbe zum großen Theil bei der Hitze und Zusatz von Wasser scheidet nun die Säure wieder aus. Das Natronsalz ist gelblich, bildet sternförmig gruppierte mikroskopische Nadeln, welche rasch Wasser aus der Luft anziehen und verschwinden. Bei 100° C. ist es dunkler gefärbt, und es verliert sein Wasser bei 125° C. 0,25 Grm. Natronsalz, bei 125° getrocknet, gaben 0,192 schwefelsaures Natron = 13,4 pC. NaO und giebt für das Atomgewicht der Säure 201,5, während das berechnete Atomgewicht der wasserfreien Säure 199 ist, welches 13,5 pC. Natron verlangt. Die übrigen Salze, welche außer dem Natronsalz nicht krystallinisch sind, gaben stets mehr Base, als dem Atomgewicht der Säure entspricht, so daß noch zwei Atome Wasserstoff darin vertretbar zu sein scheinen. Silberverbindungen wurden von dieser Säure nicht dargestellt.

Obige Zahlen entsprechen einem Chlornitrat von Carbolensäure, in der drei Atome Wasserstoff substituiert sind durch

zwei Atome Chlor und ein Atom Untersalpetersäure $C_{12}Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ O_3 \\ X \end{array} \right.$

Ein Körper von gleicher Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften wurde von Laurent aus Steinkohlenöl erhalten, behandelt mit Chlorgas und darauf mit Salpetersäure (Gmelin, Handb. V, 678). Dieser ist krystallinisch, verflüchtigt, und für sich wie in seinen Salzen der Pikrinsäure ähnlich. Worin die Verschiedenheit zwischen beiden Säuren begründet ist, dürfte nur eine Elimination der Chloratome aus obigem Körper ergeben, wozu er sich vorzugsweise zu eignen scheint. Ein Versuch mit Zinkstücken und Salpeter-

säure hatte auch eine Reduction desselben zur Folge dauernder Entwicklung eines der Carbonsäure ähnlichen Geruchs, der jedoch beim Erhitzen verschwand.

Diese Säure ist das Hauptproduct der Zersetzung. Destillat der letzteren enthält neben Chlorazol noch flüchtige Säuren, namentlich Baldriansäure in verschiedener, stets kleiner Menge. Sie wurden bis jetzt nicht bestimmt.

Zersetzung des andern nicht flüchtigen Körpers mit rauchender Salpetersäure.

Es ist dies der in dieser Abhandlung zuerst beschriebene Körper mit der empirischen Formel $C_{26}H_{18}Cl_2NO_{18}$. Seine Zersetzung wurde ganz wie die des zweiten Körpers vorgenommen. Unter starkem Schäumen und Entwicklung starker Säure löst sich derselbe, es destillirt Chlorazol mit ihm, jedoch im Verhältniss viel weniger, als bei der vorigen Zersetzung. Der Retorteninhalte zeigt auch hier beim Erkaulen die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dieser ist je nach der feinpulverig und die Krystalle mikroskopisch; es fehlt jenes reichliche weichkrystallinische Zwischenproduct. Bei theilweiser Zersetzung. Die Menge der Krystalle ist überhaupt geringer, sie hängen nicht zusammen und lassen sich nur durch ein mit Asbest unterlegtes doppeltes Filter von der Mutterlauge trennen. Die Einwirkung der Säure wurde wiederholt, so lange noch Chlorazol sich bildete; man erhielt eben so lange eine neue kleinere Ausscheidung des krystallinischen Körpers, der wie oben getrennt wurde. Im Filter ist dann ein gelber öltiger Körper in reichlicher Menge gelöst, der sich durch Salpetersäure nicht weiter ändert, man durch Abdestilliren, dann durch Wasserzusatz und Erhitzen davon trennt.

Oxalsäure wird auch hier nicht erhalten.

a) Das hierbei entstehende Chlorazol, dessen gesammelte Menge von zwei Zersetzungen nicht beträchtlich war, hat dieselben Eigenschaften wie alle früheren. Es wurde durch Destillation mit Wasser und Entfernen des letzteren gereinigt und zeigte dann folgende Zusammensetzung :

0,2744 Grm. gaben 0,1314 Kohlensäure und 0,019 Wasser
13,05 pC. C und 0,7 pC. H.

0,2105 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,312 Chlorsilber
36,8 pC. Chlor.

0,1455 Grm. gaben 0,0705 Kohlensäure und 0,010 Wasser
13,2 pC. C und 0,8 pC. H.

Die Abweichung dieser Resultate von denen des früheren Versuchs konnten Fehler der Analyse einer solchen Substanz, und die Bildung von Stickoxyd war besonders bei diesem Körper bei der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd nicht zu vermeiden und gab sich nach der Verbrennung beim Einathmen durch den Geschmack und die röthliche Färbung der Kugel des Kaliapparats als salpetrige Säure zu erkennen, aber die geringe Menge Wasserstoff sprach gegen Identität mit dem früheren Zersetzungsproduct. Eine Stickstoffbestimmung, welche allein entscheiden konnte, ergab :

von 0,230 Grm. Substanz 21,5 CC. feuchtes Stickgas bei 751^{mm} Bar. = 7,8 pC. N.

Es läßt sich bei Annahme der früheren Formel eine Rechnung hierfür aufstellen, indem statt einem Atom Stickstoff hier zwei Atome Sauerstoff mehr aufgenommen werden :

	berechnet		gefunden	
C ₄	24	12,6	13,05	13,2
H	1	0,52	0,7	0,8
Cl ₂	71	37,36	36,8	—
N	14	7,3	7,8	—
O ₁₀	80	—	—	—
	190.			

Diese Zusammensetzung würde einem Substitut d
colsäure $C_4H_4O_6$ entsprechen.

Bei der früheren Zersetzung mußte angenommen
dafa ein Atom Stickstoff, welches der Hauptkörper
zur Bildung seines Chlorazols verwendet werde. Hi
dies nun sichtlich nicht stattgefunden haben, wie der
das letzte hier zu beschreibende Zersetzungsproduct de
stoffgehalt des Hauptkörpers, gleichviel in welcher For
besitzt und nur Sauerstoff, aber kein weiteres Atom
salpetersäure aufgenommen hat.

Dieser Punkt scheint mir für das Verständniß d
setzung von Wichtigkeit, so unvollkommen dasselbe
Augenblick noch ist.

b) Das krystallinische Product dieser Zersetzung
zwar in seinem Verhalten dem gleichen Product a
zweiten Körper nahe, hat jedoch eine andere Krys
und Zusammensetzung, ist völlig geruchlos bei gewö
Temperatur und schwerer löslich in heißem Wass
ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol, von saurer R
und krystallisirt daraus in weissen, kurzen, sehr feinen
förmig-gruppirtten Nadeln. Es schmilzt beim Erhitzen
ein anderer angenehm jedoch nicht den aromatische
pern ähnlich riechender, zum Husten reizender Dam
wickelt wird, sublimirt leicht und in derselben Form,
scopisch in meist breiten schräg zulaufenden Nadeln
dann äußerst locker.

Diese Substanz enthält Chlor, ist aber, gleich d
sprechender Glied der andern Gruppe, frei von St
wie qualitative Prüfungen ergeben haben; und wie aus
Zusammensetzung hervorgehen wird.

Die geringe Ausbeute an diesem offenbar höher
den Körper, welche nur durch einige Löslichkeit in d
terlauge und im folgenden Körper vermindert w

...; sie beträgt nur etwa den fünfzigsten Theil der ... Substanz und die Analysen wurden daher mit un- ... üblich kleinen Quantitäten ausgeführt, was die sehr ... here Form des Körpers erleichtert, denn 80 bis 100 Milli- ... sind schon ein ganz ansehnliches Volum. Doch stium- ... die Resultate wenigstens annähernd zur Aufstellung einer ... mel für ihn überein.

... Fast alle Analysen sind von verschiedenen Ausscheidun- ... die bei zwei Operationen erhalten und stets durch wie- ... herte Sublimation vom folgenden Körper, der ihnen anhängt, ... trant wurden.

- 0,1142 Grm. davon gaben 0,1916 CO₂ und 0,031 HO.
- 0,0726 Grm. gaben 0,1017 Chlorsilber.
- 0,053 Grm. gaben 0,0697 CO₂ und 0,0146 HO.
- 0,1121 Grm. gaben 0,153 Grm. Chlorsilber.
- 0,052 Grm. gaben, mit Verlust des Wassers, 0,086 CO₂.
- 0,086 Grm. gaben 0,127 Chlorsilber.
- 0,1964 neutrales Kalisalz, bei 100° C. getrocknet, gaben ... 745 schwefelsaures Kali = 20,51 pC. Kali, und das Atom- ... icht der wasserfreien Säure ist hieraus = 182,9.

Bei einem Verhältniß von 1 Chlor zu 8 Kohlenstoff und ... procentischen Gehalt an beiden und dem Wasserstoff ... nomen von 63 können nur noch zwei Atome und bei Ver- ... dungs dieses Verhältnisses in Rücksicht auf das Aequi- ... ent der Säure nur vier Atome Sauerstoff aufgenommen ... rden. Folgende Aufstellung entspricht zunächst den Re- ...daten der Analyse :

	berechnet		gefunden		
C ₁₀	96	46,8	45,8	46,1	45,1
H ₈	6	2,9	3,05	3,03	—
Cl ₂	71	34,6	34,42	33,75	36,51
O ₄	32	15,6	—	—	—
	205	100,0			

Dieser Zusammensetzung entspräche die anisylige $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ in welche zwei Atome Chlor eingetreten sind, obwohl die Annahme einer Identität damit durch weitere Belege unterstützt werden kann und das Auftreten einer unvollkommen oxydirten Substanz unter diesen Umständen unscheinlich ist.

c) Das ölartige, in der Salpetersäure gelöst gewordene Hauptproduct dieser Zersetzung ist klar und hellgelb, consistenter als der Mutterkörper, fast geruchlos, von reinem Geschmack und ebenfalls stark saurer Reaction, löslich in Alkohol, wenig in Wasser, überhaupt von den Eigenschaften der bisher schon beschriebenen ähnlichen Körper. Doch ist es flüchtig und läßt sich selbst sublimiren in weissen Dämpfen, die sich in der früheren Form verdichten, und wickelt dabei einen von dem des Mutterkörpers verschiednen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem entsprechenden Geruch der ersten Zersetzung, von dem es jedoch sehr wesentlich in der Zusammensetzung sich unterscheidet.

Gewöhnlich enthält diese Substanz einen kleinen Theil von dem zuletzt beschriebenen Körper aufgelöst, der nach kurzer Zeit abscheidet und von dem sie durch Gießen und Filtriren getrennt werden kann.

Sie ist sehr hygroscopisch und wird durch Aufsaugen von Wasser dünnflüssiger. Sie enthält Chlor und Stickstoff ohne indess zu verpuffen.

Zur Reindarstellung wurde dieselbe in der alkoholischen Lösung mit wässerigem Kali versetzt, durch Salzsäure gelöst mit warmem Wasser gewaschen und bei 100°C . getrocknet.

- I. 0,208 Grm. davon mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben $0,2535 \text{ CO}_2$ und $0,076 \text{ HO} = 3,1 \text{ pC. C}$ und $4,05 \text{ pC. H}$.
- II. 0,2915 Grm. gaben $0,292 \text{ Chlorsilber} = 24,77 \text{ pC. Cl}$
- III. 0,232 Grm. gaben $0,235 \text{ Chlorsilber} = 25,04 \text{ pC. Cl}$

- IV. 0,3752 Grm. gaben 11,3 CC. feuchtes Stickgas bei 23° C. und 753^{mm} Bar., = 3,3 pC. N.
- V. 0,3496 Grm. gaben 16,5 CC. Gas über 230^{mm} Quecksilber und 140^{mm} Kalilauge bei 30° C. und 754^{mm} Bar., = 3,3 pC. N.
- VI. 0,350 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,4242 CO₂ und 0,119 HO = 33,05 pC. C und 3,8 pC. H.
- VII. 0,2022 Grm. gaben 0,2455 CO₂ und 0,071 HO = 33,11 pC. C und 3,9 pC. H.

Wenn ein Atom Stickstoff, der sich auch hier zum Chlor wie 1 zu 3 verhält, der Berechnung dieser Resultate zu Grunde gelegt wird, so drückt folgende Formel die Zusammensetzung des Körpers annähernd aus :

	berechnet		gefunden		
C ₂₄	144	39,9	39,24	33,11	33,05
H ₁₆	16	3,8	4,05	3,9	3,8
Cl ₃	106,5	25,0	25,0	24,77	—
N	14	3,3	3,3	3,3	—
O ₁₈	144	33,9	—	—	—
	424,5	100,0			

Die Verbindungen dieser Substanz mit Basen tragen zur Erklärung über ein so hohes Atomgewicht eines flüchtigen Körpers nicht bei. Sie sind sämtlich amorph; braunroth oder orange gefärbt; sie enthalten weit mehr Base, als dem Atomgewicht entspräche, und es zeigen sich hier dieselben Unconvenienzen, wie beim Mutterkörper selbst. Ich führe hier ihre Analysen, obwohl sie nahe übereinstimmen, nicht an. Sie ließen sich nur benützen bei der Annahme, daß der Körper fünf Atome Basis zu sättigen vermöchte.

Die Gesamtmenge der Producte dieser Zersetzung beträgt nur etwa die Hälfte des der Zersetzung unterworfenen Körpers. Die Mutterlauge enthält jedoch keine weiteren Stoffe. Dagegen bleibt in dem Destillat neben Chlorazol eine

Reihe von Säuren in Lösung, unter denen Baldriansäure vorkommt und die sich den schon früher auf anderen aus Albuminaten, Kleber, Leim erhaltenen Producten anschließen scheinen. Ihre Untersuchung wurde erst begonnen, als es sich gezeigt hatte, daß obige drei allein über die Constitution des Hauptkörpers keinen Aufschluß geben. Ueber die ganze Zersetzung, wie auch im Einzelnen über die frühere, wird sich daher erst ein bestimmtes Urtheil geben lassen, wenn dieselbe vollendet ist.

Die in beiden Abhandlungen beschriebenen Körper neben Oxalsäure, welche bei dem eingeschlagenen Verfahren der Zersetzung immer mit gebildet wird, und dem Sauerstoff der Schwefelsäure das Ganze der Albuminate aus. Die Oxalsäuremenge ist auch, nach einer annähernden Schätzung, größer, als die Menge der angewandten Proteins, wegen der Aufnahme anorganischer Elemente. Die gebildete Oxalsäure wechselt aber im Verhältniß zu der einwirkenden Salpetersäure; sie kann, wo die Salpetersäure vorkommt, bei Weitem das Hauptproduct sein und andernfalls fast verschwinden, wo eine zur Lösung nicht genügende Menge Salpetersäure in Verbindung mit viel Salzsäure der Zersetzung bewirkt hat. Die Oxalsäure ist sonach ein Product der Zersetzung aller Glieder, bevor dieselben Chlorogenen genommen haben, und es erscheint unbegründet, sie von einem einzigen Glied, einem Kohlenhydrat z. B., abstammen zu lassen. Nach Aufnahme von Chlor wird keine Oxalsäure mehr gebildet, es wäre dann, daß sie entsteht, selbst wieder der Zersetzung unterläge. Sie kann also ganz außer Betracht bleiben, wenn man versucht, die Producten auf die Constitution des Hauptkörpers zu schließen.

Als Hauptproducte treten hier zwei nichtflüchtige gelbe Körper in nahe gleicher Menge auf. Sie werden in der gleichen Periode der Zersetzung gebildet, sind sich ähnlich und zerfallen in ähnliche Glieder, welche einfach undartig sind, wie die Nebenproducte es schon von Anfang an sind. Man hat zuletzt eine Reihe sehr verschiedener Artiger Körper, deren Gruppierung man kennt. Drei davon sind Glieder des einen, drei des andern der nichtflüchtigen Producte; diese beiden aber mit Chlorazol, Fumarsäure und Schwefel scheinen den gelben, amorphen, in Alkohol löslichen Körper auszumachen, der hier gleich anfangs getrennt wird, den Proteinkörpern zunächst steht, aber den letzten Theil ihres Stickstoffs und alle Asche verloren hat, nebenbei bemerkt, nicht identisch ist mit dem, was man die Xanthoproteinsäure nannte.

Die beschriebenen Körper stehen noch nicht so fest, wie sie schon im Einzelnen eine Aufstellung obiger Gruppen erlauben; schon die beiden nichtflüchtigen Körper lassen sich bis jetzt auf keine Weise aus ihren Spaltungsproducten zusammensetzen, und ihre Formeln sowohl, als die ihrer Bestandtheile, können erst Bestimmtheit bekommen, wenn es gelungen sein wird, was noch Vorsatz ist, die Chloratome daraus zu eliminiren.

Das Ziel dieser Arbeit war, die Constitution der Albumine durch das Studium ihrer Zersetzungsproducte zu ermitteln. Auch der hier eingeschlagene Weg ist mangelhaft, die Beziehung auf den großen Gehalt dieser Körper an Stickstoff, der in die gebildeten Glieder nicht eingeht, so wie in der Form der erhaltenen substituirten und dadurch schwer zu handhabenden Producte, und ich möchte Andern die Entscheidung überlassen, ob man durch die Aufstellung dieser Körper darin weiter sieht, als bisher, selbst wenn die angegebenen Formeln nicht die richtigen wären, und ob sie

wenigstens in allgemeinen Umrissen einen Begriff geben diesen so complexen Stoffen. Aber die ungemein Darstellbarkeit dieser Producte bietet, wie mir scheint sich allein ein gutes Feld zur Förderung der organischen Chemie und eine Reihe von Angriffspunkten dar, deren Studium auch abgesehen von obigem Ziele, viel Belehrendes enthalten dürfte. Eine Vergleichung der früher auf anderen erhaltenen Zersetzungsproducte von Albuminaten, der von Buttersäure und anderen fetten Säuren, des Threonins und Leucins (diese Annalen LXX, 311) mit den hier erhaltenen Körpern, denen sie beim ersten Anblicke nicht so verwandt scheinen und die doch ebenfalls die Hauptbestandtheile der Albuminate ausgemacht hatten, ladet ein zu theoretischen Fragen von eben so viel Interesse, als die Constitution der Albuminate selbst, deren wahre Formel, auch wenn sie bekannt wäre, ohne Kenntniss der Zersetzungsproducte in allen Richtungen zu keiner Anwendung gelangen kann. Allgemein auch das Bedürfniss davon ist. Die Salpetersäure scheint aber bis jetzt das einzige Mittel, diese Körper zu zerlegen.

Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Silber; nach *H. Sainte-Claire Deville* *).

Die wässerige Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Silber mit Heftigkeit, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. In der Kälte hört die Einwirkung auf, wenn die Flüssigkeit mit Jodsilber gesättigt ist; bei dem Erhitzen beginnt sie wieder zu wirken.

*) Compt. rend. XLII, 694.

wieder und bei dem Erkalten erhält man dann ein in grossen farblosen Blättern krystallisirtes Salz, welches sich nicht, ohne als es zersetzt würde, von der es benetzenden Flüssigkeit befreien läßt und von Deville für eine Verbindung von Jodwasserstoff und Jodsilber gehalten wird. Die Flüssigkeit, aus welcher sich diese Krystalle abschieden, giebt bei dem Erhitzen an der Luft ziemlich dicke hexagonale Prismen von Jodsilber, die in Form und Zusammensetzung mit dem in der Natur natürlich vorkommenden Jodsilber übereinstimmen.

Auch das Palladium wird durch die wässrige Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung, doch nur schwach, angegriffen. Gold und Platin entwickeln mit dieser Säure keine bemerkbare Menge von Wasserstoffgas, obgleich sie sich mit der Zeit in derselben lösen. Alle gewöhnlichen Metalle werden aber durch diese Säure mit Heftigkeit gelöst; das so entstehende Jodblei krystallisirt in bemerkenswerther Weise.

über einige das Jodsilber, die Chlor- und die Fluormetalle betreffenden Thatsachen;
nach *Demselben* *).

Die früher als allgemein geltend angenommene Regel, dass unter den Salzbildnern Chlor, Brom, Jod, Cyan jedes Uebergende mit stärkerer Verwandtschaft wirke, als die folgenden, und diese demgemäss aus ihren Verbindungen abstreibe, hat schon früher Einschränkungen erlitten. Fehling hatte gezeigt, dass bei fractionirter Fällung einer chlor- und bromhaltigen Flüssigkeit mit Silberlösung der ganze

*) Compt. rend. XLIII, 970.

Bromgehalt in den ersten Portionen des Niederschlags enthalten ist.

Deville hat mehrere Thatsachen mitgetheilt, die zeigen, daß auch für Chlor und Jod und selbst für Fluor Ausnahmen von jener Regel existiren.

Wenn Silber mit einer Mischung von wässriger Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure zusammengebracht wird, so bildet sich nur Jodsilber. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Chlorsilber mit Heftigkeit und Wärmeentwicklung ein; es bildet sich Jodsilber, und Chlorwasserstoffgas entweicht. — Eine wässrige Jodlösung wird bei Berührung mit metallischem Silber auch unter Bildung von Jodsilber. Wird Jodkalium in einem Platintiegel geschmolzen und bei Kirschroth-Glühhitze Silber in Berührung erhalten, so wird es in erheblicher Menge zersetzt; nach beendigtem Versuche findet man am Boden des Tiegels eine durchsichtige Perle von Kieselsäure, Kali und manchmal einen schwarzen Ring, der die Kieselsäure von Silicium aus der Tiegelmasse und somit die Auswanderung von Kalium aus dem Jodkalium durch das Silber andeutet; außerdem ist in dem noch vorhandenen Jodkalium eine erhebliche Menge Jodsilber enthalten.

Deville erinnert hier gelegentlich an die Verbindung des Chloraluminiums mit Chloralkalimetallen und gibt an, daß auch dem Eisenchlorid und dem Chromchlorid diese Eigenschaft zukommt. Eisenchlorid und Chlornatrium bilden eine gegen 200° schmelzbare und bei dieser Temperatur dünnflüssige Verbindung. Die entsprechende Chromverbindung ist grün und in Wasser löslich, obgleich das zur Vorbereitung dienende Chromchlorid violett und unlöslich ist, wonach für das Chrom oder das Chromchlorid bei der Bildung gehen in die neue Verbindung ein Uebergang in eine neue Modification stattfindet.

Flussspath wird in hoher Temperatur durch gasförmigen Chlorwasserstoff zu Chlorcalcium, und man kann auf diese Weise wasserfreie Fluorwasserstoffsäure darstellen. — Ein Gemenge von Flussspath und Thonerde, das sich in einem Kohlenschiffchen in einer aus Kohle bestehenden Röhre befindet, giebt, bei Eisen-Schmelzhitze mit Chlorwasserstoffgas behandelt, Chlorcalcium und Fluoraluminium, welches sich verflüchtigt und zu schönen würfelförmigen Krystallen sublimirt. Ebenso kann das dem Chromoxyd entsprechende Fluorchrom (dargestellt werden; nur würde sich dieses erst bei noch weit höherer Temperatur verflüchtigen. — Der Chlorwasserstoff zersetzt also die Fluoralkalimetalle, aber er zersetzt nicht die Verbindungen R_2Fl_3 , welche in dem noch so stark erhitzen Chlorwasserstoffgas sublimiren.

Dasselbe Resultat zeigt sich bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemenge von Feldspath und Flussspath unter denselben Umständen. Es bilden sich hierbei Chlorcalcium, Chlorkalium aus dem Feldspath, und eine sehr zusammengesetzte, noch nicht analysirte krystallinische Substanz, welche Fluorverbindungen von Silicium, Aluminium und Calcium (letztere Verbindung wohl von überschüssig angewendetem Flussspath herrührend) enthält. — Behandelt man in derselben Weise ein Gemenge von Thon und Flussspath, so erhält man als flüchtige Producte gasförmiges Fluorcalcium und sich verdichtendes Fluoraluminium.

Die wasserfreien Fluorverbindungen des Eisens und des Chroms, Fe_2Fl_3 und Cr_2Fl_3 , lassen sich in folgender Weise darstellen. Uebergießt man geglühtes Eisenoxyd in einem Platintiegel mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, so tritt sehr starke Wärmeentwicklung ein; nach Zusatz eines Ueberschusses von Säure trocknet man die Masse und bringt den Platintiegel zum Rothglühen; die Fluorverbindung schmilzt alsdann und verflüchtigt sich theilweise, und man kann dann in der Masse

sehr gut die kleinen würfelförmigen Krystalle einer scheinbar scheinbar und fast farblosen Fluoreisenverbindung unter. Das Fluorchrom Cr_2F_3 wird in derselben Weise dargestellt, nur muß man Chromoxydhydrat dabei anwenden. Diese Fluorverbindung ist schmelzbar und krystallisirt bei dem Erkalten der geschmolzenen Masse als auch durch Sublimation, welche letztere indessen erst bei der Schmelzhitze des Stahls erfolgt; die Krystalle sind (anscheinend kubische) Octaëder von der grünen Farbe des Chromoxydhydrats.

Ueber die Constitution des Knallquecksilbers

von *Aug. Kekulé*,

Privatdocenten in Heidelberg.

Im Nachstehenden theile ich die Resultate einiger Versuche mit, die in der Absicht angestellt wurden, eine Ansicht über die Constitution des Knallquecksilbers experimentell zu begründen. Obgleich diese Versuche noch nicht zu einem ständigen Abschluss gekommen sind, scheint es doch gesünder sie einstweilen mitzuthemen, da ich voraussichtlich in nächster Zeit diese Untersuchung nur langsam weiterführen können.

Die verschiedenen Ansichten über die Constitution des Knallsilbers und Knallquecksilbers sind so oft zusammengestellt und beleuchtet worden, daß eine Wiederholung überflüssig erscheint, zumal da von den meisten Chemikern die von Gay-Lussac und Liebig*) zuerst vorgeschlagene rationelle Formel beibehalten worden ist. Diese Chemiker

*) Ann. de Chim. et de Phys. XXV, 285.

stützt auf analytische Belege und auf das Auftreten von Verbindungen bei fast allen Zersetzungen der knallsauren Salze, betrachten die Knallsture als eine Sauerstoffsäure des Cyan, als polymer mit Cyansäure. Obgleich diese Ansicht manche Eigenthümlichkeiten der knallsauren Verbindungen, namentlich ihre höchst explosive Natur ohne befriedigende Erklärung läßt, so muß man immerhin zugeben, daß sie über „die einfachste Betrachtungsweise der Ergebnisse des Versuchs“ war *).

Im Verlauf der Zeit haben sich nun mehrere Chemiker (Duflos**), Kühn***), Berzelius †), Fritzsche ††) bemüht, die früher, namentlich von Gay-Lussac und Liebig beobachteten Thatsachen auf andere Weise zu interpretiren und die Zusammensetzung der knallsauren Salze durch andere rationale Formeln darzustellen. Da indess keiner dieser Vorschläge, offenbar weil sie weder auf neue Versuche gegründet waren, noch die durch frühere Beobachtungen gefundenen Eigenthümlichkeiten der knallsauren Salze in mehr befriedigender Weise erklärten, die ältere Ansicht zu verdrängen im Stande war, können sie hier wohl übergangen werden.

Eine Ansicht indess bedarf noch besonderer Erwähnung: die von Gerhardt und Laurent, die, wenn ich nicht irre, zuerst von Gerhardt in der älteren Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie †††) mitgetheilt wurde. Da sie bei fast allen Nitrosubstitutionsproducten die Eigenschaft

*) Handwörterbuch der Chemie IV, 372.

**) Archiv der Pharmacie XVIII, 286,

***) Schweigg. LXI, 503; u. in neuerer Zeit: Pharm. Centralbl. 1855, 609.

†) Diese Ann. L, 426; u. Berzel. Jahresber. XXIV, 87.

††) Journ. f. pr. Chem. XLIV, 150.

†††) Précis de ch. org. II, 445.

beobachtet hätte, daß sie beim Erhitzen oder beim Explodiren, vermuthete Gerhardt, die knallsauren Verbindungen seien solche Nitrokörper^{*)}; er gab so der Knallsäure die Formel :



Obgleich diese Formel wesentlich die Analogie anderer Nitrokörpern andeuten sollte, bemerkt Gerhardt noch, sie lasse die Knallsäure als Nitrosubstitutionsproduct einer Substanz erscheinen, die mit der Cyanwasserstoffsäure homolog sei :



Indefs scheint Gerhardt auf diese Ansicht nur wenig Werth gelegt zu haben, da er sie in der neuen Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie nicht wieder giebt. In diesem Werke wird die Knallsäure gelegentlich des Schwefeläthers aufgeführt, und es heißt dabei^{**)}, über die Constitution dieser Verbindungen sei es schwer sich Rechenschaft zu geben, nur könne aus der Bildung und der explodirenden Natur derselben geschlossen werden, sie enthielten die Elemente NO_2 oder NO_4 .

Die zwei letzten Untersuchungen über das Knallsilber und wesentlich über ein neues, aus Knallquecksilber erhaltenes Zersetzungsproduct [Schischkoff's^{***)}

*) Die Formel von Gerhardt wird im Handwörterbuch der Chemie IV, 372 mit der Bemerkung begleitet : „dieser Ansicht fehlt die Stütze“; eine Kritik, die schwer mit der ebendasselbst S. 373 ausgesprochenen Vermuthung (das von Liebig durch Einwirkung von Chlor auf Knallsilber erzeugte Oel sei Chlorpikrin) im Einklang zu bringen sein möchte.

***) Gerhardt, *Traité de ch. org.* II, 348.

***) *Petersb. Acad. Bull.* XIV, 97; *Mélanges phys. chim.* II, 100. Anzug : diese *Annalen* XCVII, 53.

Isocyanursäure, Liebig's*) Fulminursäure] haben beide unsere Kenntnisse über die Constitution des Knallquecksilbers selbst nicht wesentlich gefördert, könnten vielmehr leicht zu der Vermuthung Veranlassung geben, die Molecularformel des Knallquecksilbers sei doppelt so hoch anzunehmen, als es bisher geschah. Liebig betrachtet die Knallsäure noch als eine (zweibasische) Sauerstoffsäure des Cyans; während Schischkoff die Ansicht ausspricht, die Knallsäure stehe ihrer Natur nach den Amiden viel näher, als den Säuren, und die Metalle der knallsauren Verbindungen befänden sich nicht im Oxidzustand, sondern verträten den Wasserstoff im Ammoniak, ohne jedoch diese Ansicht präciser zu formuliren. Dabei macht Schischkoff noch darauf aufmerksam, daß die Behendigkeit der Isocyanursäure reducirenden Reagentien gegenüber gegen die von Gerhardt ausgesprochene Ansicht, daß es enthielte das Knallquecksilber die Gruppe NO_2 , spreche.

Man muß zugeben, daß keine der früheren Ansichten die Bildung, Eigenschaften und Zersetzungen des Knallsilbers und Knallquecksilbers genügend erklärt. Während die höchst explosive Natur dieser Substanzen es wahrscheinlich macht, daß sie Nitrokörper sind, spricht das Auftreten von Cyanverbindungen bei fast allen Zersetzungen dafür, daß sie selbst Cyanverbindungen sind. Dies, so wie einzelne der früher schon, besonders von Liebig und Gay-Lussac, beobachteten Zersetzungen (z. B. das Verhalten des Knallsilbers beim Erhitzen mit schwefelsaurem Kali, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und löslichen Schwefelmetallen auf Knallsilber u. s. w.) veranlaßten mich zu der Annahme**): die Knallsäure resp. das Knallquecksilber ent-

*) Diese Annalen XCV, 282.

***) Von der ich vielleicht noch bemerken darf, daß sie älter ist als die beiden Abhandlungen über Isocyanursäure.

halte die Hälfte seines Stickstoffs als NO_4 , die andere in Verbindung mit der Hälfte des Kohlenstoffs als Cyan schrieb so das Knallquecksilber :



Diese Formel zeigt auf den ersten Blick, daß das Knallquecksilber in seiner Zusammensetzung die größte Analogie mit einer großen Anzahl von bekannten Körpern, zu z. B. das Chloroform gehört :



Man könnte es betrachten als nitriertes Chloroform, in welchem das Chlor zum Theil durch Cyan, zum Theil Quecksilber ersetzt ist.

Zu demselben Typus können die folgenden Verbindungen gerechnet werden :

C_2	H	H	H	H	Sumpfgas
C_2	H	H	H	Cl	Chlormethyl etc.
C_2	H	Cl	Cl	Cl	Chloroform etc.
C_2	(NO_4)	Cl	Cl	Cl	Chlorpikrin
C_2	(NO_4)	(NO_4)	Cl	Cl	Maignac's Oel
C_2	(NO_4)	Br	Br	Br	Brompikrin
C_2	H	H	H	(C_2N)	Acetonitril
C_2	Cl	Cl	Cl	(C_2N)	Trichloracetonitril
C_2	(NO_4)	Hg	Hg	(C_2N)	Knallquecksilber
C_2	(NO_4)	H	H	(C_2N)	hypothetische Knallsäure

Das Knallquecksilber steht dem Chlorpikrin und Acetonitril am nächsten. Es ist wie das Chlorpikrin ein Nitrokörper und in demselben Sinn wie das Acetonitril (methyl) eine Cyanverbindung. Es könnte betrachtet werden als nitriertes Acetonitril, dessen beide Wasserstoffatome Quecksilber ersetzt sind, so daß die hypothetische Knallsäure nichts anderes wäre als Nitroacetonitril.

Indem ich die eben genannten Körper demselben Typus zuzähle, gebrauche ich dieses Wort nicht im Sinn der

berdt'schen Unitätstheorie, sondern in dem Sinn, in dem es zuerst von Dumas gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde. Ich will dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zu einander stehen; daß der eine unter dem Einfluß geeigneter Agentien aus dem andern erzeugt oder in den andern übergeführt werden kann. Ich finde das Wesentliche meiner Ansicht über die Constitution des Knallquecksilbers darin, daß: 1) die Hälfte des Stickstoffs und die Hälfte des Kohlenstoffs im Knallquecksilber in der Weise enthalten sind, daß sie geneigt sind, bei geeigneten Zersetzungen als Cyanverbindung auszutreten; 2) daß die andere Hälfte des Stickstoffs im Knallquecksilber in derselben Weise enthalten ist, wie der Stickstoff in den s. g. Nitrokörpern; während 3) die zweite Hälfte des Kohlenstoffs bei geeigneten Zersetzungen die Bildung eines Körpers verlangen muß, der der Methylgruppe zugehört, oder ein Zersetzungsproduct (Oxydationsproduct) eines solchen ist.

Ich erwartete demgemäß, daß bei Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber das Cyan sowohl als das Quecksilber entzogen und durch Chlor ersetzt werden, und daß so neben Chlorquecksilber und Chlorcyan Chlorpikrin gebildet werden würde.

Liebig*) hat in der That schon gefunden, daß wenn man feuchtes Knallsilber mit Chlor behandelt, ein Oel erhalten wird, das bei einem durchdringenden Geruch die Augen sehr schmerzhaft afficirt und das nach der von Liebig gegebenen Beschreibung wohl für (mit Chlorcyan gemengtes) Chlorpikrin gehalten werden konnte. Seines Verhaltens zu Eisensalzen wegen hielt Liebig dieses Oel für einen dem Chlorcyanöl ähnlichen Körper, „über dessen Zusammensetzung er indessen kein Urtheil zu fällen wagt, da seine Wirkung

*) Pogg. Ann. XV, 564.

auf die Respirationsorgane alle weiteren Versuche untersagt (Gmelin*) vermuthet, dieses Oel sei Knallsilber, dessen S durch Chlor ersetzt sei: $C_4N(NO_4)Cl_2$; während im Handwörterbuch der Chemie**) die Ansicht ausgesprochen wird, es sei vielleicht Chlorpikrin, dessen Bildung dann nach folgender Gleichung stattfände:



Als ich zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber unter häufigem Umschütteln Chlor leitete, trat bald, während das Chlor in reichlicher Menge absorbiert wurde, Erwärmung ein; das Knallquecksilber löste sich allmählig auf und es entwickelte sich eine beträchtliche Menge eines gelben, bisweilen blaugrünlich gefärbten Oeles. Die von diesem Oel abgegossene Flüssigkeit entwickelte beim Erwärmen gasförmiges Chlorcyan, welches abgesehen von seinem charakteristischen Geruch, seiner Löslichkeit in Wasser und Alkohol und der Reaction, die die Lösungen mit Kali und Eisensalzen zeigten, noch dadurch identificirt wurde, daß Kalium in dem Gase bei gelindem Erwärmen schon verbrennt unter Bildung von Chlorkalium und Cyankalium. Die Flüssigkeit hinterläßt bei weiterem Erhitzen Dampf vollständig weißes Quecksilberchlorid. Das gedehnte Oel, mehrmals zur Entfernung der Säure mit Kali in Wasser gewaschen, wurde mit Wasser destillirt, der mit Wasserdämpfen übergehende Theil mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das so erhaltene Oel zeigt einen dem Chlorpikrin äußerst ähnlichen Geruch, es geht wie dieses bei Destillation mit Wasser mit den ersten Theilen des Wassers über, und explodirt wie Chlorpikrin beim Erhitzen mit Kalium. Obgleich ich beträchtliche Mengen von Knallquecksilber (zu einer Operation z. B., das aus 1 Pfund Quecksilber

*) Gmelin, Handbuch V, 41.

**) Handwörterbuch der Chemie IV, 376.

Liebig's Methode dargestellte Knallquecksilber) zur
 ellung dieses Oeles verwandte und bei einzelnen Ope-
 en Erwärmung und Einwirkung von Licht möglichst
 ed, so war ich doch nicht im Stande, auf dem Wege
 indig reines Chlorpikrin darzustellen. Bei Destillation
 öglichst gereinigten und entwässerten Productes de-
 e zwar ein beträchtlicher Theil bei dem Siedepunkt des
 pikrins nahe liegenden Temperaturen über, aber selbst
 ederholten Rectificationen wurde der Siedepunkt nicht
 at. Ein bei etwa 110° überdestillirter Theil, der mit
 lizen und Kali keine Cyanreaction mehr zeigte (die
 he Oel und das bei anderen Siedepunkten Ueberge-
 e deutlich liefert), gab bei der Analyse 69 pC. Chlor,
 d Chlorpikrin 64,75 pC. verlangt. Nach allen Eigen-
 n dieses Oels glaube ich indess annehmen zu dürfen,
 im Wesentlichen aus Chlorpikrin besteht, welches nur
 er gewissen Menge von Chlorkohlenstoff (C₂Cl₄) ver-
 ert ist, dessen Bildung durch Einwirkung des über-
 gen Chlors leicht erklärbar ist; wie denn auch Steu-
 *) bei Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure ein mit
 hlenstoff verunreinigtes Brompikrin erhielt.

ung von Kohlensäure habe ich bei dieser Zersetzung
 venig wie Liebig früher bei Einwirkung von Chlor
 silber beobachtet. Da indess die Kohlensäure neben
 sen Menge von entweichendem Chlor vielleicht hätte
 en werden können, habe ich eine Unze Knallqueck-
 mit Brom zersetzt und dabei bestimmt dargethan, dass
 pur von Kohlensäure gebildet wird.

glaube demnach, dass die Zersetzung des Knallqueck-
 durch Chlor im Allgemeinen nach dem Schema erfolgt:

$$D_4Cy)Hg_2 + 3 Cl_2 = C_2(NO_4)Cl_2 + CyCl + 2 HgCl_2$$

dafs aber dem gebildeten Chlorpikrin einerseits Chlorkohlstoff und andererseits die cyanhaltigen Körper beige sind, die nach Serullas und Bouis bei Einwirkung Chlor auf feuchtes Chlorcyan erzeugt werden (Chlorcyan).

Dafs bei dieser Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber wirklich Chlorpikrin gebildet wird, scheint mir dadurch wiesen, dafs bei Destillation von Knallquecksilber mit Bleikalk leicht Chlorpikrin im Zustand völliger Reinheit erhalten werden kann. So dargestelltes Chlorpikrin destillirte dem Trocknen über Chlorcalcium vollständig zwischen 100° und 116° über und gab bei der Analyse (0,1678 Grm. gaben 0,4396 Grm. AgCl) 64,93 pC. Chlor, während die Berechnung verlangt 64,75 pC. Cl. Wenn nun gleich aus der Bildung des Chlorpikrins bei Einwirkung von Bleikalk auf Knallquecksilber nicht direct für die Richtigkeit der für das Knallquecksilber vorgeschlagenen rationellen Formel geschlossen werden kann, da fast alle Nitrokörper, die man bis jetzt der Weise behandelt hat, Chlorpikrin geliefert haben (ähnlich wie eine grosse Menge organischer Substanzen beim Destilliren mit Bleikalk Chloroform liefern), so wird doch durch :

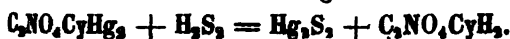
- 1) Mit Sicherheit dargethan, dafs das Knallquecksilber ein Nitrokörper ist, und
- 2) gewinnt, wenn man die Bildung von Chlorpikrin aus dem Chlorcyan die von Chlorcyan zusammennimmt, die obige Zusammensetzungsformel sehr an Wahrscheinlichkeit.

Ich hatte gehofft, in dem Verhalten des Knallquecksilbers gegen Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle eine weitere Stütze für die dem Knallquecksilber zugeschriebene rationelle Formel zu finden, aber die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, gaben zum Theil unbestimmte Resultate.

Die Zersetzung des Knallquecksilbers durch Schwefelwasserstoff wird gewöhnlich dargestellt durch die Gleichung :



Wenn meine Ansicht die richtige ist, so dürfte nur die Hälfte dem in Knallquecksilber enthaltenen Kohlenstoff als Schwefelcyanverbindung erhalten werden. Die Zersetzung dürfte etwa in der Weise vor sich gehen :



Die dabei entstehende Knallsäure könnte sich im Moment des Zerfalls unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (oder einem andern, dem Wassertyp zugehörigen Körper) zersetzen,



unter Bildung von Schwefelcyanammonium und Kohlen-

Die Bildung einer Schwefelcyanverbindung ist schon wiederholt nachgewiesen worden, und obgleich man früher die gebildete schwefelhaltige Säure für von der Schwefelcyanwasserstoffsäure verschieden zu betrachten geneigt war, so dürfte doch namentlich nach Gladstone's *) Analyse des dem Knallkupferammonium erhaltenen Silbersalzes über die Identität beider kein Zweifel sein.

Ich habe nun (im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen Liebig's **) gefunden, dass man Knallquecksilber durch überschüssigen Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Flüssigkeit erhalten wird, die, wenn sie durch Stehen an der Luft der überschüssige Schwefel-

*) Diese Annalen LXVI, 1.

**) Ann. de Chim. et de Phys. XXXII, 316 u. XXXIII, 207.

wasserstoff zersetzt und verflüchtigt ist, völlig neutral roth die mit Kalk oder Alkalien Ammoniak entwickelt, Eisensalze roth färbt und beim Verdunsten zerfließliches Schwycyanammonium hinterläßt. Mit salpetersaurem Silberoxyd diese Lösung einen vollständig weissen Niederschlag, der weilen weifs bleibt, bisweilen sich braun und selbst sch färbt, aus dem aber selbst dann durch heisses Ammoniak Silbersalz ausgezogen wird, das beim Erkalten in vollst weissen Krystallblättchen ausfällt. Obgleich die Identität d Salzes mit Schwefelcyansilber nicht bezweifelt werden ko habe ich doch eine Silberbestimmung ausgeführt; 0,5568 gaben 0,3666 Grm. metallisches Silber, entsprechend 65,8 Ag; Schwefelcyansilber verlangt 65,06 pC.

Dafs bei dieser Zersetzung wirklich nur die Hälfte im Knallquecksilber enthaltenen Kohlenstoffs als Schwycyanammonium erhalten wird, scheint durch eine von G Lussac und Liebig ausgeführte Bestimmung des Schw in der gebildeten schwefelhaltigen Säure erwiesen. D Chemiker erhielten aus 2,268 Grm. Knallsilber 1,86 (schwefelsauren Baryt, während hätten erhalten werden se 3,70 Grm., wenn, wie man seither annahm, aller Kohlen in die Schwefelcyanverbindung übergeführt worden wäre

Die Bildung der Kohlensäure bei Zersetzung von K quecksilber oder Knallsilber mit Schwefelwasserstoff oder lichen Schwefelmetallen ist, wie mir scheint, seither ü sehen worden; oder es wurde wenigstens die Kohlensä für das Product einer secundären Zersetzung gehalten. Die genden Beobachtungen scheinen mir dafür zu sprechen, bei diesen Zersetzungen die Kohlensäure ein wesentl Product ist. Wenn durch in siedendem Wasser verthei Knallquecksilber Schwefelwasserstoff geleitet wird, so ent das entweichende Gas beträchtliche Mengen von Kohlensä Ebenso enthält der Niederschlag, den Schwefelbaryum o

Schwefelwasserstoffbaryum mit Knallquecksilber erzeugt, stets solche Mengen von kohlensaurem Baryt; und wenn Knallquecksilber mit einer concentrirten und zu vollständiger Zersetzung unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoffbaryum versetzt wird, so tritt in der Nähe des Siedepunkts eine stürzende Reaction ein, bei der viel Kohlensäure entweicht, während der Niederschlag schon kohlensauren Baryt enthält. — Ich habe mehrfach dem in solchen Niederschlägen enthaltenen kohlensauren Baryt seinem Verhältniß zum Schwefelquecksilber nach bestimmt, dabei aber nie übereinstimmende Resultate gefunden, und stets weit weniger kohlensauren Baryt erhalten, als es die Formel verlangt, ohne daß ich bis jetzt die Ursache davon auffinden konnte.

Ich bin nun weit davon entfernt, aus den mitgetheilten Thatsachen die für das Knallquecksilber vorgeschlagene rationale Formel für bewiesen zu halten, und will zunächst vernehmen, ob sich durch Synthese neue Gründe für meine Annahme beibringen lassen, ob aus dem Acetonitril z. B., oder Chlorpikria durch geeignete Behandlung Knallquecksilber aus dem Knallquecksilber näher stehende Körper erhalten werden können.

Schließlich bedürfen zwei Punkte noch der Erwähnung: die Bildung der Isocyanursäure aus Knallquecksilber und die Zersetzung des Knallquecksilbers aus Alkohol.

Ich halte es, da Herr Schischkoff selbst mit Fortsetzung seiner Untersuchung beschäftigt ist, für ungeeignet, so lange die rationelle Formel der Isocyanursäure nicht festgestellt ist, für fruchtlos, Hypothesen über die Bildung dieser Säure aufzustellen; nur so viel mag erwähnt werden, daß ihre Bildung aus Knallsäure gedacht werden kann, indem die Molecüle Knallsäure sich unter Aufnahme von Wasser in den Austritt von Kohlensäure und Ammoniak vereinigen (etwa,

indem die Nitrogruppe des einen Molecöls Zersetzung erleidet und veranlaßt) :



Was die Bildung des Knallquecksilbers bei Einwirkung Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart von Quecksilber angeht, so scheint mir in dieser Bildung, wenn sie sich noch nicht in Formeln Schritt für Schritt verfolgen läßt, eine große Analogie mit der Bildung des Chloroforms stattzufinden. Gerade so wie Chloroform aus Alkohol entsteht, indem gleichzeitig oxydierende und chlorirende Substanzen einwirken, entsteht Knallquecksilber, wenn neben der Oxydation (durch Salpetersäure) die Bedingungen vorhanden sind, welche Chlor und Quecksilber an die Stelle bringen können, die das Gas im Chloroform einnimmt, während dabei noch die starke Salpetersäure nitrirend einwirkt.

Diese Theorie der Bildung des Knallquecksilbers erhält einige Wahrscheinlichkeit durch folgende Bildungsweise des Chlorpikrins. Wenn man eine Gemenge von starker Salpetersäure und Alkohol (so wie es zur Darstellung von Knallquecksilber dient) statt des Quecksilbersalzes Kochsalz zusetzt (also eine Quelle von Chlor), so tritt nach wenig Minuten Erhitzung ein, die Masse kommt von selbst in Sieden, es destillirt eine Flüssigkeit über, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein schweres Oel abscheidet, das ganz den charakteristischen Geruch des Chlorpikrins hat. Diese Bildung von Chlorpikrin scheint mir auch von anderem Gesichtspunkt aus einiges Interesse darzubieten, da das Chlorpikrin obgleich seit den Analysen von Cahours*) seine Verbindung Gerhardt**) schon vermuthete Beziehung zum Chloroform

*) Compt. rend. p. Laurent et Gerhardt 1849, 170.

**) Ebendaselbst pag. 34.

lassen ist, seither nur aus Nitroverbindungen erhalten worden ist und zwar aus keiner, die weniger als 12 Atome Sauerstoff im Molecul enthält.

Heidelberg, den 26. December 1856.

=====
 über das Knallquecksilber und die Constitution der
 Knallsäure;
 von *L. Schischkoff*.

(Briefliche Mittheilung.)

In dem Folgenden theile ich Ihnen die Resultate meiner eigenen Untersuchungen über das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure mit.

Die Betrachtung der so zahlreichen Reihe von Körpern, welche sich an den Typus Cyansäure oder die damit polymeren Substanzen anschließen, liefs mich fragen, ob die Knallsäure nicht ähnlicher Natur sei wie die Trigenensäure, nach ihrer Constitution und ihrer Bildungsweise. Ich betrachtete die Formel $(C^2O^2NH)^2 \cdot NH_3$ als den der Knallsäure am nächststehenden Typus, und ich leite jene Säure von demselben ab, indem ich den Wasserstoff des Ammoniaks durch das basische Radical C^4H^2X (wo $X = NO^4$) ersetzt denke.

Hernach wäre die Zusammensetzung der Knallsäure $(C^2O^2NH)^2 \cdot N(C^4H^2X)$, welche Formel 3 Molecule Ammoniak anzeigt. Durch eine entsprechende Substitution führe ich die Isocyanursäure (Fulminursäure) auf den Typus $C^2O^2 \cdot NH \cdot NH_3$, also auf 2 Molecule Ammoniak zurück, und gebe ihr die Formel $C^2O^2NH \cdot N \cdot C^4H^2X$. Es wäre somit zu beweisen, erstens dafs die Atomgruppe $NO^4 = X$ in diesen Verbindungen wirklich enthalten ist, und zweitens die Bildung derselben besser gesagt die Präexistenz der zur Essigsäure-Reihe

gehörigen, als nitrirtes Acetonitril zu betrachtenden
 dung $N \cdot C^4H^2X$.

Was die Beziehungen zwischen der Knallsäure und
 Isocyanursäure betrifft, so habe ich meine früheren An-
 nicht geändert, und die Gleichung

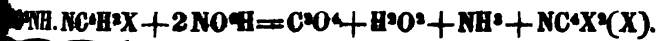


drückt somit die Spaltung der Knallsäure bei der Be-
 des Knallquecksilbers mit den Chlor- oder Jodverbindungen
 der Alkalimetalle aus. Denn außer der Anwesenheit
 Kohlenstoff und Stickstoff in dem Niederschlag läßt sich
 mit Sicherheit die Bildung eines cyansauren Salzes
 weisen, wenn man ein Jodmetall an der Stelle eines
 metalls anwendet. Behandelt man den gelben Nieder-
 mit einer Lösung von Jodkalium, so macht sich Am-
 entwicklung bemerkbar und die filtrirte Flüssigkeit
 ein cyansaures Salz, oder mindestens ein kohlen-saur
 wenn die Einwirkung zu weit getrieben wurde.

Als ich Zink auf Isocyanursäure, oder auf ein iso-
 saures Salz bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirk-
 beobachtete ich, daß der Wasserstoff fast vollständig
 birt wurde. Diese Thatsache, welche zusammen mit d-
 halten der isocyanursäuren Salze bei dem Erhitzen
 Eigenschaften der Nitroverbindungen erinnert, führt
 dazu, eine noch entscheidendere Reaction aufzusuchen.

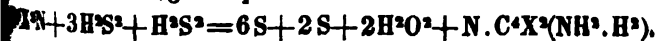
Da das Schwefelwasserstoffammonium und das es
 Eisenoxydul nicht direct die Reaction der Nitroverbi-
 ergeben, versuchte ich nach dem Rath von Herrn
 die Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks. Die
 handlung der Isocyanursäure mit diesem Körper er-
 in der That reines Chlorpikrin $C^2(NO^2)Cl^2$. Diese Bildu-
 Nitroverbindung ist ein entscheidender Beweis für
 existenz der Gruppe NO^2 in der Isocyanursäure un-
 auch in den knallsäuren Salzen. Außerdem weiß man

Cyanursäure und alle ihre Verbindungen bei der Anwendung mittelst Natron-Kalk nur zwei Drittheile ihres Stickstoffgehalts in Form von Ammoniak entwickeln. Man weiß, daß Cyanursäure, verglichen mit der damit isomeren Cyanurssäure, 2 Äquivalente Wasserstoff enthält, welche nicht durch Sauerstoff vertretbar sind; ich suchte also ihre Vertretung durch die Gruppe NO^2 zu bewirken, indem ich wie gewöhnlich eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure anwendete, und ich erhielt, ohne daß sich auch nur Spuren röthlicher Säure entwickelten, die folgende Reaction :



Cyanursäure.

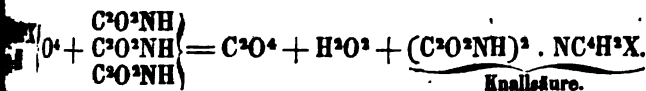
Die so entstehende Verbindung ist also Trinitro-Acetonitril, ihre Bildung wäre ein Beweis für die Präexistenz einer Essigsäurereihe gehörigen Gruppe oder einer einfachartigen Gruppe dieser Reihe. Diese Verbindung sieht ähnlich aus wie Campher, ist entzündlich, riecht durchdringend und sehr unangenehm, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, zersetzt sich aber bei 220° unter starker Explosion. Der Schmelzpunkt liegt bei $41,5^\circ$. Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohol, die Alkalien, Ammoniak u. a. wirken auf diese Substanz sehr heftig ein. Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs findet, aufser der gewöhnlich zwischen diesem Körper und Nitroverbindungen vor sich gehenden Reaction, auch die Fixirung von 2 Äquivalenten Wasserstoff statt, folgender Gleichung entsprechend :



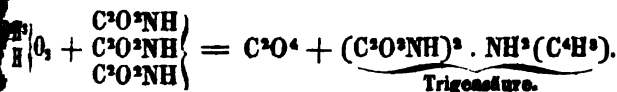
Man würde so ein Nitril erhalten, wo zwei Wasserstoffmoleküle durch 2 Moleküle NO^2 und das dritte durch die Gruppe NO^2 ersetzt wären; es wird $\text{NC}^2(\text{NO}^2)^3$ bei dieser Reaction $\text{HC}^2(\text{NO}^2)^2(\text{NH}^3)$. Letztere Verbindung ist eine weisse krystallinische Substanz, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; sie entwickelt bei dem Kochen mit

Aetzkali Ammoniak, unter Bildung eines Kalisalzes, w
 die Gruppe NO^4 einschließt. Durch Behandlung des
 gehenden Körpers mit Silberoxyd erhält man ein
 Salz, das ziemlich löslich ist und 36,63 pC. Silber
 entsprechend der Formel $\text{C}^4\text{X}^2\text{Am}\left\{\begin{array}{l} \text{NH}^2\text{Ag} \\ \text{O}^4 \end{array}\right.$, also dem Sil
 moniumsalze einer von der Essigsäure in der Art si
 leitenden Säure, das man sich in dieser 2 Molecule V
 stoff durch 2 NO^4 und das dritte durch Am gerade so
 denkt, wie dieses für jenen Körper selbst angenommen
 Diese Reaction wäre nur eine Ueberführung eines Nitrils
 Ammoniaksalz der entsprechenden Säure. Nachdem ic
 Anwendung der genannten Agentien noch einige ande
 per erhalten hatte, versuchte ich das trinitroessigsau
 moniak in der gewöhnlichen Weise, durch Fixirung d
 mente von 2 H^2O^2 , zu erhalten; aber statt dessen erh
 nur die Zersetzungsproducte desselben, nämlich: C^4
 $\text{H}^4\text{O}^4 = \text{C}^2\text{O}^4 + \text{C}^2\text{X}^2 \cdot \text{NH}^4$, entsprechend den Zerse
 producten der Essigsäure $\text{C}^2\text{O}^4 + \text{C}^2\text{H}^2 \cdot \text{H}$. Dieser
 kenswerthe Körper ist gelb gefärbt, krystallisirt gut
 hält sich während einiger Tage. Wendet man an de
 des Wassers Alkohol an, so erhält man dieselbe Ver
 $\text{C}^2\text{X}^2 \cdot \text{NH}^4$, aber dann entwickelt sich keine Kohle
 diese trägt in diesem Fall zu der Bildung einer äther
 in Wasser unlöslichen Flüssigkeit bei, deren Zusammen
 mir noch unbekannt ist, welche aber wohl $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{C}^2$
 und somit der Sulfometholsäure $(\text{S}^2\text{O}^6)^2\text{C}^2\text{H}^2 \cdot \text{H}$ analo
 könnte.

Was die Bildung der Knallsäure bei Einwirkun
 Alkohols auf die Salpetersäure betrifft, so fasse ich
 folgender Weise auf: Einerseits bildet sich Cyan
 $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2 + 2 \text{NO}^2 = 2 \text{CyO}^2\text{H} + 2 \text{H}^2\text{O}^2$; andererseits
 sich Nitroessigsäure, und beide geben bei gegenseitig
 wirkung Knallsäure :



Die Bildungsweise wäre der der Trigensäure analog :



Nach meinen Formeln für die Knallsäure und die Isocyanursäure erklärt man sich leicht die Gegenwart der Gruppe NO^4 , welche sich in diesen Körpern so leicht nachweisen läßt, und ihre Verschiedenheit von der Cyansäure. Wenn die Gegenwart der Gruppe NO^4 einmal bewiesen ist, so ist die Formel der Knallsäure nicht $\text{C}^4\text{N}(\text{NO}^4)\text{H}^2$ sein, sondern das Doppelte : $\text{C}^4\text{N}^2(\text{NO}^4)\text{H}^4\text{O}^4$. Diefes läßt sich durch von Gladstone ausgeführte Reaction beweisen :



Nach secundärer Einwirkung würden die 2 Aequivalente Knallsäure mit dem vorhandenen Schwefel Schwefelblausäure geben. Im Allgemeinen, wenn man die Formel der Knallsäure verdoppelt, erklärt man sich alle diese Reactionen leichter als nach der Formel $\text{C}^4\text{N}(\text{NO}^4)\text{H}^2$. Meine Formel erklärt auch den Unterschied zwischen dem der Cyangruppe angehörigen Wasserstoff und demjenigen, welcher noch von dem nitrirten Acetonitril übrig ist.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Isocyanursäure glaube ich das einfach-nitrirte Acetonitril erhalten zu können, welches ein entzündliches, dem Cyan ähnlich riechendes aber mit blauer Farbe brennendes und eine Lösung von salzsaurem Eisenoxydul roth färbendes Gas zu sein scheint.

Heidelberg am 26. December 1856.

Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd;
von A. Göfsmann.

Die Darstellung einer Aethyloxydverbindung der wolframsäure ist bis jetzt, wie bekannt, nicht gelungen. Die Erhitzung der äthyloxydschwefelsauren Salze mit wolframsauren Verbindungen, noch die Einwirkung des Wolframsäure superchlorids auf Alkohol, Methoden, die bei einigen wolframsäure in mancher Beziehung nahe stehenden Verbindungen zum Ziele führten, haben hier nicht das erwartete Resultat geliefert. Das Verhalten des Silberoxyds und seiner Verbindungen zum Jodäthyl ließen es mir als wahrscheinlich erscheinen, daß durch Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd eine Aethyloxydverbindung der wolframsäure entstehen würde. Die Leichtigkeit, mit der sich unter diesem Verhältniß das Wasser ausschließen läßt, so wie die Eigenschaft beider Verbindungen, einer hohen Temperatur gleichmäßig ausgesetzt werden zu können, ohne daß die eine oder andere früher zersetzt würde, schienen mir die Annahme zu unterstützen. Die Resultate mehrfacher Versuche, die ich kurz beschreiben werde, widerlegten jedoch meine Vermuthungen; ich erhielt Jodsilber — freie Wolframsäure — und Aethyloxyd.

Vermischt man trockenes, durch Fällen der wolframsauren Ammoniake mit salpetersaurem Silberoxyd gereinigtes wolframsaures Silberoxyd in einem gut verschlossenen Gefäße mit überschüssigem rectificirtem und getrocknetem Jodäthyl, so findet nach einigen Minuten sehr starke Erwärmung der Masse statt, wobei sie gelb färbt. Untersucht man nach einigen Stunden den Inhalt des Gefäßes, so findet man überschüssiges Jodäthyl — freie Wolframsäure — und Jodsilber. Wird nun der Versuch in der Weise abgeändert, daß man beim Verarbeiten einen kleinen Ueberschuß des Silbersatzes anwendet, zeigt sich nach einigen Tagen beim Oeffnen des Gefäßes der charakteristische Geruch des reinen Aethyloxyds (Aether), der pulverförmige getrocknete Inhalt dagegen wird beim Erhitzen, ohne die geringsten Andeutungen von organischen Beimischungen zu geben, braungelb, beim Erkalten gelb, und giebt an verdünntes wässriges Ammoniak. Die Wolframsäure und den Rest von wolframsaurem Silber ab, während Jodsilber ungelöst zurückbleibt. — Um das Resultat zu erhalten ist es nothwendig, die Einwirkung des Jodäthyls einige Tage fortzusetzen, und durch öfteres Umschütteln

ung des im Gefäße gasförmig vertheilten Jodäthyls mit Silberoxyd zu unterstützen. — Ich werde nun auch das Verhalten der Silbersalze der Molybdän-, Antimon-, Arsenik- etc. untersuchen.

Chemische Untersuchung der wichtigsten Obstarten; von Dr. R. Fresenius.

In der Zeitschrift für deutsche Landwirthe f. 1855, S. 65, habe ich einen Aufsatz mitgetheilt, welcher die Resultate einer Reihe von Obstanalysen enthält, die im Sommer und Herbst 1854 von mir im Verein mit meinen Assistenten und zum Theile der Schüler meines Laboratoriums ausgeführt worden sind. Diese Untersuchungen wurden im Sommer und Herbst 1855 und 1856 fortgesetzt, so daß ich jetzt im Stande bin, von den meisten Obstarten mindestens zwei, in verschiedenen Jahrgängen angestellte Analysen mittheilen zu können. Auf diese Weise konnten die Früchte in verschiedenen Jahren von denselben Bäumen oder Sträuchern entnommen werden.

Die Untersuchung erstreckt sich auf alle die Bestandtheile, deren Gewichtsermittlung einfache und genaue Bestimmungsmethoden bekannt sind. Die unorganischen Bestandtheile wurden nur im Ganzen bestimmt.

Ich gehe nun zuerst zur Beschreibung der Untersuchungsmethode, dann zu den Resultaten über, welche wir erhalten haben.

Etwa 60 Gramm der möglichst guten und reifen, wohl gereinigten Früchte wurden zerdrückt oder zerrieben, und der Brei auf einem kleinen Colatorium so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis der unlösliche Rückstand keine oder fast keine saure Reaction mehr zeigte und nichts

Lösliches mehr abgab. Um dies zu bewerkstelligen, der Inhalt des Colatoriums öfters gelinde ausgepresst und in einem Porcellanmörser mit Wasser wieder unter ganz geringem Drücken zerrieben. Die erhaltene Flüssigkeit vermischt man in einem Literkolben bis zur Marke und mischte durch Schütteln; sie war in der Regel nur schwach getrübt.

Größere Früchte (Aepfel, Birnen) wurden im Colatorium gewogen und die Flüssigkeit, wenn nöthig, auf 1500 centimeter gebracht.

Wir hatten somit jetzt 1) eine Flüssigkeit, enthaltend die löslichen Stoffe und 2) einen ausgedrückten Rückstand, enthaltend die Kerne oder Steine, die Hülsen, die Cellulose und Pectose, überhaupt die unlöslichen Substanzen. Die durch das angegebene Verfahren erzielte Trennung war, auch nicht ganz, doch nahezu vollständig. Die feinen Flocken von Cellulose und Pectose, welche in die Flüssigkeit übergingen, waren jedenfalls so unbedeutend, daß sie das Resultat der Untersuchung nicht merklich verändern konnten. Bei der schleimigen Beschaffenheit und der Leichtverfälschbarkeit der meisten Fruchtsäfte war ein Filtriren durch Filter nicht wohl zulässig.

1. Untersuchung der Flüssigkeit.

a) *Bestimmung der Gesammtmenge der darin enthaltenen Bestandtheile.* — 200 CC. wurden in einer Platinschale im Wasserbad verdampft und der Rückstand mehrere Tage bei 100° C. getrocknet, bis er an Gewicht nicht mehr merklich abnahm.

b) *Bestimmung der darin enthaltenen anorganischen Substanzen.* — Der in a) erhaltene Rückstand wurde vor dem Lötlöth eingäschert und die Asche gewogen.

c) *Bestimmung des Zuckers.* — Dieselbe geschah nach Fehling's Vorschrift bereiteten Lösung von

am Kupferoxyd-Natron. Sie wurde genau nach der Art mit den Vorsichtsmafsregeln ausgeführt, welche ich in meiner Anleitung zur quantit. Analyse, 3te Aufl., §. 210, beschrieben habe. Es wurden mindestens 2, in der Regel aber 4 Bestimmungen gemacht und von den wohl übereinstimmenden das Mittel genommen.

d) *Bestimmung der freien Säure.* — 100 CC. wurden mit der höchst verdünnten, kohlenstofffreien, auf Oxalsäure gerichteten Lösung von Aetznatron genau neutralisirt. Aus der erhaltenen Natroulauge ergab sich die freie Säure. Da dieselbe meist Aepfelsäure ist, so habe ich den Grad der Acidität stets in Aepfelsäurehydrat-Procenten ausgedrückt. Auch diese Bestimmung wurde mindestens doppelt ausgeführt. Man trifft den Punkt der Neutralität am besten und ohne Schwierigkeit mit Hülfe von gutem Lackmuspapier.

e) *Stickstoffbestimmung.* — Je 200 CC. wurden im Waschkübel fast ganz zur Trockne verdunstet, der Rückstand ohnehin mit einigen Tropfen Wasser, unter schwachem Erwärmen, aufgeweicht, dann Natronkalk in ziemlicher Menge gemischt und das Ganze innig zu einem nur wenig feuchten Pulver gemengt. Nachdem dieses in eine lange und enge Verbrennungsröhre gebracht war, wurde das in der Schale noch Anhängende mit wenigen Tropfen Wasser und einer neuen Menge Natronkalk vollends heraus- und ebenfalls in die Röhre gebracht, deren vorderen Theil man zuletzt noch mit reinem Natronkalke anfüllte.

Die Verbrennung wurde nun wie gewöhnlich ausgeführt und das erzeugte Ammoniak nach der Peligot'schen Methode bestimmt. — In dieser Art wurden von jeder Frucht wenigstens zwei Bestimmungen gemacht. — Aus dem Stickstoff ergeben sich die stickstoffhaltigen Substanzen nach dem Coefficiente 15,5 : 100.

2. Behandlung des unlöslichen Rückstandes

Derselbe wurde im feuchten Zustande auf's Sorgfältigste und so vollständig als möglich von dem Colatorium abgewaschen (was bei einiger Geduld besser gelingt, als man sich vorstellen mag), dann bei 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Nach dem Wägen äscherte man die Asche in einer Platinschale ein und wog die Asche. Wo die Asche nicht führbar war, wurden die Kerne oder Steine im noch feuchten Zustande, und nachdem alles Anhängende entfernt war, abgewaschen, gelesen, für sich getrocknet und gewogen.

Um die Kenntniss dieses unlöslichen Rückstandes vollständig zu machen, namentlich um die Pectose von der Cellulose zu trennen, wurde in der Regel der aus einer bestimmten Portion der Früchte bereitete Rückstand mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1 SO₃, HO, 49 Wasser) längere Zeit digerirt, der ungelöste Theil abcolirt, bestens mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen diesem unlöslichen Rückstande und dem durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen giebt eine *annähernde* Vorstellung von dem Gehalte an unlöslichen Pectinsubstanzen.

I. Beeren.

1. Stachelbeeren.

- a) Große rothe Stachelbeeren, rauhhaarig,
1854 analysirt von Franz de Jong.
- b) Kleine rothe Stachelbeeren, rauhhaarig,
1854 analysirt von Armand Dollfus,
1855 „ „ W. Prickarts.
- c) Gelbe Stachelbeeren, mittelgroß, wenig behaart,
1854 analysirt von Hermann Vogler,
1855 „ „ Carl Rhode.

d) Rothe Stachelbeeren, große, glatte,
1855 analysirt von E. Jäger.

	a	b		c		d
	1854	1854	1855	1854	1855	1855
Zucker und Fruchtzucker	8,063	6,030	8,239	6,383	7,507	6,483
Äpfelsäure, ausge- drückt als Äpfel- süßwasser	1,358	1,573	1,589	1,078	1,334	1,664
weirauchartige Sub- stanzen	0,441	0,445	0,358	0,578	0,369	0,306
pectinartige Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene orga- nische Säuren	0,969	0,513	0,522	2,112	2,113	0,843
Aschenbestandtheile	0,317	0,452	0,504	0,200	0,277	0,558
Summe der löslichen Substanzen	11,148	8,953	11,212	10,351	11,600	9,849
Stiele und Cellulose	2,481	2,442	2,529	3,380	2,081	2,803
Asche	0,512					
Aschenbestandtheile*)	0,294	0,515	1,428	0,308	0,955	0,390
	(0,145)	(0,069)	(0,247)	(0,100)	(0,170)	(0,133)
Summe der unlös- lichen Substanzen	3,287	2,957	3,957	4,130	3,036	3,193
Gesamt	85,565	88,090	84,831	86,519	85,364	86,958
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*) Die Aschenbestandtheile des unlöslichen Rückstandes sind hier, wie auch bei den folgenden Analysen, in Klammern gesetzt, weil sie nicht mitaddirt werden dürfen, insofern dieselben im Gewichte der Kerne, Schalen etc. schon inbegriffen sind.

2. Johannisbeeren.

a) Rothe, Beeren mittelgroß, vollständig reif, von den Stielen befreit,

1854 analysirt von E. de Haen,

1855 analysirt von Dr. Neubauer.

b) Rothe, sogenannte Kirsch-Johannisbeere, Beeren ausgezeichnet groß, vollständig reif, von den Stielen befreit,

1855 analysirt von Aug. Souchay.

c) Weiße, Beeren mittelgroß, vollständig reif, von den Stielen befreit,

1854 analysirt von E. de Haen,

1855 " " Aug. Souchay,

1856 " " A. Eglinger.

	a		b	c	
	1854	1855		1854	1855
Krüm- und Fruchtzucker	4,78	6,44	5,647	6,61	7,692
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	2,31	1,84	1,695	2,26	2,258
Eiweißartige Substanzen	0,45	0,49	0,356	0,77	0,300
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	0,28	0,19	0,007	0,18	
Aschenbestandtheile	0,54	0,57	0,620	0,54	
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	8,36	9,53	8,325	10,36	10,810
Kerne	4,45	4,48	3,940	4,94	4,144
Schalen und Cellulose	0,66				
Pectose	0,69	0,72	2,380	0,53	0,240
Aschenbestandtheile	(0,11)	(0,23)	(0,185)	(0,12)	
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	5,80	5,20	6,320	5,47	4,384
Wasser	85,84	85,27	85,355	84,17	84,806
	100,00	100,00	100,000	100,00	100,000

3. Erdbeeren.

a) Walderdbeeren,

1854 analysirt von Heinr. Stöfs,

1855

" Victor Martini.

b) Ananaserdbeeren, schön hellroth, ganz rein aromatisch. 1855 analysirt von E. Lensen.

	a	
	1854	1855
Krüm- und Fruchtzucker	3,247	4,550
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,650	1,332
Eiweißartige Substanzen	0,619	0,567
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	0,145	0,049
Aschenbestandtheile	0,737	0,603
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	6,398	7,101
Kerne	6,032	5,580
Schalen und Cellulose		
Pectose	0,299	0,300
Aschenbestandtheile	(0,315)	(0,345)
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	6,331	5,880
Wasser	87,271	87,019
	100,000	100,000

4. Himbeeren.

- a) Rothe Waldhimbeeren.
1854 analysirt von Max Gallenkamp.
- b) Rothe Gartenhimbeeren, grofse Früchte,
1855 analysirt von L. Zervas.
- c) Weiße Gartenhimbeeren, grofse Früchte,
1855 analysirt von E. Lenfsen.

	a	b	c
	1854	1855	1855
Mel- und Fruchtzucker	3,597	4,708	3,703
Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,980	1,356	1,115
weichtartige Substanzen	0,546	0,544	0,665
liche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspen-			
dierte Fette, gebundene organische Säuren	1,107	1,746	1,397
Bestandtheile	0,270	0,481	0,380
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	7,500	8,835	7,260
ne, Schalen und Cellulose	8,460	4,106	4,520
	0,180	0,502	0,040
Bestandtheile	(0,134)	(0,296)	(0,081)
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	8,640	4,608	4,560
	83,860	86,557	88,180
	100,000	100,000	100,000

5. Brombeeren, sehr reife,
1854 analysirt von Robert Lupp.

6. Heidelbeeren,
1855 analysirt von V. Martini.

7. Maulbeeren, schwarze,
1855 analysirt von Herbert van Hees.

	5.	6.	7.
Mel- und Fruchtzucker	4,444	5,780	9,192
Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,188	1,341	1,860
weichtartige Substanzen	0,510	0,794	0,394
liche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspen-			
dierte Fette, gebundene organische Säuren	1,444	0,555	2,031
Bestandtheile	0,414	0,858	0,566
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	8,000	9,328	14,043
ne und Cellulose	5,210	12,864	0,905
	0,384	0,258	0,345
Bestandtheile	(0,074)	(0,550)	(0,089)
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	5,594	13,120	1,250
	86,406	77,552	84,707
	100,000	100,000	100,000

8. Trauben.

a) Weisse Oesterreicher, ganz reif, sehr wohlschmeckend
getrennt von den Stielen,

1854 analysirt von R. Fresenius.

b) Kleinberger, ganz reif, an der Oberfläche stellenweise
bräunlich,

1855 analysirt von Gust. Schlieper.

c) Riesling von Oppenheim,

aa) Sehr reif,

bb) Edelfaul,

1855 analysirt von R. Fresenius.

d) Riesling vom Johannisberg 1850, vorzüglich,

1850 analysirt von R. Fresenius.

e) Asmannshäuser rothe Trauben, sehr reif und
gezeichnet süß,

1856 analysirt von R. Fresenius.

	a	b	c		d
	1854	1855	aa	bb	1850
			1855		
Krüm- und Fruchtsucker	13,780	10,590	13,52	15,14	19,24
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,020	0,820	0,71	0,50	0,66
Eiweißartige Substanzen	0,832	0,622	4,07	3,48	2,95
Lösl. Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene or- ganische Säuren	0,498	0,220			
Aschenbestandtheile	0,360	0,377			
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	16,490	12,629	18,30	19,10	22,93
Kerne	2,592	1,770	—	—	—
Schalen und Cellulose	0,941	0,750	—	—	—
Pectose	(0,117)	(0,077)	—	—	—
Aschenbestandtheile					
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	3,533	2,520	5,66	6,52	—
Wasser	79,977	84,870	76,04	74,38	—
	100,000	100,000	100,00	100,00	—

II. Steinobst.

1. Kirschen.

- a) Süße, hellrothe Glas- oder Herzkirschen,
1854 analysirt von Dr. Neubauer.
- b) Süße, sehr hellfarbige Herzkirschen, nicht ausgezeichnet von Geschmack, etwas säuerlich,
1855 analysirt von Aug. Souchay.
- c) Süße schwarze Kirschen,
1855 analysirt von Dr. Neubauer.
- d) Saure Kirschen (Weichselkirschen),
1855 analysirt von L. Zervas.

	a 1854	b 1855	c 1855	d 1855
Kornel- und Fruchtzucker	13,110	8,568	10,700	8,772
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,351	0,961	0,560	1,277
Eiweißartige Substanzen	0,903		1,010	0,825
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	2,286	3,529	—	—
Nachbestandtheile	0,600	0,835	0,600	0,565
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	17,250	13,435	13,540	13,270
Gerbe	5,480	3,244	5,730	5,182
Stärken und Cellulose	0,450	0,464	0,366	0,808
Pectose	1,450	0,401	0,664	0,246
Nachbestandtheile	(0,090)	(0,070)	(0,078)	(0,067)
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	7,380	4,109	6,760	6,236
Wasser	75,370	82,456	79,700	80,494
	100,000	100,000	100,000	100,000

2. Mirabellen, gelbe gewöhnliche,

1854 analysirt von Armand Dollfus.

3. Reineclauden.

a) gelbgrüne mittelgroße,

1854 analysirt von Wilhelm Gayer.

b) große, grüne, saftige und sehr süße (1 Stück im mittleren Gewichte von 27 Gramm),

1855 analysirt von C. Vigelius.

	2 1854	a 1854
Krümel- und Fruchtzucker	3,584	2,960
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,582	0,960
Eiweißartige Substanzen	0,197	0,477
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	5,772	10,475
Aschenbestandtheile	0,570	0,318
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	10,725	15,190
Kerne	5,780	3,250
Schalen und Cellulose	0,179	0,680
Pectose	1,080	0,010
Aschenbestandtheile	(0,082)	(0,039)
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	7,039	3,949
Wasser	82,236	80,841
	100,000	100,000

4. Pflaumen (runde Früchte).

a) schwarzblaue, mittelgroße, etwas säuerlich, 1854 analysirt von Theod. Remy.

b) dunkel schwarzrothe von ziemlich gutem Geschmack, 1855 analysirt von C. Vigelius.

5. Zwetschen (längliche Früchte).

a) gewöhnliche von nicht sehr süßem Geschmack (im Mittel gleich 16 Gramm), 1855 analysirt von C. Vigelius.

b) italienische, große, sehr süß von Geschmack (im Mittel gleich 19 Gramm), 1855 analysirt von C. Vigelius.

	4		a 1855
	a 1854	b 1855	
Krümel- und Fruchtzucker	1,996	2,252	5,793
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,270	1,331	0,952
Eiweißartige Substanzen	0,475	0,426	0,785
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	2,313	5,851	3,646
Aschenbestandtheile	0,496	0,553	0,734
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	6,550	10,413	11,910
Kerne	4,190	3,329	3,540
Schalen und Cellulose	0,509	1,020	1,990
Pectose			0,630
Aschenbestandtheile	(0,041)	(0,063)	(0,094)
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	4,699	4,349	6,160
Wasser	88,751	85,238	81,930
	100,000	100,000	100,000

6. Aprikosen.

a) Schöne, ziemlich große (eine Frucht gleich 47 Grm.),
1854 analysirt von Heinrich von Sicherer.

b) Ausgezeichnet zarte und wohlschmeckende, große
(eine Frucht gleich 60 Grm),
1855 analysirt von Jacob März.

c) Kleine (eine Frucht gleich 33 Grm.),
1855 analysirt von Adolph Brüning.

7. Pfirsiche.

a) Große, holländische, ausgezeichnet zart und wohl-
schmeckend, 1854 analysirt von Dr. Neubauer.

b) Aehnliche Sorte, 1855 analysirt von E. Lensen.

	6			7	
	a	b	c	a	b
	1854	1855	1855	1854	1855
Äpfel- und Fruchtzucker . . .	1,140	1,531	2,736	1,590	1,585
Freie Säure, ausgedrückt als Äpfelsäurehydrat . . .	0,898	0,766	1,603	0,612	0,734
Wachsartige Substanzen . . .	0,832	0,389	0,411	0,463	
Äolische Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	5,929	9,283	5,562	6,313	11,059
Aschenbestandtheile . . .	0,820	0,754	0,723	0,422	0,913
Summe der äolischen Substanzen	9,619	12,723	11,035	9,390	14,270
Kerne . . .	4,300	3,216	3,415	4,629	6,764
Cholen und Cellulose . . .	0,967	0,944	1,248	0,991	2,420
Pectose . . .	0,148	1,002	0,750		
Aschenbestandtheile . . .	(0,071)	(0,104)	(0,060)	(0,042)	(0,163)
Summe der unlöslichen Substanzen	5,415	5,266	5,413	5,620	9,184
Wasser . . .	84,966	82,011	83,552	84,990	76,546
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

III. Kernobst.

1. Aepfel*).

a) Große englische Reinette,
1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 205 Grm.),

*) Anmerkung folgt auf der nächsten Seite.

1854 analysirt von E. Lenßen (1 Apfel = 138 Grm.)

1855 „ „ G. Bethe (1 Apfel = 209 Grm.)

Die 1854 und 1855 analysirten Früchte waren demselben Baume.

b) *Weißer Tafelapfel*, gelbgrüner, saftiger, säuerlich, sehr wohlschmeckender und haltbarer Winterapfel,

1854 analysirt von H. Dietze (1 Apfel = 141 Grm.)

c) *Borsdorfer*,

1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 103,9 Grm.)

d) *Weißer Matapfel*,

1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 104,6 Grm.)

e) *Englische Winter-Goldparmäne*,

1853 analysirt von Theod. Remy (1 Apfel = 134 Grm.)

	a			b	c	d
	1853	1854	1855	1854	1853	1853
Krüm- u. Fruchtzucker	9,25	5,96	6,83	7,58	7,61	8,96
Freie Säure, ausge- drückt als Aepfel- säurehydrat . . .	0,53	0,39	0,85	1,04	0,61	1,00
Eiweißartige Substanzen		0,52	0,45	0,22		
Lösliche Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organi- sche Säuren . . .	1,80				6,85	3,30
Aschenbestandtheile .		7,61	6,47	2,72		
		0,22	0,36	0,44		
<i>Summe der löslichen Substanzen</i> . . .	11,58	14,70	14,96	12,00	15,07	13,30
Kerne . . .	—	0,07	1,95	0,38	—	—
Schalen und Cellulose	—	1,71	—	1,42	—	—
Pectose . . .	—	1,49	1,05	1,16	—	—
Aschenbestandtheile .	—	(0,06)	(0,03)	(0,03)	—	—
<i>Summe der unlös- lichen Substanzen</i>	2,39	3,27	3,00	2,96	2,44	4,50
Wasser . . .	86,03	82,03	82,04	85,04	82,49	82,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Eine Untersuchung von 18 verschiedenen, genau be-
zeichneten Aepfelsorten habe ich bereits im Winter 1853 ausgeführt.
Die Resultate dieser Untersuchung selbst wird demnächst veröffentlicht werden.

2. Birnen *).

Lothbirne, süsse, sehr empfehlenswerthe Wirthschafts-
birne,
1854 analysirt von E. Lenssen (1 Birne = 57,8 Grm.),
1855 „ „ Ferd. Seelheim (1 Birne = 78,7 Grm.).

	1854	1855
Mel- und Fruchtzucker	7,000	7,940
freie Säure, angedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,074	Spur
weissartige Substanzen	0,260	0,237
gallertartige Pectinstoffe, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren	3,281	4,409
Aschenbestandtheile	0,285	0,284
<i>Summe der löslichen Substanzen</i>	<u>10,900</u>	<u>12,870</u>
Cellulose	0,390	3,518
Cellulose	3,420	
Aschenbestandtheile	1,340	0,605
<i>Summe der unlöslichen Substanzen</i>	<u>(0,050)</u>	<u>(0,049)</u>
	5,150	4,123
	83,950	83,007
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Nachdem ich nun die Analysen mitgetheilt habe, will ich versuchen, aus denselben einige Thatsachen zu erklären, die aus dem Gebrauche der Früchte bekannt sind, sowie die kurze Characteristik der letzteren vom chemischen Gesichtspunkte aus zu geben, wobei sich manche nicht uninteressante Bemerkung wird anknüpfen lassen.

Als Vorbereitung hierzu mögen die folgenden vier Zusammenstellungen dienen, in welchen die *Mittelzahlen* der verschiedenen Analysen je einer Obstart aufgeführt sind.

*) Die Birnen sind in dieser Arbeit nur mangelhaft berücksichtigt, weil ich eine ausführliche Untersuchung der wichtigsten Sorten im nächsten Jahre vorzunehmen gedenke. Im Jahre 1856 war die Ernte zur Vornahme der projectirten Untersuchung leider nicht geeignet.

Wie weit verschiedene Varietäten einer und derselben von den Mittelzahlen abweichen, und welchen Einfluß die Zusammensetzung gute und schlechte Jahrgänge ergibt sich am besten aus der Vergleichung der Analyse selbst, soll aber unten bei der Charakteristik der Obstsorten kurz besprochen werden.

I.

Zusammenstellung nach dem Gehalte an Zucker
(in Mittelzahlen) :

Pflirsiche	1,57 pC.	Johannisbeeren	6,10 pC.
Aprikosen	1,80 "	Zwetschen	6,26 "
Pflaumen	2,12 "	Stachelbeeren	7,15 "
Reineclauden	3,12 "	Rothbirnen	7,45 "
Mirabellen	3,58 "	Aepfel	8,37 "
Himbeeren	4,00 "	Sauerkirschen	8,77 "
Brombeeren	4,44 "	Maulbeeren	9,19 "
Erdbeeren	5,73 "	Süßkirschen	10,79 "
Heidelbeeren	5,78 "	Trauben	14,93 "

II.

Zusammenstellung nach dem Gehalte an freier Säure,
drückt als Aepfelsäurehydrat (in Mittelzahlen) :

Rothbirnen	0,07 pC.	Brombeeren	1,19 pC.
Mirabellen	0,58 "	Sauerkirschen	1,28 "
Süßkirschen	0,62 "	Pflaumen	1,30 "
Pflirsiche	0,67 "	Heidelbeeren	1,34 "
Trauben	0,74 "	Erdbeeren	1,31 "
Aepfel	0,75 "	Stachelbeeren	1,45 "
Zwetschen	0,89 "	Himbeeren	1,48 "
Reineclauden	0,91 "	Maulbeeren	1,86 "
Aprikosen	1,09 "	Johannisbeeren	2,04 "

III.

Zusammenstellung nach dem Verhältnisse zwischen S
Zucker, Pectin und Gummi u. s. w. (in Mittelzahlen)

	Säuren	Zucker	Pectin, Gummi
Pflaumen	1	1,63	3,14
Aprikosen	1	1,65	6,35
Pflirsiche	1	2,34	11,94
Himbeeren	1	2,70	0,96
Johannisbeeren	1	3,00	0,07

	Säuren	Zucker	Pectin, Gummi u. s. w.
Reineclauden	1	3,43	11,83
Brombeeren	1	3,73	1,21
Heidelbeeren	1	4,31	0,41
Erdbeeren	1	4,37	0,08
Stachelbeeren	1	4,93	0,76
Maulbeeren	1	4,94	1,10
Mirabellen	1	6,20	9,92
Sauerkirschen	1	6,85	1,43
Zwetschen	1	7,03	4,35
Apfel	1	11,16	5,60
Sätkirschen	1	17,29	2,78
Trauben	1	20,18	2,03
Rothbirnen	1	94,60	44,40.

IV.

Zusammenstellung nach dem Verhältnisse zwischen Wasser, löslichen Stoffen und unlöslichen Substanzen (in Mittelzahlen):

	Wasser	lösliche Stoffe	unlösliche Stoffe
Himbeeren	100	9,12	6,88
Brombeeren	100	9,26	6,46
Erdbeeren	100	9,89	5,15
Pflaumen	100	9,74	0,87
Johannisbeeren	100	11,00	6,62
Heidelbeeren	100	12,05	16,91
Stachelbeeren	100	12,18	3,57
Mirabellen	100	13,04	1,53
Aprikosen	100	13,31	2,07
Rothbirnen	100	14,25	5,54
Pfirsiche	100	14,64	2,10
Zwetschen	100	15,32	3,15
Sauerkirschen	100	16,48	1,31
Maulbeeren	100	16,57	1,47
Apfel	100	16,89	3,61
Reineclauden	100	18,52	1,22
Kirschen	100	18,61	1,53
Trauben	100	22,81	5,81.

Folgende allgemeine Schlüsse scheinen sich mir nun aus

Thatsachen ungezwungen zu ergeben :

- 1) Die eiweißartigen Stoffe (die Proteïnsubstanzen), so die, welche bei der Ernährung zur Bildung der Organe des Körpers dienen, treten bei allen Obstsorten zurück; so

sind z. B., um 9,11 Theile frisches Eiweiss, enthaltenes wasserfreies Albumin, in Betreff seiner Wirkung als Nahrungsmittel zu ersetzen, erforderlich :

110 Theile Kirschen	213 Theile Johannisbeeren
124 „ Zwetschen	227 „ Reineclauden
138 „ Trauben	247 „ Stachelbeeren
171 „ Himbeeren	252 „ Aepfel
194 „ Erdbeeren	400 „ Birnen (Roth)

Somit läßt sich eine Ernährung durch Obst aller Art wohl denken ; sie würde eine sehr große Quantität erfordern, z. B. statt eines Eies, welches etwa 45 Grm. wiegt und 1,5 Grm. Proteinsubstanzen enthält :

550 Grm. Kirschen
690 „ Trauben
970 „ Erdbeeren
1260 „ Aepfel
3000 „ Rothbirnen (also 4 Pfund)

und nebenbei dem Körper ein großes Uebermaß solcher freier Nahrungsstoffe bieten.

2. Es haben somit die Obstarten in Betreff ihrer Nahrungswertes mehr den Character der Respirationsmittel.

In dieser Hinsicht wird 1 Pfund Stärkemehl, so wie 5,5 Pfund Kartoffeln, ersetzt durch

5,4 Pfund Trauben	7,8 Pfund Zwetschen
6,5 „ Reineclauden	9,4 „ Stachelbeeren
6,7 „ Kirschen	10,8 „ Johannisbeeren
6,7 „ Aepfel	12,3 „ Erdbeeren
7,8 „ Rothbirnen	12,9 „ Himbeeren

Da nun das Pfund Kartoffeln bei Mittelernnten etwa 1 Kreuzer kostet, so ersieht man, daß das Obst wohl höchst selten im Preise sich billig genug stellt, um als Respirationsmittel mit den Kartoffeln im Hinblick auf den Preis irgend den Vergleich aushalten zu können.

3. Es erscheinen die Obstarten sonach als Naturerzeugnisse, welche dem Menschen mehr zur Erquickung und wohl auch in vielen Fällen zur Erhaltung der Gesundheit dienen.

Sämen, denn als solche, welche, wie Fleisch, Hülsenfrüchte, Cerealien, Kartoffeln u. s. w. die eigentliche Ernährung vermitteln. Wir fragen daher bei dem Obste vornehmlich nach dem Wohlgeschmacke, und schätzen und bewerten es mehr nach diesem, als nach seinem Nahrungswerte.

Die Ableitung des Wohlgeschmackes aus der Zusammensetzung wird nun, bei dem so wechselnden Geschmacke der Früchte, immer eine missliche Aufgabe für den Chemiker sein. Aber bei näherem Eingehen in die Sache wird sich zeigen, daß auch hier gewisse allgemeine Normen aufgestellt werden können.

Meines Dafürhaltens ist der Wohlgeschmack hauptsächlich von folgenden Umständen bedingt :

1. Von dem Verhältniß zwischen Säure, Zucker und Gummi, Pectin u. s. w. Indem die letzteren Stoffe die Säure einhüllen, lassen sie selbst ein ungünstiges Verhältniß zwischen Säure und Zucker im Geschmack nicht erkennen.

2. Von der Anwesenheit und Feinheit des Aromas.

3. Von dem Verhältnisse zwischen löslichen Stoffen, unlöslichen Substanzen und Wasser. — Von diesem Verhältnisse ist namentlich das angenehme Gefühl abhängig, welches man beim Essen des Obstes im Munde empfindet; so zerfließt der Pfirsich, die Reineclaude oder die Maulbeere fast im Mund, weil diese Früchte relativ arm sind an Cellulose und Pectose, während die daran reiche Heidelbeere ein entgegengesetztes Verhalten zeigt. — Je größer der Gehalt an löslichen und je geringer der Gehalt an unlöslichen Stoffen, um so höher schätzt man durchschnittlich das Obst.

4. Durch die Cultur eines Obstes nimmt der Zuckergehalt zu, der Gehalt an freier Säure, sowie an unlöslichen

Substanzen ab, wie man dies z. B. beim Vergleich von Waldhimbeere mit der Gartenhimbeere aufs Deutlichste erkennt.

5. Ein und dasselbe Obst in verschiedenen guten Gängen untersucht, zeigt in den guten höheren Zuckergehalt ein günstigeres Verhältniß zwischen freier Säure und Zucker, einen größeren Gehalt an Saftbestandtheilen und einen geringeren an unlöslichen Substanzen.

6. Im Beerenobst findet sich durchschnittlich eine größere Menge freier Säure, als im Steinobst und Kernobst, — der saure Geschmack tritt noch um so entschiedener hervor, weil in dem Beerenobst die Menge des Gummi's und Pectins eine relativ sehr geringe ist.

Wenden wir uns nun wieder zu den einzelnen Arten, so finden wir das eben im Allgemeinen Ausgesprochene im Einzelnen bestätigt.

Die *Stachelbeeren* haben für unseren Geschmack ein ziemlich richtiges Verhältniß zwischen Säure und Zucker, es ist in den süßeren Sorten wie 1 : 6, in den minder süßen etwa wie 1 : 4. In besseren Jahren enthält eine und dieselbe Sorte bei fast gleichem Gehalt an freier Säure 1 bis 2 pC. Zucker mehr, als in schlechten. Die gelben Stachelbeeren sind an löslichen Pectinstoffen u. s. w. weit reichlicher als die rothen.

Der verhältnißmäßige Reichtum der Stachelbeeren an Zucker, 6 bis 8 pC. läßt sie zur Bereitung von Wein geeignet erscheinen. Setzt man zu 3 Pfund Saft 1 Pfund Wasser und 1½ Pfund Zucker, eine Vorschrift, welche hier zu Lande gerne angewandt wird und einen recht guten Wein liefert, so entsteht eine Mischung, welche im Ganzen etwa folgende Verhältnisse hat :

100 Wasser
38 Zucker
1 Säure.

Es erklärt sich somit leicht, daß der daraus erhaltene nicht allein sehr alkoholreich wird, sondern auch noch bleibt.

Zum Beweis führe ich nachstehend die Resultate an, die ich bei der Analyse solchen Stachelbeerweins erhielt, 2 Jahre alt war. Es ergaben sich folgende Verhältnisse :

Alkohol	10,81 pC.
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	1,06 "
Zucker	10,13 "
Wasser u. s. w.	78,20 "
	<hr/>
	100,00 "

Setzt man zu 1 Pfund Saft 2 Pfund Wasser und 1 Pfund Zucker, welche Vorschrift auch vielfach empfohlen wird, so ergibt die Mischung folgende Verhältnisse :

100,0 Wasser
36,7 Zucker
0,5 Säure

liefert einen eben so starken und süßen Wein, der sich nur durch geringeren Säuregehalt und weniger Aroma dem oben angeführten unterscheidet.

Die *Johannisbeeren* sind den meisten Menschen zu sauer, Saft greift die Zähne an, wir genießen sie am liebsten Zucker. Ein Blick auf die Analyse zeigt, daß daran allein der bedeutende Gehalt an freier Säure, welcher den rothen durchschnittlich 2, bei den weissen etwa 1 pC. beträgt, sondern namentlich auch das Verhältniß zwischen dieser und dem Zucker, welches bei den rothen 1 : 2,8, bei den weissen wie 1 : 3 gefunden wurde; bald ist, zumal die freie Säure durch Pectinsäure u. s. w. wenig verhüllt wird.

Die in guten Jahren gereiften Johannisbeeren einer und derselben Sorte zeigen einen etwa 1 pC. höheren Zuckergehalt, als die weniger günstiger Jahre, bei fast gleichem oder etwas geringerem Gehalt an freier Säure; so unbedeutend dies scheint, so ist es doch von wesentlichem Einfluß

auf den Geschmack durch das veränderte Verhältniß **2** Substanzen, welches z. B. bei den rothen Beeren von **1 : 2,08**, bei denen von 1855 dagegen **1 : 3,5** ist.

Verstärkt mit Zucker erfreuen uns die Johannisbeeren durch ihre reine und angenehme Säure.

Bei der Bereitung von Johannisbeerwein liefert eine Mischung von 1 Pfund Saft, 2 Pfund Wasser und 1 Pfund Zucker ein sehr gutes Resultat. Es entspricht dieselbe den folgenden Verhältnissen :

100,0 Wasser
36,0 Zucker
0,8 Säure.

So bereiteter Johannisbeerwein, welcher 2 Jahre alt, lieferte mir bei der Analyse :

Alkohol	10,01
Freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat	0,79
Zucker	11,94
Wasser u. s. w.	77,26
	<hr/>
	100,00.

Bei der *Erdbeere* schätzen wir zumeist ihr Aroma, ziemlich bedeutende Menge freier Säure, das ungünstige Verhältniß zwischen dieser und dem Zucker (**1 : 2,6**) und geringe Menge an säureeinhüllenden Substanzen veranlassen, daß wir die Walderdbeeren am liebsten mit Zucker genießen.

In guten Jahren steigt nicht nur der Zucker, sondern nimmt auch die Säure ab; so zeigten die im Jahre 1855 untersuchten Beeren das Verhältniß **1 : 2**, die des besten Obstjahres 1855 das **1 : 3,4**. Die Ananas-Erdbeeren sind reicher an Zucker und ärmer an Säure, als die Walderdbeeren; sie zeigen das Verhältniß **1 : 6,7** und lassen sich daher wohl ohne Zucker genießen.

Bei den *Himbeeren* ist es auch vorzugsweise das Aroma, welchem sie ihre Annehmlichkeit verdanken; die bedeutende Menge freier Säure und das Verhältniß zwischen Säure und Zucker (bei den Waldhimbeeren **1 : 1,8**) veranlassen, daß

Die selben meist mit Zuckerzusatz, als Himbeerseft, Him-
bugelees u. a. w., verwendet.

Durch die Cultur steigert sich der Zuckergehalt und ver-
ändert sich der Säuregehalt bedeutend, wie dieß das Ver-
hältniß in den Gartenhimbeeren 1 : 3,5 zur Genüge er-
euen läßt.

Die Brombeeren und Heidelbeeren zeigen im Zustande
miger Reife kein sehr ungünstiges Verhältniß zwischen Zucker
und Säure, nämlich etwa 1 : 4; da sie aber sehr arm an
oma und von etwas adstringirendem Geschmacks sind, so
sollen sie nicht als feines Obst. Der Gerbsäuregehalt der
Heidelbeeren verleiht denselben eine gewisse arzneiliche Wir-
kung, und die nicht unbedeutende Menge Zucker und der
relativ hohe Gehalt an eiweißartigen Stoffen giebt den Hei-
beeren bei ihrem massenhaften Vorkommen als Nahrungs-
mittel einen gewissen Werth. Kein Obst enthält eine so
grosse Menge unlöslicher Stoffe (Kerne, Schalen und Cellulose)
wie die Heidelbeere, daher das substantiöse Gefühl beim
Essen derselben.

Einen rechten Gegensatz zu den Heidelbeeren bieten in
dieser Hinsicht die Maulbeeren dar, welche fast nur aus Saft
bestehen. Obgleich die Menge der darin enthaltenen Säure
etwa 2 pC. beträgt, so ist doch bei dem bedeutenden Zucker-
gehalte derselben das Verhältniß zwischen beiden Bestand-
theilen (1 : 5) ein so günstiges, daß uns die kühlende säuer-
liche Frucht wohl behagt.

Die Trauben überflügeln alle anderen Obstarten durch
ihren bedeutenden Zuckergehalt, der selten unter 12 pC.
sinkt, zuweilen aber bis 26 pC. steigt (so bei Auslesetrauben
aus dem Steinberg 1846), und durch ihr günstiges Verhältniß
zwischen Säure und Zucker, welches in guten Jahren und
bei guten Sorten 1 : 29 beträgt, in mittleren Jahren und bei
schlechteren Traubensorten dagegen sich etwa wie 1 : 16 stellt.

Gestaltet sich das Verhältniß zwischen Säure und Zuck ungunstiger, wird es z. B. 1 : 10, so sind die Trauben un und schmecken sauer. Es kann dies auffallend erschein weil andere Früchte bei gleichem Verhältnisse un noch ge süß erscheinen. Ich finde eine Erklärung für die unbestri bare Thatsache darin, daß bei unreifen Trauben die Schaf immer noch sehr dick sind und einen ganz sauren Saft e halten, welcher sich beim Genuß dann vorwaltend gelt macht. Es schmeckt un daher der Most solcher Trauf weit süßer, als die Trauben selbst. — Das Aroma der W beeren, obgleich nicht stark hervortretend, trägt doch wes lich zu ihrem Wohlgeschmacke bei.

Der bedeutende Zuckergehalt derselben und der Umsta daß ihre Säure grofsentheils herrührt von saurem weinste saurem Kali, welches sich aus dem Weine fast ganz nied schlägt, machen die Trauben zu einem zur Weinbereitu unübertrefflichen Obste, zumal die bei ihrer Gährung e stehenden Aetherarten alle anderen an Feinheit übertrefe

Um Traubenmoste mit den künstlichen Mischungen Stachelbeer- und Johannisbeerwein vergleichen zu könne theile ich im Folgenden die Zusammensetzung einiger Mo in gleicher Darstellungsweise (d. h. auf 100 Wasser bezog und die freie Säure ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat) mi

	Wasser	Säure	Zucker
Oesterreicher vom Gelsberg zu Wiesbaden 1847	100	: 1,27	: 15,5
Dieselben 1848	100	: 0,76	: 18,3
Riefsling vom Johannisberg 1850	100	: 0,85	: 26,5

Man ersieht daraus, daß Traubenmoste selbst in d besten Jahren, wenigstens am Rhein, lange nicht so v Zucker enthalten, als die künstlichen Mischungen, aus deng wir Johannisbeer- oder Stachelbeerwein bereiten.

Ehe ich die Trauben verlasse, will ich noch darauf au merklich machen, daß das Verhältniß zwischen Säure un

ter im Moste einer und derselben Sorte besser als jedes
 ihre Kennzeichen die Jahrgänge characterisirt; so zeigten
 Oesterreicher Trauben in dem ganz schlechten Jahr 1847

Verhältniß : $1 : 12,$

besseren Jahre 1854 : $1 : 16,$

guten Jahre 1848 : $1 : 24.$

man es gestattet wäre, aus dem einen 1855 angestellten
 Versuche einen Schluß zu ziehen, so würde sich daraus er-
 geben, daß bei dem Uebergang reifer Trauben in edelfaule,
 ihre Säure und Wasser abnehmen, während die Menge des Zuckers
 abnimmt.

Die *Kirschen* sind hauptsächlich wegen ihrer Süße beliebt.
 Die *Aroma* läßt die Süßkirschen weniger als ein fein
 schmeckendes Obst erscheinen. Ihr bedeutender Zuckergehalt
 zeigt, daß sich die Kirschen, frisch wie getrocknet, zum
 Einmachen und namentlich auch zum Einmachen, so wie zur
 Herstellung von Branntwein eignen. Die Sauerkirschen er-
 zeugen uns durch ihre reine angenehme Säure bei immer
 in recht günstigem Verhältnisse derselben zum Zucker
 (6,8).

Bei den *Mirabellen* und *Reineclauden*, namentlich aber bei
 letzteren, treten die einhüllenden Stoffe, vornehmlich
 Gummi, welches ja öfters aus den Früchten ausschwitzt, in
 einem bedeutendem Grade hervor. Indem dasselbe die Säure
 zurückhält, läßt es das minder günstige Verhältniß zwischen
 Säure und Zucker, welches bei den Reineclauden selbst in
 den Jahren und bei sehr wohlschmeckenden Früchten nur
 4 beträgt, beim Genuß der frischen Früchte ganz ver-
 schwinden, zumal uns ihr Aroma sehr zusagt. — In Folge ihres
 geringeren Zucker- und geringeren Säuregehaltes eignen sich
 die *Mirabellen* weit besser zum Kochen und zum Trocknen,

als die Reineclauden, welche eines viel bedeutenderen Zuckersatzes bedürfen, um gekocht angenehm zu schmecken.

Die *Pflaumen* zeigen bei bedeutendem Säuregehalt nur einen kleinen Gehalt an Zucker. Das ungünstige Verhältniß zwischen beiden (1 : 1,6 bis 1 : 1,7) wird bei weniger guten Sorten durch eine relativ geringe Menge Gummi u. s. w. mangelhaft verdeckt, daß solche nicht besonders gesund und uns auch sehr sauer und minder angenehm erscheinen. In den wohlschmeckenderen Pflaumensorten finden wir die Menge des Gummis u. s. w. mehr als doppelt so groß, auch tritt diesen ein angenehmes Aroma, wenn auch nicht in besonderem hohem Grade auf.

Die *Zwetschen* unterscheiden sich von den Pflaumen durch einen etwa drei Mal so großen Gehalt an Zucker und etwa $\frac{1}{3}$ so großen an freier Säure aufs Wesentlichste. Das Verhältniß der Säure zum Zucker ist somit ein weit günstigeres (1 : 6 bis 1 : 8). Und da auch die Menge der säureeinhüllenden Stoffe etwa 4 pC. beträgt, so schmecken die Zwetschen süß und eignen sich besonders auch zum Kochen und Trocknen, zu welchen Zwecken die Pflaumen weit weniger geeignet sind.

Die *Aprikosen* und *Pfirsiche* bestehen fast nur aus Saft, die Menge der unlöslichen Bestandtheile beträgt, wenn man von den Steinen absieht, in der That nur 1 bis 2 pC. — Die Früchte erfreuen uns wie durch diese ihre saftige Beschaffenheit, so durch ihr kräftiges, feines Aroma und ihr zartes Fleisch. Das Verhältniß zwischen Säure und Zucker ist zwar an und für sich ungünstig, auch die Menge des letzteren gering, aber es wird dies durch die bedeutenden Mengen einhüllender Substanzen (6 bis 9 pC.) so trefflich verdeckt, daß die freie Säure, deren absolute Menge ohne Zweifel nicht groß ist, den Wohlgeschmack nur erhöht.

Bei dem *Kernobst* tritt zunächst eine vermehrte Menge

Cellulose und der Pectinkörper, und zwar sowohl der löslichen als der unlöslichen hervor. Eine Folge davon ist die härtere Beschaffenheit des Fleisches, wie auch die gallertartige Beschaffenheit der gekochten Früchte. Die so bedeutenden Unterschiede zwischen den verschiedenen Sorten der Aepfel und Birnen erklären sich sowohl aus den sehr wechselnden Verhältnissen zwischen Säure, Zucker und Pectin, als auch aus dem bald mehr bald weniger hervortretenden Aroma von grösserer oder geringerer Feinheit und aus der bald härteren, bald weicheren Beschaffenheit des Fleisches. — Im Durchschnitt sind die Birnen bei etwa gleichem Gehalt an Zucker weit ärmer an Säure als die Aepfel, dagegen etwas reichlicher an unlöslichen Substanzen. — Von den Aepfeln unterscheiden sich die Sorten, welche man zum Tafelobste zählt, auf den ersten Blick von den Wirthschaftsäpfeln; denn während bei diesen die freie Säure $\frac{1}{4}$ pC. nicht leicht übersteigt, sinkt sie bei diesen nicht unter 1 pC., so daß sich für die Tafeläpfel das Verhältniß zwischen Säure und Zucker etwa wie 1 : 12 bis 1 : 22, bei den Wirthschaftsäpfeln aber nur wie 1 : 7 bis 1 : 9 ergibt. — Ich werde bei den später folgenden Abhandlungen über die verschiedenen Aepfel- und Birnsorten Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.



über entfärbende Kohle und ihr Vermögen, einige Gase zu absorbiren;
von *J. Stenhouse*.



Die eigenthümliche Wirkung der Holzkohle, riechende und färbende Beimischungen aus Lösungen zu entfernen, wurde zuerst von Lowitz gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts wahrgenommen. 1811 fand Figuiet, daß

thierische Kohle oder Knochenkohle ein unvergleichlich wirksameres Entfärbungsmittel als die Holzkohle ist. Diese Entdeckung wurde durch zahlreiche andere Beobachter bestätigt und bald bei der Zuckerraffinerie angewendet, in welcher seitdem die Knochenkohle eins der wichtigsten Betriebsmaterialien abgegeben hat.

Die Art und Weise, wie die Kohle als Entfärbungsmittel wirkt, blieb indessen ziemlich dunkel bis zu 1822, zu welcher Zeit drei Preisschriften über diesen Gegenstand durch Bussy, Payen und Desfosses veröffentlicht wurden. Bussy's Abhandlung war namentlich schätzbar und verbreitete Licht über diesen Gegenstand; Payen's und Desfosses' Arbeiten, obgleich weniger systematisch und practisch gehalten als die von Bussy, stimmten doch in den allgemeinen Schlussfolgerungen mit der letzteren überein. Die Schlussfolgerungen gingen in der Hauptsache dahin, daß das Entfärbungsvermögen der Kohle, obgleich dieser Substanz wesentlich zukommend, doch ganz von der physikalischen Beschaffenheit derselben bedingt ist, namentlich von der Porosität und dem fein zertheilten Zustand. So zeigt Kohle, welche so stark erhitzt wurde, daß sie durch ein beginnendes Zusammensintern hart und glänzend wurde, kaum eine Spur Entfärbungsvermögen. Andererseits giebt Kohle, wie z. B. Knochenkohle, welche viele erdige und salzige Substanzen (phosphorsauren Kalk u. a.) enthält, die ihre Theilchen vor der Vereinigung durch Zusammensintern schützen, eine nicht glänzende Kohle, welche ein sehr großes Entfärbungsvermögen besitzt. Bussy fand auch, daß der bezüglich des Entfärbungsvermögens früher zwischen vegetabilischer und thierischer Kohle gemachte Unterschied unrichtig ist, und daß man für jede dieser beiden Kohlenarten dicke und glänzende Kohle von poröser und nicht glänzender zu unterscheiden hat.

Bis in die neuere Zeit sind nur zwei Arten entfärbender Kohle in der Industrie angewendet worden. Erstens Bein- oder Knochenkohle, erhalten durch Glühen von Knochen in verschlossenen Cylindern bis alle darin enthaltene organische Substanz verkohlt ist. Diese Kohleart ist unter den entfärbenden Kohlen die am häufigsten gebrauchte, und ausschließlich findet Anwendung in der Zuckerraffinerie zum Entfärben ähnlicher neutraler Lösungen. Gewöhnlich enthält sie nur wenig mehr als 10 pC. Kohlenstoff, und etwa 90 pC. phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Die beste Art entfärbender Kohle ist die sogenannte gereinigte Thierkohle, welche durch Digeriren der Knochenkohle in Salzsäure und Auswaschen mit Wasser bis zur Entfernung der Kalksalze bereitet wird. Gereinigte Thierkohle, wenn sie mit Sorgfalt dargestellt wurde, kann als fast reine Kohle betrachtet werden; sie ist mattglänzend und außerordentlich leicht, wofern sie nach der Reinigung bei einer 100° C. nur wenig übersteigenden Temperatur getrocknet wurde. Sie entfärbt neutrale und saure Lösungen sehr gut; aber wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt wurde, ist sie dichter geworden und hat sie ihr Entfärbungsvermögen fast vollständig verloren. Ein anderes Verfahren zur Darstellung gereinigter Thierkohle besteht darin, Blut oder die fleischigen Theile von Thieren mit Potasche innig zu mischen, die Mischung in verschlossenen Gefäßen zu glühen, das Alkalisalz dann mit warmem Wasser auszuwaschen und die letzten Spuren von Kali- und Kalksalzen durch Digeriren mit Salzsäure zu entfernen. Die in dieser Weise erhaltene gereinigte Thierkohle selbst noch wirksamer als die aus Knochenkohle dargestellte.

So war der Stand der Kenntnisse in Beziehung auf entfärbende Kohle bis vor etwa 18 Monaten, wo ich zuerst mich mit diesem Gegenstand zu beschäftigen anfangte.

Da die gereinigte Thierkohle sehr theuer ist (das Pfl. kostet in England etwa 2 Schilling), versuchte ich, ein we feileres Präparat derselben zu substituiren, welches auch saure Flüssigkeiten Anwendung finden könne. Ich erreichte diesen Zweck durch Verbindung gewöhnlicher vegetabilischer Kohle mit Thonerde. Folgendes ist das hierbei eingehaltene Verfahren.

54 Theile käuflicher schwefelsaurer Thonerde, welche dargestellt wird durch Digeriren der reinsten Arten von Pfeifenthon mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure, gewöhnlich ungefähr 14 pC. Thonerde enthält, wurden in Wasser gelöst und mit 92½ Theilen fein gepulverter gewöhnlicher Holzkohle digerirt. Nachdem die Holzkohle mit der Lösung der schwefelsauren Thonerde ganz gesättigt wurde die Masse zur Trockne abgedampft und dann in geschlossenen hessischen Tiegeln oder großen Muffeln Rothglühen erhitzt, bis alles Wasser und die Säure angetrieben waren. Auf diese Art wurde eine entfärbende Kohle erhalten, welche, obgleich sie ganz schwarz ausfällt, durch und durch mit wasserfreier Thonerde imprägnirt ist. Bei der Anwendung von schwefelsaurer Thonerde auf Holzkohle in den obigen Verhältnissen wurde eine entfärbende Kohle erhalten, welche ziemlich genau 7½ pC. Thonerde enthielt, und dieser Gehalt an Thonerde ist es, nach verschiedenen von mir angestellten Versuchen, bei welchem die Kohle am wirksamsten ist und welcher gerade nöthig sein scheint, um alle Zellen der Kohle zu überkleiden. Bei Vermehrung des Thonerdegehalts über 7½ pC. nahm das Entfärbungsvermögen der Kohle nicht mehr zu, und bei Verminderung des Thonerdegehalts unter jenen Betrag nahm auch das Entfärbungsvermögen ab. Nach dem Glühen in der angegebenen Weise und nochmaligem sorgfältigem Zerkleinern ist die thonerdehaltige Kohle zum Gebrauche fertig. — We

er läßt sich die thonerdehaltige Kohle darstellen, wenn man, anstatt feste schwefelsaure Thonerde zur Bereitung der Lösung dieses Salzes von bekanntem Gehalt anzuwenden, die durch Digeriren von geglühtem Pfeifenthon in ziemlich concentrirter Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit geradezu verwendet, und zwar in einem solchen Verhältniß zur Kohle, daß diese mit $7\frac{1}{2}$ pC. Thonerde imprägnirt wird. Bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde kommt es hauptsächlich darauf an, daß ein von Eisen und Kalk möglichst freier Thon genommen werde, obgleich die Gegenwart einer Spur Eisen nicht von erheblichem Einflusse ist; ein an Kalk reichlicher Thon kann auch noch dadurch verwendbar gemacht werden, daß man zuerst den Kalk durch Digeriren mit Salzsäure auszieht. Die Kohle, welche jetzt in großer Menge bei der Darstellung von Holzessigsäure durch trockene Destillation von Sägespänen nach Halliday's patentirtem Verfahren erhalten wird und sonst ein fast nutzloses Nebenproduct ist, eignet sich sehr gut zu der Darstellung der thonerdehaltigen Kohle.

Die thonerdehaltige Kohle kann zur Entfärbung aller organischen Flüssigkeiten dienen, ausgenommen derjenigen, welche freie Schwefelsäure enthalten; denn nach dem Erhitzen zum Rothglühen wird die Thonerde so dicht, daß sie sich, wenn man sie in ziemlich concentrirter Schwefelsäure, nicht mehr auflöst. Thonerdehaltige Kohle entfärbt die Lösungen von Weinsäure und von Citronensäure eben so gut, als Knochenkohle. Gewaschene Thierkohle (mit Salzsäure behandelte Knochenkohle), während sie viel wohlfeiler ist als die letztere, bringt nicht so viel unorganische Substanzen in die Weinsäurelösung, die dann in den Mutterlaugen bleiben. Der Preis, zu welchem man thonerdehaltige Kohle darstellen kann, übersteigt den der Knochenkohle nicht. Die einzigen Punkte, welche bei der Anwendung der thonerdehaltigen Kohle be-

achtet werden müssen, sind, daß sie als sehr feines Pulver genommen werde und daß sie mit der Lösung, die entfärbt werden soll, während einiger Minuten bis zum Kochen und letzteren erhitzt werde.

Ich habe zu wiederholten Malen Lösungen von roher Weinsäure und roher Citronensäure mittelst thonerdehaltiger Kohle entfärbt, und stets gefunden, daß das Entfärbungsvermögen derselben eben so groß ist wie das der sonst von den Fabrikanten gewöhnlich angewendeten gewaschenen Thierkohle. Ich fand auch, daß die thonerdehaltige Kohle einer That nur sehr geringe Menge unorganischer Substanz in die Flüssigkeit bringt, im Vergleich zu der bei Anwendung von gewaschener Thierkohle oder von Knochenkohle in dieselbe kommenden. Dies geht aus folgenden Versuchen in bestimmterer Weise hervor, wo gleiche Mengen roher Weinsäure mit denselben Mengen Knochenkohle, gewaschener Thierkohle und thonerdehaltiger Kohle entfärbt wurden, und wo die Flüssigkeiten dann, zur Trockne eingedampft und nach dem Glühen, an feuerbeständigem Rückstand hinterließen:

	bei Anwendung von thonerdehaltiger Kohle	0,32 pC.
„	„	„ Beinschwarz
„	„	„ gewaschener Thierkohle
		3,84 „

Es geht hieraus hervor, daß thonerdehaltige Kohle sich ganz vorzüglich zur Entfärbung von roher Weinsäure und Citronensäure eignet, da sie an diese nur so geringe Menge unorganischer Substanz abgibt. Ohne Zweifel beruht es bei der Anwendung der gewaschenen Thierkohle und selbst manchmal der Knochenkohle, daß die Weinsäurefabrikanten die Mutterlaugen wegen der großen Menge darin enthaltenen unorganischer Salze nicht mehr weiter verarbeiten können.

Künstliche Knochenkohle kann auch dargestellt werden, indem man gepulverte Holzkohle mit einer Lösung von basisch-phosphorsaurem Kalk in Salzsäure trinkt, so daß

Die Kohle $7\frac{1}{2}$ pC. dieses Salzes kommen, während in der gewöhnlichen Knochenkohle 80 pC. desselben enthalten sind. Diese künstliche Knochenkohle wird ganz in ähnlicher Weise bereitet, wie das in dem Vorstehenden beschriebene Surrogat, dem man auch wieder die Salzsäure und das Wasser durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen austreibt. Sie entfärbt sehr gut, kann aber nur in neutralen Flüssigkeiten angewendet werden. Es ist klar, daß sowohl die thonerdehaltige als auch die mit phosphorsaurem Kalk beladene Kohle, die hier beschrieben wurden, gleichsam nur gebeizte Kohlen sind, die lediglich durch die darin enthaltenen Basen oder Beizmittel entfärbende Wirkung ausüben.

Außer der thonerdehaltigen Kohle habe ich noch ein weiteres Surrogat für gereinigte Thierkohle dargestellt, aus Kalkhydrat und einer Mischung von Pech und Theer. Folgendes ist das hierfür angewendete Verfahren. Ich nehme 1 Pfund Pech und erhitze es in einem eisernen Gefäße bis zum Schmelzen. Ich setze dann 2 Pfund flüssigen Theer zu, und mische die Flüssigkeiten. 7 Pfund fein gepulvertes Kalkhydrat werden dann in die Mischung eingerührt, welche nun dick und teigig wird. Die Masse wird nun bis zum Rösten erhitzt, unter stetem Umrühren, bis sie zu einem feinen Pulver geworden und die verbrennliche Substanz mit dem Kalk fest verbunden ist. Das auf diese Art erhaltene dunkelbraune Pulver wird dann in gewöhnlichen zugedeckten Tiegeln oder eisernen Retorten geglüht, bis gänzliche Verkohlung eingetreten ist. Die erkaltete Masse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und auf einem Filter durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von allem Löslichen befreit. So wird eine äußerst poröse, sehr leichte, fast nur aus Kohlenstoff bestehende Kohle erhalten, die mitunter, z. B. für die Entfärbung von Campecheholz- und ähnlichen Lösungen, sich jedesmal so wirksam zeigt, als die sorgfältigst bereitete ge-

reinierte Thierkohle. Auch entfärbt sie unreine Gallussäurelösungen sehr gut. Zur Bereitung dieser Art Kohle läßt sich übrigens weit schwächere Salzsäure anwenden, als man zur Beseitigung des phosphorsauren Kalks aus Knochenkohle nehmen muß. An der Stelle des Kalkhydrats läßt sich auch fein gepulverter Aetzkalk oder geglühte Magnesia oder Magnesiä alba anwenden, aber Kreide giebt, selbst wenn fein gepulvert angewendet, ein schlechtes Resultat. An der Stelle von Pech und Theer läßt sich auch Mehl, Harze, Asphalt o. a. anwenden. Wird Mehl oder Harz mit kohlen-saurem Kali innig gemischt und die Masse in geschlossenen Gefäßen geglüht, so erhält man eine sehr gut entfärbende Kohle; aber zu meiner Ueberraschung fand ich, daß kohlen-saures Natron nicht eben so günstiges Resultat ergiebt.

Was Bussy und Payen zuerst beobachteten, fand auch ich, daß jede Art von entfärbender Kohle auf besonders Flüssigkeiten vorzugsweise wirkt. So entfärbt z. B. eine Kohleart Indigolösung besser als Campecheholzdecoct oder Syrup oder Weinsäure, während eine andere Kohleart Campecheholzdecoct besser entfärbt als Melasse, u. s. w.

Nach diesen Untersuchungen scheinen mir die entfärbenden Kohlen füglich in drei Klassen eingetheilt werden zu können: Erstens solche, welche, wie die gereinigte Thierkohle und die oben beschriebene Theerkohle, als reine feinzertheilte Kohle zu betrachten sind und welche nur vermöge ihrer Porosität entfärbend wirken. Zweitens Kohlen, welche wie die thonerdehaltige oder die mit phosphorsaurem Kalk beladene Kohle, nur durch die Base oder das Salz, das sie enthalten, wirken. Drittens solche Kohlen, welche wie das Beinschwarz theils durch ihren großen Gehalt an phosphorsaurem Kalk, theils durch die darin enthaltene feinzertheilte Kohle wirken.

Die Zweckmäßigkeit dieser Eintheilung läßt sich durch

den einfachen Versuch darthun. Werden gleiche Mengen gereinigter Thierkohle oder mit Theer bereiteter Kohle, thon-erdehaltiger Kohle und Beinschwarz in Campecheholzdecoct gekocht bis sie mit Farbstoff gesättigt sind und dann auf Filter gebracht und mit verdünntem wässerigem Ammoniak ausgewaschen, so ist die von der thonerdehaltigen Kohle ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit strohgelb, die von dem Beinschwarz ablaufende etwas dunkeler, die von der gereinigten Thierkohle oder der mit Theer bereiteten Kohle ablaufende aber fast so dunkel wie Tinte. Diefs zeigt deutlich, dafs in der thonerdehaltigen Kohle der Farbstoff in chemischer Verbindung mit der Thonerde war; bei dem Beinschwarz war diefs auch theilweise der Fall, während in der gereinigten Thierkohle sich keine chemische Verbindung gebildet hatte, sondern der Farbstoff nur durch die Porosität der Kohle darin zurückgehalten war.

Ich will noch kurz die Resultate einiger Versuche angeben, welche ich bezüglich des Absorptionsvermögens der verschiedenen entfärbenden Kohlen gegen Ammoniakgas, Kohlensaures Gas und salzsaures Gas anstellte. Ich habe diese, etwas sonderbar erscheinenden, Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Ein Gramm von jeder Kohlenart wurde angewendet; die Menge des absorbirten Gases ist in Cubikcentimetern angegeben. Alle angewendeten Kohlen waren entfärbende, mit Ausnahme der platinirten Kohle, welche, da sie aus gewöhnlicher Holzkohle, mit etwas Platin imprägnirt, besteht, natürlich keine Anziehung gegen färbende Stoffe haben kann.

Es absorbirt 1 Grm.	Ammoniakgas	Kohlens. Gas	Salzs. Gas
Gewöhnliche Holzkohle . . .	145 CC.	15 CC.	158,7 CC.
Gewöhnliche Thierkohle . . .	105 "	2,5 "	Unbestimmt
Gereinigte Thierkohle . . .	210 "	Nichts	185 CC.
Kohle mit 7½ pC. Thonerde . . .	212,5 "	12,5 CC.	177,5 "
Kohle mit 7½ pC. phosphors. Kalk	152,5 "	10 "	Unbestimmt
Reine Kohle, aus Theer bereitet	335 "	Nichts	130 CC.
Kohle mit 5 pC. Platin . . .	142,5 "	Nichts	135 "

Noch will ich, als mit den absorbirenden Eigenschaften Kohle in einiger Verbindung stehend, erwähnen, daß die mir von nahezu drei Jahren (diese Annalen XC, 186) geschriebenen Kohle-Luftfilter, Respiratoren und Verbandstoffe für übelriechende Wunden jetzt in England sehr verbreitete Anwendung finden.

Ueber die Leinölsäure;

von Dr. *Edm. Schüler*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Zürich.

Nach einer Untersuchung von Sacc *), welche im Jahr 1844 veröffentlicht wurde, besteht das Leinöl aus den Glycerinverbindungen zweier Säuren, von denen die eine ölförmig flüssig, die andere fest und krystallinisch ist. Den Schmelzpunkt der letzteren fand Sacc = 60° C., und er erklärte dieselbe nach der von ihm gemachten Analyse der reinen Säure und des Silbersalzes für Margarinsäure. Auch die eigenthümliche Oelsäure, der das Leinöl seine leichte Oxydierbarkeit und Verharzung verdankt, ist von Sacc analysirt worden; doch liefs er es unentschieden, ob die Zusammensetzung derselben durch die Formel HO, C₄₆H₈₈O₂ oder HO, C₄₄H₈₈O₂ ausgedrückt werden müsse.

Von der Zusammensetzung der eigenthümlichen Säuren Mohnöl, Nufsöl, Hanföl und anderen trocknenden Oelen, mit Ausnahme des Ricinusöls, weifs man gegenwärtig noch gar nicht, und wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, von der Leinölsäure noch auferordentlich wenig; neue Untersuchungen über

*) Diese Annalen LI, 213.

Die Säuren dieser Abtheilung von fetten Oelen, und zwar zunächst des Leinöls, da es das wichtigste aus dieser Gruppe schien mir daher sehr wünschenswerth, und ich habe mich aus diesem Grunde seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Leinölsäure im zürcherischen Laboratorium beschäftigt.

Das eigens zum Zwecke der Untersuchung in der Kälte gepresste Oel hatte eine rein gelbe Farbe, 0,9347 spec. Gew. bei 13° C., wurde bei einer Temperatur von etwa -18° C. dicklich und schied eine kleine Quantität der Glycerinverbindung von der festen Säure ab.

Die Verseifung, die mit schwacher Natronlauge eingeleitet und mit möglichst starker Lauge zu Ende geführt wurde, ging verhältnißmäßig leicht von Statten.

Der entstandene Seifenleim war sehr gelatinös, von lichtgelber Farbe und hatte einen eigenthümlichen faden Geruch. Nach mehrmaligem Aussalzen und möglichster Befreiung von der Lauge wurde die Seife in vielem Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium gefällt. Die sich abscheidende Kalkseife war körnig und liefs sich leicht auswaschen; sie wurde durch Pressen möglichst von Wasser befreit und in einem Cylinder mit Aether übergossen einige Zeit sich selbst überlassen. Das Kalksalz der ölförmigen Säure ging leicht in Lösung und konnte durch Filtration vom Kalksalz der festen Säure getrennt werden. Das Filtrat wurde mit Salzsäure in der Kälte zersetzt, die ätherische Lösung der fetten Säure von der unteren wässerigen Schicht abgehoben und der Aether im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt.

Die zurückbleibende Säure war ziemlich dickflüssig und hatte eine dunkelgelbe Farbe, sie eignete sich daher noch nicht für die Analyse. Um sie zu reinigen wurde die weingeistige Lösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak ver-

setzt und durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz dargestellt. Nach dem vollständigen Auswaschen und Pressen wurde es mit Aether extrahirt, der es in reichlicher Menge aufnahm und allmählig in kleinen Warzen und Körnern wieder absetzte *). Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erschien das Salz vollkommen rein und stellte im trockenen Zustande ein schneeweisses lockeres Pulver dar. Der reine leinölsäure Baryt wurde endlich in einem Stöpselglase mit alkoholfreiem Aether übergossen, mit Salzsäure in der Kälte zersetzt, von der abgehobenen Lösung der Aether im Wasserstrahl abdestillirt.

Die zurückbleibende Leinölsäure wurde noch, um jede Spur von anhängender Feuchtigkeit zu entfernen, längere Zeit über Schwefelsäure und einer Mischung von Eisenvitriol und Kalk im luftleeren Raume aufbewahrt. Sie stellte sich als ein schwach gelbliches, sehr liquides Oel von 0,9206 sp. Gew. bei 14° C. dar, zeigte starkes Lichtbrechungsvermögen, reagirte schwach sauer, schmeckte anfangs milde, hinten im Schlunde kratzend, ganz ähnlich wie Ricinusölsäure. Sie erstarrte noch nicht bei — 18° C.; nach zehnwöchentlichem Stehen an der Luft im offenen Platintiegel hatte sie 2% an Gewicht zugenommen und war zäh und dickflüssig geworden; sie bildete in dünner Lage auf Holz aufgestrichen einen firnifsartigen Ueberzug; auf Glas aufgetragen wurde eine Schicht nach einiger Zeit sehr zähe, ohne dass sie einen Firnifs bildete. Mit salpetriger Säure wurde sie röthlich und dickflüssig, schied aber keine der Blausäure ähnlichen Krystalle ab.

*) Aus Weingeist lässt sich das Barytsalz ohne sehr erheblichen Verlust nicht umkrystallisiren; beim geringsten Erwärmen klebt es darin zu einem gelben harzähnlichen Firnifs zusammen, der dem Weingeist verhältnismässig wenig Berührungspunkte darbietet. Ebenso verhält sich das Kalksalz.

Die Verbrennung, welche mit Hilfe von gekörntem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom ausgeführt wurde, führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,554 Grm. Leinölsäure lieferten 1,546 Grm. Kohlen- säure und 0,5685 Grm. Wasser.

II. 0,370 Grm. gaben 1,0295 Grm. Kohlen- säure und 0,3705 Grm. Wasser.

III. 0,395 Grm. gaben 1,103 Grm. Kohlen- säure und 0,389 Grm. Wasser.

Auf Procente berechnet :

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff . . .	76,10	75,89	76,23	76,07
Wasserstoff . . .	11,40	11,12	10,93	11,15
Sauerstoff . . .	12,50	12,99	12,84	12,78
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Verhältnisse stimmen sehr genau mit der Formel $C_{25}H_{26}O_4 = HO, C_{25}H_{27}O_3$ überein, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet		gefunden
32 Aeq. Kohlenstoff	192	76,19	76,07
28 „ Wasserstoff	28	11,11	11,15
4 „ Sauerstoff	32	12,70	12,78
	252	100,00	100,00.

Die Leinölsäure eröffnet also eine neue Reihe von fetten Säuren; die Zahl der Kohlenstoffäquivalente übersteigt darin die der Wasserstoffäquivalente um 4, während bei den gewöhnlichen Oelsäuren die Differenz 2 Äquivalente beträgt.

Zur weiteren Bestätigung der Formel habe ich einige Proben der Leinölsäure analysirt; ich unterlasse es jedoch, die Resultate hierher zu setzen, weil ich bisher keine gut stimmenden Zahlen erhalten konnte. Die Quantität der Base wurde immer etwas zu gering gefunden, und ich glaubte daher anfangs, die Leinölsäure müsse 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff mehr enthalten, als die obige Formel angiebt.

Wiederholte Verbrennungen der reinen Säure gaben aber vollständig übereinstimmende Resultate, daß ich diese Ansicht aufgeben mußte; die Abweichung bei der Analyse der Salze rührt offenbar nur daher, daß die Leinölsäure, ebenso wie alle übrigen fetten Säuren mit größerem Atomgewicht, große Neigung hat, saure Salze zu bilden. Ich werde übrigens meine Versuche über die Salze noch weiter fortsetzen und gelegentlich Mittheilung darüber machen.

Was endlich die feste Säure des Leinöls anbetrifft, glaube ich, daß gegenwärtig kein Grund vorhanden ist sie für Margarinsäure zu erklären. Dem Schmelzpunkt zufolge könnte sie ebensowohl Palmitinsäure als Margarinsäure sein, und Saccharanalyse stimmt weder mit der einen noch mit der andern Formel hinreichend überein. Für am Wahrscheinlichsten halte ich es, daß die krystallinische Säure im Leinöl Palmitinsäure ist, beide Säuren darin enthielten dann gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Sauerstoff und unterschieden sich in der Zusammensetzung nur durch eine Differenz im Wasserstoffgehalt:



Es würde sich somit ein ähnliches Verhältniß zwischen diesen Säuren herausstellen, wie zwischen der Benzoesäure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ und Moringasäure $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, die von Walter*) in dem Oel der Früchte von *Moringa aptera* nebeneinander aufgefunden worden sind.

In Verbindung mit Herrn Aschhof habe ich bereits die Analyse des Mohnöls begonnen und hoffe hierüber binnen Kurzem einige Mittheilungen machen zu können.

*) Compt. rend. XXII, 1143; diese Annalen LX, 271.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CL. Bandes drittes Heft.

Über die rationelle Zusammensetzung der fetten
aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w.,
und ihre Beziehungen zur Kohlensture;

von *Hermann Kolbe*.

Im Jahre 1848 *) habe ich zuerst die Ansicht ausge-
sprochen, daß in der Ameisensäure, Essigsäure und den
andern Säuren überhaupt, gepaarte Radicale existiren, welche
je 2 Atome Kohlenstoff als gemeinschaftlichen Bestandtheil,
außerseits 1 Atom Wasserstoff oder Methyl, Aethyl, über-
haupt die Aetherradiale als Paarlinge von C₂ enthalten. Zu
späterer Zeit äußerte ich die Meinung, daß auch das Kakodyl
solches gepaartes Radical sei, nämlich aus 1 Atom Arsen
und 2 Atom Methyl bestehe (C₂H₅)₂As, daß ferner in der
Kakodyl- und Aethyl-dithionsäure gepaarte Schwefelradicale
(H₂)S₂ und (C₂H₅)S₂ anzunehmen seien, und daß auch noch
andere Elemente, wie Selen, Phosphor und Antimon, fähig
wären, ähnliche gepaarte Radicale zu bilden.

Diese letzte Vermuthung hat sich im weitesten Umfange
erfüllt. Fast unmittelbar folgte die Entdeckung des Methyl-
und Aethylzinks, des Aethylzinns u. s. w. von Frankland,

*) Handwörterbuch d. Chemie Bd. III. Art. *Formeln, chemische*, S. 177,
Formeln, S. 185 und *gepaarte Verbindungen*, S. 442 ff. — Später
ausführlicher in diesen Annalen LXXV, 311 ff.

dann die des Methylantimons von Löwig, später Aethyltellurs und Methylselens von Wöhler u. a. m. diese organischen gepaarten Radicale eben die Co haben, wie ich sie bei dem Acetyl supponire, er besonders aus ihrer Bildungsweise, da sie sich du fache oder doppelte Zersetzung aus ihren näheren theilen unmittelbar zusammensetzen lassen. Wenn es auf analoge Weise durch Einwirkung von Jodmethyl Kohleeisen FeC_2 ein Radical von der Zusammen $(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_2$ hervorzubringen, welches sich direct mit S zu Essigsäure vereinigte, so würde Niemand Bedenken, dieses Radical als das Acetylradical anzusprechen, das Acetyl dem Methylquecksilber, Aethylzinn u. a. Seite zu stellen.

Inzwischen hat Frankland in einer seiner Vorträgen *) einen Gedanken ausgesprochen, welcher ausgeführt sehr fruchtbringend zu werden verspricht, nächst auch unsere Ansichten über die chemische Constitution der fetten und analoger Säuren, Aldehyde, Acetone in sehr interessanter Weise modificiren wird. Frankland hat nämlich a. a. O. darauf aufmerksam gemacht, dass organischen gepaarten Metallradicale für Sauerstoff und ähnliche Elemente stets eine geringere Sättigung haben, als die Metalle im nicht gepaarten freien Zustand, und dass hier eine bestimmte Gesetzmäßigkeit obwaltet. Diese Gesetzmäßigkeit offenbart sich seiner Ansicht nach in folgenden Punkten.

Ein jedes Metall (überhaupt wohl jedes Element), wenn es sich mit Wasserstoff oder Methyl, Aethyl u. s. w. zu einem gepaarten Radical vereinigt, gewinnt dadurch überhaupt blofs einen stärkeren positiven Character, als es

*) Diese Annalen LXXXV, 364 ff.

paarter Verbindung hat, sondern es wächst derselbe auch mit jedem Atom Wasserstoff, Methyl u. s. w., welches in das gepaarte Radical mehr eintritt.

Die Zahl der Atome der negativen Elemente, womit sich ein gepaartes Radical vereinigt, ist immer abhängig von der Zahl der Atome der positiven Elemente, welche in jener Verbindung vorhanden sind. Beide, Sauerstoff und Methyl z. B. in dem Kakodyloxid und der Kakodylsäure, ergänzen sich auf der Weise, daß ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoffatomen in demjenigen Oxyd des Arsens (arsenige Säure und Arsensäure), wovon das Kakodyloxid und die Kakodylsäure die Analoga sind. Selbstverständlich ist daher die Summe der positiven und negativen Elemente, welche in der Verbindung eines gepaarten Radicals antreffen, niemals größer, als die höchste Zahl der Sauerstoff- (oder Chlor- u. s. w.) Atome, welche das betreffende Element im ungepaarten Zustande aufzunehmen vermag. Das Triäthylantimonoxyd (C_2H_5)₃SbO₂ und das Tetraäthylantimonoxyd (C_2H_5)₄SbO sprechen der Antimonsäure, das Aethylzinnnoxid (C_2H_5)₂SnO dem Zinnnoxid, das Methylzink (C_2H_5)Zn dem Zinknoxid. Besonders bei letzterem, dem Methylzink, ist es interessant zu beobachten, daß es bei seiner großen Affinität zum Sauerstoff sich mit diesem doch nicht, wie z. B. das Aethylzinn, mit einem basischen Oxyd verbinden kann, und, zwar deshalb nicht, weil das Zink auch von den negativen Elementen nicht mehr als ein Atom sättigt.

Frankland findet für jene merkwürdigen Thatsachen die Erklärung in der Annahme, daß die Affinität (Sättigungscapazität) z. B. des Antimons in der Antimonsäure, im Triäthylantimonoxyd und Tetraäthylantimonoxyd, in dem Antimonoxyd und Triäthylantimon, so wie die des Zinns im Zinnnoxid und Aethylzinnnoxid, überhaupt die Sättigungscapazität der in ähnlicher Verbindungsweise auftretenden Elemente

stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome *ohne Rücksicht auf den chemischen Character derselben befriedigt*. Ich selbst hatte den Sinn dieser Vorstellungsweise, mich vor einiger Zeit (in meinem Lehrbuch der organischen Chemie S. 23) darüber aussprach, damals nicht ganz aufgefasst. Die dadurch veranlassten Erörterungen, welche indess bald eine völlige Uebereinstimmung unserer Ansichten im obigen Sinne herbei-

Wir sind der Ansicht, dass in den Oxyden der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome eben so viele Atome eines positiven Elements, z. B. Wasserstoff, Methyl, vielleicht auch durch die sauerstoffhaltigen Säureradicalc ersetzt werden können, und dass in Folge dieser merkwürdigen Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche sich als die Oxyde selbstständiger Oxyd- und Säureradicalc (Kakodyl, Aethylzinn, Methylantimon u. s. w.) betrachten lassen, oder wenn aller Sauerstoff substituirt ist, bald die Hydride selbst (Trimethylantimon) bald Hydrure, Methylure (Methylzinn, Kupferwasserstoff) sind. Stets nehmen die Eigenschaften eines Elements, welches sich mit Wasserstoff, Methyl und ähnlichen positiven Radicalen in obiger Weise verbindet, in erheblicher Weise zu. In gleicher Weise ist die Sättigungscapacität der mehreren Sauerstoffatome eines Oxydes, wenn sie Basen sind den Säuren gegenüber, wenn sie Säuren sind den Basen gegenüber, ab. Das Zinnoxid (SnO_2) ist eine schwache Basis und sättigt zwei Atome, das Aethylzinnoxid (C_2H_5) SnO hat stark basische Eigenschaften, und verbindet sich nur mit einem Atome zu einem neutralen Salze. Die dreibasische Arsenoxyd (3HO , AsO_3) wird dadurch, dass sie zwei Atome Sauerstoff gegen zwei Atome Methyl austauscht, zu der einbas-

*-) Selbstverständlich gilt dasselbe von den Sulfiden, Chloriden

Methylarsäure $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_3$ (Dimethylarsensäure): In
 gleicher Weise entsteht aus der dreibasischen Phosphorsäure,
 wenn für ein Atom Sauerstoff ein Atom Wasserstoff eintritt,
 die zweibasische „phosphorige Säure“ genannte Hydrophosphor-
 säure: $2\text{HO}, \text{HPO}_3$, und durch weiteren Austausch eines
 dritten Sauerstoffatoms gegen ein zweites Wasserstoffatom
 die einbasische Dihydrophosphorsäure: $\text{HO}, \text{H}_2\text{PO}_3$ (unter-
 phosphorige Säure); und es läßt sich weiter schliessen, daß
 noch unbekanntes Verbindung H_3PO_3 ein indifferentes
 Körper ist, oder höchstens sehr schwache basische Eigen-
 schaften hat, das dem Ammoniumoxyd entsprechende weitere
 Substitutionsproduct H_4PO_3 basische Eigenschaften besitzt.

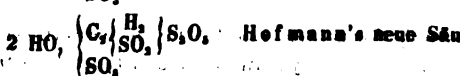
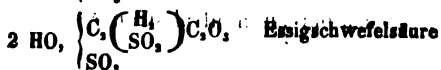
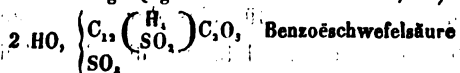
Da, wie aus Wöhler's Untersuchungen sich ergibt,
 Selen und Tellur mit den Aetherradicalen ähnliche con-
 jugirte Radicale liefern, wie die Metalle, wie ferner Phosphor
 und Stickstoff, so läßt sich als gewiß annehmen, daß
 auch conjugirte Schwefelradicale existiren. Wir sind der An-
 sicht, daß die sogenannten gepaarten Unterschwefelsäuren,
 Methylthionsäure, Phenylthionsäure, Naphtylthionsäure ff.,
 Sauerstoffverbindungen solcher freilich noch nicht isolirter
 conjugirter Schwefelradicale sind, welche aus zwei Atomen
 Schwefel mit einem Atom Aetherradical combinirt bestehen, und
 solche Säuren, z. B. die einbasische Methylschwefelsäure
 $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Methylthionsäure) zu der zweibasischen
 Schwefelsäure $2\text{HO}, \text{S}_2\text{O}_6$, in dem nämlichen Verhältnisse
 stehen, wie die einbasische Dimethylarsensäure $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_3$
 zu der dreibasischen Arsensäure $3\text{HO}, \text{AsO}_5$. Mit dem Eintritt
 eines Atoms Methyl für eins der sechs Sauerstoffatome
 der Schwefelsäure hat letztere die Fähigkeit verloren,
 sich als ein Basisatom zu neutralisiren *).

*) Die durch Hinzutreten von 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure
 2SO_3 zu der Methylschwefelsäure $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_3$ entstehende,

Mit der Annahme eines conjugirten Schwefelradical der Form $(C_2H_5)_2S_2$ in der Methylthionäure stellt sich die allgemeinere Vorstellungswaise im Widerspruche dar, nämlich die Methylthionäure eine Schwefelsäure sei, welche an der Stelle von einem Atom Sauerstoff ein Atom Methyl aufgenommen habe und damit zur einbasischen Schwefelsäure geworden sei. Uebrigens kann man sehr wohl die letztere adoptiren, ohne zugleich der ersteren beizupflichten, sind der Ansicht, daß gleich wie die Kakodylsäure eine Schwefelsäure anzusprechen ist, worin zwei Atome Sauerstoff durch zwei Atome Methyl substituirt sind, dabei aber zu einem selbstständigen Radical verbunden sind, so auch die Methylthionäure durch ähnlichen Substitutionsproceß aus Schwefelsäure entstanden und noch dem Schwefelsäuretypus zugehörig, ein conjugirtes Radical $(C_2H_5)_2S_2$ als neuen Angriffspunkt für Verwandtschaftskräfte darbietet.

Die obigen Betrachtungen leiteten uns auf den Gedanken, daß in ähnlicher Weise auch bei der Kohlensäure die Sauerstoffatome durch Wasserstoff und Aetherradicalen substituirt werden können. Denkt man sich in der Kohlensäure ein Atom Sauerstoff gegen Wasserstoff, Methylen u. s. f. ausgetauscht, so resultiren die fetten Säuren

von Hofmann entdeckte zweibasische Säure von der Zusammensetzung $2 HO, C_2H_2S_2O_4$ halte ich für eine Doppelsäure von anderer Constitution, wie ich der Benzoëschwefelsäure beilege (vgl. diese Annalen LXXVI, 29):



lassen sich auch die Säuren der Reihe $\text{HO}, \text{C}_x\text{H}_{x-3}\text{O}_3$ (Arylsäure u. s. w.), ferner die sogenannten aromatischen Säuren (Benzoesäure u. s. w.) und andere einbasische Säuren von anderer Zusammensetzung auf die Kohlensäure zurückführen. Die Frage, ob die bezeichneten Säuren zur Kohlensäure wirklich in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Methylthionure zur Schwefelsäure, die Kakodylsäure zur Arsensäure oder das Aethylzinnoxyd zum Zinnoxyd, ist in der That wichtig genug, um einer sorgfältigen Prüfung unterzogen zu werden.

Wenn schon die Masse bekannter Thatsachen, welche hinsichtlich der Bildungsweise und des chemischen Verhaltens der fetten und aromatischen Säuren vorliegen, ein überaus günstiges Zeugniß für jene Ansicht ablegen, so halten wir doch den Beweis ihrer Richtigkeit erst dann gegeben, wenn es gelingt, diese Säuren direct aus Kohlensäure zu erzeugen. In dieser Richtung bewegen sich die Versuche über die Bildung organischer Verbindungen aus Kohlensäure, Chlorzinnoxyd, Schwefelkohlenstoff und anderen einfachen unorganischen Substanzen, mit deren Ausführung wir seit geraumer Zeit beschäftigt sind und deren Resultate wir bald mittheilen zu können.

Es mögen hier noch einige Bemerkungen darüber Platz finden, welche andere Körperklassen wir uns zur Kohlensäure in ähnlicher Beziehung stehend denken, wie die obigen Säuren; ich bemerke zur Erklärung der nachstehenden Formeln, daß wir die chemischen Zeichen derjenigen positiven Elemente, welche in einer unorganischen Sauerstoffverbindung mehrere Sauerstoffatome substituiren, stets zur Linken des Radicals für das Radical des unorganischen Oxyds setzen.

Wir schreiben die Formel der Dimethylarsensäure: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_3$ (nicht $\text{HO}, \text{As}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3\}$), und behalten dem

entsprechend für die Methylkohlenensäure (Essigsäure) herige Formel $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2$, bei, da wir glaubt hierdurch die Formeln an Uebersichtlichkeit gewinnen.

Wir sind der Ansicht, dass in der Kohlenensäure C_2O_3 ein zweites Sauerstoffatom durch positive Radicale ersetzt werden kann, wodurch dann, nachdem in Folge der Bildung des ersten Sauerstoffatoms die zweibasische Kohlenensäure bereits zu einer einbasischen Säure geworden ist, ein unersetzbarer Körper entsteht. Ist das zweite Sauerstoffatom durch ein substituierendes Element Wasserstoff, so resultirt ein Aetherradical, wie das erste, ein Aetherradical, so dass die Kohlenensäure ein Aceton hervor.

Es deriviren aus der zweibasischen :

$2 \text{HO}, \text{C}_2\text{O}_4$ Carbonsäure (Kohlenensäure) :		
Einbasische Säuren $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_3$ Methylcarbonsäure (Essigsäure)	Aldehyde $\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ Methylhydrocarbonoxyd (Aldehyd)	Acetone $\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ Dimethylhydrocarbonoxyd (Aceton)
$\text{HO}, (\text{C}_{12}\text{H}_9)\text{C}_2\text{O}_3$ Phenylcarbonsäure (Benzoesäure) u. s. w.	$\text{C}_{12}\text{H}_9 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ Phenylhydrocarbonoxyd (Benzoylwasserstoff) u. s. w.	$\text{C}_{12}\text{H}_{11} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_{12}\text{H}_{11} \end{array} \right.$ Diphenylhydrocarbonoxyd (Benzoylwasserstoff) u. s. w.

Verschiedene Eigenschaften der Kohlenensäure, deren auch ihre Beziehungen zum Kohlenoxyd und Kohlenoxyd, lassen leicht erkennen, dass sie zwei Sauerstoffatome und zwar die beiden, welche bereits in der niederen Oxidationsstufe, dem Kohlenoxyd C_2O_2 , vorhanden sind, gebunden enthält, als die beiden anderen. Hiermit in Uebereinstimmung finden wir auch bei denjenigen Kohlenensäuren, in welchen das eine dieser beiden losen Sauerstoffatome bereits durch ein positives Radical ersetzt ist, dass von den übrigen drei Sauerstoffatomen

leichter als die beiden anderen, besonders durch negative Elemente, austauschen läßt, z. B. in der Essigsäure, wenn sie in Sulfacelsäure $\text{HS}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2\text{S}$, oder in Acetylchlorid $(\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}$ übergeht. Es ist interessant, hier zu verfolgen, wie aus der zweibasischen Kohlensäure, nach Substitution eines der vier Sauerstoffatome durch irgend ein positives Element, einbasische saure Oxyde neuer sauerstoffreicher Radicale hervorgehen, welche letztere, wie bekannt, in vielen Verbindungen, namentlich den Ammoniaken, für Wasserstoff substituirt werden können, überhaupt sich von dem dritten, außerhalb stehenden Sauerstoffatome, gleich anderen Radicales, auf andere Elemente unverändert übertragen lassen. Will man diese Beziehung symbolisch durch rationelle Formeln verdeutlichen, so wird man für die neutralen kohlen-sauren Salze den Ausdruck : $2 \text{MO}, (\text{C}_2\text{O}_2)\text{O}_2$, oder vielleicht noch richtiger $2 \text{MO}, \begin{Bmatrix} \text{CO}, & \text{O} \\ \text{CO}, & \text{O} \end{Bmatrix}$ wählen, und wiederum die Zusammensetzung, z. B. der neutralen essigsauren Salze, durch die Formel : $\text{MO}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ ausdrücken. Von diesen rationellen Formeln wird man selbstverständlich nicht beständig Gebrauch machen wollen; wenn man sich einmal über die chemische Constitution solcher Verbindungen verständigt hat, sind die kürzeren empirischen Formeln für die gewöhnlichen Zwecke vollkommen ausreichend.

Die obigen Betrachtungen führen zu der weiteren Frage, ob in der Kohlensäure C_2O_4 , nachdem bereits zwei Sauerstoffatome durch positive Radicale substituirt sind, nicht auch noch ein drittes Sauerstoffatom eine gleiche Substitution erfahren könne. Wenn diese Annahme statthaft ist, so würden sich auch die Aether und Alkohole einfach auf Kohlensäure zurück-führen lassen. Wir werden später Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand ausführlicher einzugehen.

Marburg, im December 1856.

Ueber die sogenannte Kobaltsäure und ihre
 dung mit Kali und Wasser;
 von W. Mayer.

Herr Ph. Schwarzenberg hat vor kurzer Z
 neue Oxydationsstufe des Kobalts beschrieben *),
 3 Aequivalente Kobalt 5 Aequivalente Sauerstoff
 Mit diesem Kobaltoxyde verbinden sich nach S
 zenberg Kali und Wasser in bestimmten Verhältni
 zwar, daß sich diese beiden Basen gegenseitig v
 Mit zunehmendem Kaligehalte findet also eine prop
 Abnahme des Wassergehaltes statt, und umgekehrt.

Schwarzenberg nennt dieser Verhältnisse ha
 in Rede stehende Oxydationsstufe des Kobalts Kob
 Auf ein Aequivalent Kobaltsäure ist in den kobaltsauren
 ein Aequivalent Basis von der Formel RO, enthalten
 ungeachtet der Bildungsweise von C_3O_5 , — in schme
 Aetzkali, — besteht niemals die ganze Menge von
 kobaltsauren Kali aus Kali; das Salz enthält immer
 Wasser. Diefs ist ein seltsamer Umstand, und die R
 der Annalen hat bei der Aufnahme der Schwarzen
 schen Arbeit die Bemerkung gemacht, daß die
 selben aufgestellten Formeln, so wie überhaupt die
 der Kobaltsäure der Bestätigung bedürfe.

Ich hatte auf den Wunsch des Herrn y. Liebig
 nen, die Versuche Schwarzenberg's zu wied
 noch bevor der Abdruck seiner Abhandlung in dies
 schrift stattfand; anderweitige Arbeiten hielten mich
 von der Vollendung und Veröffentlichung meiner Versu

*) Diese Annalen XCVII, 211.

Was zunächst das Verhältniß des Kobalts zum Sauerstoff ist, so ist dasselbe nicht sehr einfach und entbehrt bis jetzt bei den Metalloxyden jeder Analogie. Es war deshalb zu versuchen, ob das betreffende Kobaltoxyd nicht ein Gemenge zweier Oxydationsstufen sei, ob es nicht gelingen würde, diese zu trennen, oder aber, ob man nicht in die Verbindung Co_2O_3 noch ein oder mehrere Atome Sauerstoff einbringen könne. Man war zu dieser Hoffnung um so mehr berechtigt, als nach den neuesten Arbeiten von Fremy*) der dem Einfluß von Ammoniak aus Kobaltoxydul die Oxydationsstufe CoO_2 entstehen kann. Allerdings ist es Fremy nicht gelungen, diese Oxydationsstufe zu isoliren.

Ich werde die in dieser Richtung angestellten Versuche beschreiben; sie ergaben negative Resultate und bestätigen wesentlich die Schwarzenberg'schen Angaben über die Existenz des Kobaltoxydes Co_2O_3 .

1. Ich schmolz Kobaltoxyd mit etwa der zehnfachen Menge reinen Aetzkalis bei verschiedenen Temperaturen verschieden lang zusammen ($\frac{1}{2}$ bis 6 Stunden).

2. Ich trug in die schmelzende Masse chloressigsaures Kalium Salpeter ein.

3. Ich schmolz Kobaltoxyd mit Salpeter bei Hellrothgluthhitze.

4. Ich füllte die concentrirte Lösung eines Kobaltsalzes in sehr concentrirter Kalilauge und leitete Chlor ein.

5. Ich versuchte das Verhalten einer mit Kalkhydrat versetzten Chlorkalklösung zu salpetersaurem Kobaltoxydul.

Mittels dieser Mischung ist es bekanntlich Krüger**) mittelst W. Crum***) gelungen, die Verbindung eines Kupfer-

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, 402.

**) Pogg. Ann. LXII, 445.

***) Diese Annalen LV, 213.

sesquioxydes mit Kalk zu erhalten. Nach allen diesen Methoden erhielt ich entweder Co_2O_3 oder Oxyde, die Sauerstoff enthielten. Endlich behandelte ich die Verbindung mit Salpetersäure in der Erwartung, man könne ihr auf ähnliche Weise ein höheres Oxyd erhalten, wie aus der Mennige das Bleihyperoxyd darstellt, aber ohne den gewünschten Erfolg.

Folgendes sind die bemerkenswertheren Resultate der Versuche im Einzelnen:

1. Schmelze mit Aetzkali, nicht ganz eine halbe Stunde lang bei der Temperatur, bei welcher das Kali zu verdampfen beginnt. Die Schmelze wurde in kaltem Wasser gelöst, Krystalle, wie bei den meisten Darstellungen, von braunen Flocken abgeschlämmt, mit kaltem Wasser gewaschen bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch reagirte, und bei 100° getrocknet*).

2. Schmelze mit Aetzkali, ein und eine halbe Stunde lang bei möglichst hoher Temperatur. Kalt gelöst, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet.

3. Schmelze mit Aetzkali, vier und eine halbe Stunde lang bei und etwas unter der Temperatur, bei welcher das Verdampfen des Kali's beginnt. Kalt gelöst, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

4. Ein Theil der Krystalle von Darstellung 3 wurde statt mit Wasser mit sehr stark verdünnter Salpetersäure bei der Kälte gewaschen.

5. Schmelze mit Kali, bei der Temperatur, bei welcher das Kali zu verdampfen beginnt. Das Kobaltoxyd wurde wie bei den übrigen Darstellungen, eingetragen, und

*) Das Kobaltoxyd, was zu dieser und allen anderen Darstellungen verwendet wurde, war erhalten aus salpetrigsaurem Kobaltkali oder aus kohlensaurem Kobaltoxydul durch Glühen.

Alkali ruhig floss, doch war die Temperatur im Anfang nicht höher wie gewöhnlich. Nach kurzer Zeit, etwa zehn Minuten, bildeten sich grosse Krystalle, deren Menge sehr schnell zunahm und die den Tiegel so erfüllten, dass man die geschmolzene Masse fast vollständig von ihnen gießen konnte. Die Operation war in nicht zwanzig Minuten vollendet. Die Schmelze wurde in kaltem Wasser aufgeweicht, die Krystalle zweimal mit Wasser ausgekocht und bei 130° getrocknet.

6. Schmelze mit Kali, in der ersten halben Stunde bei Verdampfungstemperatur des Kalis, noch 3¼ Stunden lang möglichst niederer Temperatur, so dass die Masse nur wenig blieb. Mit Wasser ausgekocht und in der Liebig'schen Röhre bei 100° getrocknet.

Alle diese Schmelzen entwickelten beim Lösen in kaltem Wasser reichlich Sauerstoffgas; diejenigen, welche länger geschmolzen waren, am meisten.

7. Schmelze mit Kali und chlorsaurem Kali, eine halbe Stunde lang bei solcher Temperatur, dass die Masse viel überchlorsaures Kali enthielt. In kaltem Wasser aufgeweicht, geschlämmt, wiederholt ausgekocht, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirte, bei 100° getrocknet.

8. Gerade wie Nr. 7 behandelt, nur statt einer halben Stunde eine Stunde geschmolzen, getrocknet bei 100° in der Liebig'schen Röhre.

9. Die Krystalle von Nr. 8 wiederholt mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bei 100° getrocknet.

10. Die Krystalle von Nr. 8 wie bei Nr. 9 behandelt, nur mit stärker verdünnter Salpetersäure.

11. Schmelze mit Kali und chlorsaurem Kali, eine Stunde lang bei so hoher Temperatur, dass fast alles überchlorsaure Salz zersetzt war. Kalt ausgewaschen; bei 130° getrocknet.

Bei allen vorstehenden Schmelzen wurde etwa Gewicht des Aetzkali's an chloressaurem Kali zugesetzt.

12. Schmelze mit Kali und Salpeter, eine Stunde bei allmählig bis zur dunkelen Rothgluth gesteigerten Kalt ausgewaschen, bei 130° getrocknet. Auch die Schmelzen 7 bis 12 entwickelten beim Lösen lebhaft Sauerstoffgas.

13. Schmelze mit dem doppelten Gewicht des oxydes an Salpeter, allmählig gesteigerte Temperatur, eine halbe Stunde lang bei Hellrothglühhitze auf dem Gebläse. Die Masse war zuletzt breiartig, entwickelte beim Lösen in wenig Wasser unter Abkühlung sehr lebhaft Sauerstoffgas und reagirte stark alkalisch. Bei 100° getrocknet.

14. Die Krystalle von Nr. 13 wiederholt mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bei 100° getrocknet.

15. Salpetersaures Kobaltoxydul mit Aetzkali Chlor eingeleitet, der Niederschlag kalt gewaschen und bei 100° getrocknet.

Zur Bestimmung von Kobalt und Kali wurden bei den ersten Analysen gewogene Mengen der Krystalle im Platintiegel geglüht, mit heißem Wasser ausgezogen, so daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte, das Kobaltoxydul im Platinschiff durch Wasserstoffgas reducirt und das Metall gewogen. Das Metall enthielt immer noch etwas Alkali, welches durch Abdampfen der Flüssigkeit nur den zwanzigsten Theil von dem zuerst erhaltenen betrug. Es wurde deshalb nochmals ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nur reagirte das befeuchtete Metall wenig mehr auf Lackmuspapier. In dem alkalischen Auszuge wurde das Kali als salpetersaures Salz durch Abdampfen mit Salpetersäure bestimmt.

Diese Methode der Analyse wurde wegen der ständigen Wiederholung der Operationen verlassen, und bei weitem größtem Theile der Analysen Kobalt und Kaliumschwefelsaure Salze gewogen. Die Kobaltchlorürlösung

Die bei den Sauerstoffbestimmungen erhalten wurden, so wie man, um den Ueberschuss der Säure zu verjagen, die Reagentien ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf, fällte vom Chlorsilber ab und fällte unter Zusatz von einigtropfen Ammoniak mit Schwefelammonium. Das Filtrat vom Schwefelkobalt wurde mit Schwefelsäure versetzt, abgeseiht und gegläht, zuletzt unter Zusatz einiger Stückchen kohlensaurem Ammoniak. Das Schwefelkobalt wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung ebenfalls mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht und vorsichtig gegläht, bis das Gewicht constant war. Man prüfte jedesmal, ob das gewonnene Salz sich vollständig in Wasser löste. Diese Methode ergab gute Resultate.

Zur Wasserbestimmung wurde die Verbindung in einer kleinen Verbrennungsröhre im Schiff über dem Gasbrenner erhitzt, während ein Strom von getrockneter Luft darüber strömte, und das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Rückstand im Schiff enthielt kein Wasser mehr. Die Menge von Sauerstoff, welche in den untersuchten Oxiden mehr enthalten ist, als im Kobaltoxydul, wurde volumetrisch nach der Methode von Mohr bestimmt. Alle Oxide lösten sich in concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung ziemlich leicht auf. Man leitete das Chlor in eine wässrige Lösung von arsenigsaurem Natron von bekanntem Gehalte und bestimmte die Menge von arseniger Säure, welche in Arseniksäure übergegangen war, durch Titriren mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Die Lösung des arsenigen Natrons enthielt in 1000 CC. 4,95 Grm. AsO_3 , die Lösung in 1000 CC. 1,269 Grm. J. Die Richtigkeit des Resultates der Lösungen wurde durch die Analyse von saurem arsenigsaurem Kali geprüft *).

*) Mohr und Fresenius sind über die Unveränderlichkeit einer Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Alkali getheilter Mei-

Die analytischen Resultate der bei den verschied-
Schmelzen erhaltenen Verbindungen sind folgende :

1.	1,0260	Grm.	Substanz	gaben	0,5988	Co
	1,0260	"	"	"	0,2404	KO, NO ₂
	0,3305	"	"	"	0,034404	O
	0,3054	"	"	"	0,032200	O
	1,0260	"	"	"	0,0484	HO.

nung. Während ersterer behauptet, eine solche Lösung blieb der atmosphärischen Luft unverändert, schreibt ihr Fresenius so große Oxydirbarkeit zu, daß schon nach wenig Wochen größte Theil der arsenigen Säure in Arseniksäure übergegangen sei (diese Annalen XCIII, 384 und XCIV, 222). Beide stützen Meinung durch Versuche und, die Sache ist noch nicht aufgeklärt. Ich löste zu meinen Versuchen glasige arsenige Säure (die ohne Rückstand verflüchtigte) in so viel reinem kohlen-saurem Natron, daß das Alkali in geringem Ueberschuß war, und setzte demal bei der Ausführung der Analyse eine gewisse Quantität kohlen-saurem Natron zu. Diese Lösung hatte mehrere Wochen nach der Bereitung, während welcher Zeit ein Theil derselben einer nur halb gefüllten Flasche stand, etwas ihren Titer verändert. 10 CC. erforderten unmittelbar nach der Bereitung 101 Jodlösung, nach 3 Wochen nur 98,5 CC. Jodlösung. Ich bewährte die beiden Lösungen in kleinen Flaschen auf, die vollkommen gefüllt sind und prüfe sie, wenn ein längerer Zwischenraum zwischen ihrer Benutzung liegt, jedesmal entweder durch Vergleich mit frisch bereiteter arsenig-saurer Flüssigkeit, oder durch Analyse des sauren chrom-sauren Kalis. Nicht ganz gleichgültig es für das Eintreten der Färbung der Stärke, wie viel freies kohlen-saures Natron die Lösung des arsenig-sauren Natrons enthält. Versetzt man eine solche Lösung mit kohlen-saurem oder doppelt-kohlen-saurem Natron und eine zweite mit der doppelten Menge des Salzes, so tritt in dem letzteren Fall die blaue Färbung der Stärke constant etwas später ein, eben so später beim einfach-kohlen-sauren Salz wie beim doppelt-kohlen-sauren. Aber der Unterschied ist nur sehr unbedeutend, er beträgt bei der obigen Concentration der Jodlösung auf 10 CC. arsenig-saurer Lösung höchstens 0,5 CC. Jodlösung. Ich will noch bemerken, daß ich zu allen Versuchen kohlen-saures Natron anwendete, was auf einen Gehalt an reduci-baren Substanzen geprüft war.

	0,8457	Grm.	Substanz gaben	1,3605	Grm.	CoO, SO ₂
	1,1590	"	"	1,8560	"	"
	1,1590	"	"	0,0490	"	AgCl
	0,8487	"	"	0,1212	"	KO, SO ₂
	0,3334	"	"	0,026184	Grm.	O
	0,2577	"	"	0,020348	"	O
	1,1590	"	"	0,0330	Grm.	HO.
3.	0,7894	"	"	1,2426	"	CoO, SO ₂
	1,5060	"	"	2,3716	"	"
	1,5060	"	"	0,0150	"	AgCl
	1,5060	"	"	0,3588	"	KO, SO ₂
	0,4250	"	"	0,038037	Grm.	O
	0,2980	"	"	0,026433	"	O
	0,3644	"	"	0,031696	"	O
	0,9100	"	"	0,0200	Grm.	HO.
4.	1,0380	"	"	1,8424	"	CoO, SO ₂
	1,6010	"	"	2,8221	"	"
	1,6010	"	"	0,0592	"	KO, SO ₂
	1,0380	"	"	0,0390	"	"
	0,4169	"	"	0,032376	Grm.	O
	0,3242	"	"	0,025056	"	O
	1,6010	"	"	0,0642	Grm.	HO.
5.	0,9019	"	"	1,6084	"	CoO, SO ₂
	0,9019	"	"	0,1332	"	KO, SO ₂
	0,3066	"	"	0,019168	Grm.	O
	0,2887	"	"	0,018765	"	O.
6.	0,9058	"	"	1,3830	Grm.	CoO, SO ₂
	0,4148	"	"	0,6314	"	"
	1,3206	"	"	0,2520	"	KO, SO ₂
	0,7432	"	"	0,1455	"	KO, SO ₂
	0,4148	"	"	0,039762	Grm.	O
	1,2540	"	"	0,0765	Grm.	HO.

7.	1,5202	Grm. Substanz	gaben	2,2860	Grm. Co
	1,3776	"	"	0,2346	" KO
	0,3397	"	"	0,034028	" O
	0,3491	"	"	0,031323	" O
	1,1140	"	"	0,0736	" HO
8.	1,3072	"	"	2,0398	" Co
	0,7138	"	"	1,1305	" "
	0,8800	"	"	1,3888	" "
	0,8800	"	"	0,1260	" KO
	1,3072	"	"	0,1867	" "
	1,3072	"	"	0,0170	" Ag
	0,3312	"	"	0,032088	" O
	0,9020	"	"	0,0530	" HO
9.	0,9421	"	"	1,5398	" Co
	0,9421	"	"	0,0810	" KO
	0,4985	"	"	0,048432	" O
	0,2822	"	"	0,027064	" O
	0,1390	"	"	0,0080	" HO
10.	1,2140	"	"	1,9315	" Co
	1,2140	"	"	0,1135	" KO
	1,2140	"	"	0,0160	" Ag
	0,3792	"	"	0,035848	" O
	0,8348	"	"	0,078600	" O
11.	0,9590	"	"	0,6265	" Co
	0,9590	"	"	0,1600	" KO
	0,4879	"	"	0,042256	" O
	0,5020	"	"	0,043482	" O.
12.	0,9460	"	"	1,5350	" Co
	0,9460	"	"	0,1430	" KO
	0,3004	"	"	0,030352	" O
	0,6456	"	"	0,0186	" HO
13.	0,7597	"	"	1,2800	" Co
	0,7597	"	"	0,0906	" KO

	0,8845	Grm. Substanz	gaben	0,0160	Grm. AgCl
	0,4343	"	"	0,037952	" O
	0,3362	"	"	0,029224	" O.
14.	0,7205	"	"	1,2824	" CoO, SO ₂
	0,7205	"	"	0,0396	" KO, SO ₂
	0,2427	"	"	0,019720	" O
	1,3260	"	"	0,0244	" AgCl.
15.	0,6816	"	"	1,0980	" CoO, SO ₂
	0,6816	"	"	0,0415	" KO, SO ₂
	0,3663	"	"	0,030968	" O
	0,3153	"	"	0,025576	" O
	1,0050	"	"	0,0990	" HO.

Procentische Zusammensetzung.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Co	58,36	61,00	59,94	67,33	67,89	58,04
O	15,82	16,53	16,24	18,26	18,40	15,74
O	10,48	7,87	8,84	7,75	6,35	9,58
KO	10,92	7,73	12,13	2,02	6,77	10,50
HO	4,71	2,85	2,19	4,01	—	6,10
Ag	—	3,19	0,75	0,80	—	—
O	—	0,24	0,05	0,06	—	—
	100,29	99,41	100,14	100,23	99,41	99,96
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Co	57,24	60,32	62,22	60,56	65,33	61,76
O	15,32	16,36	16,87	16,43	17,71	16,75
O	10,06	9,69	9,66	9,43	8,66	10,10
KO	9,22	7,74	4,65	5,06	7,78	8,18
HO	6,60	5,87	5,75	—*)	—	2,82
Ag	—	0,98	1,02	1,07	—	—
O	—	0,07	0,07	0,08	—	—
	98,44	101,03	100,24	92,63	99,48	99,61

*) Das Wasser wurde aus Mangel an Substanz nicht bestimmt.

	13.	14.	15.
Co	64,14	68,99	61,30
O	17,39	18,52	16,59
O	8,71	8,00	8,29
KO	6,46	2,97	3,30
HO	—	—	9,85
Ag	1,36	1,37	—
O	0,10	0,10	—
	98,16	99,95	99,33.

Ph. Schwarzenberg und L. v. Pebal*) f
procentische Zusammensetzung des in Rede stehend
oxydes, bereitet durch Schmelzen mit Aetzkali, wie

	Schwarzenberg				Pebal	
	1.	2.	3.	4.	1.	2.
	130°	100°	100°	100°	100°	100°
Co	57,23	57,48	55,55	56,39	56,47	57,85
O	15,52	15,59	15,06	15,29	15,32	15,68
O	10,90	10,46	10,56	10,87	10,52	10,69
KO	12,71	10,62	13,96	11,55	14,71	—
HO	3,46	5,80	4,34	6,11	—	—
Ag	—***)	—	—	—	2,34	—
O	—	—	—	—	0,17	—
	99,82	99,95	99,47	99,87	99,53	

Nach allen diesen Versuchen kann die Exist
Oxydationsstufe Co_3O_5 nicht mehr bezweifelt werden.

*) Herr Prof. v. Pebal hat sich sogleich nach dem Ers
Schwarzenberg'schen Arbeit in den Annalen im F
ses Jahres im Laboratorium zu Heidelberg mit der W
der Versuche beschäftigt und seine Resultate in den
richten der Academie der Wissenschaften zu Wien, ma
Klasse XXI, 169 (auch in diesen Annalen C, 257) v
Er theilte mir zu Ostern bereits mündlich mit, dafs er d
nifs des Kobalts zum Sauerstoff wie 3 : 5 gefunden ha

***) Wegen undichten Verschlusses des Apparates etwas zu

****) Das gefundene Silber ist in Abzug gebracht.

bildet sich beim Schmelzen mit Aetzkalkalien an der Luft, mit Aetzkalkalien und chloresaurem Kali oder Salpeter. Steigt bei diesen Operationen die Temperatur über einen gewissen Punkt oder wird die Schmelzung sehr lange fortgesetzt, so erhält man Co_2O_3 (Nr. 2 u. 11) oder Mischungen desselben mit Co_3O_4 (Nr. 3, 6, 8 u. 12). Einmal wurde auch die Oxydationsstufe Co_3O_4 (Nr. 5) erhalten. Beim Schmelzen mit Salpeter allein in hoher Temperatur bildet sich Co_2O_3 , eben so beim Einleiten von Cl in frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge. Wenn die Temperatur bei der Schmelzung zu hoch steigt, so scheint Co_2O_3 zurückgeführt zu werden in Co_3O_4 . — Das gebildete Kobaltoxyd, Co_3O_4 , ist zu keiner Zeit in dem schmelzenden Aetzkali aufgelöst, wie Schwarzenberg glaubt, und seine Ausscheidung findet nicht in dem Maße statt, wie sich Kaliumhyperoxyd bildet. Wenn man Kobaltoxyduloxyd oder salensaures Kobaltoxydul mit Aetzkali schmilzt, was nicht mehr als ein Aequivalent Wasser enthält, so erscheint die geschmolzene Masse von Anfang an niemals klar und durchsichtig. Es ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis sich die neue Oxydationsstufe des Kobalts gebildet hat und eine weitere, bis sie sich in wahrnehmbaren Krystallen ausscheidet. Die Ausscheidung einzelner Krystallblättchen beginnt wenig Augenblicke nachdem man das Kobaltoxyd in schmelzendes Aetzkali eingetragen hat. Sie erscheinen flimmernd an der Oberfläche der geschmolzenen Masse, die in stetiger, ruhiger Bewegung ist. Ihre Menge nimmt rasch zu und die großen setzen sich auf dem Boden des Tiegels ab. Während des Schmelzens findet keine Bildung und Ausscheidung von Krystallen statt. Unterbricht man zur Zeit, wo die ersten Krystallblättchen erscheinen, die Schmelzung, so löst sich die Masse mit höchst geringer Sauerstoffentwicklung auf; der größte Theil des Kaliums ist noch als Kali vorhanden und die Bil-

dung der kleinen Menge von Kaliumhyperoxyd kann lich der Grund von der Ausscheidung der Krystalle

Die Form, so wie die übrigen Eigenschaften stalle fand ich ganz so, wie sie Schwarzenberg ben hat.

Durch lange fortgesetztes Waschen, rascher d kochen mit Wasser, kann man der sogenannten K den gröfseren Theil des Kali's entziehen, vollständig es nicht möglich. Das Verhältnifs des Kobalts zum wird durch Kochen mit Wasser nicht geändert.

Wenn man wohl ausgebildete Krystalle eine mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, so tritt ein wo das Waschwasser kein Alkali mehr enthält und feuchten Krystalle, auf Curcumapapier gelegt, die mehr bräunen. Läßt man aber die Krystalle über etwas Wasser in Berührung, so enthält dasselbe a den Morgen Alkali und Curcumapapier wird nun Wenn man die kalt ausgewaschenen Krystalle mi kocht, so tritt ebenfalls wieder alkalische Reaction e wird, je öfter man das Wasser erneuert, immer a und schwächer, aber um sie ganz verschwinden z mufs man sehr oft frisches Wasser aufgiefsen.

Durch verdünnte Säure wird das Kali eben zogen; aber es wirkt dieselbe auch auf die s Kobaltsäure. Wenn man diese längere Zeit mit Salp von verschiedener Concentration, zum Theil sehr s dünnt, auswascht, digerirt oder kocht, so geht Kob salz in Lösung und man beobachtet Sauerstoffgasentw Co_2O_3 und Co_2O_4 scheinen sich dabei nicht direct i verwandeln, sondern zuerst in die Oxydationsstu denn der Theil der beiden obigen Oxyde, welcher gelöst hat, enthält weniger Sauerstoff als die ursp Verbindung. Selbst wenn man wiederholt und so

Salpetersäure gekocht hat, daß der größte Theil des Kobaltoxydes sich gelöst hat, so enthält der Rückstand noch immer Kali. Dies ist ein Beweis, mit welchem außerordentlichen Mangel die letzten Procente des Alkali's zurückgehalten werden. Und doch wird es auf der andern Seite kaum möglich sein, eine Verbindung von Co_2O_3 mit Alkalien in nicht wechselnden Mengenverhältnissen herzustellen, weil dieselbe durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleidet.

Fremy*) hat gefunden, daß das durch überschüssiges festes Alkali gefällte rosenfarbige Kobaltoxydulhydrat stets eine beträchtliche Menge von dem zur Fällung benutzten Alkali enthält, und Fresenius**), die Angabe Fremy's bestätigt, daß selbst dem Kobaltmetall, welches aus einem solchen Niederschlage durch Wasserstoffgas reducirt wurde, außerordentlich schwierig das Alkali entzogen werden kann. In der geglähten Verbindung, welche der Formel Co_2O_3 entspricht, kann, wie ich bereits früher hervorgehoben, das Alkali nicht vollständig entzogen werden.

Jeder Chemiker weiß, daß es beinahe unmöglich ist, Eisenoxyd, welches durch einen Ueberschuß von fixem Alkali gefällt worden ist, vollkommen von dem Fällungsmittel durch Waschen zu befreien.

Eisenoxyd treibt, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, Kohlensäure aus; es geht eine Verbindung mit dem Natron ein, die aber beim Lösen der Schmelze in Wasser wieder zersetzt wird. Bleihyperoxyd bildet mit Kali eine krystallinische Verbindung, die von Kalilauge nicht verändert wird, der aber Wasser das Alkali entzieht.

Die Verbindungen der Mangansäure und Eisensäure mit Alkalien sind in Wasser löslich.

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, 402.

**) Quantitative Analyse, 3. Aufl., 162.

Wenn man diese und ähnliche Verhältnisse i
 faßt, so glaube ich nicht, daß man die Schwarze
 sche Verbindung kobaltsaures Kali nennen darf. E
 mir richtiger zu sein, sie als ein Hyperoxyd zu b
 dem die Eigenschaft zukommt, sich mit Basen zu v
 welche Verbindungen aber, wie man viele Fälle ken
 Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleiden.
 des Wassergehaltes finden zwischen den Result
 Pebal einerseits und denen von Schwarzenberg
 andererseits Verschiedenheiten statt. Während P
 einer bei 100° getrockneten Verbindung, welche 14
 enthielt, gar kein Wasser fand, ergab ihm die Analyse
 Körpers von anderer Darstellung 11,2 pC. KO und 2,5 pC
 Schwarzenberg und ich dagegen fanden in der
 getrockneten Substanz von 4,3 bis 6,6 pC. Wasser
 Wassergehalt ist nicht zufällig, veranlaßt durch u
 diges Austrocknen; er gehört offenbar zur Constit
 Verbindung. Vergleicht man die Schwarzenbe
 Analysen 2, 3 und 4 und die meinigen 1, 6 und 7
 gestellt mit bei 100° getrockneter Substanz, so v
 wahrnehmen, daß sie nicht viel von der Formel 3C
 3HO abweichen, welche verlangt :

Co	57,75
O	15,67
O	10,44
KO	10,27
HO	5,87.

Es scheint, wie Schwarzenberg bereits her
 ben, mit zunehmendem Kaligehalt eine Abnahme
 sergehaltes und umgekehrt stattzufinden. Wenn un
 sultate in dieser Beziehung von denen Pebal's ab
 so ist der Grund theilweise wohl die leichte Zer
 der Kaliverbindung durch Wasser und theilweise di
 hung verschiedener Verbindungen je nach modifi
 ständen bei der Bildung.

Analyse des Phosphorits von Amberg und Jodgehalt
desselben ;
von *Demselben* *).

Bei Amberg kommt im Jurakalk nesterweise ein Apatit
kugelförmigen, stalaktitischen Massen mit strahlig-faseri-
ger Textur vor. Er ist gelblichweifs; manche Stücke sind
kergelb, gelblichbraun und rothbraun gefleckt. Er ist nicht
hart, man kann ihn leicht zu einem kreideartigen Pulver zer-
reiben.

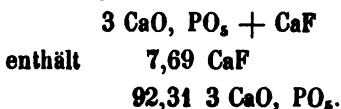
Die hohe Wichtigkeit dieses Minerals für die Agrikultur
war die nächste Veranlassung, dafs ich im Auftrage des
Mineral-Comités der landwirthschaftlichen Vereine von Bayern
eine Untersuchung desselben anstellte, um seinen Gehalt an
Phosphorsäure und Basen, so wie die Quantität von Schwefel-
säure zu ermitteln, die zur Anschliesung erforderlich ist.

Es wurden 25 Pfund Mineral zusammengestofsen und
daraus die Proben zu einer Bauschanalyse gezogen. Eine
andere Analyse von weissen reinen Stücken ergab das da-
benstehende Resultat :

	Bauschanalyse	Weisse Stücke
Fe ₂ O ₃	3,39	0,90
CaO	49,87	52,21
MgO	0,27	0,09
NaO	0,25	0,27
KO	0,35	0,39
PO ₅	36,72	39,57
CO ₂	1,48	2,78
F	1,59	1,90
Bergart u. SiO ₂	3,97	1,96
HO	0,85	—
	<hr/>	<hr/>
	98,74	100,07.

*) Aus der Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern,
Februarheft 1856.

Die erste Analyse ergab 79,88 pC. dreibasisch-sauren Kalk und 3,28 pC. Fluorcalcium, die zweite und 3,92 pC. Der Apatit nach der Formel :



Zur Bestimmung des Fluors wurde das fein Mineral mit Kieselsäure, wie sie bei der Darstellung von Kieselfluorwasserstoff erhalten wird, innig gemischt in einem Will-Fresenius'schen Apparat mit tritrierter Schwefelsäure zersetzt. Ich kann mir nicht vorstellen, daß diese Methode nur ein annäherungsweise richtiges Resultat gab, aber ich wußte sie durch keine bessere zuersetzen. Die Kohlensäure wurde durch Austreiben mit verdünnter Salpetersäure in einem geeigneten Apparat abgestimmt.

Der Gehalt des Minerals an Chlor ist so gering, daß eine quantitative Bestimmung nicht möglich war.

Als man zur Nachweisung des Fluors etwa 50 mg fein gepulvertes Mineral mit einer entsprechenden Menge von Glaspulver und Schwefelsäure erhitze, färbte sich in einiger Zeit das Innere des Kolbens durch den charakteristischen Dampf des Jodes schwach violett. Mit Stärke bestrichene Papierstreifen wurden beim Hineinhalten blau. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, man sich vorher von der Abwesenheit des Jodes durch Schwefelsäure und dem Glaspulver überzeugt hatte, somit die Gegenwart des Jodes in dem Phosphorit von Amber erwiesen.

Ich habe es bis jetzt noch nicht versucht, das Jod quantitativ zu bestimmen, obwohl seine Menge so bedeutend ist, daß Herr Professor v. Liebig das Auftreten der Joddämpfe als Collegienversuch zeigt.

Herr A. Müller theilt in der Zeitschrift für deutsche Landwirthe (Juniheft 1856) eine Analyse vom Amberger Phosphorit mit und hebt als besonders interessant den Gehalt an Jod hervor, eine Thatsache, die ich bereits im Januar gefunden habe. Er hatte Kenntniß von meiner Analyse, was er sagt, daß nach einer von Hrn. Mayer ausgeführten Analyse der Gehalt des Amberger Phosphorits an dreibasisch-phosphorsaurem Kalk 79,88 pC. beträgt.

Im LXXXIX. Band dieser Annalen hat Prof. v. Gorup-Besanez eine in seinem Laboratorium durch Schröder angeführte Analyse eines Minerals, angeblich von Amberg, abdrucken lassen, nach welcher dasselbe mit dem von Brocchius untersuchten Osteolith der Wetterau die größte Aehnlichkeit hat. Diefes Mineral enthielt kein Fluor, unterscheidet sich also wesentlich von demjenigen, welches ich untersucht habe, und Prof. v. Gorup-Besanez theilt mir brieflich mit, daß Herr Th. Martius, von dem er dasselbe erhielt, sich an der Angabe des Fundortes jenes Minerals geirrt habe, daß dasselbe *wahrscheinlich* von Redwitz stamme.

Vermischte Beobachtungen;

von D. K. Tuttle aus New-Jersey.

I. Ueber die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak *).

Prof. Wöhler, unter dessen Leitung ich diese und die folgenden kleinen Untersuchungen gemacht habe, übergab

*) In Bezug auf das, was Prof. Schönbein so eben über denselben Gegenstand publicirt hat, glaube ich bemerken zu müssen, daß ich

mir, zur näheren Ausmittlung des Vorganges, Auflösung, die bekanntlich entsteht, wenn metallisch mit Ammoniak und Luft in Berührung ist. Sie w mehrere Monate lang offen stehen geblieben und einer Masse eingetrocknet, die wie kohlenaures K aussah. Als diese mit Salzsäure übergossen wurde sie stark auf, indem sich aber zugleich in Mer Dämpfe von salpetriger Säure entwickelten. Die würdige Erscheinung liefs vermuthen, dafs sich i Falle die salpetrige Säure aus dem Stickstoff von gebildet habe, eine Vermuthung, die sich durch di den Versuche vollkommen bestätigt hat.

Fein geschnittene Spähne von blankem, sehr Kupferblech wurden in einer Schaafe mit so viel c tem Ammoniak übergossen, dafs sie gleichzeitig no Luft in Berührung blieben. Das Ammoniak war salpetriger oder Salpetersäure. Die Schaafe wurde Glasglocke überdeckt und blieb mehrere Tage lan Die entstandene tiefblaue Flüssigkeit wurde dann wärmen vom überschüssigen Ammoniak befreit, mit reiner Schwefelsäure versetzt und destillirt, indem d in reiner Kalkmilch aufgefangen wurden. Aus dies durch Kohlensäure alles freie Kalkhydrat gefällt, di keit filtrirt und vorsichtig zur Trockne verdunstet eine kleine Menge eines farblosen, zerfliefslichen S rück, welches sich wie salpetrigsaurer Kalk ver Schwefelsäure entwickelte es eine Menge gelbrothe von salpetriger Säure.

meine Beobachtung schon im Mai vorigen Jahres ge Als Prof. Schönbein im Laufe des Sommers in Götting ihm bei Gelegenheit von Versuchen, die er über das diese Bildungswaise der salpetrigen Säure mitgetheilt v sie ihm noch nicht bekannt.

Eine an salpetriger Säure reichere Flüssigkeit wurde erhalten, als Ammoniak durch einen mit einem Asbestpfropfen verschlossenen und mit feinen blanken Kupferblechstreifen gefüllten Trichter fließen gelassen und die ablaufende Flüssigkeit wiederholt auf das Kupfer zurückgegeben wurde.

Ein gleiches, wiewohl nicht besseres Resultat wurde erhalten, als durch ein langes, mit blanken Kupferblechstreifen umhülltes Glasrohr ein Gemenge von Luft, Wasserdampf und Ammoniakgas geleitet wurde, dadurch erhalten, dass man aus einem Gasometer durch mäfsig starkes und erwärmtes Ammoniak streichen liess, wobei das allmälige Fortschreiten der Einwirkung gut zu beobachten war.

Um zu entscheiden, ob die Bildung der salpetrigen Säure nicht erst nach der Oxydation des Kupfers vor sich geht, bereitete ich eine Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak und liess dieselbe einige Wochen lang an der Luft stehen. In diesem Falle aber war keine Spur von salpetriger Säure zu entdecken.

Dagegen bildeten sich Spuren dieser Säure, als eine bloße Auflösung von Kupferoxydul dem Einfluss der Luft ausgesetzt und dabei, wie bekannt, blau wurde. Die Menge der gebildeten salpetrigen Säure war aber so klein, dass sie nur mit Hilfe von Jodkalium-Stärkepapier entdeckt werden konnte. Es ist also klar, dass die Oxydation des Ammoniaks gleichzeitig mit der des Kupfers stattfindet und von dieser abhängt wird. Nach Schönbein müsste man annehmen, dass hierbei das Kupfer den Sauerstoff der Luft in Ozon verumwandelt.

II. Ueber Amid-Verbindungen des Molybdäns.

Die grosse Aehnlichkeit zwischen Wolfram und Molybdän machte es wahrscheinlich, dass letzteres ähnliche Verbindungen

dungen mit dem Stickstoff bilden werde, wie sie vor
bei dem Wolfram aufgefunden worden sind *).
Veranlassung zu den folgenden Versuchen.

Reine, sublimirte Molybdänsäure wurde in e
rohr in einem Strom von getrocknetem Ammoniakg
zum Glühen erhitzt, so lange als sich noch Wass
Die Krystalle waren hierbei, ohne Aenderung
dunkel purpurfarben, zum Theil schwarz, halb met
geworden. Zur Ausziehung eines etwaigen Rest
veränderter Molybdänsäure wurde die Substanz m
trirtem Ammoniak digerirt, ausgewaschen und getr

Mit Kalilauge übergossen entwickelte sie kein
dagegen mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte s
sich farbloses molybdänsaures Kali bildete, eine gr
Ammoniak. In einem Strom von trockenem Was
zum Glühen erhitzt, gab sie Ammoniakgas, zugleich
Wasser, zum Beweis, daß sie noch Sauerstoff ent

Als Molybdänsäure bis zum vollen Rothglüh
moniakgas erhitzt wurde, wurde sie vollständig
reducirt, welches, wie das Wolfram, die Eigensch
das Ammoniakgas mit großer Leichtigkeit in Sti
Wasserstoffgas zu zerlegen.

Der Molybdängehalt in dem bei dem ersten V
haltenen Körper wurde dadurch bestimmt, daß ders
Erhitzen in einem Strom von Sauerstoffgas in Moly
verwandelt und diese gewogen wurde. Durch ein
von Asbest im Rohr wurde ein Verlust durch sich
tigende Molybdänsäure verhütet. Hierbei zeigte
kleine Menge Wasser. Es wurden 92,9 pC. Moly
gefunden. Dies stimmt mit einem Stickstoff-Moly
der Formel Mo^4N , welche 93 pC. voraussetzt. W

*) Diese Annalen LXXIII, 190.

er ist es, daß die Verbindung eigentlich aus Mo^{N} besteht, aber metallisches Molybdän eingemengt enthält. Bei Versuchen mit Anwendung etwas höherer Temperaturen wurden 77,9 und 73 pC. Molybdän und 0,18 pC. Wasserstoff erhalten. So wenig wurde ein constantes Resultat durch Erhitzen molybdänsaurem Ammoniak in Ammoniakgas erhalten.

Ich bereitete nun den Körper, den man bisher für Molybdänoxyd gehalten hatte, der aber nach der Analogie mit ähnlich gebildeten beim Wolfram*) sehr wahrscheinlich eine Stickstoffverbindung sein mußte, auf die Weise, daß ein Gemenge von molybdänsaurem Ammoniak und Salpater in einem Tiegel unter einer Decke von Kochsalz zusammenschmolz. Die erhaltene schwarze Masse wurde abwechselnd mit Wasser, verdünnter Kalilauge und Salzsäure behandelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Das Product ist ein bläulich-schwarzes Pulver, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat eine beträchtliche Menge Ammoniak entwickelte. Es war aber offenbar ein oxydhaltiges Gemenge, welches im Mittel 80 pC. Molybdän und außer dem Stickstoff und Sauerstoff auffallender Weise auch noch Wasserstoff enthielt**).

Als ich Molybdänchlorid, MoCl_2 , in trockenem Ammoniak bei einer Temperatur erhitze, die eben hinreichend war, um molybdänsaures Ammoniak zu bilden, erhielt ich ein schwarzes, zusammengesintertes, am Glase metallisch glänzendes Pulver, ganz gleich der mit Wolframchlorid erhaltenen. Dieser Körper entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak, dessen Bildung sich aber sogleich in Menge zeigt, wenn er mit Kalihydrat geschmolzen wird. Von Salzsäure wird er nicht verändert, von Salpetersäure aber wird er sogleich zu Molybdänsäure aufgelöst. Eben so wird er unter Stickgas-

*) A. a. O. S. 197.

**) Vgl. a. a. O. das S. 197 über Wolfram angegebene.

entwicklung von unterchlorigsaurem Natron auf der Luft erhitzt entzündet er sich und verglimmt dänssäure. In einer Röhre zum Glühen erhitzt entzündet Ammoniak. Bei der Analyse, durch Verbrennung mit Sauerstoffgas, bildet sich Wasser. Es wurden darin Molybdän gefunden. Wäre er bloß Stickstoff-Molybdän der Formel Mo^3N , so müßte er 90,7 pC. Metall enthalten. Er ist also wahrscheinlich der auf gleiche Weise als eine Wolframverbindung analog zusammengesetzt = Mo^2N welche Formel 82,1 pC. Metall voraussetzt.

III. Ueber Bereitung des Aethylamins aus

Die Schwierigkeit der Darstellung des Aethylamins hat bisher seine Anwendung bei chemischen Untersuchungen bedeutend beschränkt, und der Mangel einer Methode, durch die es leichter und in größerer Menge erhalten werden könnte, als bisher, hat sich längst fühlbar gemacht.

In der Aussicht, dieses Ziel zu erreichen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen einige schon erfolgreich waren, indem sie zu einem Verfahren führten, nach dem bedeutende Mengen von Aethylamin aus Cyansäure bereitet werden können, die jedem Chemiker zugänglich sind.

Cyansaures Kali wurde zuerst aus Blutlaugensalz dargestellt, die rohe Masse mit schwefelweinsaurem Ammoniumkalkhydrat gemischt und die Mischung in einer Retorte erhitzt, deren Vorlage Salzsäure enthielt. Der Inhalt der Vorlage wurde dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether abgewaschen, um den Salmiak zu trennen. Die Lösung lieferte ein wässriges fließliches Salz. Dieses wurde mit einem Alkali versetzt und das entwickelte Gas durch Aetzkali getrocknet.

Die Kältemischung condensirt. Auf diese Weise wurde eine Flüssigkeit erhalten, die alle Eigenschaften des Aethylamins hatte.

Die besten Resultate wurden indessen erhalten durch Erhitzen einer Mischung von Harnstoff, Aetzkalk und schwefelweinsaurem Kalk.

Harnstoff wurde mit etwa 5 Theilen schwefelweinsaurem Kalk und einem Ueberschuss von Aetzkalk gemischt und die Mischung wie vorher in einer Retorte erhitzt, deren Vorlage mit Eiswasser enthielt. Der Abdampfdruckstand des Inhalts der Vorlage gab nach der Trennung vom Salmiak ein zerfließendes Chlorid, welches bei der Zersetzung durch ein Alkali ein brennbares Gas lieferte, das den starken Geruch des Aethylamins besaß.

Durch Condensation einer Quantität des getrockneten Chlorids in einer Kältemischung wurde eine klare Flüssigkeit erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur zu kochen begann und alle physikalischen Eigenschaften des Aethylamins besaß. Das Platinchlorid lieferte beim Glühen 38,62 pC. Platin. Die berechnete Menge ist 39,4 pC. Der kleine Unterschied im Resultat ist der geringen Menge des angewandten Salzes zuzuschreiben. Die Bestimmung war übrigens hauptsächlich nur dazu gemacht, um zu ermitteln, ob die Base Aethylamin, Bi- oder Triäthylamin sei, deren Procentgehalte an Platin bedeutend verschieden sind.

Ich habe in der Regel schwefelweinsauren Kalk angewandt und dabei bessere Resultate erhalten, als bei einem Versuch, der mit dem entsprechenden Kalisalz angestellt wurde.

Die Salze müssen ihrer Leichtlöslichkeit wegen wohl getrocknet werden, da eine kleine Menge Wasser hinreicht, um die Mischung in eine teigige Masse zu verwandeln, die gar flüssig zu machen. Aus demselben Grunde ist es zweckmäßiger, erst den Harnstoff mit dem Kalk zu vermischen und dann den schwefelweinsauren Kalk hinzuzufügen.

IV. Ueber Bildung von Phosphorweinsäure Darstellung von Jodäthyl.

Bei der Bereitung von Jodäthyl aus Alkohol, und Jod nach den von Frankland angegebenen Verhältnissen bleibt, nachdem das Jodäthyl abdestillirt ist, eine beträchtliche Menge einer syrupdicken Flüssigkeit neben dem überbleibenden Phosphor in der Retorte zurück. Sie zeigt eine starke Reaction, die man der Gegenwart von Phosphorsäure zuschreiben kann. Bei Gelegenheit der Darstellung einer Quantität Jodäthyl erhielt ich diese Flüssigkeit auf, und da ich es für unwahrscheinlich hielt, daß unter jenen Umständen freie Phosphorsäure entstehen sollte, so verdünnte ich die Flüssigkeit und neutralisirte sie mit kohlensaurem Baryt. Statt unlöslichen phosphorsäurehaltigen Baryts erhielt ich eine beträchtliche Menge eines Salzes, welches nicht leicht zu krystallisiren schien. Es ließ sich leicht durch Präcipitation mit Alkohol, in welchem es unlöslich ist, rein zu erhalten war. Eine kleine Menge genügte, seine wässerige Lösung trübe zu machen. Das Salz schied sich dann als ein leichtes krystallinisches Pulver aus. Ueber der Spirituslampe erhitzt verbrennt es mit Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes, anscheinend phosphorsauren Baryts.

Eine auf obige Weise erhaltene und bei 100° getrocknete Menge des Salzes wurde auf 140° erhitzt, um weiter an Gewicht zu verlieren; das Salz ist daher anhydrous. 0,3505 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt gaben 0,3092 schwefelsauren Baryt, was 88,25 pC. Baryt entsprechen würde. Phosphorweins. Baryt verlangt 58,3 pC.; es kann daher die Identität bezweifelt werden. Der nach der Destillation des Salzes bleibende flüssige Rückstand ist daher freie Pho-

re, und wenn man ihn, statt wie gewöhnlich geschieht, werthlos wegzuwerfen, sammelt und mit kohlelsaurem Baryt neutralisirt, so kann man daraus mit Leichtigkeit eine bedeutende Menge des Barytsalzes erhalten.

Ueber Umwandlung von Aldehyden in Alkohole; von *H. Limpricht.*

Die Auffindung neuer Alkohole oder neuer Methoden der Darstellung schon bekannter ist von jeher eine Hauptaufgabe der Chemiker gewesen und namentlich in letzter Zeit sind ihre Bestrebungen sehr oft vom Erfolg gekrönt worden. Die Darstellung des Benzalkohols aus dem Bittermandelöl und die von Cannizzaro, des Weingeistes aus dem Elayl von Berthelot, des Allylalkohols aus dem Jodpropylen von Berthelot, Zinin, Cahours und Hofmann, des Glycols, des ersten zweisäurigen Alkohols, von Wurtz, ferner die Versuche über Glycerin und Mannit von Berthelot, haben uns so viele Mittel und Wege, die Gruppe der Alkohole zu vervollständigen und machen uns mit so vielen neuen Eigenschaften derselben bekannt, daß gewiß die Thätigkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand gerichtet werden wird. — Dies veranlaßt mich, die folgenden Thatsachen schon jetzt mitzutheilen, welche ich ausführlicheren, aber noch nicht beendeten Untersuchungen entlehne; ich glaube dieses um so mehr thun zu müssen, da im Novemberheft dieser Annalen, Bd. C, S. 238, Buff einige Mittheilungen über Chlorbenzol macht, das in meinem Laboratorium gerade zum Ausgangspunkt der Versuche gedient hat.

Schon im vorigen Sommer unternahm C. Wi
 Untersuchung dieser Verbindung, welche mir zugl
 einigen anderen dem Laurent'schen Substitutionsges
 Sauerstoff nicht durch Chlor substituirt werden kö
 widersprechen schien. Ich hielt es für die Chlorver
 eines Kohlenwasserstoffs, dessen Formel $C_{14}H_6, Cl_2$
 $C_{14}H_5Cl_2 \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\}$ zu schreiben sei. Es hat sich herausgest
 das Chlorbenzol allerdings nicht ein Substitutionspro
 Bittermandelöls, von dem es in seinen Fundamen
 schaften bedeutend abweicht, sondern das Chlorür ein
 säurigen Alkohols ist, den ich Benzolalkohol zu nenn
 schlage. Die Formel des Chlorbenzols ist $C_{14}H_6 \left. \begin{matrix} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$,
 Benzolalkohols $C_{14}H_5 \left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$; Wurtz hat den ersten z
 gen Alkohol entdeckt, der den Gliedern der Fettsä
 angehört, der Benzolalkohol ist der erste zweisäurige
 der Gruppe der aromatischen Säuren.

Die Untersuchung des Benzolalkohols wird dadurch
 tend erschwert, daß er leicht in Bittermandelöl, von
 sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 HO unter
 übergeht, und die Reindarstellung dieses Alkohols se
 seinen Verbindungen ist der Punkt, welcher die Vo
 der Arbeit noch verzögert hat.

Das Benzolchlorür wird nicht von Natrium ang
 es kann ohne Zersetzung zu erleiden mit diesem Me
 haltend gekocht werden. — Concentrirte weingeisti
 lösung ist in der Kälte ohne Einwirkung darauf, b
 hitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entstehen
 kalium und Bittermandelöl.

In einer Atmosphäre von trockenem Ammoniakgas
 das Benzolchlorür unzersetzt destilliren, mit wässrig
 moniak auf 100° erhitzt bilden sich Salmiak und Bittern

Werden Benzolchlorür und Natriumalkoholat — 1 Atom je einem auf 2 Atome von diesem — in alkoholischer Lösung längere Zeit im verschlossenen Gefäße im Wasserbade schüttelt, so scheidet sich Chlornatrium ab und ein Doppelaether, Aethyl-Benzoläther, bleibt in der Lösung; man filtrirt das Chlornatrium, läßt den Weingeist verdunsten und destillirt das zurückbleibende Oel, indem man den bei 211° siedenden Theil desselben für sich aufhängt. Der Aethyl-Benzoläther ist ein angenehm nach Rosen riechendes Oel, dessen Analyse genau die Formel $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_{10} \\ (C_4H_6)_3 \end{array} \right\} O_4$ ergeben hat.

Bringt man Benzolchlorür mit Silbersalzen zusammen, so erhält man die zusammengesetzten Benzoläther. Besonders leicht rein zu erhalten ist der Essigsäure-Benzoläther. Man mischt etwas mehr als 2 At. essigsäures Silberoxyd mit 1 At. Benzolchlorür in einer Reibschale und bringt das Gemisch schnell in eine Digerirflasche; häufig beginnt die Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung von selbst nach einiger Zeit, bei gelindem Erwärmen tritt sie sogleich ein; nach dem Abkühlen wird die Masse mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der sauer reagirende ölige Rückstand mit Soda-Lösung geschüttelt, dann nochmals in Aether gelöst, filtrirt und über Schwefelsäure gestellt; nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt, die man abpresst und aus Aether umkrystallisirt. — Der reine Essigsäure-Benzoläther schießt in farblosen, ziemlich großen Krystallen an, deren Zusammensetzung $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_{10} \\ (C_4H_6O_2)_3 \end{array} \right\} O_4$ ist.

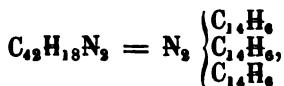
Verschiedene Versuche, den Oxalsäure-Benzoläther zu erhalten, schlugen fehl: Oxalsaures Silberoxyd und Benzolchlorür wirken mit der größten Heftigkeit auf einander ein, auch wenn man die rasch bereitete Mischung mit Eis umgiebt oder das Silbersalz in sehr kleinen Portionen in das Benzol-

chlorür einträgt. Andere zusammengesetzte Aether
sich dagegen leicht darstellen und ihre Beschreibungen
später folgen.

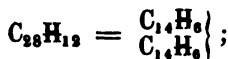
Als wässriges Ammoniak mit dem Essigsäure-
äther einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr au-
gehitzt wurde, hatten sich die Krystalle in ein beim
Erstarren Oel verwandelt; die ammoniakalische
Lösung hinterließ beim Abdampfen Acetamid, die feste Masse
in heissem Aether gelöst, woraus sie in schönen Krystallen
absetzte, welche bei der Analyse unter Berücksichtigung
der Eigenschaften sich als Hydrobenzamid zu erkennen ließen.

Diese Notizen werden vorläufig genügen, die
Umwandlung des Bittermandelöls in einen zweisäurigen Aldehyd
keinen Zweifel zu stellen. Es wird dadurch über viele Eigenschaften
der Aldehyde Licht verbreitet, denn mehr oder weniger
werden wir dieselben Verhältnisse bei den übrigen
Bittermandelöl verwandten Aldehyden wieder finden.
Das Bittermandelöl scheint nicht nur bei Einwirkung
Phosphorchlorids in eine Verbindung des Benzolalkohols
Benzolchlorür, überzugehen, sondern auch unter Einwirkung
anderer Reagentien, und überblickt man aus diesem Standpunkt
die zahlreichen Derivate desselben, so läßt sich
schon jetzt viele auf einfache Weise mit Wahrscheinlichkeit
deuten.

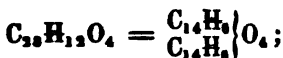
Das Hydrobenzamid scheint Tribenzolamin zu sein



wofür auch die Bildung aus Ammoniak und
Benzoläther spricht. Das Stilben hat die Zusammensetzung
des Radicals Benzol :



Benzoin ist vielleicht der Benzoläther :



Noch viele andere aus den Formeln hergeleitete Relationen laden zu neuen Untersuchungen dieser Verbindungen ein.

Ueber Leucin und Alanin ; von Denselben.

In letzter Zeit sind durch die wichtigen Untersuchungen Städeler, Frerichs, Gorup-Besanez und Anderen mehrere organische Verbindungen als constante Bestandtheile des thierischen Organismus entdeckt worden, die man früher für physiologische Producte ansah, oder ihr Vorkommen auf wenige Theile des Körpers beschränkt hielt. Diese Entdeckungen werden für die Physiologie erst dann ihren vollen Werth erlangen — worauf auch schon jene Chemiker deuten —, wenn über die *Constitution* der Verbindungen helleres Licht verbreitet ist. — In der jetzigen Zeit ist aber das Interesse der Chemiker mehr durch Arbeiten in Anspruch genommen, die auf die Lösung gewisser theoretischer Fragen Bezug haben, weshalb der physiologischen Chemie verhältnißmäßig wenig Aufmerksamkeit zugewandt sind. Außerdem bietet die Untersuchung der hierher gehörenden Stoffe häufig noch dadurch besondere Schwierigkeit, daß das Material nicht leicht in genügender Menge zu beschaffen ist.

Das Folgende bitte ich aus letzterem Grunde nur als vorläufige Mittheilungen zu betrachten, mit welchen vielleicht dem Einen oder Anderen gedient ist; vollständigere Untersuchungen desselben oder verwandter Gegenstände werde

ich in dem Mafse folgen lassen, als mir Gelegenheit ist, dieselben auszuführen.

Herr Schwannert, der mit der Untersuchung beschäftigt ist, hat dieses in Amylamin und Kohlen legt. — Das trockene Leucin in einer kleinen Re freiem Feuer erhitzt, schmilzt bei etwa 170° und li schein 184 und 200° eine anfangs fast farblose, zul gelb übergehende ölige Flüssigkeit; in der Retorte wenig eines braunen, harzigen, in Wasser unlöslich standes. Das Destillat besitzt einen eigenthümliche lichen Geruch und erstarrt bei niedriger Temperatur aus weichen, blätterigen Krystallen bestehenden Mas in Wasser mit Ausnahme von einigen Oeltropfe ebenso in Säuren unter Entwicklung von Kohlen verdampft man die salzsaure Lösung, so erhält m blätterige Krystalle, gemengt mit etwas Salmiak, de handlung mit absolutem Alkohol zurückbleibt. Die stige Lösung wurde abgedampft, mit concentrirter geschüttelt und die an der Oberfläche sich abscheid sigkeit nach dem Entwässern mit Kalihydrat mit ein Thermometer destillirt.

Die schon vorher aus den Eigenschaften der geschöpfte Vermuthung, dafs sie Amylamin sei, durch den Siedepunkt, der bei 95° lag, bestätigt; wurde das salzsaure Salz und daraus die Platinv dargestellt, von welcher 0,1985 Grm. (bei 100° g beim Glühen 0,0665 Grm. Platin hinterliessen.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{13}N, HCl, PtCl_2$	33,6 Pt	33,5

Diese Methode hat dazu gedient, mehr als reines Amylamin aus Leucin — durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure dargestellt — zu gewi das Leucin bekanntlich auch aus Proteinsubstan

nehmen, mit Kalihydrat entsteht, so war vorauszusehen, dass unter den Destillationsproducten derselben mit Kali sich Amylamin finden würde, und wirklich gelang es, aus Horn essig 4 bis 5 pC. reines Amylamin zu erhalten.

Etwa 50 Grm. Horn wurden in der Wärme in so viel concentrirter Kalilauge gelöst, dass die Lösung in der Wärme dickflüssig war, und diese wurde dann in einer Glasvorrichtung vorsichtig, um das Ueberschäumen zu verhüten, bis zur Trockne destillirt. Das aus Wasser, Brenzölen, Ammoniak u. s. w. bestehende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, der Auszug wieder verdunstet und dann mit etwas concentrirter Kalilauge destillirt; auf Zusatz einiger Stückchen Kalihydrat schied sich aus dem Destillat das Amylamin ab.

Das Alanin giebt bei trockener Destillation Kohlensäure und Aethylamin. Der Versuch wurde mit kaum 2 Grm. der reinen Substanz angestellt, das Destillat in Salzsäure aufzufangen, zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgezogen; der mit Platinchlorid in der weingeistigen Lösung hervorgebrachte Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Schwefelsäure geglüht.

0,200 Grm. hinterließen 0,078 Grm. Platin.

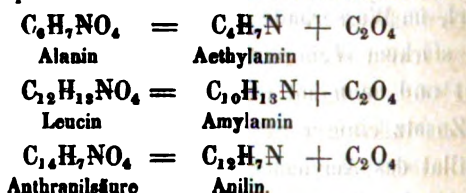
	berechnet	gefunden
$C_4H_7N, HCl, PtCl_2$	38,5 Pt	39,0 Pt

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass Glycocoll bei trockener Destillation Methylamin liefern wird. Die Ausführung dieses Versuchs muss ich einem Andern überlassen, da mir weder Glycocoll noch Hippursäure zu Gebote steht.

Nach dieser und den schon bekannten Metamorphosen Leucins und homologer Verbindungen eine rationelle Formel aufstellen zu wollen, halte ich für sehr gewagt, denn die neuere Zeit hat uns mit so vielen unerwarteten Ent-

deckungen bekannt gemacht, dafs uns der Grundsatz Theorie hat nur Gültigkeit für die Zeit, für welche gestellt wurde“, recht deutlich vor Augen gerückt. fruchtbringendsten scheint mir das Aufsuchen möglicher Analogieen zu sein, um eine große Anzahl von Erzeugnissen unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu

In der That ist auch schon ein Körper bekannt, unter denselben Umständen ähnlich zersetzt, wie Leucin; es ist die Anthranilsäure oder Carbanilsäure, welche bei höherer Temperatur in Anilin und Kohlensäure zerfällt.



Man könnte hiernach in diesen Verbindungen eine gewisse Anordnung der Elemente annehmen, worauf die übrigen Reactionen derselben deuten, die sich einigermassen gleichen, aber freilich nicht in dem Grade, wie die homologen Verbindungen der Fall ist. Ich gehe jetzt näher auf diese Vergleichung ein, weil viele dabei aufgeworfene Fragen noch nicht experimental geprüft sind und die Hypothesen Zuflucht genommen werden müßte.

Jedenfalls bleibt es ein merkwürdiges Factum, daß dem Leucin und Alanin Verbindungen der Alkohole Amyl und Aethyl erhalten werden können, und zwar in bedeutender Menge — namentlich aus dem Leucin, welches vollkommen reinem Zustande und bei vorsichtiger Destillation fast vollständig in Amylamin und Kohlensäure zerlegt werden kann, dafs man sie nicht als secundäre Zersetzungsproducte betrachten kann. — Die Zersetzungen des Leucins und Alanins lassen sich recht gut erklären, wenn man in ihnen die

und Aethyl annimmt, aber die Entstehung aus den Hydraten der Valeriansäure und Essigsäure — wenn die Bildung des Leucins aus Thialdin auch noch unberücksichtigt bleibt, bis sie sich bestätigt hat — widersprechen dieser Annahme.

Welches auch die Constitution dieser Verbindungen sein mag, so ist hier ein neuer Weg gefunden, Säuren in die zugehörigen Alkohole überzuführen: Dafs einige Säuren bei Destillation ihrer Salze mit Ameisensäuren Salzen Aldehyde liefern, hat Piria entdeckt; dafs die Ammoniakverbindungen dieser Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure in Glycocoll homologe Verbindungen verwandelt werden, hat Strecker nachgewiesen; in dieser Notiz ist die Darstellung der Aminbasen aus dem Alanin und Leucin gezeigt, welche liefern bekanntlich bei Behandlung mit salpetriger Säure die Salpetersäure-Aether des Weingeists und Fuselöls.

Zur Kenntnifs der Phosphorsäure-Amide; von *Hugo Schiff*.

Von der bereits früher von Berzelius angedeuteten neuerdings von Gerhardt und Laurent wieder in Anregung gebrachten Analogie der Chloride der organischen stoffhaltigen Radicale mit den anorganischen sogenannt-oxychloriden (Acichloride Berz.) ausgehend, schien es von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob in letzteren wirklich ein in andere Verbindungen übertragbares, zusammengesetztes anorganisches Radical enthalten sei.

Schiff eröffnete die Untersuchungen über die Oxychloride des Phosphoroxychlorid, welches nach Gerhardt

und Laurent als das Chlorid des dreibasischen Phosphoryl, als $\text{PO}_3\left\{\begin{array}{l} \\ \text{Cl}_3 \end{array}\right\}$ entsprechend $\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} \\ \text{H}_3 \end{array}\right\}$ zu betrachten.

Triphosphamid. — Bringt man nach der Angabe von Wurtz Phosphorylchlorid mit trockenem Ammoniak zusammen, so entsteht eine feste weisse Substanz. Diese Substanz durch langsames Zuleiten des Gases in Chloride, welches letztere sich hierbei mässig erhitzt, dem man die weisse Masse mehrmals mit dem Glasstossen und von Neuem der Einwirkung des Ammoniak gesetzt, läßt man sie noch einige Zeit unter öfters Schütteln in dem verschlossenen und mit Ammoniak gefüllten Gefässe und behandelt den Inhalt schliesslich mit Wasser, welches viel Salmiak auflöst und eine sehr unkrystallinische Substanz zurückläßt, welche auf Wasser gebracht und bis zur Entfernung alles Salmiak abgedampft werden wird.

Die so erhaltene Verbindung wird durch längeres Erhitzen mit Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren kaum gelöst. Sehr schwer zersetzbar ist sie durch längeres Erhitzen mit starker Salpetersäure oder Salzsäure, leicht durch Königswasser. Von concentrirter Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure wird sie bei einigem Erwärmen leicht gelöst. In der Lösung findet sich Ammoniak und Phosphorsäure. Durch Natronkalk wird die Verbindung vollständig zersetzt. Bei Schmelzen mit Kalihydrat tritt eine Ammoniakentwicklung ein; die Schmelze enthält phosphorsaures Kali, kein Chlorkalium. Wird die Substanz bei möglichstem Luftabschluss erhitzt, so entweicht viel Ammoniakgas und es bleibt eine graue Substanz zurück, die mit Kalihydrat geschmolzen wieder Ammoniak ausgibt und phosphorsaures Salz im Rückstande läßt.

0,604 Grm. (L) und 0,456 Grm. (II.) wurden in einem geschlossenen Porcellantiegel erhitzt, bis sich kein Ammoniak entwickelte.

	L	II.	in 100 Th.
Betrag der Rückstand	0,386	0,290	63,75
, , Ammoniakverlust	0,218	0,166	36,25
	0,604	0,456	100,00.

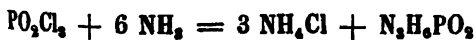
Zur Bestimmung des Phosphors wurden 0,576 Grm. in Schwefelsäure aufgelöst, allenfallsige niedere Säuerungen des Phosphors mittelst Salpeter oxydirt, die neutrale Lösung mit Ammoniak und Salmiak versetzt und mit schwefelsaurer Magnesia gefällt. Es wurden so 0,679 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, entsprechend 0,189 oder 32,8 pC. Phosphor.

Der Stickstoff wurde auf die Weise bestimmt, daß ich eine abgewogene Menge in einem tubulirten Retörtchen mit Wasserhydrat schmolz. Durch vorsichtiges Erhitzen wurde alles Ammoniak vermieden. Das Ammoniak wurde wie gewöhnlich in einem Kalkwasser gefangen und zuletzt durch ein im Tubulus angebrachtes Glasrohr abgeleitet, dessen Spitze abgekneipt wurde, Luft durch den Apparat gesaugt.

0,066 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0,0301 Grm. Stickstoff oder 45,6 pC. N.

Die bei der Stickstoffbestimmung in der Retorte gebliebene Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und zur Entfernung der Kieselsäure zur Trockne abgedampft. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt und mit Magnesiumsalz gefällt. Die angewandten 0,066 Grm. Substanz gaben 0,077 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0215 Grm. oder 32,57 pC. Phosphor.

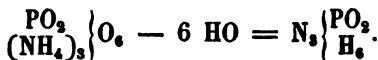
Wenn wir die Zersetzung des Chlorids mit dem Ammoniak durch die Formel :



ausdrücken, so erhalten wir für letztere Verbindungen Zahlenwerthe :

	Berechnet		Gefunden	
3 N	42,0	44,1	45,60	—
6 H	6,0	6,3	—	—
1 P	31,4	32,9	32,57	32,8
2 O	16,0	16,7	—	—
	95,4	100,0.		

Diese Verbindung ist als das vom Typus N_3H_6 Amid der dreibasischen Phosphorsäure, als $N_3 \left\{ \begin{array}{l} PO_2 \\ H \\ H \end{array} \right.$ zu betrachten und entspricht dem neutralen (dem basischen) phosphorsauren Ammoniak minus 6 Ae-



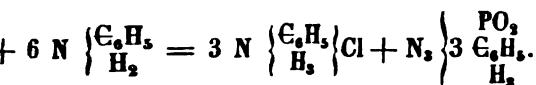
Triphenylphosphamid. — Bringt man Phosphamid mit wasserfreiem Anilin zusammen, so wird das gleich in eine feste weisse Masse umgewandelt. Zu- ständigung der Reaction wird die weisse Masse wärmt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, salzsaures Anilin auflöst und das Anilamid als wasserlöslich zurücklässt.

Diese Substanz ist viel leichter zersetzbar als phosphamid. Beim Erhitzen entweicht eine ölige Flüssigkeit (Anilin?) und der Rückstand scheint aus demselben zu bestehen, der unter gleichen Verhältnissen aus phosphamid entsteht. — Die neutralisirte schwefelwasserstoffige Lösung giebt die Reaction auf Anilin. Mit Kali tritt Anilingeruch auf und es bleibt phosphorsaure Ammoniak zurück.

0,312 Grm. gaben 0,105 Grm. pyrophosphorsäure an, entsprechend 0,0296 Grm. oder 9,5 pC. P ver-

Die Formel $N_3 \left\{ \begin{array}{l} PO_2 \\ (C_6H_5)_3 \\ H_3 \end{array} \right.$ würde 9,7 pC. P ver-

Verbindung entsteht nach der Gleichung :



tylphosphamid. — Wird Naphtylamin mit Phosphor in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade erhitzt, tritt Reaction ein und es bildet sich eine feste Substanz. In kaltem Wasser zieht Chlornaphtylammonium aus der Lösung und hinterlässt eine gefärbte, leicht zersetzbare Masse. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Naphtylamin und es bleibt phosphorsaures Kali. Die Lösung in Säuren zeigt die gewöhnliche Naphtylaminreaction. Der Analogie nach scheint die Verbindung $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{PO}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right.$ zu sein.

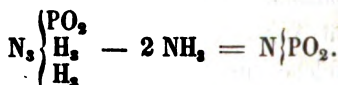
phenylphosphamid. — Behandelt man Sulfophosphorylchlorid mit Ammoniakgas, so entsteht ebenfalls eine Substanz, welche durch kaltes Wasser sehr bald, durch heisses Wasser sogleich unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird. Weingeist zieht Salmiak aus, zersetzt ihn aber immer einen kleinen Theil des Amids, so dass man nicht gelang, eine zur Analyse geeignete Substanz zu erhalten. Die weisse Masse scheint neben Salmiak die phosphor-phenylphosphamid entsprechende Schwefelverbindung $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{PS}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \end{array} \right.$ zu enthalten.

Beim Erhitzen bei Luftabschluss entweicht Salmiak und Ammoniakgas und es bleibt eine weisse, leicht zersetzbare Substanz.

phenylphosphamid. — In der durch Zusammenbringen von Sulfophosphorylchlorid mit Anilin sogleich entstehenden weissen Masse scheint neben salzsaurem Anilin sich die Verbindung $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{PS}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \end{array} \right.$ zu befinden. Beide Substanzen lassen sich durch Erhitzen von einander zu trennen.

Biphosphamid. — Das sich auf 2 Aeq. Ammoniak beziehende und dem saueren (dem s. g. neutralen) phosphorsauren Ammoniak entsprechende Amid $N_2 \begin{cases} PO_2 \\ H_3 \end{cases}$ ist Gerhardt dargestellt und Phosphamid genannt worden. Wöhler und Wöhler hatten es bereits früher als Phosphorbihydrat in die Wissenschaft eingeführt. Es ist gelungen, diese Verbindung durch schwächeres Erhitzen des Triphosphamids darzustellen.

Monophosphamid. — Beim Erhitzen des Triphosphamids bei Luftabschluss entweichen 2 Aeq. Ammoniak und es bleibt das dem Typus NH_3 angehörige und dem zweifachen (dem s. g. sauren) phosphorsauren Ammoniak — 6 Aeq. entsprechende Amid :

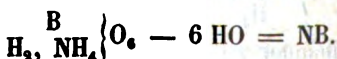


Hierbei müßte ein Ammoniakverlust von 35,7 pC. stattfinden. Die oben gefundenen Werthe 36,09 und 36,42 pC. entsprechen einem mittleren Verlust von 36,25 pC. Ammoniak.

0,216 Grm. in concentrirter heißer Schwefelsäure gelöst gaben 0,379 Grm. Magnesiasalz, entsprechend 0,379 oder 49,08 pC. Phosphor, während die Formel NPO_2 verlangt.

Das Monophosphamid ist fast noch unangreifbar gegenüber dem Triphosphamid. Es wird durch Schmelzen mit Kalium Ammoniakentwicklung zersetzt, schwer zersetzbar durch Natronkalk. Diese Verbindung wurde schon von Gerhardt durch Erhitzung der vorhergehenden Verbindung erhalten und Biphosphamid genannt.

Der Borstickstoff scheint das dem Monophosphamid analoge Glied der dreibasischen Borsäure zu sein :



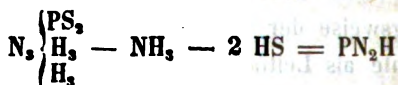
indessen das Monophosphamid nicht auf ähnliche
ten.

ben hier eine Reihe von Verbindungen, welche
s Phosphorsäuren mit drei vertretenen Sauerstoff-
betrachten lassen, deren Constitution jedoch eine
Erklärung zuläfst, wenn wir Erscheinungen zu
, die sich uns auf einem anderen Theile des
Gebiets darbieten: wenn wir in diesen Verbindungen
zusammengesetztes anorganisches Radical PO_3 ,
Stelle von 3 H vertreten kann, annehmen. Durch
me würde freilich die Erklärung der organischen
„Chemie der zusammengesetzten Radicale“ einen
en. Aber ist denn diese Unterscheidung nicht
nd die Grenzen zwischen beiden Gebieten nicht
n, seitdem die vielen Wechselbeziehungen zwis-
lben aufgefunden sind, seit man uns, unter dem
Vöhler's, gelehrt hat, organische Verbindungen
us den Elementen zusammensetzen? Wenn es
im Jahre 1817 ausgesprochen hat, dafs das über-
ungsweise der Grundstoffe in der anorganischen
ante als Leitfaden zur Beurtheilung der organi-
ndungen dienen solle, und letzterer Theil der
t während dieser vierzig Jahre so überaus be-
rtschritte gemacht hat, sollte nun heute die be-
mutter vom herangewachsenen Zögling nicht die-
stützung zurücknehmen dürfen, welche sie ihm
Jahren dargeboten hat?

omme nun noch zu einigen Bemerkungen über an-
orverbindungen.

am (s. g. Phosphorstickstoff). — Bei seinen Unter-
über diesen Körper hatte H. Rose constant einen
wasserstoffgehalt gefunden. Er glaubte denselben
ngen zu dürfen und gab der Verbindung die Formel

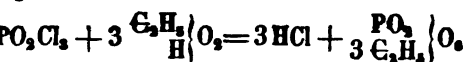
PN₂, welche eine sehr verwickelte Entstehungsgleichung erfordert. Gerhardt fand bei Wiederholung der Rönning'schen Versuche ebenfalls einen Wasserstoffgehalt und stellte die Formel PN₂H auf, wonach sich die Entstehung des phosphamids einfach erklären lässt und er als $(\text{NH}_4)_2\text{H}\left\{\begin{array}{l} \text{PO}_2 \\ \text{O}_6 \end{array}\right\} - 8 \text{HO}$ — Durch die Güte des Hrn. Obermedicinalrath Wöhler bin ich in den Besitz eines von den Untersuchungen von L. Wöhler über diesen Gegenstand herrührenden phosphamids. Nachdem dasselbe zwei Tage lang getrocknet worden gab es für sich erhitzt kein Wasser, sogleich jedoch bei Erhitzung mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd. Von der Anwesenheit allen Salmiaks hatte ich mich überzeugt. In dieser Körper sonach wirklich Wasserstoff zu enthalten, eine aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung heute nicht zu existiren. Die beim Erhitzen des phosphamids zurückbleibende Substanz enthält keine Phosphorsäure mehr, und scheint, ihrem Verhalten nach, Phosphor zu sein, welches sich nach der Gleichung :



bilden würde.

Phosphorsäureäther. — Bei Behandlung von Phosphorchlorid mit gewöhnlichem Weingeist erhält man Ätherphosphorsäure; nimmt man jedoch absoluten Alkohol, so erhält man nach Abdunstung der Salzsäure und des überschüssigen Alkohols eine ölige Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Phosphorsäureäthers zeigt. Die Substanz ist, wie alle Phosphate, sehr leicht zersetzbar. Kaltes Wasser zersetzt sich nach kurzer Zeit, sogleich aber beim Kochen, sauer. Bei Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefäßen tritt ebenfalls bald Säuerung ein. Es scheinen sich hierbei

ren zu bilden Der Aether möchte wohl nach
ng :



nd diess vielleicht einen Weg zur Darstellung an-
anischer Aethylverbindungen abgeben.

eressante Zersetzung bot sich bei Einwirkung des
orylchlorids auf Weingeist in der Wärme dar. In
steht hierbei nach Cl o ä z die Aethersulfophosphor-

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$. Kocht man dieselbe mit Wasser, so

therphosphorsäure und es entweicht Schwefel-

Kocht man Sulfophosphorylchlorid jedoch mit
em Weingeist, so entsteht alsbald penetranter

ruch. Versetzt man nun mit viel Wasser, so

n eine ölige Flüssigkeit ab, welche keinen Phos-

, durch Kochen mit Salpetersäure schweflige Säure

und offenbar eine Schwefeläthylverbindung ist.

sie am ehesten für Mercaptan halten, welcher

Unreinlichkeit enthält, da das Product in Wasser

nd beim Erwärmen nicht an die Oberfläche ging

Es würde sich dann die Bildung nach dem



ssen und die Zersetzung durch Weingeist der-

h Wasser analog sein.

orylchlorid wirkt auf phosphorsaures Silberoxyd,

s zur Bildung eines Anhydrids zusammenbrachte,

chlorcalciumbade nicht ein. Aus Jodkalium macht

frei. Cyankalium scheint es unangegriffen zu

t Cyanquecksilber und Sulfocyankalium scheint

ung vor sich zu gehen, ich erhielt indessen bis

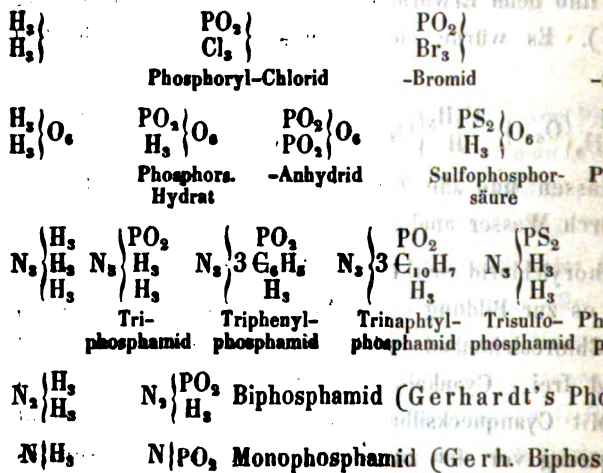
jetzt kein genügendes Resultat und werde diese später nochmals aufnehmen.

Um zu erfahren, ob Phosphorwasserstoffgas Phosphorylchlorid dem Ammoniak analog einwirkt, das Chlorid mehrere Stunden lang einem Strom aus; es bildete sich jedoch keine feste Verbindung; scheint überhaupt nicht darauf einzuwirken.

Auf wasserfreie Phosphorsäure wirkt Ammoniak und unter starker Wärmeentwicklung ein. Das Product der Einwirkung ist eine (vielleicht durch amorphes Phosphor gelbroth gefärbte Substanz von geschmolzenem Phosphor, welche Stickstoff enthält und an der Luft zerfliesst. Ob eine Aminsäure oder irgend ein neutrales Amid ist, sind weitere Untersuchungen darthun. Mit Anilin giebt wasserfreie Phosphorsäure ebenfalls eine feste Verbindung.

Wenn wir in der dreibasischen Phosphorsäure ein Molekül PO_3 annehmen, so lassen sich die Verbindungen der Phosphorsäure nach den von Gerhardt vorgeschlagenen Formeln wie folgt ordnen:

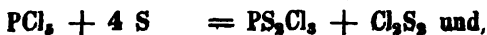
Grundform:



Schliesslich hätten wir noch der Verbindungen PS_4Cl_3 und $PS_2O_4Cl_2$ mit wenigen Worten zu erwähnen. Von diesen beiden entsteht der erstere durch Einwirkung des Schwefels, der letztere durch die der schwefligen Säure auf Phosphorsuperchlorid. Was nun die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so brauchen wir uns bei deren Beurtheilung nur ganz einfach an das zu halten, was wir, bei Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, wahrzunehmen gewöhnt sind. Bei Zusammenbringen von Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid entsteht das Chlorid des Radicals (Benzoylchlorid) und PhO_3Cl_2 (Phosphorylchlorid). Ebenso müsste beim Zusammenbringen von Schwefel oder schwefliger Säure mit Phosphorsuperchlorid im ersten Falle Schwefelchlorid neben Sulfophosphorylchlorid, im zweiten Falle das Chlorid der schwefligen Säure neben Phosphorylchlorid entstehen. Wir müssen daher, wenn anders uns durch so viele Beispiele unterstützte Analogie uns einen Schluss erlaubt, die Verbindung PS_4Cl_3 als $PS_3 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. + Cl \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. S_3$ und

die Verbindung $PS_2O_4Cl_2$ als $PO_3 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. Cl_x \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. + S_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right.$ betrachten und

wir hätten alsdann für deren Entstehung die Gleichungen:



also ganz denselben Process, den wir gewöhnlich bei der Action des Phosphorsuperchlorids wahrnehmen.

Wie das Phosphorylchlorid beabsichtige ich auch die anderen sogenannten Oxychloride zu bearbeiten und werde über die Resultate dieser Untersuchungen seiner Zeit berichten.

**Tricapronylamin, ein Zersetzungsproduct des
schwefligsauren Oenanthol-Ammoniak
von Th. Petersen und A. Gößmann.**

Die Bildung flüchtiger Basen beim Erhitzen der Verbindungen des sauren schwefligsauren Ammoniakhydrat verfolgend, hatten wir Veranlassung, auch das Verhalten des Oenanthols in dieser Beziehung zu studiren. Wir achteten hierbei die Bildung einer flüchtigen flüssigen

die wir für Tricapronylamin $C^{12}H^{13}N = C^{12}H^{13}N$ h

Diese kurze Mittheilung, welche zunächst als Folge früherer, in dieser Richtung vorgenommenen, und ausführlicher beschriebenen Untersuchungen *) betrachtet werden mag, hat zum Zweck, die Bildung, die Eigenschaften wie die innere Constitution dieser Base nur in so weit zu beschreiben und zu belegen, als es zur Begründung der Annahme erforderlich erscheint. Ein ausführlicher Bericht über diesen Gegenstand hat sich der Eine von uns zu einer weiteren Aufgabe gestellt und wird später darüber

Erhitzt man die mit Alkohol wohl ausgewaschene Substanz durch längeres Pressen vollständig getrocknete Verbindung des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniak mit dreifachen Gewichte eines Gemisches von gleichem Aetzkalk und Kalkhydrat in einer mit Lehm beschichteten Retorte ziemlich rasch über den Siedepunkt des Oenanthols so geht neben einer wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit ein gelbes Oel über. Dieser ölförmige Theil des Destillationsproducts wurde gesammelt und mit einer ve

*) Diese Annalen XCI, 123; XCIII, 329; XCVII, 283; C,

In kohlensauren Natronlösung einige Zeit gekocht,
 alles anhängende Ammoniak, etwa beigemischte
 Salze, so wie der größte Theil beigemengter Kohlen-
 wasserstoffe, deren Bildung unter den angegebenen Umstän-
 den höheren Gliedern der Aldehydreihe kaum zu
 sein möchte, entfernt. Durch Waschen mit Wasser
 durch ein genäßtes Filter trennt man alsdann
 den ölförmigen Theil wieder und rectificirt ihn vor-
 durch Destillation im Wasserstoffstrom. Als Rück-
 stand bleibt hierbei stets eine kleine Menge einer harzartigen
 Masse in der Retorte. Das so rectificirte Product
 ist eine Base, mit Spuren kaum zu beseitigender schwerer
 Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Die Analysen
 führen zum Theil darauf hin, und es ist nicht unwahrschein-
 lich, daß man diese Beimischung einer partiellen Zersetzung
 der Base in höherer Temperatur zuzuschreiben hat.
 Die Base hat folgende Eigenschaften: sie ist flüssig
 und besitzt bei durchfallendem Lichte eine blafgelbe,
 bei trübendem Lichte eine grünlichgelbe Farbe, zeigt in
 Wasser gerade die innere Dispersion des Lichtes, riecht eigen-
 thümlich ammoniakalisch-aromatisch, reagirt alkalisch, schmeckt
 ebenfalls aromatisch und erregt nachträglich im Schlund ein
 Brennen; sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in
 Aether, siedet bei 260° und ist leichter als Wasser;
 sie fällt Eisenoxyd und Thonerde aus ihren Salzen
 im Ueberschuss letztere wieder auf; Ammoniak
 wird aus ihren Salzen nicht frei; beim Einflusse der
 Luft besonders bei Gegenwart von Wasser wird sie
 sauer; mit Säuren verbindet sie sich zu Salzen, die
 zerfließlich und leicht veränderlich sind. Mit Platin-
 chlorid bildet die unveränderte selzsaure Verbindung in con-
 centrirter Lösung einen flockigen Niederschlag, in der Lö-
 sung der veränderten Verbindung wird kein Niederschlag

100 **Platindoppelsalz** $C^{39}H^{40}NCl + PtCl_2$. — Verdünnt eine Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol (so Weingeist, das Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugt, und verdunstet im luftleeren Räume, so krystallisiert das Platindoppelsalz in schönen gelben glänzenden Blättchen aus; ist die Lösung sehr sauer, so scheidet sich die Verbindung in der Regel in braunen öllartigen Massen ab, die nach dem Entfernen der Mutterlauge beim Uebertragen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether krystallisieren und sich durch Waschen mit absolutem Alkohol vollständig reinigen lassen; ist die salzsaure Verbindung schon verändert, so ist es mit vielen Schwierigkeiten verbunden, ein krystallisirendes Doppelsalz darzustellen. Die Platinverbindung im reinen Zustand zeigt folgende Eigenschaften: sie krystallisiert in schönen, gelben, glänzenden Blättchen, ist löslich in gewöhnlichem Alkohol, schwerlich in Wasser, sehr schwerlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether; die Lösung besitzt eine schöne gelbe Farbe.

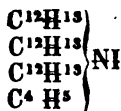
Die Analysen lieferten folgende Resultate:

- I. 0,1070 Grm. lieferten 0,1780 Kohlensäure und 0,0890 Wasser.
- II. 0,118 Grm. lieferten 0,1935 Kohlensäure und 0,0965 Wasser.
- III. 0,138 Grm. lieferten 0,029 Platin.
- IV. 0,173 Grm. lieferten 0,036 Platin.

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C^{39}	45,45	45,07	44,72	—	—
H^{40}	8,41	8,18	8,05	—	—
N	2,96	—	—	—	—
Cl^2	23,41	—	—	—	—
Pt	20,77	—	—	21,01	20,8

Resultate weiterer Analysen, von der reinen Base Salzen derselben, stehen mit den hier angeführten überein, was die zu Grunde gelegte Formel hinreicht bestätigt erscheint; sie werden später folgen.

Entscheiden, ob wir es wirklich mit einer Nitril-Base hatten, die oben angeführte rationale Formel wahrscheinlicher sei, haben wir die Einwirkung von Wasser auf dieselbe studirt. Wir ließen Jodäthyl; so-wohl in Wasserbade bei 100° etwa 24 bis 48 Stunden, als bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen hindurch auf die Base in einer zugeschmolzenen Glasröhre einwirken. Es erhielten dieselben Resultate. Es schied sich in der Röhre eine rothe ölförmige Schichte ab, die sich nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls als die Base des Substitutionsproducts erwies = $C^{40}H^{44}NI =$



als hexapronyläthylammoniumjodid betrachtet werden kann.

Beobachtungen, welche wir bei der Darstellung dieser Base gemacht haben, stimmen in vielfacher Beziehung mit den Beobachtungen überein, welche Anderson*) beim Studium der Nitrilbasen gemacht und beschreibt; es erscheint uns daher wahrscheinlich, daß auf dem von uns eingeschlagenen synthetischen Wege über manche derselben einiges Licht verbreitet werden kann. Weitere Mittheilungen behalte ich mir vorbehalten.

u. Kopp's Jahresber. 1851 bis 1855

Ueber Tyrosin ;

von *Conrad Wicke* aus Cassel.

Gleich dem Leucin ist das Tyrosin durch Ausziehung aus thierischen Organismus von besonderem Interesse in der Physiologie geworden, aber leider sind unsere Kenntnisse über die chemische Constitution desselben noch unvollständiger, als bei jenem. Ausser den Arbeiten von Strecker über das Nitrotyrosin und den Versuchen Städeler's über die durch Schwefelsäure bewirkte Reaction zu erklären, die übrigen über diesen Stoff veröffentlichten Arbeiten, betreffen eigentlich nur die Darstellungsmethoden, Zusammensetzung und Verhalten in höherer Temperatur und geeigneten Reagentien zum Gegenstand. Ich wurde deshalb von Hrn. Limpricht, in dessen Laboratorium bei Darstellung von Leucin etwa eine Unze Tyrosin als Nebenproduct erhalten war, veranlaßt, die folgende Untersuchung anzustellen, durch die Vermuthung Strecker's, das Tyrosin könne mit Säuren Verbindungen eingehen könne, bestätigt zu werden.

Das Tyrosin war durch Kochen von Horn oder Knochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, wobei anfangs nach der von Piria *) beschriebenen Methode verfahren wurde, stellte sich heraus, das ohne viel geringere Ausbeute Tyrosin — das im Verhältniß zum Leucin immer in geringerer Menge auftrat — sowohl die Menge der Schwefelsäure verringert, als auch die Zeit des Kochens verkürzt werden konnte. Das Kochen mit Schwefelsäure wurde in den letzten Darstellungen nur etwa 24 Stunden fortgesetzt und zur gröfseren Bequemlichkeit der Kalk mit Wasser und Schwefelsäure befreiten und durch Eindampfen concentrirt.

*) Diese Annalen LXXXII, 251.

igkeit statt mit Kohlensture, wie Piria vorschreibt, nach vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure gefällt; die freie Schwefelsäure, welche sich dann in der Flüssigkeit befand, wurde durch Digestion mit etwas Bleioxyd entfernt und das Blei endlich mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, bei dem Schwefelblei zugleich als Entfärbungsmittel wirkte.

Das zu meinen Versuchen verwandte Tyrosin war vollkommen weiß, hinterließ beim Verbrennen keinen Rückstand und lieferte beim Glühen mit Natronkalk genau die aus der Formel $C_{15}H_{11}NO_5$ berechnete Menge Ammoniak.

Ueber Tyrosin, das nach dem Trocknen bei 100° in einer Kugelröhre von bekanntem Gewicht gewogen war, ließ sich trockenes Salzsäuregas und verdrängte am Ende des Versuchs dieses Gas durch trockene atmosphärische Luft. Ich nahm hierbei auf:

I. 0,3195 Grm. Tyrosin 0,064 Grm. Salzsäure.
II. 0,4300 „ „ 0,0875 „ „

Salzsaures Tyrosin berechnet	gefunden	
	I.	II.
$C_{15}H_{11}NO_5$, HCl 16,76	16,66	16,90 pC. HCl.

Das salzsaure Tyrosin ist leicht löslich in absolutem Alkohol, auch in erwärmtem 85procentigem Weingeist, doch scheidet sich aus dieser Lösung bald reines Tyrosin ab; von Wasser wird es nicht gelöst, sondern gleich in Tyrosin und Salzsäure zersetzt.

Es ist schon früher häufig beobachtet worden, daß das Tyrosin in starken Säuren leicht löslich ist, diese Lösungen beim Verdunsten, im Falle die Säure zu den flüchtigen gehört, reines Tyrosin hinterlassen. Wird jedoch eine nicht verdünnte Lösung des Tyrosins in Salzsäure mit übermässigiger rauchender Salzsäure vermischt, so erstarrt sie zu einem Magma von nadelförmigen Krystallen, aus salzsaurem Tyrosin bestehend; ferner setzt sich aus der gesättigten Lösung des Tyrosins in erwärmter concentrirter Salzsäure beim

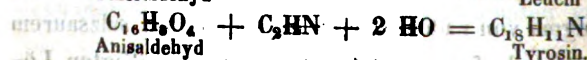
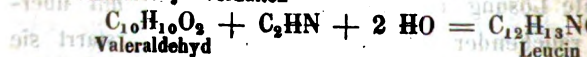
Erkalten diese Verbindung ab, die auch in gut aus und harten Krystallen erhalten werden kann, wenn salzsaure Lösung freiwillig an der Luft oder über saure und Kalk verdunsten läßt. Von diesen wurden 0,3575 Grm. über Aetzkalk getrocknet, in absolutem Alkohol und nach Zusatz von Salpetersäure mit Silberlösung wurden 0,3575 Grm. Chlorsilber erhalten, w 16,70 pC/ Salzsäure berechnen, welche Zahl wieder Formel führt.

Eine Verbindung des salzsauren Tyrosinschlorid hervorzubringen, wollte nicht gelingen; in absolutem Alkohol oder concentrirter Salzsäure von Platinchlorid gefällt; es entsteht auch kein Niederschlag beim Vermischen mit Aether, und beim Verdunnen mit Schwefelsäure bleibt ein Syrup, aus welchem selbst nach langem Stehen sich keine Krystalle absetzen.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß feste Verbindungen des Tyrosins mit anderen Säuren dargestellt werden können. Ich habe noch einige hierauf hinzielende Versuche gemacht, die aber nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Das gleichzeitige Auftreten des Tyrosins und Leucins bei Zersetzung der Proteinsubstanzen, die einigermassen ähnliche Formeln und leichte Löslichkeit beider in Salpetersäure und Alkalien lassen vermuthen, daß das Tyrosin eine ähnliche Constitution wie das Leucin besitzt und vielleicht der aromatischen Säuren in demselben Verhältniß steht (das Leucin zur Reihe der fetten Säuren*); ich

*) Das Tyrosin könnte sich zum Anisaldehyd wie das Valeraldehyd verhalten



Es sind jedoch keine Versuche gemacht, die diese Annahme bestätigen.

nur zu Gebote stehenden Material noch einige Versuche machen zu können, die dieses bestätigten, erhielt aber so geringe Mengen bestimmt characterisirte Producte, dass diese Abtheilungen nur als Fingerzeige bei späteren Untersuchungen dienen können.

In den Alkalien und alkalischen Erden löst sich das Tyrosin leicht. Wird überschüssiges Tyrosin mit Kalkmilch oder Barytwasser erwärmt und das Filtrat rasch eingedampft, so krystallisiren Verbindungen des Tyrosins mit Kalk und Baryt beim Erkalten heraus; es wurden einmal bei der Analyse einer Kalkverbindung 10,11 pC. Ca gefunden, welches der Formel $C_{10}H_{10}CaNO_2$ übereinstimmt, bei anderen Darstellungen wurden aber abweichende Zahlen erhalten und es so wenig zeigten die Barytverbindungen constante Zusammensetzung. Das Wasser scheint also auf diese Verbindungen eben so zersetzend zu wirken, wie auf die Verbindungen der Säuren.

Tyrosin wurde in Wasser vertheilt und salpetrige Säure durch geleitet; es trat bald Gasentwicklung und Auflösung des Tyrosins ein; die schwachgelbe Lösung wurde mit salzsaurem Baryt neutralisirt, im Wasserbade eingeeengt, die größte Menge des salpetersauren Baryts durch Krystallisieren und dann der Rest durch Lösung des trockenen Rückstandes in Weingeist entfernt; aus der weingeistigen Lösung schied sich bei freiwilligem Verdunsten ein rothgelber krystallinischer Niederschlag*) ab.

Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird das Tyrosin langsam unter Kohlensäureentwicklung zersetzt; die braune, von überschüssiger Schwefel-

*) Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verlor er bei 100° noch 7,1 pC. Wasser und lieferte dann eine 57,8 pC. Ba entsprechende Menge schwefelsauren Baryt.

felsäure durch kohlen sauren Baryt befreite und Flüssigkeit giebt mit absolutem Alkohol einen amorphen Niederschlag, und die davon filtrirte setzt beim Eindampfen mikroskopische, rechtwinklige Krystalle ab, im Verhältniß zum Tyrosin in geringer Menge.

Wird Tyrosin mit Bromwasser übergossen, so verliert die Farbe des letzteren, indem sich gleichzeitig löst; bei Destillation der Lösung färbt sie sich braun und liefert ein milchiges, entfernt nach Bitumen riechendes Destillat; läßt man sie an einem warmen Ort verdunsten, so bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand. — Chlor verwandelt das Tyrosin bei Gegenwart von Wasser in eine harzige, in absolutem Alkohol leicht lösliche Substanz, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Ueber das Guanin;

von Dr. C. Neubauer und G. Kerner

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden

Das Guanin wurde zuerst von Bodo Ungerer aufgefunden, allein zu Anfang nicht für einen stickstoffhaltigen Körper gehalten, sondern unter dem Namen Xanthin bekanntlich zuerst von Marcelet in einem Blasensteine beobachtet wurde, in Poggendorff's Annalen LXV, beschrieben. Erst später überzeugte sich Ungerer von der Verschiedenheit beider Substanzen*). — In der neuesten Zeit ist das Guanin von Fr. Will und v. Gorup-Besanez

*) Diese Annalen LVIII, 18.

**) Diese Annalen LXIX, 117.

Elementen der Kreuzspinne gefunden worden und
 er halten es für wahrscheinlich, daß dieser Körper
 in sogenannten grünen Organ des Fluszkrebse
 Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (*Ono-*
ca) enthalten sei. — Ob sich das Guanin constant
 im Harn findet, ist bis jetzt noch zweifelhaft,
 Sahl und Lieberkühn das constante Vorkom-
 men dieser Substanz im Harn angeben, die sie für Xanthin
 gehalten haben, aber nach ihrer Löslichkeit in Salzsäure eher
 zu halten ist. Jedenfalls müssen diese Angaben
 durch weitere Versuche und Nachforschungen bestätigt
 werden.

In der vorliegenden Arbeit dienende Guanin wurde
 nach der von Unger zuletzt gegebenen Vorschrift
 aus dem von dem hiesigen landwirthschaftlichen Verein
 erhaltenen peruvianischen Guano zu verschiedenen Malen
 — Am besten operirt man auf folgende Weise :
 Die Guaninos möglichst fein zerriebenen Guanos werden mit
 einem ziemlich dünnen Brei angerieben, darauf
 mit gleichfalls dünnen Kalkmilch von etwa 3 bis 4
 Theilen vermischt, und das Gemisch in einem eisernen
 Gefaß 4 Stunden bis fast zum Sieden erhitzt. Die
 Flüssigkeit, die in der ersten Zeit der Einwirkung nach dem
 Erhitzen eine braune Farbe zeigt, verliert diese nach und
 nach und endlich nur noch schwach grünlich erscheint.
 Sobald der Siedepunkt eingetreten und hat die anfänglich sehr
 stark entwickelte Gasentwicklung nachgelassen, so colirt man die Flüssigkeit
 durch den Rückstand ab, rührt, wenn alles abgelaufen
 ist, nochmals mit einer gleichen Wassermenge an, erhitzt
 nochmals 1 bis 2 Stunden und colirt zum zweiten Male.
 Durch Pressen wird der Rest der Lauge gewonnen.
 Die Filtrate, die bei dem oben angegebenen Verhältni-
 sse von Kalk und Guano nur sehr schwach gelblich-grün

gefärbt sind, werden vereinigt und zum vollst kalten und Absetzen hingestellt. Nachdem die s Lauge nöthigenfalls noch einmal filtrirt ist, neu sie sehr vorsichtig mit Salzsäure und trägt Sorge, zur genauen Sättigung oder höchstens bis zur se sauren Reaction zuzusetzen. Nach 24stündiger Ru jetzt alles Guanin mit wenig Harnsäure in der schwach gelblich gefärbten Niederschlags abgesetzt auf einem Filter sammelt und mit Wasser auswas

Das ausgewaschene Guanin bringt man in ein schale, rührt es mit Wasser zu einem dünnen Bre zum Kochen und setzt nun allmähig reine Salzsä der größte Theil gelöst und nur noch die ger Harnsäure ungelöst zurückgeblieben ist. Aus scheidet sich nach dem Erkalten das salzsaure schönen gelblichen Nadeldrusen ab, von welchen teres Eindampfen der Mutterlauge eine zweite K erhalten wird. — Das so dargestellte Präparat ist, gelblich gefärbt und läßt sich nur mit einiger Mü anhängenden Farbstoffe befreien, da im reinst das Guanin und seine Salze nicht gelblich, sonde men farblos sind. Hat man aber bei der Dar oben angegebene Verhältnifs von Kalk und G eingehalten und das Gemisch so lange in der Si halten, bis eine filtrirte Probe nur noch sehr we gefärbt erscheint, so fällt auch diese erste K schon verhältnißmäßig sehr rein aus, und in de lingt es nun durch ein- oder zweimaliges Umk das Product farblos zu erhalten. — 10 Pfund Gua auf diese Weise behandelt 18 bis 20 Grm. salz 13,5 Grm. reines Guanin, was etwa 0,3 pC. ent Ganzen wurden etwa 70 Pfund Guano verarbei der sauren Lösung der salzsauren Verbindung

reine Guanin in der Form eines amorphen Niederschlags, welches nach dem Auswaschen und Trocknenhängenden Stücken von weißer Farbe erhalten wird, — Das beste Mittel, sich auf schnellem Wege von chemisch-reinem Guanin darzustellen, ist beschrieben, von uns dargestellten Veres Guanins mit Quecksilberchlorid. Der Weg ist Rohes salzsaures Guanin, wie es direct bei der erhalten wird, löst man unter Erwärmen in mit gesäuertem Wasser bis zur ziemlich starken Concentration. Noch heifs versetzt man die filtrirte Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Sublimat bis ein Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natrium in einem Uhrglase geprüft eine deutlich röthliche Färbung in überschüssigem Quecksilbersalz zeigt. Nach dem Erhitzen mit einem Glasstabe wird die Ausscheidung von Salzsäure sehr bald beginnen und schnell zunehmen. Quecksilberchlorid fällt als ein gelbliches schweres Pulver zu Boden, welches in Wasser und namentlich Alkohol sehr leicht löslich ist, zu Boden. Man stellt das Glas in die Kälte, sammelt nach 12 Stunden das Salzmehl auf einem Filter, auf es mit Alkohol ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen löst man die Verbindung in heissem Wasser, versetzt mit Salzsäure und leitet in die noch heisse Flüssigkeit einen Strom Schwefelwasserstoff. Das Filtrat, welches nach dem gefällte Schwefelquecksilber vollkommen farblos ist, liefert nach dem Verdunsten eine sehr schöne Menge von chemisch-reinem, vollkommen farblosem Guanin, aus welchem nun durch Ammon leicht reines Guanin dargestellt werden kann.

Bis jetzt nur Elementaranalysen des reinen Guanins vorliegen, so hielten wir es für nöthig, eine

Verbrennung mit dem nach unserer Methode d
Präparate vorzunehmen.

Unger nahm zu seinen Analysen :

1. Guanin, erhalten durch Zerlegung des sal
Ammon;
2. Guanin, erhalten durch Zersetzung der sch
Verbindung mit Ammon;
3. Guanin, erhalten durch Erhitzen des Hydrats
4. Guanin, erhalten durch Fällung von Kali-Guan
lensäure.

Wir benutzten dazu das nach obiger Methode
Präparat.

0,395 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd
0,5742 Grm. Kohlensäure und 0,1215 Grm. Wasse

0,294 Grm. Substanz wurden mit Natronkalk
und das sich bildende Ammoniak in 10 CC. ein
SO³ aufgefangen, die 0,4756 Grm. SO³ enthielten.

Grm. SO³ entsprechen 0,1664 Grm. N. — 10 CC
langten 20,2 CC. Natronlauge zur Sättigung, mithin
1 CC. Natronlauge 0,008241 Grm. Stickstoff. —

Verbrennen war eine Menge NH³ gebildet, die 16
atronlauge entsprach, woraus sich 0,13596 Grm. N

Das Guanin entspricht demnach der Formel :



		berechnet	Unger im Mittel	Neu u. K
C ¹⁰	60	39,73	39,58	39,
H ⁵	5	3,31	3,42	3,
N ⁵	70	46,35	46,49	46,
O ²	16	10,61	10,51	10,
		<hr/>		
		151.		

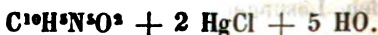
Durch Auflösen des reinen Guanins in ver
Säuren lassen sich die entsprechenden Salze leicht

nen erhalten. So hat Unger durch einfaches Guanin in ClH , NO^3 , SO^3 , $\overline{\text{T}}$, PO^5 u. s. w. Verbindungen dargestellt, die fast alle leicht und fällbar sind. Unsere Versuche, eine Verbindung mit Ameisensäure darzustellen, sind nicht gelungen; in diesen Säuren löst sich das Guanin nicht auf, und nur durch Zersetzung der entsprechenden Ammoniumsalze saurem Guanin die Verbindungen zu erhalten, so wie sich sogleich reines Guanin in amorphem Zustande aus den Lösungen seiner Salze wird das Guanin als weißer Niederschlag oder ameisensaure Salze gefällt. — In Milchsäure, Bernsteinsäure und Hippursäure ist das Guanin ebenfalls so gut wie unlöslich, und nur die ersten lösen sich in sehr geringen Mengen auf.

Charakteristisch ist die Neigung des Guanins, sich mit Metallen zu Doppelverbindungen zu vereinigen, von welchen zuerst das Platinsalz dargestellt und beschrieben hat. Gelingt es, ähnliche Verbindungen mit Quecksilber, Cadmium und Chlorzink zu erzeugen, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Guanin - Quecksilberchlorid. — Versetzt man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Guanin in salzsaurem Wasser mit einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, so giebt ein Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Ammonium versetzt nicht mehr eine weiße, sondern eine rothbraune Färbung. Rührt man darauf mit einem Glasstabe stark um, so färbt sich nach wenigen Minuten die Verbindung sich in ein weißes Krystallmehl aus. Nach etwa 10 Minuten ist die Bildung vollendet, das Salzmehl hat sich abgesetzt und kann durch Decantation von der Flüssigkeit getrennt werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt die Verbindung ein leichtes, sehr schwach gelblich gefärbtes krystallinisches

Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop in kleiner kurzer Säulen und Prismen zeigt. In S Cyankalium ist die Verbindung leicht auflöslich. — Mutterlauge lassen sich nach sehr weitem Eindampfen geringe Mengen der Verbindung erhalten, und wenn man den richtigen Concentrationsgrad getroffen hat, erhält man kleine schmalen blätterigen Krystallen, die auf zusammenliegenden und stark glänzende Flächen zeigen. Die folgenden Analysen hat die Verbindung die Formel



0,401 Grm. Substanz gab 0,201 Grm. Schwefel, entsprechend 43,3 pC. Hg.

0,344 Grm. Substanz gab 0,173 Grm. HgS, entsprechend 42,8 pC. Hg.

0,375 Grm. enthielten 0,056 Grm. Stickstoff, entsprechend 32,25 pC. Guanin.

0,4698 Grm. enthielten 0,07 Grm. Stickstoff, entsprechend 32,0 pC. Guanin.

0,352 Grm. Substanz wurden mit $NaOCO^2$ gegläutet, salpetersaure Lösung mit Silbersalz gefällt. Der Niederschlag von Chlor- und Cyansilber wurde geschmolzen bis zur Zerstörung des letzteren, darauf mit Zink und SO^3 reduziert, aus dem Filtrat das Chlor abermals mit salpetersaurem Silber gefällt. Erhalten wurden 0,226 Grm. $AgCl$, entsprechend 15,8 pC. Cl*).

0,512 Grm. Substanz gab eben so behandelt 0,226 Grm. $AgCl$, entsprechend 15,6 pC. Cl.

*) Auch beim Glühen mit reinem Aetzkalk erhält man aus stickstoffhaltigen Körpern, wie das Guanin, leicht eine stark flüchtige Flüssigkeit. Wir schlagen daher obigen Weg zur Chlorbestimmung vor, nachdem wir uns zuvor durch Versuche, die unter anderem gemacht werden sollen, von der Genauigkeit desselben überzeugt haben.

5 Grm. lufttrockene Substanz verloren längere Zeit getrocknet kein Wasser, und auch bei 125 bis 130° Gewicht constant. In einer Kugelhöhre im Oelbade eigten sich erst bei 155 bis 160° Wassertröpfchen, aber beschlug sich der kältere Theil der Röhre mit Krystallen, die reiner Sublimat waren. Bei 160° gab Substanz also nicht allein Wasser ab, sondern auch verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen, wodurch die Wasserbestimmung auf diesem Wege also ungenau gemacht wurde. Wir begnügten uns daher mit Berechnung aus dem Verluste.

		Gefunden				
		Berechnet	I.	II.	Mittel	
2	200	42,9	42,8	43,3	43,0	
2	71	15,3	15,8	15,5	15,6	
1	151	32,3	32,2	32,0	32,2	
5	45	9,5	9,2	9,2	9,2	
<hr/>						
467.						

Die folgende Analyse wurde mit einem später auf gleiche Weise dargestellten Präparate ausgeführt.

0,10 Grm. Substanz gab 0,0993 Grm. HgS, entsprechend 0,0993 Grm. Hg.

0,10 Grm. Substanz gab 0,0994 Grm. AgCl, entsprechend 0,0994 pC. Cl.

0,10 Grm. Substanz gab 0,01505 Grm. N, entsprechend 0,01505 pC. Guanin.

	Gefunden	Berechnet
Hg	42,8	42,9
Gu	32,4	32,3
Cl	15,4	15,3
HO	9,4	9,5.

Harnstoff läßt sich bekanntlich in rein wässriger Lösung durch Sublimat fällen und auch durch Concen-

triren beider Lösungen gelingt es nicht, eine Verbindung zu erzeugen. Mischt man aber kochende Lösungen von Guanin und Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol, so scheidet sich die Verbindung von Harnstoff-Quecksilberchlorid schon beim Erkalten in der Form sehr plattgedrückter, schwach glanzartig glänzender Krystalle aus, die in kaltem Wasser unlöslich sind, in kochendem zersetzt werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nach Werther's*) Guanin-Quecksilberchlorid bis auf den Wassergehalt, die Formel ist: $\text{Ur} + 2 \text{HgCl}$. — Ein ähnliches Verhalten zu Quecksilberchlorid zeigt ferner das Caffein, welches falls mit dem Sublimat direct eine Verbindung eingeht, welchem auf 2 Aeq. HgCl ein Aeq. Caffein entspricht. Auch wenn die Lösung beider Körper freie Salzsäure enthält, gelingt es nicht, eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit salzsaurem Caffein zu erzeugen (Hinterberger).

2. *Chlorguanin-Quecksilberchlorid.* — Das Guanin bildet verschiedene Verbindungen mit dem Quecksilberchlorid, denn während das zu verschiedenen Malen aus Guanin in Lösung dargestellte Präparat constant auf 2 Aeq. Guanin enthielt, gelang es nicht, aus alkoholischer Lösung dasselbe Product zu erzielen. Versetzt man eine salzsaure Lösung von Chlorguanin so lange mit einer Lösung von Sublimat in Alkohol, bis ein Tropfen der Lösung mit kohlen-saurem Natron geprüft eine deutliche Färbung zeigt, so fällt in wenigen Minuten eine Verbindung von ganz anderer Zusammensetzung, als die vorhergehende, nieder. Wir haben auch diese der Analyse unterworfen und darin auf 1 Aeq. HgCl genau 1 Aeq. salzsaures Guanin und 1 Aeq. Wasser gefunden.

*) Journal f. pract. Chem. XXXV, 81.

nel ist demnach :



Grm. Substanz gaben 0,06084 Grm. Stickstoff,
45,7 pC: Guanin.

Grm. Substanz gaben 0,170 Grm. AgCl, entspre-
pC. Cl.

Grm. Substanz gaben 0,1233 Grm. HgS, entspre-
pC. Hg.

ergiebt sich :

			Berechnet	Gefunden
g	1 Aeq.	100	30,3	30,2
+	1 „	151	21,4	21,5
1	2 „	71	45,6	45,7
0	1 „	9	2,7	2,6
		<u>331.</u>		

salpetersaures Guanin-Quecksilberoxyd. — Versetzt verdünnte oder concentrirte Lösung von salz- oder salpetersaurem Guanin mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, wie sie zur quantitativen Harnstoffbestimmung nach Liebig benutzt wird, so entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag. Neutralisirt man einen Theil dieser Mischung, wie bei der Harnstoffbestimmung, auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Natron, so entsteht, so lange kein Quecksilber im Ueberschufs vorhanden ist, eine weißliche Fällung; ist aber das Quecksilber schon im Ueberschufs vorhanden, so deutet eine gelbliche Färbung an, daß sich ein gelber Niederschlag gebildet hat, der gefällt und in die weißliche Quecksilberverbindung übergeht. Der so entstandene Niederschlag ist amorph, leicht abfiltriren und auswaschen, und bildet beim Trocknen weiß zusammenhängende Stücke, die sehr stark an die Reibschale adhären. In Salzsäure und Cyankalium ist die Verbindung leicht löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter

Ausstofsen weißer Dämpfe und verschwindet sehr ständig. — Der frisch gefällte und gründlich ausgewaschene Körper wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit zeigte stark saure Reaction und lieferte beim Verdunsten Krystalle von salpetersaurem Guanin; dieses wurde vorsichtig mit Barytwasser vom Guanin befreit und aus dem Filtrate salpetersaurer Baryt erhalten. — Diese Verbindung analog den Harnstoffdoppeln Guanin, Salpetersäure und Quecksilberoxyd, dagegen scheidet sie sich von den Allantoïnquecksilberverbindungen eben durch den Gehalt an Salpetersäure.

Zur Analyse wurden Niederschläge von ganz verschiedenen Fällungen benutzt; allein es ist uns nicht gelungen, Verbindungen von ganz constanter Zusammensetzung zu erhalten. Es scheinen beim Guanin ähnliche Umstände bei der Bildung dieser Verbindung zu influiren, wie beim Harnstoff, die wir vor der Hand nicht weiter verfolgt haben. Was sich aber aus unseren Versuchen ergeben hat, das ist, daß ein schnelles oder langsames Zusetzen der Quecksilberlösung zum verdünnten oder concentrirten, kalten oder heißen des salpetersauren Guanins, eben so wie durch kürzeres oder längeres Verweilen des Niederschlags in der sauren Flüssigkeit Körper erhalten werden, in welchen der Quecksilberoxydgehalt von 58,6 bis 64 pC. schwankt.

Das Guanin wird also ebenso wie das Allantoïn auf die Harnstoffbestimmung nach Liebig influiren können, was freilich bis jetzt noch nicht constatirt ist werden sollte. — Einen weiteren störenden Einfluß der Harnsäure ausüben, die ebenfalls in alkalischer Lösung als salpetersaures Quecksilberoxyd als weißer, nach dem Verdunsten eine gelbliche Verbindung gefällt wird. Letzterer wird aber der geringen Menge der Harnsäure wegen so

läßt sich ganz beseitigen, wenn man die Mi-
Harn und Barytwasser einige Zeit stehen läßt,
die Harnsäure in der Form kleiner krystallinischer
harnsaurer Baryt niedergeschlagen wird.

Orguanin - Chlorcadmium. — v. Hauer hat zuerst
schönen Untersuchungen über die Cadmiumsalze
Neigung dieses Metalls, Doppelsalze zu bilden,
gemacht, von welchen Williams und Galletly*)
eine Anzahl mit organischen Basen dargestellt
Folge dieser Arbeiten versuchten wir auch eine
des Guanins mit dem Chlorcadmium zu erzeugen,
mit großer Leichtigkeit vollkommen gelungen ist.
Man nimmt eine schwach saure mäßig concentrirte Lö-
sung eines salzsauren Guanin mit einer concentrirten
Lösung von Chlorcadmium, so zeigen sich, sobald man den
concentrationsgrad getroffen hat, sehr bald ein-
zelne Krystalle der gewünschten Doppelverbindung; im an-
deren Falle muß die Mischung zuvor durch Abdampfen con-
centrirt werden. Die Verbindung schießt in dünnen Blättchen,
welche vereinigt sind, von vollkommen weißer Farbe
bestehen. Einzelne Krystalle haben einen starken perlmutter-
glanz und zeigen im trockenen Zustande ein etwas
talkartiges Anfühlen. An der Luft sind sie un-
veränderlich; in höherer Temperatur geben sie zuerst Wasser
ab, dann unter Schwärzung und starker Cyanentwicklung
bleibt ein geringer kohligter Rückstand, der beim
Erhitzen vollständig verschwindet. In Wasser und Säuren ist
die Verbindung ziemlich leicht auflöslich.

Die folgenden Analysen hat diefs Doppelsalz die
Lösung von Chlorcadmium krystallinisch dargestellt.

$$(C^{10}H^5N^5O^2, ClH) + 5 CdCl + 9 HO.$$
 Centralblatt 1856, S. 606.

0,485 Grm. Substanz gaben 0,189 Grm. Schwefelcadmium, entsprechend 30,5 pC. Cadmium.

0,3738 Grm. gaben 0,1465 Grm. CdS, entsprechend 30,3 pC. Cadmium.

0,5925 Grm. Substanz gaben 0,09228 Grm. Stickstoff, entsprechend 33,7 pC. Guanin.

0,3918 Grm. gaben 0,0618 Grm. N, entsprechend 33,5 pC. Guanin.

0,3417 Grm. Substanz gaben 0,374 Grm. AgCl, entsprechend 27,0 pC. Cl.

0,5137 Grm. Substanz gaben 0,5615 Grm. AgCl, entsprechend 27,1 pC. Cl.

Das Wasser wurde aus der Differenz bestimmt.

			Berechnet	I.	II.	Mittel
Cd	5 Aeq.	278,7	30,6	30,5	30,3	30,4
+ Gu	2 „	302,0	33,2	33,7	33,5	33,6
Cl	7 „	248,5	27,3	27,0	27,1	27,1
HO	9 „	81,0	8,9	8,8	9,1	8,9
		<u>910,2</u>				

Ob das Chlorcadmium noch weitere Verbindungen mit dem salzsauren Guanin eingeht, haben wir nicht näher untersucht. Die beschriebene Verbindung krystallisirte aus einer Lösung, die Chlorcadmium in ziemlich erheblichem Ueberschusse enthielt.

5. *Chlorzink-Chlorguanin.* — In verdünnten Lösungen scheinen beide Körper keine Neigung zu haben, sich mit einander zu verbinden, denn das salzsaure Guanin krystallisirte größtentheils rein wieder heraus. Trägt man aber in einer concentrirten, fast syrupdicke, nöthigenfalls etwas erwärmten Lösung von Chlorzink krystallisirtes salzsaures Guanin, so löst sich letzteres in beträchtlicher Menge auf, bald aber beginnt die Flüssigkeit durch Ausscheidung kleiner Krystalle sich zu trüben, was schnell sanimmt, so daß nach einiger

Verbindung als weißes Krystallmehl in beträchtlicher Menge erhalten wird. Nimmt man die Zinklösung von der angegebenen Concentration wie oben, giebt aber das Guanin nicht in Form, sondern in ganz concentrirter Lösung hinzu, wenn man den richtigen Concentrationsgrad gewahrt, die Flüssigkeit eine zeitlang ganz klar und erst nach einigen Tagen setzen sich schön, ziemlich große, oft waserhaltende Krystalle der Verbindung ab. — Am schönsten wird dies bei einer Concentration der Mischung so bewirkt, daß erst nach einiger Verdunstung über die Flüssigkeit die Ausscheidung der Verbindung erfolgt. — In diesem Zustande ist das Chlorzink-Chlorguanin vollkommen löslich, in Salzsäure und Natronlauge; namentlich beim Erhitzen, leicht löslich, dagegen wird es von Wasser nicht aufgenommen. — Beim Erhitzen auf Platinblech zerfällt es unter Ausstoßen weißer, stark nach Cyan riechender Dämpfe, liefert eine poröse Kohle, die beim Weichen rein gelbes, beim Erkalten weiß werdendes Pulver zurückläßt.

Die Analyse gab folgende Resultate :

2 Grm. Substanz gab 0,0977 Grm. Stickstoff, entsprechend 53,0 pC. Guanin.

1 Grm. Substanz gaben 0,1492 Grm. N, entsprechend 53,7 pC.

5 Grm. Substanz wurden in einem Porcellantiegel im gelindem Feuer vollständig verkohlt, die kohlige Masse mit reiner Salpetersäure ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung das Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gewaschen, als Zinkoxyd gewogen. Es wurden 0,0960 Grm. Zinkoxyd erhalten, entsprechend 11,8 pC. Zn.

1 Grm. Substanz gaben 0,4138 Grm. AgCl, daraus berechnete sich 25,63 pC. Cl.

Das Wasser ergab sich aus der Differenz.

Das Chlorzink-Chlorguanin hat demnach die Formel :



			Berechnet.	Gefunden
+				
Gu	1 Aeq.	151	53,4	53,3
Zn	1 "	32,5	11,5	11,8
Cl	2 "	72	25,5	25,6
HO	3 "	27,0	9,6	9,3
		<u>282,5.</u>		

Doppelsalze mit Chlorkupfer, Chlormangan und den Chlorometallen der Alkalien und alkalischen Erden darzustellen, uns bis jetzt nicht gelungen.

6. *Einwirkung der Salpetersäure auf Guanin.* — Das Guanin erleidet durch Einwirkung der Salpetersäure eine ähnliche Zersetzung, wie Xanthin und Tyrosin. — Dampft man etwas Guanin mit wenigen Tropfen Salpetersäure vorsichtig auf einem Platinblech ein, so bleibt ein citronengelber Rückstand; der sich in Alkalien mit schön rothbrauner Farbe auflöst, eine Reaction, die schon Will und v. Gorup-Besanez angegeben und die bekanntlich auch dem Xanthin wofür ja Unger zuerst das Guanin hielt, so wie auch dem Tyrosin zukommt. Zur näheren Prüfung dieser Zersetzung wurde eine grössere Menge von Guanin in mässig starker Salpetersäure in einer Porcellanschale gelöst und die Lösung darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Einwirkung geht ohne sichtbare Gasentwicklung vor sich, und zuletzt, nachdem die Masse bereits Syrupconsistenz angenommen hat, tritt ein schwaches Blasenwerfen auf. Zuletzt bleibt ein feuerig citronengelber Rückstand, der zur Entfernung aller überschüssigen Salpetersäure noch längere Zeit im Wasserbade erhitzt wurde. Die fein zerriebene Masse löst sich in kochendem Wasser, wenn auch schwierig, so doch gänzlich auf, schied sich aber beim Erkalten zum grössten Theil wieder in reinen goldgelben Flocken aus, wobei die

igkeit eine schwach gelbe Farbe behielt. Dieser Weg wurde daher auch zur Reindarstellung des neuen Körpers aufs eingeschlagen, wobei man jedoch zu bedeutende Wassermengen vermeiden muß, weil immer ein ziemlich erheblicher Theil noch im Wasser gelöst bleibt. Man übergießt über den fein zerriebenen Rückstand mit Wasser, kocht einige Zeit, läßt absetzen, filtrirt und wendet das erkaltete Filtrat, aus dem sich bereits die Verbindung abgeschieden hat, zur neuen Lösung an, was man so oft wiederholt, bis alles gelöst ist.

In der Kälte scheint die Salpetersäure diese Zersetzung des Guanins nicht zu bewirken, denn vertheilt man frisch gelöstes Guanin in Wasser, so erfolgt auf allmäligen Zusatz von Salpetersäure zuerst vollständige Lösung, bald aber fängt die Ausscheidung von vollkommen farblosem salpetersaurem Guanin an, wodurch endlich die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrt. Beim Erhitzen erfolgt natürlich wieder vollständige Lösung, und setzt man dieses im Wasserbade ab, so beginnt alsbald die zersetzende Einwirkung. — Setzt man dies Erhitzen so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ammon keinen bleibenden Niederschlag mehr giebt, ein Zeichen, daß also alles Guanin zersetzt ist, so kann man auch die neue Verbindung aus der zum starken Syrup eingedampften Masse direct durch Verdünnen mit kaltem Wasser fällen, wodurch sie sich in der oben beschriebenen Form ausscheidet. Durch einmaliges Wiederauflösen in Wasser erhält man sie dann ganz rein.

Der so dargestellte Körper zeigt nach dem Trocknen eine gelbe oder schwach röthlichgelbe Farbe, verbrennt auf dem Platinblech sehr schnell vollkommen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, sehr schwer in Alkohol und unlöslich in Aether. Salz- und Salpetersäure nehmen ihn beim Erwärmen sehr leicht auf, aber beim Er-

kalten scheidet er sich in derselben gelben flockigen Form wieder aus. In Ammon, Kali- oder Natronlauge löst er sich mit schön rothbrauner Farbe. In diesen Lösungen soll nach Will und v. Gorup-Besanez durch Salmiak ein gelber Niederschlag und durch Einleiten von Kohlensäure ein weißer Niederschlag entstehen. Wir haben diese Reactionen nicht immer bestätigt gefunden. Die schön rothbraune Lösung bleibt bei einiger Verdünnung sowohl auf Zusatz von Salmiak, als auch nach dem Einleiten von Kohlensäure klar, in dem Maße aber, als das freie Alkali durch die Kohlensäure gesättigt wird, nimmt die ursprünglich schön rothbraune Farbe ab, bis sie zuletzt in ein reines Gelb, wie es die rein wässrige Lösung der Verbindung zeigt, übergeht. War die Lösung dabei concentrirter als der Löslichkeit der Verbindung in Wasser entspricht, so scheidet sich jetzt dieser Ueberschuss unverändert wieder aus, im anderen Falle aber entsteht keine Fällung. Mit Salmiak versetzt bleibt dagegen die natronhaltige Lösung klar, was auch zu vermuthen war, da ja die Verbindung selbst in Ammon löslich ist. — Es scheint daher, daß in den früher angestellten Versuchen kein reines Object vorliegen hat, sondern daß noch unzersetztes salpetersaures Guanin dem gelben Körper beigemischt gewesen ist, welches bekanntlich leicht in Kali- und Natronlauge löslich ist und in diesen Lösungen durch Salmiak oder Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von reinem Guanin zerlegt wird.

Die schwach alkalische Lösung des gelben Körpers giebt mit essigsauerm Bleioxyd einen feuerig-orangerothern, mit essigsauerm Kupferoxyd einen schmutzig-gelbgrünen, mit salpetersauerm Silberoxyd einen orangerothern Niederschlag.

Die von der ersten Ausscheidung des gelben Körpers abfiltrirte Mutterlauge giebt nach weiterem Eindampfen eine zweite Fällung und liefert, auch von dieser getrennt, beim Verdampfen zuletzt einen syrupartigen, krystallinisch erstarrenden

stand. Beim Behandeln dieses Rückstandes mit Alkohol blieb noch eine erhebliche Menge des gelben Körpers zurück, welche durch Filtriren von der gelblich gefärbten Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere lieferte beim Abdampfen eine schmutziggelbe Krystallisation. Der ganze Rückstand der alkoholischen Lösung wurde in Wasser gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd unter Zusatz von etwas Ammon. gefällt. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und so eine saure Flüssigkeit erhalten, aus der nach dem Concentriren reine Krystalle von Oxalsäure anschossen. Die gewöhnliche Reaction lieferte den Beweis.

Die Analyse des gelben Körpers gab folgende Resultate :
 0,257 Grm. Substanz lieferten 0,2182 Grm. Kohlensäure
 0,0453 Grm. Wasser, daraus berechnen sich 23,16 pC. C
 1,96 pC. H.

0,2295 Grm. Substanz lieferten, nach Dumas' Methode
 abgebrannt, 69 CC. Stickgas bei 0° C. und 760^{mm} Barometer-
 stand. Daraus berechnet sich 0,08638 Grm. Stickstoff, ent-
 sprechend 38,0 pC. N.

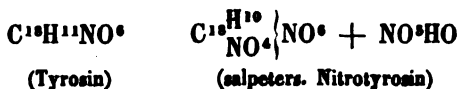
Hiernach hat der Körper die Formel :



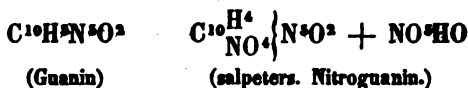
		Berechnet	Gefunden
C ¹⁰	60	23,16	23,15
H ⁵	5	1,93	1,96
N ⁷	98	37,84	38,00
O ¹²	96	37,07	36,89
	<hr/>	259.	

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, das Guanin hat durch die Einwirkung der Salpetersäure eine gleiche Zersetzung erlitten, wovon Strecker zuerst nachwies, dass sich neben salpetersauerm Nitrotyrosin Oxalsäure bildet.

Wir haben demnach :



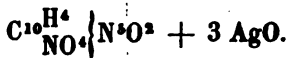
und beim Guanin :



7. *Nitroguanin-Silberoxyd* erhält man durch Auflösen von salpetersaurem Nitroguanin in sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die entstandene Verbindung bildet einen orangerothern, amorphen, voluminösen Niederschlag, der sich nur schwierig auf Filter auswaschen läßt. In überschüssigem Ammoniak, eben wie in Salpetersäure, ist er nicht ganz unlöslich, daher die Flüssigkeit nach der Fällung genau neutral gemacht werden muß. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein kernartiges rothes schweres amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach verpufft und reines metallisches Silber zurückläßt.

0,1725 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,1 Grm. metallisches Silber. Daraus berechnen sich 59,4 pC. metallisches Silber oder 63,8 pC. Silberoxyd.

Die Silberverbindung hat demnach folgende Formel :



			Berechnet	Gefunden
Nitroguanin	1 Aeq.	196	36,1	36,2
Silberoxyd	3 „	348	63,9	63,8
		544.		

0,5708 Grm. Substanz gaben 0,0380 Grm. Wasser und 0,2308 Grm. Kohlensäure.

Daraus berechnet sich die Formel :



		Berechnet	Gefunden
C ¹⁰	60	11,03	11,0
H ⁴	4	0,73	0,7
N ⁶	84	15,44	—
O ⁶	72	13,24	—
Ag ⁸	324	59,56	59,4
	<u>544.</u>		

Unser Vorrath an Guanin war erschöpft, daher wir die hier abrechnen mußten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß man aus der Silberverbindung leicht das reine Guanin, so wie die salzsaure Verbindung wird darstellen können, wie es Strecker auch bei den entsprechenden Ammoniumverbindungen gelungen ist.

Beiträge zur Kenntnifs des Harnstoffs; von *Denselben*.

Durch die Arbeiten von Werther*) sind wir bereits einer Reihe Doppelverbindungen des Harnstoffs bekannt worden, von welchen die Quecksilberchloridverbindung im Guanin - Quecksilberchlorid ähnlich zusammengesetzt ist. Werther ist es ferner gelungen, Verbindungen mit Natrium und mehreren salpetersauren Salzen zu erzeugen, in welchen aber immer der Harnstoff rein, ohne einer Säure verbunden zu sein, vorkommt. Ganz abweichend in der Zusammensetzung ist die von O. Beckmann**) beobachtete Verbindung des Harnstoffs mit Chlorammonium, in welcher auf 2 Aeq. Harnstoff - Chlorammonium

*) Journ. f. pract. Chemie XXXV, 51.

**) Diese Annalen XCI, 367.

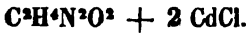
1 Aeq. salzsaurer Harnstoff enthalten ist und wo die Formel $2 \text{NH}^+\text{Cl}^-\text{Ur} + \text{UrClH}$ nach Wöhler zukommt. Es ist uns gelungen die Reihe der Werther'schen um einige zu erweitern, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen.

1. *Harnstoff-Chlorcadmium.* — Bei der grossen Neigung welche das Chlorcadmium zeigt, Doppelverbindungen mit organischen Basen zu bilden, lag es nahe, auch eine solche mit Harnstoff zu vermuthen, die auch in der That auf leichte Weise zu erhalten ist. Wir schlugen dazu zu dem von Werther bei der Darstellung des Harnstoff-Quecksilberchlorids betretenen Weg ein, auf welchem auch die gewünschte Verbindung mit Chlorcadmium erhalten wurde. Krystallisirtes Chlorcadmium und reiner Harnstoff wurden für sich in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirten und kalteten Lösungen mit einander gemischt. Das Harnstoff-Chlorcadmium scheidet sich sogleich in der Form eines weissen schweren Krystallmehls aus, welches unter dem Mikroskop sich als Drusen sehr feiner nadelförmiger Krystalle darstellt. Die so erhaltene Verbindung lässt sich aber auch aus wässriger Lösung darstellen, indem man äquivalente Mengen beider Körper in Wasser löst und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich nach und nach in ziemlich grossen schönen Nadeln in beträchtlicher Menge aus; ebenso kann das durch Alkohol gefällte Präparat durch Auflösen in Wasser und allmähliche Verdunstung der Lösung in grösseren Krystallen erhalten werden.

In Wasser ist das Harnstoff-Chlorcadmium in hohem Grade löslich und auch in Alkohol ist es nicht allmählich unlöslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salpetersäure Oxalsäure sogleich Krystalle von salpetersaurem und oxalsäurem Harnstoff. Auf Platinblech gelinde erhitzt scheidet

ndung unter Ausstoßung weißer Dämpfe und läßt
enes Chlorcadmium zurück.

Analyse führte zu der Formel :



93 Grm. Substanz gaben 11,37 pC. Stickstoff, ent-
d 24,4 pC. Harnstoff.

1 Grm. Substanz gaben 0,9802 Grm. AgCl, daraus
n sich 29,7 pC. Chlor.

07 Grm. Substanz gaben 0,1915 Grm. AgCl, daraus
n sich 29,4 pC. Chlor.

33 Grm. Substanz gaben 0,1387 Grm. CdS, ent-
d 46,2 pC. Cd.

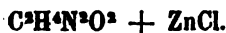
			Berechnet	Gefunden
Cd	2 Aeq.	111,5	46,0	46,2
Cl	2 „	70,9	29,3	29,4
Ur	1 „	60,0	24,7	24,4
		<u>242,4</u>		

Harnstoff-Chlorzink. — Auch mit dem Chlorzink läßt
Harnstoff, obgleich schwieriger, verbinden. Zur Dar-
wurden reiner Harnstoff und reines Chlorzink jedes
in absolutem Alkohol gelöst, allein beim Vermischen
lösungen erfolgte keine Fällung und selbst die durch
en stark concentrirte Flüssigkeit zeigte keine Spur
rstallisation. Als darauf die syrupdicke Lösung über
säure der weiteren Verdunstung überlassen wurde,
sich nach einigen Tagen glashelle harte Krystall-
or großer Schönheit, die bei näherer Prüfung Harn-
Chlorzink enthielten und also die gewünschte Ver-
waren. Hat die Krystallisation einmal ihren Anfang
n, so schreitet sie ziemlich schnell fort und in
it hat man eine ansehnliche Menge der gewünschten
g in schönen Krystallen. — Die Krystalle wurden
ticken Mutterlauge durch Pressen nach vorherigem

Abspülen mit absolutem Alkohol befreit, darauf in der kleinsten Menge absoluten Alkohols gelöst und aufs Neue Krystallisiren gebracht. So erhält man schöne, oft ziemlich regelmässig ausgebildete Krystalle, die mit wenigem Alkohol abgespült über Schwefelsäure getrocknet werden müssen.

Die Verbindung ist sehr zerfließlich an der Luft, löst sich daher mit der grössten Leichtigkeit in der geringsten Menge Wasser und auch Alkohol, selbst absolutem,

Oxal- und Salpetersäure bringen in der wässrigen Lösung Niederschläge von salpetersaurem und oxalsaurem Harnstoff hervor. Nach der Analyse hat die Verbindung die Formel :



Die Analyse gab folgende Resultate :

0,3438 Grm. Substanz gaben 21,8 pC. N, entsprechend 46,7 pC. Harnstoff.

0,5385 Grm. Substanz gaben 0,6015 Grm. AgCl, entsprechend 27,6 pC. Chlor.

In 0,3633 Grm. Substanz wurde das Chlor auf analytischem Wege nach Mohr bestimmt. 100 CC. der Lösung entsprachen 0,3282 Grm. Cl; verbraucht waren 30,25 CC. = 0,09928 Grm. Cl, daraus berechnen 27,3 pC. Cl.

0,33 Grm. gaben 0,1041 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 25,3 pC. Zn.

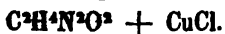
			Berechnet	Gefunden
Zn	1 Aeq.	32,5	25,5	25,3
Cl	1 „	35,5	27,7	27,6
+				
Ur	1 „	60,0	46,8	46,7
		128,0.		

3. Harnstoff-Chlorkupfer. — Löst man eine syrupdicke Mischung von Chlorkupfer und Harnstoff, die mit Salzsäure schwach angesäuert ist, längere Zeit über Schwefelsäure stehen

sich nach unbestimmter Zeit kleine blaue Krystalle, welchen Harnstoff und Chlorkupfer enthalten ist. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt lange nicht so leicht, als vorher beschrieben, und nur nach manchem vergeblichen Versuch ist es uns gelungen, das Präparat in schönen Krystallen zu erhalten. In den meisten Fällen, namentlich wenn die Lösung eine alkoholische war, setzte sich ein weißliches Pulver, in Wasser und Salzsäure sehr schwer lösliches, worin Kupfer und Harnstoff enthalten war, und dieses bildeten sich dann einzelne gröfsere Kry-

stalle. Diese Verbindung ist in Wasser unter Zersetzung löslich, und hinterläßt ein weißliches Pulver in einer blauen Lösung zurück, welches wir vor der Hand nicht weiter untersucht

Die Analyse führte zu folgender Formel :



0,2 Grm. Substanz gab 0,0397 Grm. Stickstoff, entsprechend 47,23 pC. Harnstoff.

0,7 Grm. Substanz gab 0,0414 Grm. metallisches Cu, entsprechend 24,79 Grm. Cu.

0,52 Grm. Substanz gab 0,0337 Grm. metallisches Cu, entsprechend 24,83 pC. Cu.

0,2 Grm. Substanz gab 0,149 Grm. AgCl, entsprechend 27,9 pC. Cl.

Daraus berechnet sich :

			Berechnet	Gefunden
Cu	1 Aeq.	31,68	24,9	24,8
Cl	1 „	35,50	27,9	27,9
+ Ur	1 „	60,00	47,2	47,2
		<hr/>	127,18.	

Gleich nach der Entdeckung des Oxamids durch Dumas stellte derselbe auch die Hypothese auf, der Harnstoff sei ein Amid der Kohlensäure zu betrachten, eine Hypothese, durch die neuesten Arbeiten von J. Natanson*) sehr Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Nach der bisher gültigen

Ansicht ist die Formel des Carbamids $N \begin{cases} H \\ H \\ CO \end{cases}$ und der Harn-

stoff wäre demnach eine polymere Verbindung mit der Formel

$2 N \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ 2 CO \end{cases}$. — Betrachtet man aber nach Gerhardt die

Kohlensäure als C^2O^4 , so stellt sich nun auch Identität zwischen den Formeln des Harnstoffs und des Carbamids heraus.

Typus	Carbamid	Harnstoff
$N^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{cases}$	$N^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ 2 CO \end{cases}$	$N^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ 2 CO \end{cases} = C^2H^4N^2O^4.$

Es schien uns interessant genug, die von J. Natanson beschriebenen Bildungsweisen des Harnstoffs zu wiederholen, wodurch wir in den Stand gesetzt sind, die Angaben desselben vollkommen bestätigen zu können.

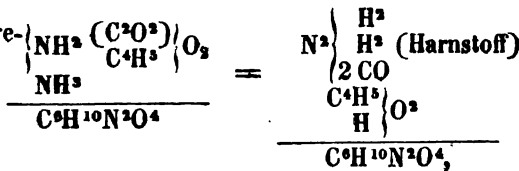
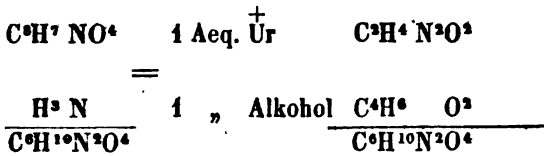
1. Einwirkung von Ammon auf carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan).

Der zu diesen Versuchen nöthige Kohlensäureäther wurde aus Oxaläther mit Natrium dargestellt, eine Operation, die sehr interessant ist und so leicht gelingt, daß sie sich als Vorlesungsversuch eignen möchte.

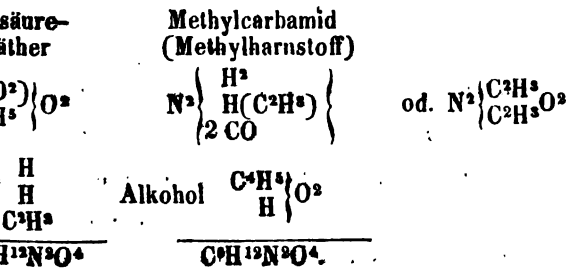
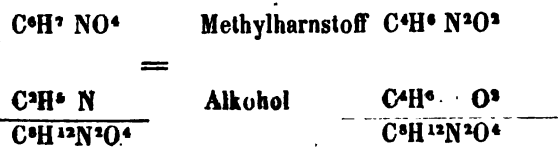
Der rectificirte Kohlensäureäther wurde in überschüssigem Ammon gelöst und darauf in zugeschmolzenen Röhren 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde im Oelbade auf 180° erhitzt. Durch die Einwirkung des überschüssigen Ammons auf das, zuerst sich bildende carbaminsaure Aethyloxyd wird letzteres zersetzt und

*) Diese Annalen XCVIII, 287.

bildet, welcher nach dem Verdunsten der Lösung fast rein zurückbleibt. Die geringe Menge des Urethans wurde mit etwas Aether weggenommen und der Harnstoff durch Umkrystallisiren aus Aether seinen charakteristischen Eigenschaften gewonnen. Die Bildung des Harnstoffs durch Einwirkung des Urethans nach folgenden Gleichungen vor sich :



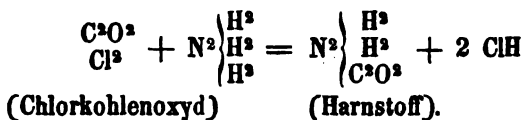
Wahrscheinlich, daß durch Einwirkung künstlicher Methylamin, Methylamin u. s. w., auf Kohlensäure-pulvirten Harnstoffe entstehen, z. B. :



Wir werden einige Versuche in dieser Richtung anstellen, da Herr Natanson in seiner Abhandlung auf diesen Punkt nicht hingedeutet hat.

2. *Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Ammoniak*
 Chlorkohlenoxydgas, erhalten durch Einwirkung von Kohlenoxydgas auf siedendes Antimonperchlorid, liesssen wir genau nach Natanson's Vorschrift mit absolut trockenem Ammoniak in einem geräumigen, aufs Sorgfältigste getrockneten Ballon zusammentreten, bis sich eine hinreichende Menge der weissen Salzmasse gebildet hatte. — Durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol liess sich endlich der gebildete Harnstoff von der grossen Menge Salmiak trennen und rein in Krystallen darstellen.

Diese Bildungsweisen lassen demnach, wie Natanson hervorhebt, keinen Zweifel mehr über die Identität des Carbamids und Harnstoffs zu :



Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen; von *Denselben*.

1. *Analytische Belege für die bei unseren Untersuchungen gefolgte Methode der Chlorbestimmung.*

Bei Bestimmung des Chlors in den oben angeführten Guanin- und Harnstoff-Doppelverbindungen wurde, wie schon Seite 324 bemerkt, folgendermassen verfahren: Die ab-

Substanz wurde mit etwas entwässertem reinem koh-
 Natron im Agatmörser fein zerrieben, das Gemisch
 Porcellantiegel gebracht, der Mörser mit einer Mi-
 etwa 1 Theil salpetersaurem Ammon und 4 Theil-
 saurem Natron nachgespült und die Substanz damit
 Nach dem Schmelzen, bei welcher Operation die
 des salpetersauren Ammons nicht zu stark sein,
 Verglimmen stattfinden darf, wurde die Masse mit
 gezogen, die erhaltene Flüssigkeit mit Salpeter-
 säuert und filtrirt. Das hierauf aus dem Filtrate
 Silber wurde nun im Porcellantiegel unter vor-
 in- und Herbewegen bis zum vollständigen Schmel-
 , dasselbe sodann durch zugesetztes reines Zink
 nte Schwefelsäure reducirt und in der vom metal-
 er und Paracyansilber abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor
 öhnliche Weise durch Silbersalzlösung bestimmt.
 Genauigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, stellten
 Versuche mit abgewogenen Mengen von Chlor- und
 an.

Angewandt : Chlornatrium = 0,7352, mit 10 CC.
 einer titrirten Cyankaliumlösung = 0,01998 Cy.
 Gesamtniederschlag von Chlor- und Cyansilber
 100° getrocknet 1,9063 (berechnet 1,9070).

Niederschlag nach unserem Verfahren behandelt
 setzt 1,8046 Chlorsilber statt 1,8040, in Procenten
 100,00.

Angewandt : Chlornatrium = 0,3218, mit 20 CC.
 der titrirten Cyankaliumlösung = 0,03996 Cy.
 Gesamtniederschlag von Chlor- und Cyansilber wog
 rechnet 0,9956.

Behandeln desselben wie in I. wurden zuletzt erhalten
 Cl statt 0,7896, in Procenten 100,12 statt 100,00.

II. *Gewichtsbestimmung des Cyans neben Chlor.*

Auf das angeführte Verfahren der Chlorbestimmung stickstoffhaltigen organischen Körpern lässt sich auch leicht eine Methode der gewichtlichen Bestimmung des Cyans neben Chlor gründen, die gar nicht unzweckmäßig sein dürfte.

Hat man in einer Substanz Chlor und Cyan neben einander zu bestimmen, so fällt man in der Lösung derselben das Cyan mit dem Chlor durch Silbersolution, trocknet den Niederschlag bei 100°, wiegt, schmilzt ihn unter Umschwenken bis alles Cyan entwichen, reducirt das zurückbleibende Gemisch von Chlor- und Paracyansilber wie oben angegeben und bestimmt in der dadurch erhaltenen Flüssigkeit das Chlor wie gewöhnlich. Zieht man nun die erhaltene Menge Chlorsilber von der Quantität des anfänglich erhaltenen gemischten Niederschlags ab, so muss die resultirende Zahl die Menge des Cyansilbers bezeichnen, welche in dem gemischten Niederschlag enthalten war.

Wir haben zur Prüfung dieser sehr einfachen Methode der gewichtsanalytischen Trennung von Chlor und Cyan ebenfalls mehrere Versuche angestellt und dabei ganz genaue Resultate erhalten. Ueber das practische Verfahren bei derselben sind weitere Details überflüssig, da dasselbe ganz dem in I. angegebenen entspricht; wir haben hierüber nur noch zu bemerken, dass es am zweckmäßigsten ist, bei Auswaschen der gemischten Chlor- und Cyansilberniederschläge im Porcellantiegel die Waschwasser auf gewogenen Filter zu geben und erst zuletzt nach beendigter Analyse die Verhältnisse von Chlor- und Cyansilber in den auf dem Filter befindlichen kleinen Spuren durch Rechnung aus den übrigen Resultaten zu bestimmen.

Ueber das Bor;

von *F. Wöhler* und *H. Sainte-Claire Deville*.

(Zweite Abhandlung.)

Wir haben in einer früheren Mittheilung *) ein neues Verfahren beschrieben, nach welchem man das Bor in zwei verschiedenen Zuständen, als graphitartiges Bor und als diamantartiges Bor, erhält. Seitdem haben wir zu wiederholten Malen krystallisirtes Bor dargestellt und seine physikalischen Eigenschaften möglichst sorgfältig untersucht, und gleich jedesmal die untersuchten Substanzen der Analyse überworfen. In dem Folgenden geben wir die Resultate dieser Versuche.

Das krystallisirte durchsichtige Bor zeigt verschiedene Farben, von der dunkelgranatrothen, so dafs es selbst in dünnen Schichten undurchsichtig ist, bis zur honiggelben, wo es fast farblos ist. Wir haben das Bor in diesen verschiedenen Zuständen untersucht und gefunden, dafs sich die Zusammensetzung zugleich mit der Färbung etwas ändert. Wir haben jetzt drei verschiedene Varietäten, welche dieselbe Krystallform zu besitzen scheinen, so viel man wenigstens nach einigen Winkeln urtheilen kann, welche an mehreren derselben gemessen wurden. Aber eine dieser Varietäten wurde in so deutlichen und glänzenden Krystallen erhalten, dafs die Winkel sich mit Genauigkeit bestimmen lassen. Das krystallisirte Bor hat zur Grundform ein quadratisches Prisma, an welchem, berechnet nach der Neigung der Flächen des am stärksten ausgebildeten Octaëders, die Hauptaxe zu den Nebenaxen im Verhältnisse 0,577 zu 1 steht.

*) Diese Annalen CI, 113.

Die an dem Krystall beobachteten Formen sind : zwei Öder (111), (221), welche auf die Kanten der Basis gesetzt sind, das Prisma (110) und ein zweites Prisma (dessen Flächen die Kanten des ersteren abstumpfen. Neigungen dieser Flächen gestatten, das Bor als mit Zinn isomorph zu betrachten. Wir verdanken diese Bestimmung den Herren Sella und Sartorius von Waltershausen*). In dem Folgenden geben wir die Winkel (Normalen der Flächen), welche wir gefunden haben :

	Gefunden	Berechnet nach Herrn
110 zu 221	31°29'	31°33'
221 zu 111	19°36'	19°27'
der aneinanderliegenden Flächen des Octaëders 111	77°50'	77°50'
der abwechselnden Flächen . . .	53°	53° 2'
der nebeneinanderliegenden Flächen der beiden Prismen 110 zu 100	45°	
der abwechselnden Flächen . . .	90°	

*) Während wir unsere Messungen ausführten, erhielt Herr v. Sella von Herrn Sella einen Brief, welchem wir Folgendes entnehmen :

„Herr Govi war im Besitz des von Wöhler und Deville dargestellten Bors. Ich habe drei kleine Krystalle gemessen, deren größte Dimensionen zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ Millimeter schwanken. Ich finde, daß diese Krystalle dem quadratischen Systeme angehören. Diefes ist sehr merkwürdig, denn unter den Metallen, deren Krystallform bekannt ist, hat nur das Zinn eine andere als rechteckige oder rhomboëdrische Form. Aber was noch merkwürdiger ist, das ist der Isomorphismus des Bors mit dem Zinn. Ich finde daher That nach den von Miller gegebenen Messungen, indem ich die Formeln der Flächen etwas anders schreibe, wie bei dem Zinn, die Flächen (100), (110), (221), und den Winkel der Normalen (110) zu (221) = 31°28'. Nur fehlt am Bor die an den Krystallen des Zinns am meisten entwickelte Fläche, deren Formel, bezogen auf die Form des Bors, (332) sein würde.“

Die ausführlichen Messungen, welche Herr Prof. von Waltershausen vorgenommen hat, werden wir nächstens mittheilen.

ene Krystall war dunkelgranatroth, jedoch durch-

specifische Gewicht des Bors ist 2,68, also etwas
als des Siliciums. Man wird bemerken, daß das
Gewicht des Siliciums auch das der Kieselsäure
specifische Gewicht des Bors aber erheblich größer
Borsäure, und das specifische Gewicht des Dia-
groß im Verhältniß zu der der flüssigen Kohlen-
em wir hier eine Zusammenstellung machen,
re Untersuchungen rechtfertigen können, bemer-
h, daß in dieser Reihe vor dem Silicium das
kommt, dessen specifisches Gewicht kaum zwei
on dem des Corunds beträgt.

te des Bors ist bei verschiedenen Krystallen
chieden, doch stets weit größer als die des
dieser Beziehung muß man die drei Varietäten
n, deren wir bereits erwähnten, unterscheiden:

Bor bildet metallglänzende Blätter, deren Glanz
dem des Diamants gleich kommt; es sieht schwarz
sichtig aus, ist jedoch in den dünneren Theilen
lls durchscheinend. Diese Art Bor hat einen
en Blätterdurchgang und die Krystalle sind defst
zerbrechlich, aber seine Härte ist sehr bedeu-
tet den Diamant. Ein Diamant mit natürlichen
cher durch Diamantpulver nur sehr langsam an-
rd, ließ sich mittelst Bor an den Kanten in der
en, daß vorher daran vorhandene Vertiefungen
ngen ganz verschwanden. Herr Quillot, ein
Steinschleifer, welcher diese Versuche in seinem
llen ließ und sie mit Aufmerksamkeit verfolgte,
mit, daß das Bor, wiewohl es den Diamant an-
langsamer als das Diamantpulver darauf einwirkt,
ch Verlauf einer gewissen Zeit das Werkzeug,

auf welches das Borpulver aufgetragen ist, sich verach-
was für das Bor eine geringere Härte als für den Di-
anzeigt. Diese Varietät des Bors bildet sich jedesmal,
man bei der Darstellung desselben die Borsäure und
Aluminium nur kurze Zeit in Berührung läßt und wenn
Operation bei niedriger Temperatur vor sich geht;
scheinen uns diese Bedingungen für die Entstehung
Varietät Bor noch nicht ganz definitiv festgestellt zu
Es sind darin enthalten:

Kohlenstoff	2,4 pC.
Bor	97,6 „
	<hr/> 100,0.

Die Analyse des Bors ist eine Operation, wobei
einige Schwierigkeiten zu überwinden hatten. Wir verfu-
in folgender Weise. Das abgewogene und in ein Platinschiff-
chen gebrachte Bor wurde in einer langen Röhre von
mischtem Glase, die da, wo das Platinschiffchen sich
befand und das Chlor zuströmte, bis zum Erweichen
Glases erhitzt war, in einem Chlorstrom verbrannt.
bildet sich Chlorbor, welches entweicht, und es bleibt
zurück, die man wägt und dann im Sauerstoffstrom
brennt, wobei man die gebildete Kohlensäure auffängt;
hat die Kohle noch die Form der Borkrystalle, welche
in das Platinschiffchen gab. Bei dieser Operation bildet
stets eine geringe Menge eines weissen, schwach gelblich
Sublimats, welches in Berührung mit Wasser sich erhitzt
sich darin, namentlich bei längerer Einwirkung desselben
fast vollständig auflöst. Man findet darin Chlorschwefel,
der Einwirkung des Chlors auf das vulkanisirte Gault
herstammend, und Borsäure, deren Sauerstoff durch den Ch-
strom geliefert wurde, welcher stets etwas Sauerstoff ent-
mag nun dieser herrühren noch von der ursprünglichen
Apparat enthalten gewesenen Luft, oder von der Einwirk

ture auf den Braunstein, oder von der Feuchtigkeit, welches man mittelst der gewöhnlich zu diesem gewendeten Apparate nur äußerst schwierig volltrocknen kann. Unter diesem Einfluss bildet sich eine feste, durch Wasser zu Chlorwasserstoff und zersetzbare Substanz, von welcher man bei der Analyse des Chlorbors ansehnliche Mengen erhält; wir werden, ihre Natur und Zusammensetzung genauer zu untersuchen.

Man kann auch vorkommen, dass dieses Sublimat Aluminium

Um dieses nachzuweisen, dampft man die Auflösung des Salzes fast bis zur Trockne ab, und setzt etwas salzsaures Ammonium-Fluornatrium (besser Fluorammonium) und eine geringe Schwefelsäure zu. Man erhitzt alsdann, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, und behandelt den Rückstand mit Wasser. Bei dem Filtriren der Flüssigkeit bleibt eine kleine Menge einer sandartigen Substanz zurück, die Kieselerde herrührt, die aus dem Fluornatrium oder dem Bor stammt, welches letztere Silicium enthält. Die Flüssigkeit, mit Ammoniak versetzt und zum Kochen abgedampft, hat uns für die Proben der Varietät des Bors, die wir eben besprochen, keine Thonerde ergeben; enthalten Thonerde, so wird diese nach den bekannten Methoden bestimmt.

Das Bor zeigt sich auch in Form vollkommen farblos und durchsichtiger Krystalle, welche als lange ausgerichtete Prismen an einander gereiht sind, wie die Zähne eines Zahnrades. Manchmal erhält man sehr kleine Krystalle, welche vollkommen prismatisch sind und an den Enden 8 Flächen zeigen, die wahrscheinlich den oben besprochenen Octaëdern entsprechen. Sie sind im höchsten Grade diamantglänzend, die Härte ist etwas geringer als die der vorhergehenden Varietät. Auch scheinen Säuren und namentlich Königswasser

wasser bei lange andauernder Einwirkung ihre Oberfläche etwas anzugreifen. Man erhält diese Krystalle jedes wenn man Borsäure mit einem Ueberschufs von Aluminium in einem Kohletiegel lange Zeit sehr stark erhitzt. Man mindestens 5 Stunden lang die Temperatur auf Nickelschmelzhitze halten; nur wenige Tiegel widerstehen hierbei.

Die Zusammensetzung dieser Varietät des Bors ist schwankend. Die folgende Analyse giebt eine Vorstellung von dem durchschnittlichen Verhältniß der darin enthaltenen Bestandtheile; sie wurde mit sehr schönen, ausgewählten Krystallen angestellt :

Kohlenstoff	4,2 pC.
Aluminium	6,7 „
Bor	89,1 „
	<hr/>
	100,0.

Wenn es gelingt, etwas voluminöse Krystalle, die nur aus Zusammenwachsungen einzelner Individuen sind, von dieser Substanz darzustellen, so wird dieselbe gewiß als Edelstein Anwendung finden können.

III) Die härteste Varietät des Bors, die noch bei weitem härter ist als die zuerst besprochene, wird erhalten, wenn man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium bei einer so hohen Temperatur einwirken läßt, daß die Borsäure sehr rasch verflüchtigt wird; um 1 bis 2 Grm dieser Varietät zu erhalten, muß man in verschlossenen Gefäßen, in Apparaten von dichter Kohle, 20 bis 30 Grm. Borsäure verdampfen und jedesmal 2 bis 3 Stunden lang erhitzen. Es bleibt alsdann in dem Tiegel eine blasige Masse von rother, ins Hell-Chocoladefarbige ziehender Farbe, welche die Varietät des Diamants, die als *Bour* bezeichnet wird, ganz ähnlich aussieht; dieselbe ist mit sehr stark glänzenden Borkrystallen überzogen, welche man durch Behandlung mit Natron und Salzsäure von Eisen oder anderen Metallen

minium befreien muß. Leider läßt sich das Bor auf diese Art nicht von der Thonerde befreien, die es durchzieht und in Gegenwart leicht erkennbar ist. Deshalb können wir die Analyse dieser Varietät Bor hier nicht geben, obwohl uns die letztere von allen drei Varietäten dieser Substanz die härteste zu sein scheint *).

Diese Art Bor zeigt sich unter dem Mikroskop als ganz aus kleinen Krystallen zusammengesetzt; auch mit dem Auge lassen sich deutlich Kryställchen erkennen, die nur sehr klein sind und sich der Messung entziehen. Die Härte dieses Körpers ist so groß, daß sie, nach Herrn Bilot, der des Diamants nicht nachsteht, und wenn man zum Schleifen anwendet, so zeigt er nachher denselben Grad der Feinheit wie vorher, was, wie es scheint, etwas ganz gutes Diamantpulver Eigenthümliches ist. Er läßt sich mit äußerster Schwierigkeit zerdrücken und bietet auch in dieser Beziehung die größte Aehnlichkeit mit der Art Bor, welche die Steinschleifer als *Botor* bezeichnen.

Wir haben noch darauf einzugehen, wie die Analysen ausgefallen sind, deren Resultate oben angegeben wurden.

Der Kohlenstoff, welchen wir in den Borkrystallen gefunden haben, muß nothwendig als Diamant in denselben enthalten sein. Denn, wie aus allen unseren Analysen hervorgeht, in dem Maße, als der Gehalt an Kohlenstoff zunimmt, steigt auch die Durchsichtigkeit zuzunehmen; und andererseits weiß man, daß einige Tausendtheile schwarzer Kohle selbst noch weniger hinreichen, Glasmassen, in welchen

*) Man wird bemerken, daß die Thonerde, in Gegenwart des Chlors und des Kohlenstoffs, welchen das Bor enthält, Kohlenoxyd und Chloraluminium geben kann. Wir haben bei allen unseren Analysen große Sorgfalt darauf verwenden müssen, vorher die Krystalle sorgfältigst auszuwaschen, um dieser Fehlerquelle möglichst zu entgehen.

man den Kohlenstoff nicht mit der durch ihn gefärbten Substanz verbunden annehmen kann, intensiv dunkel zu färben. — Man muß außerdem auch annehmen, daß der Kohlenstoff mit dem Bor, von welchem er doch in seiner Krystallform abweicht, zusammenkrystallisirt ist. Diese Annahme steht in Einklang mit einigen Thatsachen, nach welchen die Substanz, wenn in vorherrschender Menge vorhanden, deren Substanzen, mit welchen sie gewisse Analogiee in dem chemischen Verhalten hat, ihre Krystallform gleich aufzwingen kann. Der Thonerdegehalt einiger Hornblendenarten giebt hierfür ein Beispiel ab. Außerdem steht es noch nicht fest, ob nicht der Diamant, wie eine so große der natürlich vorkommenden Körper, dimorph ist und unter noch unbekanntem Umständen die Form des Bors annehmen kann. Der selenhaltige Schwefel, welchen man künstlich durch eine Lösung von Selen und Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten kann, bietet etwas Analoges. Der Schwefel wird alsdann, wenn man gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet, selenhaltig. Die Menge des ihm beigemischten Selens kann bei der geringen Löslichkeit des letzteren, nur klein sein, aber die Anwesenheit des Selens, dessen Krystallform ganz mit der des Schwefels Nichts gemein hat, läßt sich in dem so dargestellten selenhaltigen Schwefel, dessen Winkelmaße von Mitscherlich für den rhombischen Schwefel angegeben übereinstimmend gefunden wurden, sehr leicht qualitativ nachweisen.

Uebrigens bedarf der Isomorphismus der einfachen Körper und das Zusammenkrystallisiren derselben noch experimenteller Untersuchungen, die mit der kleinen Zahl solcher Substanzen anzustellen wären, welche sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens so nahe stehen, daß sie sich nicht nach festen Aequivalentverhältnissen, sondern zu bloßen Mischungen mit einander vereinigen. In dieser Art können

der Kohlenstoff, das Bor und das Silicium *) sich gegenseitig auflösen, ohne feste Verbindungen einzugehen, und in dem krystallisirten Bor enthalten sein, ohne dafs dieses eine andere Krystallform zeigte. Das Gegentheil findet statt, wenn das Silber, das dem Blei so nahe steht, sich in diesem auflöst. Bekanntlich (das Verfahren, diese beiden Metalle durch Krystallisation von einander zu trennen, beruht auf dieser Thatsache) krystallisirt das Blei dann aus, ohne erhebliche Menge Silber mit sich zu ziehen; es scheidet sich aus wie ein wasserfreies Salz aus einer gesättigten wässerigen Lösung.

Diese Bemerkungen finden Anwendung auf das Aluminium, dessen Anwesenheit in dem Bor nach sehr veränderlichen Verhältnissen (im Betrag von 0 bis 13 pC.) niemals eine wahre chemische Verbindung anzeigt; denn der Formel AlB , würden schon nahezu 20 pC. Aluminium entsprechen. Diese neue Thatsache wird, wie wir hoffen, mit dazu beitragen, die Bedingungen erkennen zu lassen, unter welchen man die chemisch-einfachen Körper als isomorph betrachten kann; sie kann auch die von dem einen von uns schon ausgesprochene Ansicht unterstützen, nach welcher das Aluminium mit demselben Recht mit dem Kohlenstoff und dem Bor in eine Reihe zu setzen wäre, mit welchem das Antimon mit dem Stickstoff und dem Phosphor in eine Reihe gestellt wird.

*) Wir sagen das Silicium, obgleich desselben nicht in den in dieser Abhandlung angeführten Analysen erwähnt wurde, weil in mehreren Fällen seine Anwesenheit angezeigt war.

Ueber ein mexicanisches Meteoreisen ; von Dr. G. Jordan.

Zur Vervollständigung der Geschichte der merkwürdigen Meteoreisenmassen aus Mexico, über welche Oberbergrath Burkart neuerlich die ausführlichsten Nachrichten mitgetheilt hat*), giebt Herr Dr. Jordan in Saarbrück von dem in seinem Besitz befindlichen Stück, dessen schon Bd. X. S. 384 erwähnt wurde, die folgende nähere Beschreibung.

„Das Stück Meteoreisen von Jiquipilco in Mexico verdanke ich der Güte meines Freundes G. A. Stein, eine vollständige, individualisirte Masse, deren Gestalt mit der einer Birne vergleichbar ist, wenn man sich solche der Länge nach, an der dickeren Hälfte von beiden Seiten, an der dünneren von zwei Seiten zusammendrückt und etwas gebogen, mit theils abgerundeten, theils ziemlich scharfen Kanten und mit Fingereindrücken, von welchen die tiefste und längste an dem unteren dickeren Ende liegt, ansehen denkt. Geht man von der Vorstellung eines einmal leicht veränderlichen Aggregatzustandes der Masse aus, wird man auf den Typus der Tropfenform geführt, während die Unregelmäßigkeiten der Oberfläche äusseren Einwirkungen auf den noch nicht völlig erstarrten Körper zugeschrieben werden könnten. — Das Gewicht beträgt $5\frac{1}{2}$ Pfund, die Länge 17 Centimeter, die grösste Breite 8, die grösste Dicke 7 CM.

„Der äussere Theil der Masse besteht aus einer oxydirt dem dichten Brauneisenstein, zum Theil auch dem Brauneisen-

*) v. Leonhard u. Bronn's Jahrbuch der Mineralogie 1856, S. 257.

eker ähnlichen Rinde, auf welcher hier und da gelbe Tröpfchen von Eisenchloridlösung zum Vorschein kommen. Eine etwa 4 CM. lange und $2\frac{1}{2}$ CM. breite Fläche am mittleren Theile der Masse war an Stelle der Rinde mit einem dünnen Ueberzug neueren Eisenrostes bedeckt, unter welchem Einstriche zu erkennen waren. An dieser Stelle waren keine Tröpfchen zu bemerken.

Zum Anschleifen wurde die erwähnte, schon früher einmal mit der Feile angegriffene Stelle benutzt. Dabei zeigte sich die oxydirte Rinde in sehr verschiedener Dicke, von der eines Kartenblattes bis zu einigen Millimetern. Die Wittmann'stätten'schen Figuren verriethen sich schon beim Poliren der Fläche und traten nach dem Aetzen in voller Schönheit hervor. Sie bilden mehrentheils gröfsere und kleinere, nicht ganz gerade verlaufenden schmalen Leisten von dreiecksförmiger eingefasster, bald fast rechtwinkelige, bald mehr abgewinkelte Parallelogramme, zwischen denen Trapeze, Trapezoide und Dreiecke eingelagert sind. Gestalt und Gruppierung der Figuren sind ganz ähnlich denen auf einer polirten und theilweise geätzten, theilweise blau angelaufenen Fläche eines früher von Freund Stein erhaltenen Stückes der ursprünglich 13 Pfund schweren Masse, welche Dr. Riccochea analysirt hat. An manchen Leisten von Schreier'stätten an beiden Stücken und besonders schön auf der blau angelaufenen Fläche unterscheidet man deutlich zwei aneinander geschmiegte Plättchen. Ein Blick auf diese Figuren, der wie an anderen Meteoreisen, verleitet mich zu der Vorstellung von der Entstehung dieser Massen aus einem Haufwerk einzelner, ursprünglich getrennt gewesener (krystallinischer) Körper, welche im noch glühenden Zustande durch zusammenziehende Kräfte zusammengeschweisft wurden*):

*) Eine andere Vorstellung wäre, dafs diese Eisenmassen sich lange Zeit hindurch in einem glühenden, also erweichten Zustande befunden

„Dieses Eisen ist nicht passiv, wie eine Probe mit Kupfer-
vitriollösung zeigte. In der Rinde war kein anderes Mineral,
kein Olivin, kein Schwefeleisen zu entdecken.“

Zu der Analyse dieses Meteoreisens, welche von Dr. Nason
in meinem Laboratorium gemacht wurde, diente eine Spähne,
von Dr. Jordan übersandten, beim Abfeilen gewonnen.
Es wurden davon 5 Grm. in verdünnter Salzsäure
aufgelöst. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hatte
nur sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff.
Der schwarze, unlösliche Rückstand betrug 0,108 Grm., also
2,16 pC. Er bestand, wie gewöhnlich, wesentlich aus Phosphor-
nickeleisen. Im Ganzen wurden folgende Bestandtheile
gefunden :

Eisen	90,133
Nickel mit etwas Kobalt	7,241
Phosphor	0,376
Unlöslicher Rückstand	0,216
Schwefeleisen	Spur
Verlust	2,034
	<hr/>
	100,000.

Der Verlust besteht wenigstens größtentheils aus Schwefel-
stoff, und beruht auf dem Umstand, daß die Feilspähne
gerostet waren. In der Zusammensetzung stimmt also das
Eisen sehr nahe mit der von Dr. Pugh analysirten 220 P.
schweren Masse von Jiquipilco überein, welche im Besitz
Herrn Stein ist *).

hätten, während dessen sich das krystallinische Gefüge bilden
die krystallinische Ausscheidung des Phosphornickeleisens statt
konnte. Wenigstens könnte dafür die Erfahrung sprechen,
dicke Massen von feinkörnigem Roh- und Stabeisen, Monate
in glühendem Zustand erhalten, ein so großblättriges Gefüge
nehmen, daß große Würfel daraus gespalten werden kö-
nnen. Vgl. Pogg. Ann. XXVI, 182.

*) Diese Annalen XCVIII, 385.

Über die Darstellung und einige Eigenschaften des Magnesiums;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *Caron*.

Die Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Magnesiums bietet ein besonderes Interesse in der Beziehung, den Platz bestimmen zu lassen, welcher dem Metall in der von Thénard aufgestellten Classification der Metalle anzuweisen ist.

Die chemischen Eigenschaften des Magnesiums hat Bussy sorgfältig studirt, welchem man die Entdeckung dieses Metalls verdankt, und alle Versuche, die wir mit grösseren Mengen dieses Körpers angestellt haben als man zur Zeit von Bussy's Untersuchung hätte erhalten können, haben von ihm angegebenen Resultate bestätigt. Dasselbe gilt auch hinsichtlich dessen, was Bunsen gefunden hat, welcher verhältnissmässig grosse Mengen von Magnesium, das auf electrolytischem Wege dargestellt war, zu seiner Verfügung hatte.

Doch giebt es eine Eigenschaft des Magnesiums, welche nicht wahrgenommen wurde*) und auf die wir durch diese Mittheilung aufmerksam machen wollen; eine Eigenschaft, die das Magnesium mit dem ihm in so vielen Beziehungen stehenden Zink gemein hat. Das Magnesium ist flüchtig wie das Zink, und zwar verflüchtigt es sich nahezu bei derselben Temperatur wie das letztere Metall. Wir haben mit Leichtigkeit etwa 30 Gramms in einem aus dichter Kohle angefertigten Apparat, wie ihn der eine von uns schon früher

*) Wohler bemerkte bereits, daß das Magnesium ein flüchtiges Metall sein muß, da es beim Erhitzen in der Luft mit weisser Flamme, wie Zink, unter Bildung eines weissen Dampfes von Magnesia verbrennt (diese Annalen LXXVIII; 369). D. B.

beschrieben*), destillirt. Wenn das Magnesium rein verflüchtigt es sich ohne einen Rückstand zu lassen, und sublimirte Metall ist weifs, mit einer kleinen Menge Magnesia umgeben. Unreines Magnesium läfst in dem schiffchen eine gewisse Menge einer schwarzen, sehr le und complicirt zusammengesetzten Substanz zurück, wir später besprechen werden; und das destillirte Magnesium ist alsdann mit kleinen farblosen und durchsichtigen besetzt, welche sich leicht in Magnesia und Ammonia setzen; es wird hiernach die Existenz einer Verbindung Magnesium und Stickstoff wahrscheinlich, welche den würdigen Stickstoffverbindungen analog wäre, die W und H. Rose für eine Reihe unzerlegbarer Substanzen nen gelehrt haben.

Das Magnesium schmilzt bei einer dem Schmelz des Zinks sehr nahen Temperatur. Etwas stärker entzündet es sich und brennt es mit heller Flamme, in ober man von Zeit zu Zeit blaue Strahlen wahrnimmt, als lich wenn man den Sauerstoffstrom eines Knallgasge auf das geschmolzene Metall leitet. Die Verbrennung Magnesiums geht unter allen den Erscheinungen vor die für das Zink beobachtet sind, und wie sie bei flüchtigen Metall, dessen Oxyd nicht flüchtig und unsch bar ist, sein müssen: es zeigt sich eine glänzende Fl Bildung von Magnesia-Pompholix und rasche Verbren

Das specifische Gewicht des Magnesiums fanden = 1,75. Wir untersuchen jetzt seine Hämmerbarkeit, Ductilität und die damit in Zusammenhang stehenden p kalischen Eigenschaften; wir werden auch die Leitungsk keit dieses Metalls für Electricität kennen lehren, w Bestimmung wegen des ungemein niedrigen specifischen

*) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 182.

wichts des Magnesiums von Interesse ist. Dieses Metall läßt sich sehr gut feilen, und nimmt eine vortreffliche Politur an. An der Luft erhält es sich ziemlich gut, wenn es rein und seine Oberfläche polirt ist; auch in dieser Beziehung ist es dem Zink vergleichbar, welches übrigens vielleicht ein wenig besser der Einwirkung der Luft widersteht.

Zur Darstellung des Magnesiums wenden wir ein schon zur Reduction des Aluminiums befolgtes Verfahren an, welches man indessen für das Magnesium etwas abändern muß, da das letztere Metall specifisch leichter ist als die Masse, in welcher es sich bildet.

Man stellt Chlormagnesium mit möglichster Sorgfalt nach dem gewöhnlichen Verfahren dar; man mischt 600 Grm. dieses Salzes mit 100 Grm. vorher geschmolzenem Chlor-Natrium (oder besser mit der von Wöhler empfohlenen Mischung von Chlornatrium und Chlorkalium) und 100 Grm. einem Fluorcalcium, welche Zusätze vorher gepulvert wurden; zu diesem Gemenge setzt man 100 Grm. Natrium in Klümpchen, und mengt Alles gut zusammen. Diese Masse trägt mittelst eines Eisenblechs in einen stark glühenden Tiegel ein, und schließt letzteren mit seinem Deckel. Nach einiger Zeit macht sich die Einwirkung bemerkbar; wenn es Geräusch aufgehört hat, nimmt man den Deckel des Tiegels hinweg und rührt mit einer eisernen Stange, bis das Gemenge der geschmolzenen Substanzen gleichförmig und die obere Theil der flüssigen Masse rein ist. Man sieht dann deutlich die Magnesiumkügelchen; man läßt den Tiegel außerhalb des Ofens erkalten, und wenn die Salzmasse nahe daran zu erstarren, rührt man noch einmal um und vereinigt mit einer Eisenstange die kleinen zerstreuten Metallmassen. Dann läßt man auf eine Eisenplatte aus, und nach dem Zerschlagen der Masse kann man die Magnesiumkügelchen aus ihr

anzulesen *). Man kann alsdann die Masse noch ein- oder zweimal umschmelzen, und findet jedesmal noch etwas Magnesium. 600 Grm. Chlormagnesium und 100 Grm. Natriumchlorid gaben uns 45 Grm. Magnesium.

Das so erhaltene rohe Magnesium wird in einem aus dichter Kohle angefertigten Schiffchen in eine aus demselben Material bestehende Röhre gebracht, und zu starkem Rothglühen, fast zum Weissglühen erhitzt, während ein langsamer Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet wird. Man legt die Röhre stark geneigt in den Ofen, und alles verflüchtigte Magnesium condensirt sich dann vor dem Kohlschiffchen und läßt sich nach dem Erkalten leicht herausnehmen. Man schmilzt es dann in einem Gemenge von Chlormagnesium, Chlornatrium und Fluorcalcium. Durch allmählig vermehrten Zusatz des letzteren macht man das Salzgemisch weniger schmelzbar als das Magnesium, so daß es zuletzt in dem Augenblick abgiefsen kann, wo das erste erstarrt.

*) Ich habe mich durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens von seiner Zweckmäßigkeit überzeugt. Man erhält dadurch das Magnesium in silberweißen Kugeln von einer Größe, wie man sie vorher gesehen hat. Eine partielle, sehr glänzende Verbrennung durch den Zutritt der Luft scheint nicht zu vermeiden zu sein. Es scheint es besser, die Salzmasse mit dem Magnesium erstarren zu lassen und dann den Tiegel zu zerschlagen. Durch Wasser befreit man die Kugeln von anhängender Salzmasse; noch blanker werden sie in einer verdünnten Lösung von Salmiak oder kohlensaurem Ammoniak, worin man sie aber nur wenige Minuten lang liegen lassen darf, weil sie sich unter Wasserstoffentwicklung darin auflösen. Man wäscht sie dann sorgfältig ab und trocknet sie in der Wärme. Ein solcher Reduktionsversuch gelang auch mit einem Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlornatrium, bereitet durch Eindampfen der gemischten Auflösungen von Chlormagnesium und Kochsalz und Schmelzen der Masse, wobei, wie bei der Anwendung von Salmiak, das Chlormagnesium unzersetzt bleibt. W.

Destillirt man das Magnesium in einem raschen Strom Wasserstoffgas, so wird etwas metallischer Staub ziemlich mit fortgeführt, welcher in dem Wasserstoffgas noch suspendirt ist, das aus dem Apparat heraustritt. Zündet man dieses Gas an, so hat man eine der schönsten Flammen, die man nur hervorbringen lassen. Es ist dieß ein hübscher Magieversuch.

Seit langer Zeit sind Versuche darüber im Gange, die Reaction der Metalle der alkalischen Erden durch Kohle zu bewirken. Ueber die Resultate wird bald Näheres mitgetheilt werden.

Ueber eine neue Bildungsweise des Silberoxyduls.

Es ist bekannt, daß das gelbe arsenigsaure Silberoxyd sowohl beim Erwärmen für sich als auch beim Erwärmen mit Kalilauge schwarz wird. Es schien mir der Mühe werth zu sein, dem Vorgang hierbei näher zu untersuchen, da nach dem Verhalten des arsenigsauren Kupferoxyds, welches durch Kalilauge in rothes Kupferoxydul verwandelt wird, die Bildung von dem bis jetzt noch wenig gekanntem Silberoxydul vermuthet werden konnte. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Wird das gelbe arsenigsaure Silberoxyd mit concentrirter Natronlauge übergossen und erwärmt, so wird es rasch schwarz. Zur Vollendung der Einwirkung muß man längere Zeit zum Sieden erhitzen, die Flüssigkeit von dem sich leicht absetzenden schwarzen Pulver abgießen und dasselbe mit neuer concentrirter Natronlauge kochen. Ohne diese Vorsicht bleibt es arsenikhaltig. Es wird dann gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen ist es ein schweres schwarzes Pulver mit einem Schein ins Graue. Unter dem Polirstahl nimmt es dunkeln Metallglanz an.

Die Natronlauge enthält nun *arseniksaures* Natron, zuweilen selbst auskrystallisirt. Fällt man die Arseniksäure mit Magnesiumsalz und Ammoniak, so findet man in der abfiltrirten Flüssigkeit keine arsenige Säure.

Der schwarze Körper ist ein Gemenge von Silberoxydul im Verhältniß gleicher Aequivalentgewichte bildet dadurch, daß von 1 Aeq. $\text{Ag}^{\text{As}} \frac{2}{3}$ des Sauerstoffs vom Silberoxyd die arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt, $= \text{Ag}^{\text{O}} + \text{Ag} + \text{AsO}^{\text{As}}$.

Beim Erhitzen für sich wird er leicht zu grauweißem metallischem Silber unter Verlust von 2,4 pC. Sauerstoff. Reines Silberoxydul würde 3,56 pC. verlieren. Mit Chlorsilberwasserstoffsäure übergossen wird er etwas grauer und ändert überhaupt sein Ansehen, indem er dadurch in ein Gemenge von Silber und Chlorsilber verwandelt wird, letzteres auch ziehbar durch Ammoniak. Aehnlich verhält sich Cyanwasserstoffsäure. In Salpetersäure ist er leicht löslich zu Oxydsilber unter Entwicklung von Stickoxydgas.

Wird arseniksaures Silberoxyd für sich in einem Glasrohr erhitzt, so wird es bei einer gewissen Temperatur schwarz. Erhitzt man etwas stärker, so sublimirt sich arsenige Säure. Ammoniak zieht dann, mit Hinterlassung von metallischem Silber, *arseniksaures* Silberoxyd aus, fällbar nach seiner eigenthümlichen röthlichbraunen Farbe durch Salpetersäure. Hieraus muß man schließen, daß 2 At. arseniksaures Silberoxyd zerfallen in 1 At. arseniksaures Silberoxyd, 1 At. Silberoxydul, 1 At. Silber und 1 At. arsenige Säure.

Als zur Bereitung des arseniksauren Silberoxyds gewöhnliche arsenige Säure angewendet wurde, bekam man ein antimonhaltiges Präparat, obgleich die arsenige Säure in Ammoniak gelöst war. Wurde das durch Behandlung mit Natronlauge gewonnene schwarze Oxydul geglüht und das Silber dann in Salpetersäure gelöst, so blieb weißes antimon-

saures Silberoxyd ungelöst zurück. Um das Silbersalz frei von Antimon zu erhalten, wurde eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniak so lange gekocht, bis das meiste Ammoniak verflüchtigt und ein großer Theil der arsenigen Säure ausgeschieden war. Die Lösung wurde dann mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, der geringe, gelblichweiße, antimonhaltige Niederschlag abfiltrirt und die Lösung dann vorsichtig mit Ammoniak gefällt. Der lebhaft gelbe Niederschlag ist anfangs flockig, sinkt aber bald, namentlich beim Erwärmen, zu einem schweren gelben Pulver zusammen.

Bei diesen Versuchen hatte ich Gelegenheit, die Beobachtung von Hirzel*) zu bestätigen, dass aus einer Auflösung von arseniger Säure in Ammoniak, aus der zuerst arsenigsaures Ammoniak auskrystallisirt war, sich beim freiwilligen Verdunsten sehr große, ganz ungewöhnlich aussehende Krystalle von ammoniakfreier arseniger Säure abscheiden. Sie bildeten, vergleichbar den sogenannten Eisenrosen vom Gotthardt, rosenförmige Aggregate von tafelförmigen Krystallen von sehr lebhaftem Perlmutterglanz. Sie bestehen offenbar aus Segmenten von regulären Octaëdern, ähnlich den tafelförmigen Alaunkrystallen. W.

Ueber das Verhalten des Jods zu basisch-essigsaurem Lanthanoxyd; nach A. Damour**).

Löst man Lanthanoxyd oder kohlensaures Lanthanoxyd in einem Ueberschusse von Essigsäure, verdünnt die saure

*) Archiv der Pharmacie XCIX, 268.

**) Compt. rend. XLIII, 976.

Lösung mit viel Wasser und übersättigt die Flüssigkeit der Kälte mit Aetzammoniak, so scheidet sich basisches saures Lanthanoxyd in gallertartigen durchscheinenden Massen aus, welche während einiger Zeit in der Flüssigkeit bleiben. Sammelt man dieses basische Salz, so wird es abzusetzen beginnt, auf einem Filter, wäscht es mit Wasser und fügt nach Entfernung des größeren theils des essigsauren Ammoniaks der auf dem Filter befindlichen Masse ein wenig Jod zu, so zeigt sich an den Färbungsstellen eine erst violette, dann dunkelblaue Färbung, welche sich allmählig durch die ganze gallertartige Masse durch verbreitet. Schneller tritt letzteres ein, wenn man etwas Alkohol zufügt, der das Jod löst und durch die gallertartige Masse rascher verbreitet; die blaugefärbte Masse wäscht man dann, ohne dass die Färbung verändert würde, mit kaltem Wasser waschen.

Das durch Jod gebläute basisch-essigsaure Lanthanoxyd behält seine Farbe bei dem Trocknen in der Kälte, färbt sich aber beim Erwärmen auf 80° C. und wird gelblichweiss oder an einigen Stellen bräunlich-gelblich, es noch eine erhebliche Menge Wasser zurückhält, bei höherer Temperatur entweicht. Wird das schon durch Jod gefärbte und entfärbte basisch-essigsaure Lanthanoxyd in einer Glasröhre bis zum beginnenden Rothglühen erhitzt, so verliert die Masse viel Wasser ab und verkohlt dann unter der Färbung; glüht man die Masse stark bei Luftzutritt, so wird sie braun und entwickelt den dem Joddampf eigenthümlichen Geruch.

Das durch unvollständiges Austrocknen in Taig gebrachte gebläute basisch-essigsaure Lanthanoxyd löst sich leicht in Wasser und bleibt darin fein zertheilt, es färbt dann die Flüssigkeit dunkel-indigoblau. Diese Färbung verschwindet bei längerem Kochen der Flüssigkeit

basisch-essigsäure Lanthanoxyd nimmt dann wieder die ihm kommende weißliche Farbe an. Setzt man Jod und sehr wenig Ammoniak zu der das entfärbte Salz enthaltenden Flüssigkeit, so tritt die Färbung aufs Neue ein und Flokken des gebläutem basisch-essigsäurem Lanthanoxyd scheiden sich ab.

Die durch jodhaltiges basisch-essigsäures Lanthanoxyd gebläute Flüssigkeit wird auf Zusatz von Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure entfärbt; ebenso auch überschüssiges Aetzammoniak.

Das basisch-essigsäure Lanthanoxyd zeigt die Bläuung durch Jod nur, wenn es frei von Ceroxyd ist. — Die aus der Lösung des Lanthanoxyds in Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Ammoniak gefällten basischen Salze zeigen die Bläuung durch Jod nicht, nur das basisch-essigsäure Salz zeigt sie. Thonerde, Yttererde, Cer- und Lanthanoxyd geben bei gleicher Behandlung keine Salze, die durch Jod gebläut werden; dieselben nehmen nur eine gelbe Färbung an.

Bezüglich dessen, ob das durch Jod gebläute basisch-essigsäure Lanthanoxyd als eine wahre chemische Verbindung betrachtet sei, oder ob darin nur das Jod in äußerst fein vertheiltem Zustande sich befinde, betrachtet Damour die letztere Ansicht als wahrscheinlicher *).

*) Dasselbe geschah in Beziehung auf das durch Jod gebläute Stärkemehl schon früher von anderen Chemikern. Vgl. Bd. XLII, S. 306 f. dieser Annalen.

Ueber das Solanin und davon sich ableiten
stanzen;

nach A. Moitessier *).

Mehrere Solanum-Arten (S. nigrum, S. dulciferum, S. tuberosum u. a.) enthalten Basen, welche man als identisch betrachtete. Nach Moitessier sind die Basen dessen nach ihren physikalischen Eigenschaften verschieden; vergleichende Analysen dieser Basen hat Moitessier nicht angestellt.

Für das aus Solanum dulcamara dargestellte Solanin drückt Moitessier die Zusammensetzung durch die Formel $C_{42}H_{35}NO_{14}$ aus:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	61,0	60,73	60,73
Wasserstoff	8,5	8,43	8,39
Stickstoff	3,4	3,61	—
Sauerstoff	27,1	—	—
	100,0		

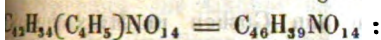
Das Aequivalentgewicht des Solanins ließ sich durch die Analyse der Salze feststellen, welche amorph und gummiartig sind. Moitessier suchte darüber durch die Analyse einiger Derivate des Solanins Aufschluss zu erhalten.

Aethylsolanin wurde erhalten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Solanin und Jodäthyl in einer geschmolzenen Röhre auf 120° und Fällen des Präcipitats mit Ammoniak. Es ist eine weisse, anscheinend amorphe Substanz.

*) Compt. rend. XLIII, 978.

**) Frühere Analysen des aus Kartoffelkeimen dargestellten Solanins von Blanchet und des aus den Stengeln von Solanum tuberosum dargestellten Solanins von Henry vgl. in diesen Annalen Bd. VIII, 198.

die aber unter dem Mikroskop sich als aus verfilzten Kry-
 stallen zusammengesetzt zeigt. Es ist geruchlos, schmeckt
 bitter, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Der
 Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entsprach der Formel :



	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	62,59	62,26
Wasserstoff	8,84	8,85
Stickstoff	3,17	—
Sauerstoff	25,40	—
	<hr/> 100,00	

Alle Salze des Aethylsolanins sind gummiartig und leicht-
 löslich; sie sind sehr giftig und bringen dieselben Wirkungen
 hervor wie das Solanin selbst.

Das *Amylsolanin* $C_{42}H_{34}(C_{10}H_{11})NO_{14} = C_{52}H_{45}NO_{14}$ wird
 in derselben Weise, unter Anwendung von Jodamyl an der
 Stelle des Jodäthyls, erhalten. Die Eigenschaften desselben
 und seiner Salze sind denen des Aethylsolanins und der
 Salze desselben sehr ähnlich.

Sehr ähnliche Eigenschaften hat auch das *Aethylamyl-
 solanin* $C_{42}H_{34}(C_4H_5)(C_{10}H_{11})NO_{14} = C_{56}H_{49}NO_{14}$, dargestellt
 durch Einwirkung von Jodamyl auf Aethylsolanin oder von
 Jodäthyl auf Amylsolanin.

Analysen der letzteren Verbindungen sind eben so wenig
 mitgetheilt, wie Angaben über die Eigenschaften des reinen
 Solanins.

Ueber das Atomgewicht des Lithium nach J. W. Mallet*).

Krystallisirter Spodumen von Goshen in Mas wurde fein gepulvert mit dem 3- bis 4fachen seine an wasserfreiem Aetzkalk und etwa $\frac{3}{4}$ Chloramm mischt und in einem gut ziehenden Windofen mögl erhitzt. Die zusammengesinterte Masse wurde gep Wasser gemischt und mit überschüssiger Schwefe handelt. Die von dem schwefelsauren Kalk u. a. Flüssigkeit sammt dem Auswaschwasser wurde c mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat zur Trock dampft, der Rückstand wieder gelöst, die von Kiesel Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium und koh Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat eingedampf Rückstand erhitzt bis die darin enthaltenen Amm ausgetrieben waren. Der Rückstand wurde wieder die Lösung mit etwas reiner Kalkmilch gekocht und die Magnesia enthaltenden Rückstand abfiltrirt; au trat wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak g die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und bis flüchtigkeit der Ammoniaksalze erhitzt. Der l welcher nur noch Chloride der Alkalimetalle enthie mit etwas Wasser befeuchtet und bei einer 100 übersteigenden Wärme getrocknet, und diese l einer Mischung von Aether und wasserfreiem Alk gleichen Volumen in ein verschließbares Gefäß ge öfters umgeschüttelt. Aus der nach einigen Stun gossenen klaren Lösung von Chlorlithium wurden d und der Aether abdestillirt und der Rückstand wie

*) Sill. Am. J. [2] XXII, 349.

Alkohol und Aether behandelt; der aus der jetzt erhaltenen Lösung bei dem Verjagen des Lösungsmittels bleibende Rückstand löste sich bei einer nochmaligen Behandlung mit der Mischung aus Alkohol und Aether vollständig in denselben. Das in dieser Lösung enthaltene reine Chlorlithium wurde zur Trockne gebracht und in einem bedeckten Platintiegel*) geschmolzen, die geschmolzene Masse auf ein Platinblech ausgegossen und noch warm in ein wohl verschließbares Gefäß gebracht.

Von diesem Chlorlithium gaben in einem Versuch 7,1885 Grm. 24,3086 Grm. Chlorsilber, in einem zweiten Versuch 3,5947 Grm. 29,0621 Grm. Chlorsilber. Aus dem ersten Versuch berechnet sich (für O = 100, wenn Cl = 443,28 und Ag = 1349,66) das Atomgewicht $\text{LiCl} = 530,21$ und $\text{Li} = 86,93$; aus dem zweiten $\text{LiCl} = 530,24$ und $\text{Li} = 86,96$.

Als dieses Chlorlithium mit kohlen-saurem Ammoniak gemischt, das wohl ausgewaschene kohlen-saure Lithion in Salzsäure gelöst und das Chlorlithium wiederum zur Trockne gebracht und geschmolzen worden war, brauchten 3,9942 Grm. dieses so nochmals gereinigten Chlorlithiums zur vollständigen Ablösung des Chlors eine Quantität Silberlösung, die 10,1702 Grm. Silber enthielt. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht $\text{LiCl} = 530,06$ und $\text{Li} = 86,78$.

Mallet setzt im Mittel dieser drei Versuche das Atomgewicht des Lithiums, für O = 100, = 86,89, oder, für H = 1, = 6,95. Er macht darauf aufmerksam, daß es

*) Nach Mallet verliert das Chlorlithium bei längerem Schmelzen in offenem Tiegel etwas Chlor, und zeigt dann in Wasser gelöst alkalische Reaction. Der Chlorverlust läßt sich vermeiden, wenn man dem Chlorlithium vor dem Abdampfen zur Trockne etwas Chlorammonium zusetzt, und dann den Rückstand in einem bedeckten Tiegel schmilzt. Bis das Chlorammonium verflüchtigt ist, darf nur mäßig erhitzt werden, weil bei raschem Erhitzen sich mit den Chlorammoniumdämpfen auch Chlorlithium verflüchtigt.

nahezu ein ganzes Multiplum von dem des Wasserstoffs und dafs das Atomgewicht des Natriums sehr genau in Mitte zwischen denen des Kaliums und des Lithiums stel

Vorläufige Mittheilung über einen in den Papknospen aufgefundenen neuen Körper;

von *Wilhelm Hallwachs*.

Knospen von *Populus nigra* oder *dilatata* werden stossen und mit Kalkwasser ausgekocht, darauf wird die alkalische Flüssigkeit bei gelinder Wärme auf den dritten Theil eingeengt, mit Salzsäure stark angesäuert und 12 Stunden der Ruhe überlassen.

Nach dieser Zeit hat sich eine pulverige, gelblichbraune Masse abgeschieden, welche auf ein Filter gebracht und zum Verschwinden der Salzsäure in dem Filtrate mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Den so ausgesüßten Rückstand übergießt man in einem Kölbchen mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiß. Sowie das Filtrat in das Becherglas einfließt, trübt es sich und man unterscheidet bald schwimmende, weißlichgelbe, glänzende Flittern, welche sich beim vollständigen Erkalten des Filtrates reichlich abscheiden.

Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird nun lange wiederholt mit Wasser ausgekocht, als sich noch etwas Wesentliches löst, d. h. so lange die Filtrate nach dem Erkalten etwas absetzen.

So erhält man die eigentliche Substanz in unreinem Zustande. Die überstehenden braunen Mutterlaugen enthalten nur noch so wenig davon gelöst, dafs sich ihre Aufarbeit

ist der Mühe lohnt. Zur weiteren Reinigung werden die kalten Absätze nun auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, bis dies ungefärbt davon abläuft. Dann werden sie in heißem Wasser gelöst und heiß mit Wasser zur Lösung von Bleizucker gefällt. Man läßt erkalten, verdunstet den Bleiniederschlag in reinem Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit wird mit dem Schwefelblei zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs und der meisten Essigsäure erwärmt, schließlich zum Kochen gebracht und filtrirt. Der in heißem Wasser lösliche, in kaltem sehr schwer lösliche Körper scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in weissen, flimmernden Blättchen aus, und kann durch Umkrystallisiren aus Aether und Wasser vollständig gereinigt werden.

Weisse, geschmacklose, schwach riechende, schön atlasglänzende, zarte Blättchen, die unter dem Mikroskop sich aus einer Menge prismatischer Krystalle bestehend zeigen. Die Prismen sind entweder mit einer schiefer Fläche zugespitzt, oder es schneiden sich die zwei Endflächen in einem rechten Kantenwinkel.

Löslich in 1998 Theilen kaltem Wasser und in 44 Theilen Aether (bei 20° C.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und den Lösungen von Alkalien. Die heiß bereitete Lösung reagirt stark sauer. Die Substanz schmilzt bei 180° und zersetzt sich über 200°, schmilzt auf dem Platinblech in einem gelben Oele, was beim Erkalten wieder zu einer weissen Masse erstarrt und bei weiterem Erhitzen unter Ausstossung stark aromatisch riechender Dämpfe sich zersetzt.

Chemisch reine, concentrirte Schwefelsäure löst es mit rein strohgelber Farbe auf, die sich in eine dunkelcarmoisinrothe verwandelt, wenn man ein Minimum von Salpetersäure dazu bringt und damit gemischt etwas stehen läßt. Eine

syrupdicke Lösung von Chlorzink in der Hitze dar-
wirkend löst es dunkelroth bis violettroth.

Salpetersäure von 1,05 spec. Gew. giebt in
eine intensiv gelbe Lösung, die Pikrinsäure entha-
centrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, ebenfalls Pi-
bildend.

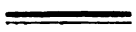
Wird diese Substanz mit verdünnter Salzsäure
Barytwasser erhitzt, so findet sich nachher in de-
reichlich Zucker.

Vom Populin und Salicin ist dieser Körper d-
oben erwähnte Schwefelsäurereaction und seine L-
in Aether, wie auch durch seine Krystallform unter-
Die procentische Zusammensetzung ist, nach den vor-
machen Analysen der reinen Substanz, folgende :

	I.	II.
C	62,560	62,440
H	5,799	5,949
O	31,641	31,611
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000.

Die Formel dieses Körpers werde ich nach de-
suchungen über seine Constitution aufstellen, wie
haupt die vollständige Arbeit über jenen demnächst
len werde.

Wittstein hat in der neuesten Zeit die Kno-
Populus balsamifera untersucht, dabei aber den besch-
Stoff nicht gefunden. Ich glaube übrigens, daß er
den Knospen dieser Populusart enthalten sein möcht



über die Einwirkung der Hitze auf Chlormethyl;
nach A. Perrot*).

In der Voraussetzung, das Chlormethyl C_2H_5Cl könne durch die Einwirkung von Hitze zu Chlorwasserstoff ClH und Äthylen C_2H_4 zerfallen, liefs Perrot Chlormethyl durch eine rothglühende Porcellanröhre streichen und leitete er die Zersetzungsproducte durch Wasser, dann über Chlorcalcium und durch Brom, wo sich die Verbindung C_2H_5Br bilden könnte. Die Zersetzung ging aber in anderer Weise vor sich; es schied sich in der Porcellanröhre viel Kohlenstoff ab, eine brenzlich riechende Flüssigkeit bildete sich in geringer Menge, in der zwischen die Porcellanröhre und die mit Wasser gefüllte Waschflasche eingeschalteten Röhre zeigten sich Naphtalinblättchen, und nach Beendigung der Operation schied sich bei Behandlung des vorgeschlagenen Broms mit verdünnter Kalilösung eine Flüssigkeit von größerem spec. Gewicht als Wasser aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich war. Durch wiederholte fractionirte Destillation liefs sich diese Flüssigkeit zerlegen in einem krystallinischen, angenehm riechenden, sich fettig anfühlenden, gegen 40° schmelzenden und bei 220° ins Sieden kommenden Körper, welcher 21,64 pC. Kohlenstoff, 1,61 Wasserstoff und 76,68 Brom ergab, und zu einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt nur wenig über 150° lag und deren Analyse sie als hauptsächlich aus Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ bestehend nachwies (die Flüssigkeit ergab 13,4 u. 13,5 pC. Kohlenstoff, 1,9 u. 2,3 pC. Wasserstoff und 85,1 pC. Brom; nach der Formel $C_4H_4Br_2$ berechnen sich 12,8 pC. Kohlenstoff, 2,1

*) Ann. chim. phys. [3] XLIX, 94.

Wasserstoff und 85,1 Brom). Das nach dem Durchleiten des Zersetzungsproducte durch Wasser und Brom entweichende Gas bestand aus Sumpfgas und Kohlenoxydgas; die Bildung des letzteren betrachtet Perrot als auf der Einwirkung des glühenden Kohle auf die Kohlensäure, welche bei der Entwicklung des Chlormethylgases, diesem habe beigemischt sein können, oder auf etwas Feuchtigkeit beruhend. — Perrot ist der Ansicht, dieser Versuch spreche nicht dafür, daß das Methylen im freien Zustand existiren könne, wahrscheinlich legen sich, im Moment wo dieser Körper frei wird, mehrere Atome desselben zu 1 At. Aethylen zusammen oder sie gehen mit Wasserstoff o. a. andere Verbindungen ein.

Noch ein Wort : Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen ;

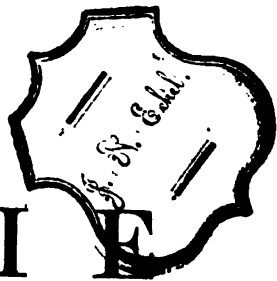
von *C. Löwig*.

Frankland sagt im Bd. XCIX, S. 339 dieser Annalen „Die Abhandlung von Löwig und Schweitzer über das Stibäthyl ist am 6. Mai 1850 der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vorgelegt worden.“

Diese Abhandlung findet sich schon in Nr. 15 des pharmaceutischen Centralblatts, welches am 10. April 1850 ausgegeben wurde, *aus den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich abgedruckt*, sie konnte also nicht erst am 6. Mai 1850 derselben vorgelegt worden sein.

Ausgegeben den 23. März 1857.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.



HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND OIL.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1857.



ANTI

FE

EAR

FRONT

DRINK

170

BY

170

LEPNO

170

ANNALEN

DER

C H E M I E

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.**

NEUE REIHE. BAND XXVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

Inhaltsanzeige des VII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber Monochloressigsäure; von Dr. Reinhold Hoffmann . . .	1
Ueber einige Oxydationsproducte des Alkohols; von Heinrich Debus	20
Ueber die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden; von A. Souchay und E. Lenfsen	35
Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde; von Denselben . .	41
Ueber die Verbindungen des Tantals mit Schwefel; von H. Rose	54
Aus dem Laboratorium in Braunschweig; von Fr. Jul. Otto :	
Zur Milchprüfung	57
Spiegelmetall	66
Zur Auffindung der Pikrinsäure	67
Zur Prüfung des Essigs auf den Säuregehalt	69
Ueber eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren; von J. T. Hobson	73
Ueber das Blut der Cephalopoden; von J. Schlofsberger . . .	86
Analyse der Galle von <i>Python tigris</i> ; von Denselben	91
Ueber das Aldehyd und das Chloracetyl; von A. Wurtz	93
Erwiderung auf einige Stellen der Abhandlung: »Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten; von Fr. Beilstein«; von A. Fick	97
Ueber die Darstellung des Wasserglases auf nassem Wege; von Justus Liebig	101
Ueber das Arabin; von Dr. C. Neubauer	105
Ueber das monochloressigsäure Aethyl und das Monochloracetamid; von E. Willm	109
Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige anorganische Säuren; von Dr. Hugo Schiff	111
Ueber das Thymianöl und das Thymol; nach A. Lallemand . .	119
Bestimmung des Theingehalts des Guarana; von J. Stenhouse .	124

Ueber einige Destillationsproducte der Boghead-Kohle; nach
Williams
Ueber eine neue Bereitungsweise des Anilins aus Nitrobenzol
Eine zweite Oxydationsstufe des Siliciums

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

- Ueber das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff; von
Schönhein
Ueber die Verbindungen des Tantal mit dem Stickstoff; von
Rose
Ueber die Phloretinsäure; von Dr. H. Hlasiwetz
Gasbrenner aus Speckstein
Ueber einen Gasapparat zu organischen Analysen und zum
von Röhren; von Dr. Julius Lehmann in Dresden
Einfluß der Temperatur und einiger anderer Umstände auf die
pfindlichkeit der Jodamylum-Reaction; von R. Fresenius
Ueber die Borsäurefumarole vom Monte Corboli in Toscana
Prof. Dr. C. Schmidt in Dorpat
Ueber eine neue Base aus der Fleischflüssigkeit; von A. Strecker
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen
Abtheilung des Prof. H. Limpricht :
1) Künstliche Darstellung der Margarinsäure; von
Becker
2) Notiz über einige Doppeläther und zusammenge-
Aether des Cotylalkohols; von Demselben
3) Ueber einige Zersetzungen des Leucins; von
Schwanert
4) Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren; von
Kubel
5) Notiz über Chlorstyrol; von Demselben
6) Ueber die Sulfobenzoëssäure; von H. Limpricht
L. v. Uslar
7) Ueber die Chlorbenzoëssäure; von Demselben

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

	Seite
ber das electriche Verhalten des Aluminiums; von H. Buff . . .	265
ber wasserfreie Anissäure; nach F. Pisani	284
ber eine neue Klasse von Alkoholen; von Aug. Cahours und A. W. Hofmann	285
ber das Tricapronylamin; von Dr. T. Petersen	312
ber das Dimethylamin; von Demselben	317
ber eine Modification des sauren schwefligsauren Aldehydam- moniaks; von Demselben	324
ber reducirtes Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom u. a.; nach H. Sainte-Claire Deville, Brunner und Fremy	326
Kenntniß der Methylphosphorsäuren; von Dr. Hugo Schiff	334
ber die künstliche Bildung des Glycerins; von A. Wurtz	339
Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Salpetersäure; von Dr. R. Kemper	342
Anthin und Ilexsäure in den Blättern von Ilex aquifolium; von Dr. F. Moldenhauer	346
Zersetzbarkeit der natürlichen Silicate durch Ammoniaksalze; von Feichtinger	353
ber eine neue Reihe künstlicher sauerstoffhaltiger Basen, von S. Cloéz	354
Ergebnisse aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht :	
8) Untersuchung des Chlorbenzols; von C. Wicke	356
ber die Zusammensetzung des chloresäuren Baryts und Strontians; von Aug. Souhay	381
Bessere Darstellung des krystallisirten Siliciums	382
Natrium im Gelbbleiers	383



100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

INALEN

DER

PHARMACIE.

des erstes Heft.

nochloressigsäure;

Reinhold Hoffmann.

suchungen von Dumas, Laurent, A. über die sogenannten Substituer Verbindungen hat sich die Zahl derselben vermehrt und ist über die Natur derselben schon so mancherlei Aufschluss erhalten, dass es überflüssig erscheinen könnte, in dieser Hinsicht Untersuchungen anzustellen; allein es zeigt es sich, dass selbst bei den Substituten noch sehr wenig über die Eigenschaften der zugehörigen Substanz bekannt ist. — Ganz besonders gilt dies von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$. Selbst in der Chlorgruppe war seither nur ein Substitutionsprodukt, die Chloroessigsäure, mit Bestimmtheit als chemisch charakterisirt worden. Hielt man mit der Bildung von Chloroessigsäure die weiteren Substituten sowohl in der Aethyl- als in der Propylgruppe mit 3 Atomen Chlor, so dass die sog. Chloraldehyd $C_2Cl_3O_2$, Cl, betrachtete Verbindungen auftreten, so ist in nächster Beziehung stehen, dass

endlich aus der letzteren wieder eine Verbindung mit 3 Atomen Chlor aus der Methylreihe, das Chloroform, erhalten werden kann; so lag der Schluß nahe, daß die 3 Atome Wasserstoff im Radical der Essigsäure gleich leicht, vielleicht gleichzeitig und als ein Ganzes durch Chlor vertreten würden.

Im Folgenden werde ich zeigen, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr die einfach gechlorte Essigsäure leichter dargestellt werden kann, als die Trichloressigsäure, und daß auch bei der Essigsäure die Substitution wahrscheinlich Schritt für Schritt vor sich geht, wie es bei anderen Verbindungen der Fall ist.

Dumas in seiner Arbeit über die chemischen Typen behandelte zuerst die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure, indem er weniger die Art der Einwirkung unter verschiedenen Umständen, als das Product der stärksten Einwirkung, die Trichloressigsäure, berücksichtigte. Nur gelegentlich deutet sich eine Andeutung über eine niedrigere Chloressigsäure an; er sagt bei Erwähnung der neben der Trichloressigsäure entstehenden Producte: „Eines derselben ist eine unkrystallisirbare Säure, die ich oft unrein erhielt, aber nicht reinig konnte; sie bildet sich reichlich, wenn die Essigsäure vorherrscht.“

Eine bestimmte Angabe über Monochloressigsäure macht zuerst Fel. Leblanc in einer Anmerkung zu seiner Abhandlung: über die Zwischenproducte der Einwirkung des Chlors auf Essigäther**). Er behandelte Essigsäurehydrat (*acide acétique à un atome d'eau*) im Schatten mit Chlor, bis „die Reaction unter diesen Bedingungen vorüber war“ und erhielt eine Flüssigkeit, etwas weniger flüssig als Essig.

*) Ann. de Chim. et de Phys. [2] LXXIII, 75.

***) Ann. de Chim. et de Phys. [3] X, 212.

... welche er für Monochloressigsäure hielt, da das Silber-
 salz derselben bei der Analyse Zahlen gab, die mit der
 des monochloressigsäuren Silbers übereinstimmten;
 anderer Beweis dafür, daß das Salz rein und nicht etwa
 ein Gemisch von trichloressigsäurem und essigsäurem Salz
 ist, ist aus seinen Angaben nicht zu entnehmen.

Gestützt auf vorstehende Angaben machte ich einige Ver-
 suche über die Einwirkung von Chlor auf Essigsäure bei ver-
 schiedenen Temperatur- und Lichtverhältnissen, und fand
 folgende Methode besonders geeignet, um größere Mengen
 reiner Monochloressigsäure in verhältnißmäßig kurzer
 Zeit darzustellen.

In eine Retorte von etwa 1 Liter Inhalt bringt man $\frac{1}{2}$
 Pfund Essigsäurehydrat (künstlichen Eisessig, der beim
 Abkühlen auf 0° zum großen Theil krystallisirt). Die Retorte
 ist in einem Bad von einer gesättigten Auflösung von Chlör-
 kalcium, welche während der Operation im Sieden erhalten
 eine constante Temperatur von 120° sichert. Trockenes
 Gas tritt durch den Tubulus der Retorte mittelst eines
 Trichters, welches am besten dicht über der Oberfläche der
 Flüssigkeit endigt, und mischt sich im oberen Theil der Re-
 torte mit dem Dampf der Essigsäure; nur hier geht die Sub-
 stanz vor sich, da die heiße Säure kein Chlor absorbirt.
 Überschüssiges Chlor, sowie Salzsäure und etwas Essigsäure-
 dampfen durch den aufwärts gerichteten Retortenhals, der
 mit einem weiten Glasrohr verbunden ist, in welchem
 die Essigsäure verdichtet und wieder zurückfließt. Der
 Apparat wird an einem hellen Ort wo möglich so aufgestellt,
 daß er von den directen oder von den durch einen gewöhn-
 lichen Glasspiegel reflectirten Sonnenstrahlen getroffen wird.
 Nachdem das Bad zum Sieden erhitzt ist, beginnt man mit der
 Chlorentwicklung und leitet dieselbe so, daß der obere Theil

der Retorte immer gefärbt erscheint und noch unverbunden entweicht. Je nach der Stärke geht die Einwirkung rascher oder langsamer. Bei Himmel bemerkt man kaum eine Absorption von starkem Sonnenlicht dagegen ist dieselbe bei rascher Entwicklung fast vollständig. Unter andern ist das Product der Einwirkung dasselbe, mit chloressigsäure mit sehr wenig einer höher geordneten Säure. In dem Maße, als Monochloressigsäure g, verlangsamt sich die Reaction, so daß ich es am besten fand, bei gewöhnlichem Tageslicht 30 Stunden bei directem Sonnenlicht halb so lang mit dem Gas fortzufahren, dann durch einen Strom von trockenem überschüssige Chlor auszutreiben und aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer zu destilliren. Den ersten Theil des Destillats bis zu 130° , derselbe Säure enthält, benutzt man zu einer folgenden Destillation aus den Theilen von 130 bis 190° kann man mehrmals wiederholte Rectificationen nochmals Erhitzen eine bei 165 bis 187° siedende dicke Flüssigkeit welche entweder sogleich zu einer Masse von wasserhellen förmigen Krystallen erstarrt, oder erst nach längere Zeit einzelne große wasserhelle rhombische Tafeln abläßt, während der größere Theil flüssig bleibt. Beim Schütteln oder Berühren mit einem Glasstabe deutender Temperaturerhöhung plötzlich erstarrt gleich die schon gebildeten Krystalle porcellanartig sichtig und weiß werden. Die Krystallmasse Schmelzpunkt von 45 bis 47° , ist fast reine Monochloressigsäure, enthält aber immer noch etwas Flüssigkeit welche man durch Abgießen und rasches Auswaschen der Krystallen trennt, und entweder für sich allein oder dem zwischen 130 bis 190° übergegangenen Theile

behandelt. Schon bei der ersten Destillation und bei Rectificationen ebenfalls erhält man sehr wenig einer Säure, die noch höher als 190° siedet, und eine höher gechlorte Essigsäure enthält, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Da die Monochloressigsäure an feuchter Luft schnell zerfließt, ist es gerathen, bei allen Operationen den Zutritt derselben so viel als möglich zu vermeiden. Die ausgepressten Krystalle werden auf Fließpapier im leeren Vacuum über Schwefelsäure und einigen Stückchen Kalihydrat und Kalk vollends getrocknet, dann nochmals destillirt und die ersten und letzten Theile des Destillats beseitigt; letztere enthalten noch etwas von der höher gechlorten Essigsäure.

Zur Analyse wurden Portionen von zwei verschiedenen Darstellungen, A und B, verwendet, und zwar sind A 1 und A 2 Portionen vor der letzten Destillation und B 1 und B 2 nach derselben. Zur Chlorbestimmung wurde die Säure durch Erhitzen mit Kalk in einer Verbrennungsröhre zersetzt, in Salpetersäure gelöst und das Chlor als Chlorsilber gefällt; Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei ermittelt.

A 1. Verwendet 0,241 Grm., erhalten 0,373 Grm. AgCl,
entsprechend 0,09178 Grm. Chlor.

B 1. Verwendet 0,1985 Grm., erhalten 0,3185 Grm. AgCl,
entsprechend 0,07878 Grm. Cl.

A 2. Verwendet 0,2785 Grm., erhalten 0,4245 Grm. AgCl,
entsprechend 0,105 Grm. Cl.

B 2. Verwendet 0,2911 Grm., erhalten 0,443 Grm. AgCl,
entsprechend 0,1095 Grm. Cl.

B 2. Verwendet 0,5763 Grm., erhalten 0,5339 Grm. CO_2 ,
entsprechend 0,14564 Grm. C., und 0,1708 Grm. HO, ent-
sprechend 0,01898 Grm. H.

Obige Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_4$.

	berechnet		gefunden			
			A 1	B 1	A 2	
C ₄	24	25,40	—	—	—	25
H ₃	3	3,17	—	—	—	3
Cl	35,5	37,57	38,0	39,6	37,7	37
O ₄	32	33,86	—	—	—	
	<u>94,5</u>					<u>100,00.</u>

Dieselben Portionen Säure A 2 und B 2 dienten zur Bestimmung des Siede- und Schmelzpunkts der Monochloressigsäure. Erstere wurde mit den von Kopp *) ermittelten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

Bei A 2 wurde beobachtet 185 bis 186°.

Bei B 2 wurde beobachtet 187°,8.

Der Barometerstand wurde nur bei B 2 beobachtet und betrug 755,7^{mm}. Für den Unterschied beider Bestimmungen weifs ich keinen Grund anzugeben.

Bei der Destillation der trockenen Säure findet eine Zersetzung statt.

Zur Bestimmung des Schmelz- oder Erstarrungspunkts tauchte ich ein Thermometer in die geschmolzene Säureportion B 2. Die Krystallisation begann bei wiederholten Versuchen nicht bei einer festen Temperatur; in der Regel zeigte das Thermometer 60° ungefähr, stieg dann bei zunehmender Krystallisation bei auf 63 oder 64, fiel wieder und blieb constant bis 62°, bis fast Alles fest geworden war; diese Temperatur nehme ich daher als den wahren Erstarrungspunkt an. Säureportionen von anderen Destillationen zeigten dasselbe Verhalten. Beim Festwerden schloß sich die Säure stark zusammen und schloß gewöhnlich reiche Luftblasen ein.

Das specifische Gewicht habe ich nur für die flüssige Säure bestimmt. Ein am Halse stark verengtes Glas

*) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 262 bis 263.

bis zur Marke 2,9704 Grm. Wasser von 19° und 2,909 von 73°; von der Säure 4,0572 Grm. von 73°. Daraus spec. Gew. der Monochloressigsäure bei 73° bezogen auf Wasser von 19° = 1,366, bezogen auf Wasser von 73° = 1,3947. Obgleich die Monochloressigsäure sowohl beim Erstarren, auch beim langsamen Ausscheiden aus den bei der ersten Filtration erhaltenen Flüssigkeiten von dem Siedepunkt 180 bis 186° und 186 bis 190° mit Leichtigkeit in schönen, frei gebildeten Krystallen erhalten werden kann, so vermochte deren Form doch nicht zu bestimmen, da sie an der Luft zu schnell zerfließen, als daß eine richtige Messung genommen werden könnte. Beim Erstarren der Säure erhält man, wie schon oben erwähnt wurde, rhombische Tafeln; deren spitze Winkel nach einer angeführten Messung 77 bis 78° betragen; die aus der Auflösung in Essigsäure erhaltenen Krystalle haben einen prismatischen Habitus; erstere sind in Fig. 1, letztere in Fig. 2 und 3 dargestellt; die Winkel z

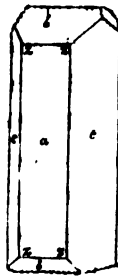
Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



weinen rechte, die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Ecken identische zu sein; die Figuren sollen nichts weiter als den Habitus der Krystalle darstellen und können vielleicht zur Unterscheidung der Monochloressigsäure von der Dichloressigsäure dienen.

In allen physikalischen Eigenschaften zeigt die Mono-

chloressigsäure, besonders in dem Zustand, in welchem durch Destillation allein erhalten wird, eine so auffallende Aehnlichkeit mit der Trichloressigsäure, daß ich diese in dem zu haben glaubte, bis die Analyse der reinen Säure als Monochloressigsäure erwies. Wenn Dumas' Angaben über den Siede- und Schmelzpunkt der Trichloressigsäure richtig sind, so läge bei den Substitutionsproducten der Säure der merkwürdige Fall vor, daß durch Eintritt von einem Atom Chlor der Siedepunkt um etwa 70° und der Schmelzpunkt um 50° erhöht, durch weiteren Eintritt von 2 Atomen Chlor der letztere wieder um 16° erniedrigt und der Siedepunkt noch um etwa 10° erhöht würde. Da mir für ein solches Verhalten keinerlei Analogieen bekannt sind, glaube ich annehmen zu dürfen, daß Dumas' Säure nicht vollkommen rein war, sondern noch eine flüchtigere und leichter sublimirende Verbindung beigemischt enthielt.

Die Monochloressigsäure riecht in der Kälte kaum merklich, bis zum Verdampfen erhitzt reizend und erstickend, schmeckt ätzend sauer, zerstört die Oberhaut, so daß dieselbe nach einiger Zeit ablöst, und bewirkt bei längerem Verweilen Blasen. Sie zerfließt an der Luft und löst sich demnach sehr leicht in Wasser, wobei sie bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt. Wie schon erwähnt läßt sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren; im reinen Zustand erstarrt sie meistens schon im Retortenhals; nur wenn ihr noch Essigsäure beigemischt ist, zeigt sie die Eigenheit des Flüssigbleibens unter ihrer Erstarrungstemperatur in auffallender Weise. Erhält man sie längere Zeit bei dem Siedepunkt nahen Temperatur, so sublimirt sie in laßspießigen Krystallen.

Durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung der Säure mit Metalloxyden oder kohlensauren Salzen lassen

Monochloressigsäuren Salze leicht darstellen. Sie sind im
 Meinen leicht auflöslich und krystallisirbar.

Das *neutrale Kaliumsalz* : $C_4H_2ClKO_4 + 3HO$ wird durch
 den der Säure mit reinem kohlen-säurem Kali und Ver-
 den der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum erhalten.
 Salz ist sehr leicht löslich, so dafs erst, wenn die Lö-
 Syrupdicke erlangt hat, dünne farblose Blättchen an-
 sen, welche keine freien Krystallflächen erkennen las-
 Durch Hinlegen auf Fließpapier werden die Krystalle
 kommen rein erhalten. Dampft man die Lösung in gelin-
 Wärme ab, so enthalten die Krystalle in Folge einer Zer-
 ng, von welcher weiter unten die Rede sein soll, Chlor-
 a, von welchem sie durch Umkrystallisiren aus absolutem
 hol zum grössten Theil befreit werden können. Das Salz
 setz nicht an der Luft und giebt sein Krystallwasser
 bei 100° nicht ab; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es
 Nach dem Trocknen im Vacuum gaben 0,3973 Grm.
 Salzes mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht 0,2177 Grm.
 K., entsprechend 24,63 pC. K.

Die Formel $C_4H_2ClKO_4 + 3HO$ verlangt 24,55 pC. K.

Das *saurer Kaliumsalz* : $\left. \begin{matrix} C_4H_2ClKO_4 \\ C_4H_2ClO_4 \end{matrix} \right\}$ ist schwer löslich in
 wasser und kann daher sehr leicht rein erhalten werden.
 Man zu einer Auflösung des neutralen Salzes so viel
 re, als es schon enthält, so geseht die ganze Masse zu
 en dicken Brei von kleinen perlgänzenden weissen Kry-
 schüppchen. Durch Hinlegen auf Fließpapier, oder Hin-
 den über Schwefelsäure wird das Salz vollkommen rein
 halten. Aus 0,2547 Grm. Salz wurden 0,0976 Grm. SO_4K
 halten, entsprechend 17,23 pC. K.

Die Formel verlangt : 17,25 pC. K.

Die freie Säure des Salzes wurde durch Titiren mi

einer Natronlösung von bekanntem Gehalt best
zwar erforderten 1,1319 Grm. saures Salz 4,99
lösung, entsprechend 40,91 pC. freier Säure.

Die Formel verlangt 41,59 pC. freier Säure.

Beim Erhitzen des Salzes verflüchtigt sich
Theil der freien Säure unzersetzt.

Das *Ammoniaksalz* zersetzt sich wie das Kalium
Abdampfen; es ist noch leichter löslich als die
starrt erst beim Erkalten einer ganz dickflüssigen
einem krystallinischen Kuchen, der an der Luft bald
Ich habe das Salz nicht frei von Salmiak erhalten.

Das *Baryumsalz* $C_4H_2ClBaO_4 + 2HO$ kann
sehr kleinen Mengen in deutlichen prismatischen
welche dem rhombischen System anzugehören sch
kommen rein erhalten werden. Da sich dasselbe
dampfen nur wenig zersetzt und beim Erkalten
gesättigten Lösung zum großen Theil auskrystalli
es besonders geeignet, um die Monochloressigsäu
aus einer Lösung zu gewinnen.

Von 0,1985 Grm. wurden 0,135 pC. SO_4Ba er
sprechend 39,99 pC. Ba.

Die Formel verlangt 40,06 pC. Ba.

Das *Silbersalz* ist wasserfrei. In kaltem Was
in heißem leichter löslich, wird es durch Abkühl
krystallisirt erhalten; es bildet kleine perlmutt
Schüppchen, die sich am Licht unter Bildung von
leicht schwärzen. Bei 110 bis 120° zersetzt sich
mit einer Art von Verpuffung, indem sich der
verdampfenden Säure verbreitet und Chlorsilber
wenig metallischem Silber zurückbleibt:

1) 0,0385 Grm. Salz hinterließen 0,0256 Grm.
= 0,0265 pC. $AgCl$.

2) 0,0458 Grm. Salz hinterließen 0,0312 pC. Glührückstand
0,0313 pC. Ag.

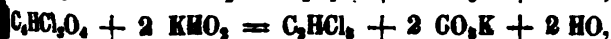
Diese Zahlen entsprechen

1) 52,07 pC. Ag,

2) 52,00 pC. Ag.

Die Formel $C_2H_2ClAgO_4$ verlangt 53,60 pC.

Wie ich oben anführte, gleicht die Monochloressigsäure
ihren physikalischen Eigenschaften der Trichloressigsäure
in hohem Grade; in ihrem chemischen Verhalten steht sie
in ihrer Gruppe. Die Betrachtung, daß sich die Tri-
chloressigsäure bei ihrer Zersetzung durch Alkalien der Essig-
säure ganz analog verhält, veranlaßte mich, zu untersuchen,
auch die Monochloressigsäure bei derselben die Eigen-
schaft ihres Typus bewahre. Wie man aus der Essig-
säure Sumpfgas und aus der Trichloressigsäure Chloroform
erhält:



erwartete ich aus der Monochloressigsäure die Verbindung
 C_2H_2Cl oder deren Zersetzungsproducte, wahrscheinlich Ver-
bindungen aus der Methyl- oder Formyl-Gruppe zu erhalten;
ein der Versuch zeigte bald, daß die Zersetzung der Mono-
chloressigsäure durch Alkalien eine andere ist, als ich er-
wartet hatte.

Erhitzt man Monochloressigsäure mit einem größerem
oder kleineren Ueberschuss von Kalilauge, Ammoniak, Baryt-
oder Kalkwasser, so bildet sich sogleich Chlormetall und kein
Chlorsäures Salz; in der Flüssigkeit ist weder Ameisensäure,
noch Oxalsäure, noch Essigsäure nachzuweisen; auch treten
keine gasförmigen Producte auf. Wird mit dem Kochen lange
Zeit fortgeföhren, so läßt sich auch kein monochloressig-
säures Salz mehr auskrystallisiren; die Zersetzung scheint
so vollständig zu sein. Um den Einfluß des überschüssigen

Alkali's zu beseitigen, welches etwa erst in einem Stadium der Zersetzung zur Bildung von Chlormetall Veranlassung geben können, erhielt ich eine wässrige Lösung der neutralen Salze oder auch der Säure selbst während längerer Zeit im Sieden. Die Zersetzung war in allen dieselbe wie vorher; es bildete sich sogleich Chlor und die Lösung wurde sauer, wenn sie vorher neutral gewesen war. Da aber in keinem Fall die Zersetzung ständig war, erhitze ich eine Portion des krystallisierten Lithiumsalzes im Luftbad bei allmählig gesteigerter Temperatur. Das Salz blieb unverändert bis etwas über 110° ; bei dieser Temperatur verlor es sehr wenig an Gewicht, wurde von Ansehen und gelblich und nahm eine saure Reaction an. Durch kaltes Wasser liefs sich Chlorkalium ausziehen und blieb ein weisses Pulver, welches sauer reagierte und sich in vielem heifsem Wasser auflöste und beim Erkalten wieder herausfiel. — Da ich in keinem der vorher erwähnten Fälle eines von den Producten nachweisen konnte, welche wahrscheinlich durch Spaltung der Monochloressigsäuren, durch eine theilweise Oxydation unter Rückbildung von Essigsäure entstehen könnten, so scheint es mir wahrscheinlich, dafs überhaupt nur Chlormetall austritt und der Rest der organischen Gruppe als ein Ganzes, wahrscheinlich mit Wasser Aufnahme, vereinigt bleibt und von neuem eine Säure bildet, welche die Zusammensetzung der Glycocollsäure hat und etwa nach der Formel :



entstehen könnte. Ich hätte gewünscht, anstatt dieser Hypothese Thatsachen anführen zu können; allein da es mir jetzt noch in der nächsten Zeit vergönnt ist, meine Versuche weiter fortzusetzen, so mufs ich es einer späteren Untersuchung überlassen, dieselbe zu bestätigen, oder zu widerlegen.

Bringt man wässrige Monochloressigsäure mit Kalium-
cyanid oder Zink zusammen, so tritt eine einfache Reduc-
tion, wie es Melsens*) und Kolbe**) für die Tri-
essigsäure nachgewiesen haben; allein immer entwickelt
sich etwas Wasserstoffgas und die Zersetzung ist unvoll-
ständig.

Ueber das Verhalten der Monochloressigsäure zu den
Oxyden des Phosphors habe ich einige Versuche gemacht,
wobei jedoch auch nicht zu einem befriedigenden Abschluss
gekommen sind. Da ich kein wasserfreies Alkalisalz der Mono-
chloressigsäure erhalten konnte, liefs ich Fünffach-Chlorphosphor
auf das Säurehydrat einwirken, obgleich zu erwarten war,
dass sich das Chlorid der Monochloressigsäure von dem
Phosphorylchlorid nur schwierig würde trennen lassen. Die
Trennung ging ganz so, wie bei anderen organischen Säure-
chloriden allein ich war nicht im Stande, die beiden Chloride durch
Destillation zu trennen, da sie immer constant bei 110° über-
destillirten. Durch öftere Destillationen über kleine Portionen
des kaliumsauren Kaliumsalzes erhielt ich zwar ein reineres Pro-
duct, allein, da beide Chloride fast gleichzeitig einzuwirken
beginnen, mit solchem Verlust an Material, dass ich auf eine
vollständige Reinigung Verzicht leisten musste. Die Retorten-
rückstände dieser letzten Destillationen gaben bei stärkerem
Erhitzen viel Monochloressigsäure, deren letzte Portionen
den Siedepunkt von 200° erreichten und einen schärferen
Geruch besaßen, wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt
an wasserfreier Säure.

Um über den Einfluss des Lichtes auf die Bildung der
Monochloressigsäure näheren Aufschluss zu erhalten, machte ich
verschiedene Versuche, von welchen ich im Folgenden diejenigen

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] X, 233.

**) Ann. Ch. Pharm. LIV, 182.

hervorheben will, welche von einigem Interesse sind, wenn sie auch zur Lösung der großen Fragebeziehungen des Lichts zur Chemie überhaupt, bringen.

Eine kleine Portion Essigsäure wurde währ täglich mehrere Stunden lang im Dunkeln mit delte. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt den der Essigsäure und nach der Zersetzung saurem Kali liefs sich Chlor nachweisen; es h stitution stattgefunden.

Ein ähnliches Resultat wurde bei sechstägig im zerstreuten Tageslicht erhalten. Das Destil dessen nicht auf den Siedepunkt der Monochlor oder zum Krystallisiren gebracht werden.

Weit rascher ist die Einwirkung bei ein von 100 bis 120°. Als ich bei der Siedehitze während 27 Stunden Chlor einleitete, erhielt ich Essigsäure 1½ Loth krystallisirendes Product. meter erreichte zuletzt 190°. Wurde bei übrig Verhältnissen die Säure in gelindem Sieden erh das Resultat dasselbe; nur wurden die Korke griffen, weshalb das erste Product, welches u eine einzige Destillation farblos erhalten wurde reiner ansiel.

Setzt man den Apparat dem directen od Sonnenlicht aus, so ist das Product wieder da auch die Reaction in ihrer äusseren Erscheinun ist; ganz bald nach der begonnenen Bestrah die Retorte mit dichten weissen Nebeln und ar Theilen setzen sich Krystalle von Monochlor Die Ausbente steigt mit der Stärke und länger Lichteinwirkung. Zur Zeit dieser Versuche Witterungsverhältnisse nicht, ausschliesslich b

arbeiten; im günstigsten Fall, bei 23stündiger Einwirkung
Bedeutung von Sonnenlicht und 7stündiger ohne das-
selbe erhielt ich 4 Loth krystallisirende Säure aus 12 Loth
Essigsäure.

Bei allen Operationen war das krystallisirende Product
von gleicher Beschaffenheit; es enthielt in keinem Fall Oxal-
säure, welche bei Dumas' Verfahren in reichlichem Masse
enthalten scheint; beim Kochen mit überschüssigem Baryt-
hydrat gaben alle Portionen neben Chlorbaryum, etwas koh-
lensauren Baryt, und bei der Destillation stieg der Siedepunkt
selbst bis über 190° ; bei der Zersetzung mit Ammoniak
konnte kein Chloroform wahrgenommen werden. Dieses Ver-
fahren lief auf einen Gehalt an einer höher gechlorten Essig-
säure schließen, welche vorzugsweise in der von der Kry-
stallmasse aufgesaugten Flüssigkeit enthalten sein mußte, da
es mehr kohlensauren Baryt gab, als jene; ich destillirte
daher die vereinigten Flüssigkeiten und erhielt aus den Por-
tionen 180 bis 186° und 187 bis 190° nochmals Krystallisa-
tionen von Monochloressigsäure; etwa $\frac{1}{4}$ des Ganzen ging
schonlich constant bei 190° über und krystallisirte weder bei
längerem Stehen noch beim Abkühlen auf 0° . Da sich durch
wiederholte Destillation keine weitere Trennung bewerkstel-
len ließ und da der Chlorgehalt, welchen ich zu $48,25$ pC.
erhielt, weder mit der Formel der Dichloressigsäure, welche
 $56,04$, noch mit derjenigen der Trichloressigsäure, welche
 $65,13$ pC. verlangt, übereinstimmte, so sättigte ich die Säure
mit Baryhydrat und suchte durch Krystallisation ein reines
Barythdrat zu gewinnen. Aus der concentrirten Auflösung schloß
sich zuerst monochloressigsaurer Baryt in durchsichtigen glänzen-
den Krystallen, gemischt mit einer kleinen Menge eines un-
durchsichtigen weißen Salzes an. Die folgenden Krystalli-
sationen enthielten nur monochloressigsauren Baryt und wur-
den daher nicht weiter beachtet. Wurde die erste Krystalli-

sation mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, so chloressigsaurer Baryt zurück und aus der Lösung sirte jetzt neben den durchsichtigen Krystallen Salz in undurchsichtigen kleinen Warzen, welche, und für sich umkrystallisirt, immer wieder in gel erhalten wurden. Bei der sehr kleinen Menge indessen das Salz nicht in hinlänglicher Reinheit so dafs ich aus der Analyse desselben keinen and ziehen konnte, als den, zu welchem auch schon bestimmung der Säure geführt hatte : dafs näm einer höher gechlorten Essigsäure angehört, Monochloressigsäure in sehr geringer Menge beg

Da die im Vorhergehenden beschriebenen Vers noch einige Zweifel übrig lassen könnten, ob Bildung der Monochloressigsäure bei directer Bestra zurück, dagegen die der höher gechlorten Säur den Vordergrund trete, machte ich bei günstigeren verhältnissen einen weiteren Versuch, bei welche stände zu einer möglichst starken Einwirkung wirken mußten.

In die Retorte brachte ich 4 Loth Essigsäur aus dem Eisessig krystallisirten Theil, und setzte möglichst starkem Chlorstrom an einem vollkomm Sommertag den directen Sonnenstrahlen aus. A stärksten Entwicklung wurde das Chlor fast voll sorbirt und das entweichende Gas war nur schwach. Nach 10stündiger ununterbrochener Einwirkung w dickflüssig geworden und hatte den starken Essigsäure fast ganz verloren; sie mischte sich Wasser und gab nach dem Neutralisiren mit Amm Fällung mit Kalksalzen, war also frei von Oxal überschüssigem Barytwasser wurde nur wenig k Baryt und viel Chlorbaryum erhalten. Bei d

so rasch, daß ich das Destillat
 s 186° und 187 bis 190° auffing.
 nicht zum Krystallisiren gebracht
 Abkühlen auf 0°, was ich einem
 des langen Stehens zuschreibe.
 7 bis 190° durch Destillation über
 zum Krystallisiren zu bringen,
 im ersten Zusatz löste sich die
 a und starkem Erhitzen; nachher
 en. Da sich bei der Destillation
 und der Rückstand sich bedeu-
 ch die Behandlung mit Phosphor-
 nochmaliger Destillation für sich,
 zuletzt bis auf 200° stieg, kry-
 bei längerem Stehen, noch bei
 Siedepunkt bei 193° einige Zeit
 von dieser Portion eine Chlor-
 s 0,3215 Grm. wurden erhalten
 hend 50,85 Grm. Chlor. Da diese
 tigte ich beide Portionen mit Ba-
 ystallisation. Aus der Portion bis
 orsäure behandelt worden war)
 gsaurer Baryt mit sehr wenig von
 archsichtigen Salz an, die aus der
 ite Krystallisation enthielt noch
 ichtigen Salz, und die dritte war
 Ganz ähnlich verhielt sich die
 te Säure, nur konnte vollkommen
 Baryt erst durch einmaliges Um-

en wurde ich genöthigt, die Säure wäh-
 eben zu lassen und die Destillation erst
 men.

krystallisiren der Salzportionen 1 und 2 erhalten. Folgende Ergebnisse der Analyse zeigen, dass auch diesem Versuch fast nur Monochloressigsäure gebildet war.

Analytische Probe	verwendet wurde	erhalten wurde		berechnete Ba in 100
		SO ₂ Ba	AgCl	
Aus der Portion bis 186°:				
Erste Krystallisation	0,7465	0,472	—	37,77
Zweite "	0,4811	0,319	—	38,86
" "	0,466	—	0,408	—
Dritte "	0,282	0,1948	—	40,61
" "	0,282	—	0,2325	—
Aus d. Port. üb. 186°:				
Erste Krystallisation	0,373	0,2402	—	37,60
" "	0,376	—	0,383	—
Zweite "	0,523	0,3305	—	37,15
" "	0,4425	—	0,504	—
Aus 1. und 2. durch Umkrystallisiren	0,240	0,164	—	40,18
	0,224	—	0,189	—

Die Formel $C_4H_2ClBaO_4 + 2 HO$ verlangt 40,18 Ba und 20,50 Cl.

Von dem in Warzen krystallisirenden Salz wurde bei diesem Versuch so wenig erhalten, dass eine Reinstellung nicht gelang. Weder Chlor noch Baryum wurde bei der Analyse in solcher Menge erhalten, dass ich einen zuverlässigen Schluss auf die Zusammensetzung der höher gechlorten Essigsäure wagen könnte, zumal die Reactionen derselben die Ergebnisse der Analyse nicht ergänzten; beim Kochen mit überschüssigem Baryt wurde kohlensaurer Baryt, aber bei gleicher Behandlung mit Ammoniak kein Chloroform erhalten, welche beide Reactionen Dumas die Trichloressigsäure characterisiren.

Bei der so energischen Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht schien es mir interessant, einen vergleichenden

, da es nach den Angaben von
r nach denen von Matteucci*)
i etwas veränderten Bedingungen
s Broms noch leichter als die des
nnten; allein als ich Essigsäure
nschmolz und während mehrerer
en Sonnenlicht des Sommers aus-
lei Einwirkung.

itate meiner Untersuchung noch-
dafs sich dieselben in wenigen
sen :

re ist eine wohl characterisirte
sikalischen Eigenschaften der Tri-
eht, als der Essigsäure. In ihrem
verläugnet sie gleichsam ihren
Sumpfgas entsprechende Verbin-

ressigsäure findet statt beim Zu-
Essigsäure, wahrscheinlich schon
r im Dunkeln oder im zerstreuten
itt sie auf bei 100° im zerstreuten
t, wenn das Chlor nicht in grö-
en ist, als dafs nur ein kleiner
n bleibt.

e wird in allen Fällen von einer
gechlorten Essigsäure begleitet.
immer, auch bei Dumas' Ver-
Monochloressigsäure vorausgeht,
ie höher gechlorten Säuren ent-

Vorstehende Arbeit wurde zum grössten Theil im Laboratorium des Herrn Dr. Kekulé zu Heidelberg ausgearbeitet, welchem ich für die zuvorkommende Bereitwilligkeit, welcher er mir die Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, zu lebhaftem Danke verpflichtet bin †).

Ueber einige Oxydationsproducte des Alkohols

von Heinrich Debus.

II.

In meiner vorigen Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich einer syrupartigen, zur Klasse der Aldehyd-ähnlichen Flüssigkeit erwähnt, die sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol bildet. Dieselbe besteht fast ganz aus dem Aldehyd der Glyoxylsäure und Oxalsäure. Die reine und trockene Substanz, welche ich mit Glyoxal bezeichnen will, kommt die Formel $C_2H_2O_3$ **) zu.

Mischt man syrupartiges Glyoxal, erhalten wie oben citirten Abhandlung beschrieben, mit seinem mehrfachen Volum einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefelsaurem Natron und überlässt die Mischung mehrere Stunden sich selbst, dann bedecken sich die Wände des Gefässes mit weissen Krystallkrusten. Man löst dieselben in der gewöhnlichen Salpetersäure.

†) Erst nachdem diese Arbeit als Dissertation gedruckt war, hat sich Herr Wurtz (Ann. de Chimie et de Phys. XLIX, p. 61) durch die Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl das Chlorid der Monochloressigsäure dargestellt und aus diesem die Säure selbst dargestellt hat. Der Siedepunkt des Chlorids ersteren 100 bis 105° erklärt leicht, weshalb sich dasselbe vom Phosphorchlorid durch Destillation nicht trennen lässt.

*) Diese Annalen C, 5.

**) C = 12, H = 1, O = 16, S = 32.

Wassers auf und läßt das heifse dieser Weise bekommt man schöne enden beschriebenen Verbindung, die krystallisationen vollkommen rein sind.

Schwefelsaurem Natron



n schlägt sich nach Zusatz von Alge dieser Verbindung nieder, die niren aus Wasser oder wässerigem kann.

Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem lifse und harte Krystalle, die sich ht in Alkohol lösen. Die wässerige ach gelblich, wenn sie längere Zeit essigsäures Blei und Chlorbaryum. wefelsäure zersetzen dieselbe langon schwefliger Säure, und heifse r schnell das Glyoxal zu Oxalsäure zu Schwefelsäure.

die folgenden Resultate :

chromsaurem Blei verbrannt gaben 122 Grm. H_2O .

311 Grm. schwefelsaures Natron.

oben 0,2735 Grm. Kohlensäure und

237 Grm. schwefelsaures Natron.

Mischung von Salzsäure und chlornach Ausfällung der Schwefelsäure m. schwefelsauren Baryt.

stanz war im leeren Raum über

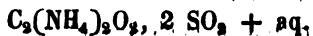
Für 100 Theile ergibt sich :

	I.	II.	
Kohlenstoff	8,44	8,44	
Wasserstoff	2,16	2,17	
Natrium	16,09	16,04	
Sauerstoff	—	—	
Schweflige Säure	—	45,40	
Die Formel $C_3H_2O_3, 2 (NaHSO_3) + aq.$ verlangt			
Kohlenstoff	2	24	8,45
Wasserstoff	6	6	2,11
Natrium	2	46	16,19
Sauerstoff	5	80	28,16
Schweflige Säure	2	128	45,09
		<hr/>	
		284	100,00.

Die oben angeführten Analysen wurden, als ich während der Sommerferien in München aufhielt, im Laboratorium des Herrn v. Liebig ausgeführt. Ich benutze diese Gelegenheit, um demselben meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Von dieser Verbindung kann man das Glyoxal in gewöhnlicher Weise durch Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak abscheiden. Selbst eine nicht zur vollkommenen Neutralisation der schwefligen Säure hinreichende Menge kohlen-saures Alkali bewirkt, daß sich die Flüssigkeit gelbbraun färbt und ein dunkel gefärbter Niederschlag fallen läßt. Es scheint sich eine eigenthümliche Schwefelverbindung zu bilden. Glyoxal verhält sich ganz anders zu Alkalien, wenn keine kohlen-sauren Salze zugegen sind.

Glyoxal mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak



Mischt man eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak mit Glyoxal, so scheidet sich

Wärmeentwicklung Krystalle der

ch Umkrystallisiren aus heißem
 man diese Operation ausführt, darf
 lange kochen, weil sich sonst
 zersetzt.

stallisirt in weissen, glänzenden,
 die oft schwach gelblich gefärbt
 sie ganz unlöslich zu sein, da-
 in der Kälte viel davon auf. Die
 nach essigsäures Blei, aber nicht
 über oder Zink gefällt.

aus folgenden Resultaten :

0,97 Grm. CO_2 und 0,326 Grm. H_2O .

0,02 Grm. CO_2 und 0,226 Grm. H_2O .

ung von Salzsäure und chlorsaurem
 2-oxyschwefelsäure durch Chlorbaryum ge-
 2-oxyschwefelsauren Baryt.

zu der obigen Formel. In den
 unten mit den gefundenen Werthen

		I.	II.
24	10,0	10,13	9,83
10	4,2	4,53	4,48
28	—	—	—
48	—	—	—
128	53,7	—	52,8
238			

anz war im leeren Raum getrock-
 Bleioxyd verbrannt.

h-schwefligsaurem Baryt.

$(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2) + 5 \text{H}_2\text{O}$.

darzustellen mische man concen-
 wefligsaurem Natron - Glyoxal und

Chlorbaryum, und lasse die Flüssigkeit ein paar Tage stehen. Es sammeln sich nach und nach sehr harte Krystalle an den Seiten der Abdampfschaale, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kommen rein sind.

Die so erhaltenen Krystalle sind sehr schwer zu zerreiben, kaltem, jedoch ziemlich leicht in kochendem Wasser bei heifs gesättigter Auflösung riecht nach schwefeliger Säure. Setzt nach ein oder zwei Tagen in der Kälte für sich eine Menge des aufgelösten in concentrisch gruppirten, undeutlichen Formen ab. Die Verbindung von schwefeliger Säure mit saurem schwefligsaurem Baryt schwärzt sich bei Erhitzen auf dem Platinblech, verliert schweflige Säure, brennt bei länger fortgesetztem Erhitzen zu saurem Baryt.

I. 0,787 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd digerirt gaben 0,177 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser.

0,379 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,219 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,340 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure digerirt und darauf mit Chlorbaryum gefällt gaben 0,390 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,705 Grm. gaben 0,158 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

0,432 Grm. wurden in einem Porcellantiegel digerirt, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure befeuchtet, bis der Ueberschufs der letzteren verjagt war, blieb zurück schwefelsaurer Baryt. Dieses Gewicht wurde durch zweites Befeuchten mit Schwefelsäure und Erhitzen geändert.

Die Substanz war im leeren Raume gestreckt.

Aus den obigen Zahlen ergibt sich für 100 Theile

		I	II.
48	5,97	6,13	6,14
18	2,25	2,25	2,19
274	34,07	33,77	33,98
208	25,87	—	—
256	31,84	31,53	—
804	100,00.		

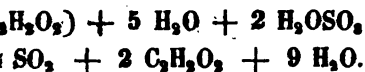
enden Verwandlungen des Glyoxals
 Formel desselben nicht halbiren darf,
 Zusammensetzung durch $C_2H_2O_2$ ausge-
 fs sich aber, wenn man diese For-
 m Glyoxal mit 2 Atomen eines zwei-
 lzes verbindet, hängt offenbar mit
 r zusammen. Durch Oxydation lie-
 Säuren, die Glyoxyl- und Oxal-

Glyoxal



den beschriebene Verbindung von
 weifsigsaurem Baryt wird in Wasser
 Ausfällung des Baryts gerade hin-
 efelsäure gemischt. Die von dem
 filtrirte Flüssigkeit riecht stark nach
 rd in einem Platinschälchen bei 100°

sich durch folgende Gleichung dar-



en: wird die schweflige Säure und
 während das Glyoxal als eine feste,
 und schwach gelblich gefärbte Masse

zurückbleibt. Es zerfließt an der Luft und löst sich mit größter Leichtigkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung trübt sich nur mit neutralem Bleioxyd, setzt man darauf aber Ammoniak hinzu, so steht ein starker weißer Niederschlag. Schwefelwasserstoff wirkt auf das Glyoxal ein, und mit salpetersaurem Ammoniak giebt es einen sehr schönen Silberspiegel. Man zerlegt Ammoniakgas durch eine Auflösung von Glyoxal in Aether, dann entsteht sogleich ein weißer Niederschlag von Glyoxal-Ammoniak.

0,198 Grm. bei 100° getrocknetes Glyoxal mit salpetersaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,292 Grm. Kohlenstoff und 0,063 Grm. Wasser.

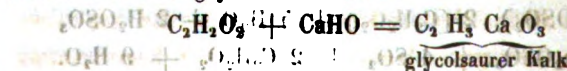
Etwas Glyoxal mit Kalium geglüht lieferte Cyankalium.

Man hat demnach in Procenten :

Kohlenstoff	2	24	41,37
Wasserstoff	2	2	3,45
Sauerstoff	2	32	—
		<hr/>	
		58	

Der Kohlenstoff ist ungefähr 1 Procent zu wenig gefunden. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Wasser in der Verbindung in dem analysirten Glyoxal dürfte die Zahlen an Kohlenstoff erklären. Die physikalischen Eigenschaften des Glyoxals machen die Darstellung dieser Substanz in reinem Zustand zu einer sehr schwierigen Operation.

Die caustischen Alkalien verwandeln das Glyoxal in der Kälte in glycolsaures Salz :



Eine Quantität reines Glyoxal wurde mit einem Ueberschuß von Kalkmilch versetzt und die Mischung Augenblicke gekocht; das Filtrat gab, nachdem d

at war, bis zum letzten Tropfen
n Kalk.

Glyoxal mit zweifach-schwefligsau-
öst und mit einem kleinen Ueber-
ryt gekocht gab einen Niederschlag
saurem Baryt. In der Flüssigkeit

Baryt nur glycolsaurer Baryt ge-
rde in das entsprechende Kalksalz
einer Wasserbestimmung benutzt.

r Luftpumpe getrockneter Substanz

0 Grm. Wasser. Demnach enthalten

stallwasser. Der glycolsaure Kalk

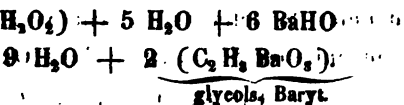
verliert bei 100° 22,1 pC. an Ge-

form und das Verhalten beim Er-

ne Salz als glycolsauren Kalk zu

ag von zweifach-schwefligsaurem

t läßt sich daher durch folgende



worden, daß die Verbindung des

ein Natron durch kohlensaures Na-

on in anderer Weise zersetzt wird;

un und giebt einen dunklen Nieder-

Glyoxal zuerst Natron und darauf

dann bleibt die Mischung farblos,

saure Natron nicht von schweflig-

Der Grund, daß die Barytver-

ohne Bildung brauner Zersetzungs-

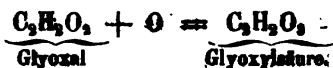
len schwefligsauren Baryt und gly-

lt wird, scheint darin zu liegen,

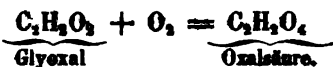
fligsaure Baryt fast unlöslich ist.

und daher sogleich aus der Flüssigkeit entfernt, während im Falle des Natronsalzes das gebildete natriumglyoxylsaure Natron aufgelöst bleibt und so mit dem Anlassung zur Erzeugung anderer Körper giebt.

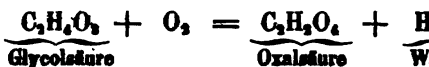
Eine wässrige Lösung von Glyoxal mit verdünnter Salpetersäure gemischt und dann abgedampft, hinterläßt einen aus Glyoxal bestehenden Rückstand. Das damit dargestellte Glyoxal hielt, wie die Analyse zeigte, dieselbe Menge glyoxylsaure Kalk, und stimmte auch in allen Verhältnissen mit dem letzteren überein.



Ein Ueberschuß von Salpetersäure verwandelt sehr verdünntem Zustande das Glyoxal in Oxal



Glycolsäure wird unter ähnlichen Umständen in verdünnter Salpetersäure nicht verändert, dagegen in concentrirter Säure sogleich in Oxalsäure verwandelt.



Der glyoxylsaure Kalk kann bis zu 160° erhitzt werden. Bei 180° färbt er sich braun, verliert Wasser und Kohlensäure. Selbst nachdem dieser Temperatur ausgesetzt gewesen war, verlor er immer, jedoch sehr wenig, an Gewicht. Nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{CaO}_4$ als den Ausdruck seiner Zusammensetzung an, dann hatte er nach zweitägigem Erhitzen nicht so viel verloren, als dem Abgang von einem Atom Wasser entsprechen würde. Als nun die Temperatur gesteigert wurde, trat zwar wieder eine größere Gewichtsabnahme ein, jedoch in demselben Grade zer-

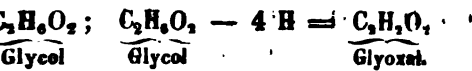
sauren Kalk, Glycolsäure und Zersetzungs-
 en. Ich betrachtete daher den glyoxyl-
 wasserfreies Salz und entnahm aus seiner
 $C_2H_2CaO_4$. Die Zusammensetzung der
 demnach durch $C_2H_2O_4$ ausgedrückt

denn auch die Analyse des Kali- und
 säure überein.

Ich auf die Zusammensetzung des Glyoxals,
 als Anhydrid der Glyoxylsäure betrachtet werden
 kann, daß alle bis jetzt bekannten Aldehyde
 als Wasserstoff als die ihnen zugehörigen
 Aldehyde dann wird man zu dem Schluß geführt,
 daß die Zusammensetzung der Glyoxylsäure durch $C_2H_2O_4$
 ausgedrückt werden muß, d. h. von der in meiner letzten
 Formel muß 1 Atom Wasser abge-
 zogen werden. Mehrere die Glyoxylsäure betreffenden Er-
 fahrungen in der That mit dem Ausdruck $C_2H_2O_4$
 übereinstimmen. Was das oben erwähnte Verhalten
 betrifft, so könnte dasselbe wohl darin seinen
 Grund in der Temperaturgrad, bei welchem das
 Salz geht, ganz nahe mit dem zusammenfällt,
 bei welchem das Salz selbst zersetzt. Obgleich ich einer
 Formel kein großes Gewicht beilege, und es
 sein könnte, daß den von mir untersuch-
 ten Verbindungen dennoch die allgemeine
 Formel zukommt, und daß gleich der wasserfreien
 Glyoxylsäure wasserfreie Glyoxylsäure gäbe, die noch
 Wasserstoffatome enthielte, und dann zum Gly-
 oxalgedeuteten Verhältniß stehen würde; so
 würde die Formel $C_2H_2O_4$ für die Glyoxylsäure vor-
 zuziehen sein, wenn die letztere steht nach dem Ausdruck
 in dem regelmäßigen Zusammenhang mit den andern

hier besprochenen Körpern.) Ich habe jedoch über diese Frage eine neue Versuchsreihe zu und daher betrachte ich gegenwärtig die Formel als ein hypothetisches Element, mit Hilfe de Einheit in die Vorstellungsweise der Erscheinung wird, und dessen Gebrauch man wohl unter d setzung, gestatten kann.

Der vor Kurzem von Wurtz entdeckte A steht zum gewöhnlichen Alkohol in demselben wie eine zweibasische zu einer einbasischen gewöhnliche Alkohol verliert 2 Atome Wassers ihm zugehörige Aldehyd zu bilden. Nimmt man das zweistufige Glycol 4 Atome Wasserstoff, um das ihm zugehörige Aldehyd zu erzeugen, zu einem Körper von der Zusammensetzung des leitet. Berücksichtigt man ferner, daß Glyoxal aus demselben Körper, aus gewöhnlichem Al Oxydation entstehen, dann kann wohl kein Zweifel, daß das Glyoxal ein Aldehyd des Glycols ist. Substanz enthält in einem Atom 2 Atome Wa durch andere Radicale vertreten werden könne oxal verbindet sich immer mit 2 Atomen ein schweflige Säuren Salzes und giebt bei der Ox wie die gewöhnlichen Aldehyde einbasische, so basische Säuren. Sind die gewöhnlichen Aldehyden diejenigen, die den Aldehyd der Essigsäure zum Hydrür, und bestehen aus einem Atom Wasserst Atom eines electronegativeren Radicals, dann Glyoxal als das Hydrür eines zweibasischen ele Radicals ansehen; d. h. es würde Oxalhydrür s die Formel C_2O_2, H_2 repräsentirt werden. Es mit Formyl

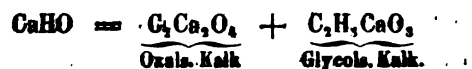


ste nun 2 Atome Sauerstoff aufnehmen
ischen Oxalsäure leiten. Es zeigt sich
wei Atome Sauerstoff nicht auf einmal,
absorbirt werden, und erst Glyoxyl-
säure bilden,



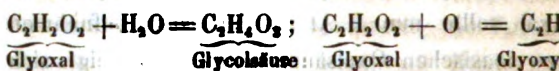
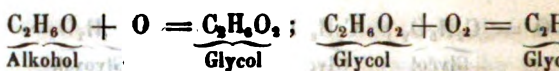
dafs einem zweibasischen Aldehyd zwei
Der Raum, der durch die Wegnahme
erstoff aus dem Glycol frei wird, kann
ei Atome Sauerstoff ausgefüllt werden.
dung ist die Oxalsäure, d. h. diejenige,
ne Wasserstoff des Glycols durch eine
auerstoff ersetzt ist, und das Bestreben
größten.

sich vielleicht die leichte Zersetzbarkeit
ihre Neigung, in Oxalsäure überzugehen.
erstoff zersetzt die Glyoxylsäure in Oxal-
refelhaltige, wahrscheinlich der Glycol-
säure. Starke Basen bringen eine ähm-
schen in der Kälte hervor.



trachtungen steht also das Glyoxal zwi-
H₂O₂ und der Oxalsäure, gerade so wie
dehyd C₂H₂O zwischen dem Alkohol und
verbindende Glied ausmacht.

des Alkohols durch Salpetersäure, in so
g der hier besprochenen Körper davon
ch folgende Gleichungen veranschaulicht

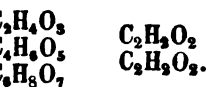


Zuweilen erhielt ich neben dem Glyoxal auch die Aconitsäure, die mit dem Glycerin die größte Aehnlichkeit hat, die mir aber noch nicht gelungen ist, denselben in einem für die Analyse geeigneten Zustand darzustellen. Die Aethyl-Glycerins bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol wäre wohl möglich.

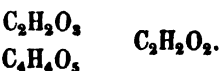
Die in dem Folgenden gebrauchten Formeln für die Constitution der betreffenden Körper ausdrücken für die Aconitsäure der Ausdruck $3(C_2H_2O_2)$, die Formel des Glyoxals mit drei multiplicirt gesetzt, damit nicht gesagt sein, daß die Aconitsäure aus drei Atomen Glyoxal besteht, sondern nur eine Artweise ihrer Bildung oder Zersetzung dargestellt. In der Ameisensäure kann man sich diefs sehr leicht machen. Diese Substanz entsteht oder man kann sie selbst entstanden denken aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, man die Zersetzungen derselben darstellen, so wie man in vielen Fällen ein klareres Bild, wenn das Kohlenoxyd und Wasser als die näheren Elemente gedacht werden, manche Verwandlungen der Ameisensäure so vorzustellen, als wenn sie aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstanden wäre. Dennoch muß man die Ameisensäure, wenn man sie betrachtet, als aus Formyl, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend ansehen. Das Formyl kann nun als ein Kohlenoxyd und Wasserstoff betrachtet werden.

nerlei, ob man sagt, die Ameisen-
Wasserstoff und Sauerstoff, oder
T und Sauerstoff, oder gar aus
d Sauerstoff. Es mag zuweilen
stellungsweise der andern vorzu-
eln sollen daher nur die Bildung
t die rationelle Zusammensetzung
räsentiren. Die Wein-, Aepfel-
sich so häufig, dafs man von
f einen inneren Zusammenhang
wenn nicht schon die Eigenschaf-
llt man ihre Formeln zusammen
olsäure hinzu, dann findet man
Zusammensetzung des Glyoxals

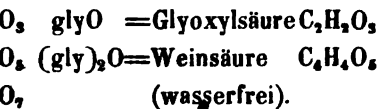
Diff.



ndet zwischen der Glyoxylsäure
statt :



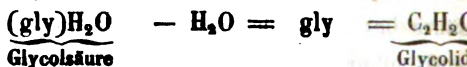
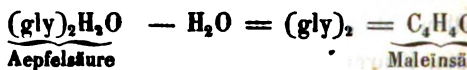
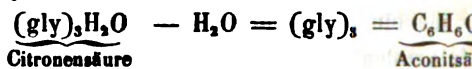
das Symbol gly, dann nehmen die
gestalt an :



fnahme der Elemente des Wassers
xydation in Glyoxylsäure überge-
Glyoxal polymerer Körper $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$
re und mit Sauerstoff wasserfreie

In gleicher Weise könnte aus

$3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ durch Verbindung mit Wass
säure entstehen. Dieser hypothetische Zusamm
sehr durch die Verwandlung der gedachten Säur
rer Temperatur unterstützt.



Die Aepfelsäure kann, wie Arppe gezeigt,
und die letztere nach Dessaignes durch Oxyd
colsäure übergeführt werden. Das Glyoxal liefer
seraufnahme Glycolsäure, und durch Oxydation
Weinsäure verwandte Glyoxylsäure. Das citron
gibt bei der Behandlung mit Brom, Bromoform,
und Kohlensäure. Das Bromoxaform seinerseits
beim Behandeln mit Kali in Bromoform, Oxalsäur
kalium. Das Bromoform gehört zur Formylrei
Glyoxal ist polymer mit Formyl.

Kali führt die Aepfel-, Citronen- und Weinsäur
Temperatur in Essigsäure und Oxalsäure über, und d
gibt die Aepfelsäure eine mit der Oxalsäure hom
Das Glyoxal ist der Aldehyd der Oxalsäure und er
Oxydation aus demselben Körper, aus dem durch
Proceß die Essigsäure entspringt, und enthält 2
serstoff weniger als die letztere. So stehen dem
Wein- und Glycolsäure in directem Zusammenh
man die erste in die zweite und diese wieder
überführen kann, und wahrscheinlich hat ihre
wandschaft darin ihren Grund, dafs sie aus
Körpern, welche ihm polymer sind, entstehen.

r Alkalien und alkalischen
erden ;

g und *E. Leufsen*,
Laboratorium zu Wiesbaden.

den Bd. C, S. 308.)

Strontian. — Wird ein lös-
chlorstrontium oder salpetersaurer
Ammon gefällt, so erhält man
Strontian, der in dieser Weise dar-
auch nur Spuren von Ammonsalzen
geschmackloses, sehr lockeres
Wasser äußerst schwer löslich ist.
oxalsauren Strontians löst
ausgeführten Bestimmungen in
rs und in etwas weniger heissem
e's in Bezug auf die Löslichkeit

nach ein empfindlicheres Reagens
Schwefelsäure, denn 1 Th. schwefel-
säure in 7000 Th. Wasser *). Die
anwendbar, da der oxalsäure
wie auch schon Brett anführt,
kann ja auch die Reaction mit
von Weingeist an Empfindlichkeit
n. — In concentrirten heissen
oxalsäure Strontian unverändert,
geringer Menge auf.
Strontian ergab, im lufttrocke-
gende Resultate :

Fresenius, 3. Aufl., S. 97.

- a) 1,1904 Grm. gaben 0,7904 Grm. SrO, CO
Dies entspricht 46,65 pC. SrO.

Die Oxalsäure wurde mit Chamäleonlösung dem der oxalsaure Strontian zuvor durch Salzsäure gebracht worden war. Es wurden gefunden 32

- b) 0,4179 Grm. gaben 0,3449 Grm. SrO,
pC. SrO.

- c) 1,4299 Grm. gaben 0,9382 Grm. SrO, CO

Die Analysen sind mit drei zu verschiedenen gestellten Salzen ausgeführt worden. Die erhaltene sind etwas zu niedrig, wegen der geringen Ammonsalze, geben aber unzweifelhaft

$\left. \begin{array}{l} \text{SrO} \\ \text{SrO} \end{array} \right\} \text{C}_4\text{O}_6 + 5 \text{ aq.}$ zu erkennen.

	berechnet		erhalten	
			a.	b.
2 SrO	104	47,06	46,65	46,6
C ₄ O ₆	72	32,58	32,23	—
5 HO	45	20,36	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	221	100,00.		

Verfährt man bei der Darstellung des oxalsauren Strontians in der Art, daß man statt Ammons oxalsaures Kali anwendet, so erhält man ein Präparat. Ein in der Weise dargestelltes Strontian gab beim Glühen einen Rückstand von 62,80 pC. reinem Strontian, der aber durch beigemengtes Kali sehr alkalisch reagierte.

Bérard, Thomson und Vauquelin fanden für oxalsauren Strontian die Formel : $\left. \begin{array}{l} \text{SrO} \\ \text{SrO} \end{array} \right\} \text{C}_4\text{O}_6 +$ selben haben sicherlich das heiß gefällte, oder getrocknete Salz untersucht. Wird nämlich eine Lösung von salpetersaurem Strontian mit oxalsäure gefällt und der Niederschlag längere Zeit mit Wasser gekocht, zuletzt filtrirt und mit heißem Wasser

was zwar vollkommen rein ist, Zusammensetzung hat.

41 Grm. kohlensauren Strontian

hat die Formel : $\frac{\text{SrO}}{\text{SrO}} \left\{ \text{C}_2\text{O}_3 + \right.$

O verlangt. — Dasselbe verliert

ehr.

n von der Formel : $\frac{\text{SrO}}{\text{SrO}} \left\{ \text{C}_2\text{O}_3 \right.$

C. 1 Aeq. Wasser (eine ausge-

1,05 pC.; die Formel verlangt

wei folgenden Aequivalente. Die

entweichen erst bei 150° C.

Strontian. — Die ersten Angaben

enz des sauren oxalsauren Stron-

*) gemacht. Er erhielt nämlich

ro enthielt, als er salpetersauren

menbrachte. Bérard **) scheint

es zu zweifeln, indem er den

ian in Oxalsäure unlöslich fand.

eine Arbeit über die oxalsauren

Resultate derselben können wir

an : Eine Lösung von salpeter-

die eine oder andere Weise mit

nämlich einmal die Oxalsäure,

nsalz im Ueberschufs vorhanden),

gleich sind, und zwar Quadrat-

das bei 120° C. getrocknete Salz,

aq.

Diese Angabe ist nicht richtig. Es ents hierbei zweierlei Salze. Setzt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strontian oder von wenig Oxalsäure, so fällt bald ein schwerer, stallinischer Niederschlag zu Boden. Es ist centrales Salz. — Verfäht man umgekehrt, setzt centrirten Lösung von Oxalsäure wenig salpete tian, so erhält man einen lockeren, krystallini Niederschlag. Es ist diefs Salz ein Gemenge mit saurem oxalsaurem Strontian. — Von diesen hat Wicke vermuthlich das letztere der Analy

und die Formel : $\text{SrO} \left\{ \begin{array}{l} \text{SrO} \\ \text{SrO} \end{array} \right\} \text{C}_4\text{O}_6 + 6 \text{ aq.}$ gefunden mag ganz richtig sein, doch hat sie gar kein sie nur mit einem Salzgemenge ausgeführt wor Wicke hingegen das erstere der beiden Sa haben, so ist seine Analyse unrichtig. Diefs S

die Formel : $\text{SrO} \left\{ \begin{array}{l} \text{SrO} \\ \text{SrO} \end{array} \right\} \text{C}_4\text{O}_6 + 5 \text{ aq.}$ im luftrock

und bei 120° C. getrocknet die Formel : $\text{SrO} \left\{ \begin{array}{l} \text{SrO} \\ \text{SrO} \end{array} \right\}$

Ein bei 120° getrocknetes Salz von der Form + 6 aq. haben wir niemals erhalten. Es exi

Das Verhalten des salpetersauren Stron Chlorstrontiums zu Oxalsäure wurde von uns gen Untersuchung unterworfen. Auf die Ang fufsend hatten wir anfangs die Oxalsäure und sauren Strontian in willkürlichen Verhältnissen Niederschläge wurden mit kaltem Wasser vo gewaschen, dann lufttrocken untersucht. Au erhielten wir durchaus keine constanten Result variirten mit einem Strontiangehalt von 40 bis reagirte das erhaltene Präparat sauer, ein ande

enöthigt, die Untersuchung systematischer

ine concentrirte Lösung von salpeter-
t mit einer geringen Menge von Oxal-
entstand erst nach einiger Zeit ein
g, der sich sofort absetzte. Derselbe
schen, dann zwischen Fließpapier ge-
versuch wurde zweimal zu verschiedenen

petersauren Strontians wurde Chlorstron-
übrigen eben so verfahren. Ausgewa-
e, bis im Filtrat kein Chlor mehr nach-
e Niederschläge waren äußerlich gleich;
setzung war übereinstimmend:

m. gaben 0,8305 SrO, CO₂.
„ „ 0,2730 SrO, CO₂.
„ „ 0,9100 SrO, CO₂.

berechnet	erhalten		
	1a.	1b.	2.
47,06	46,81	46,73	46,73
32,58	—	—	—
20,36	—	—	—
100,00.			

Weise dargestellte neutrale oxalsaure
ch ganz identisch mit dem oben 16 ab-
Er ist nur auf die letztere Art erhalten,
, besteht nämlich aus mikroskopischen,
Quadratocäedern.

concentrirte Lösung von Oxalsäure wurde in
kleinen Menge von Chlorstrontium ver-
sogleich ein leichter, durchscheinender,
erschlag. Derselbe wurde ausgewaschen,
us entfernt war, dann zwischen Fließ-
Er reagirte stark sauer.

1,1500 Grm. gaben 0,7190 Grm. SrO, CO₂
43,93 pC. SrO.

4. Statt Chlorstrontium wurde salpetersäure
genommen, sonst wie in 3. verfahren. Das erbe
reagirte ebenfalls stark sauer.

0,5858 Grm. gaben 0,3600 Grm. SrO, CO₂
43,20 pC. SrO.

Da durch die angeführten Versuche die
Bioxalats vom Strontian sehr wahrscheinlich ge
so wurden nunmehr zur Darstellung dieses im
Versuche angestellt.

Trägt man neutralen oxalsauren Strontian
auf 100° C. erwärmte Salzsäure bis zur Sätti
erhält man beim Erkalten milchweisse Kruste
scheinlich ein Gemenge von neutralem oxalsa
und von saurem oxalsaurem Strontian darstell
sind nämlich frei von Chlor und reagiren stark

1,3085 Grm. der Krystalle gaben 0,7895 C
= 42,4 pC. SrO.

Wird oxalsaurer Strontian in concentrirte
erwärmte Salzsäure nicht bis zur Sättigung ei
erhält man beim Erkalten Krystalle von Oxalsä

Gegen Salpetersäure verhält sich der oxal
ganz ähnlich.

Niemals erhält man das Bioxalat rein, im
mit dem normalen Salz. Oft waren die ausges
stallrinden so gleichartig, sowohl in ihrem äu
als auch in ihrer Zusammensetzung (dieselben
einen Strontiangehalt, der zwischen 43,0 und 43,
dafs man wohl geneigt sein könnte, sie als
von normal oxalsaurem Strontian mit saure
Strontian zu betrachten. (Ein solches Doppels

Formel: $\begin{matrix} \text{SrO} \\ \text{SrO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right. + 2 \begin{matrix} \text{SrO} \\ \text{HO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right. + 4 \text{ aq. be}$
43,5 pC. SrO verlangt.)

Oxalats im reinen Zustande gelang unter folgenden Umständen. Eine Lösung von Chlorstrontium wurde mit starker Salzsäure vermischt, so-
 Volum einer bei circa 60° C. ge-
 zugefügt. Die Flüssigkeit wurde
 (bei etwa 0°) hingestellt. Es
 und normalem Strontianoxalat
 ausgeschieden, und zwar waren
 glänzende Kryställchen mit pyrami-
 waren die Kryställchen drusenförmig
 wurde mechanisch herausgelesen und
 verworfen :

1880 SrO, CO₂ = 34,0 pC. SrO.

O₂ + 2 aq. verlangt 34,4 pC. SrO.

Strontian ist also dem Barytsalz analog
 in Luft verwitterten die Krystalle.
 über, indem sie in Oxalsäure und
 Man kann mit kaltem Wasser alle
 auswaschen, so dafs normales Salz
 in Wasser in Berührung zersetzen

der schweren Metalloxyde;

Denselben.

Unsere Arbeit über die Oxalate der
 Erden haben wir die Untersuchung
 unternommen, welche die Oxalsäure

mit den schweren Metalloxyden bildet. Die Resultate bei der Untersuchung der Quecksilberoxyd-oxydulsalze ergeben haben, theilen wir nachstehend mit.

1. *Oxalsaures Quecksilberoxyd.* — Alle Arbeiten, deren eine, die ältere, von H. Harff (**) ist. — Beide Arbeiten sind ungeläufig und enthalten eine Menge falscher Angaben und Widersprüche, wie denn auch schon Gmelin (***) in seinem Handbuche die von Harff und Burkhardt vermittelten Resultate stark in Zweifel zieht.

Man erhält das oxalsaure Quecksilberoxyd als ein weißes, sehr schwerlösliches Pulver, wenn man von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einer Oxalsäure setzt, und zwar in der Art, daß die Oxalsäure vorwaltet, denn nur in dem Falle erhält man ein weißes, was frei von anhängendem basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz ist. — Aus den Untersuchungen von Lenfsen ist sich offenbar, daß er ein solches unreines Präparat zu seiner Arbeit benutzt hat.

Das oxalsaure Quecksilberoxyd bildet sich aus dem gelben Quecksilberoxyd mit Oxalsäure digerirt.

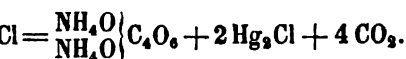
Das nach oben angeführter Weise dargestellte Oxid ist ein weißes, schweres, amorphes, Lackmus röthlich machend. Beim Trocknen nimmt es zuweilen durch Einwirkung des Lichts einen Stich ins Gelbliche an. Das trocknete Salz hält sich nur im Dunkeln unverändert.

*) Pharm. Centralblatt 1836, S. 312.

**) Pharm. Centralblatt 1837, S. 840.

***) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., Bd. IV, S. 866.

beroxyd löst sich leicht in Salzsäure. Die Krystalle von Quecksilberchlorid, die von 1,2 spec. Gewicht, ist es Oxalsäure, selbst in heißer concentrirter. Durch phosphorsaures und kohlenstoffsaures Salz zersetzt; es bildet sich dann Quecksilberoxyd und Quecksilberoxyd. In Salzsäure ziemlich löslich, besonders besitzt es eine starke Lösungskraft. Wird oxalsaures Quecksilberoxyd in eine Salmiaklösung ein- in dem Sieden erhitzt, so tritt bald eine Zersetzung ein; es bildet sich unlösliches Quecksilbersulfid nach folgender Gleichung :



Quecksilberoxyd ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. In Wasser ist es nur in höchst geringen Mengen löslich, wird nämlich durch Schwefelwasserstoff bräunlich gefärbt. In Aether und Benzol absolut unlöslich.

Oxalsäure Quecksilberoxyd verliert durch Erhitzen an Gewicht. Das bei 100° ge-

richtete Quecksilberoxyd, ist demnach wasserfrei.

1,2185 Grm. HgS.

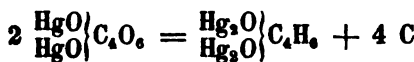
1,1275 „ HgS.

Gewicht	erhalten	
	1.	2.
75,00	74,49	74,13
25,00	—	—
<hr/> 100,00.		

Die Analyse wurde auf der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge des Oxydes durch einige Tropfen Salzsäure in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser aus-

gefällt wurde. Das Schwefelquecksilber wurde
ter Art bestimmt *).

Wird oxalsaures Quecksilberoxyd in ein
Röhrchen erhitzt, so zersetzt es sich unter so
puffung, indem sich ein Sublimat von metall
silber bildet. — Erhitzt man das Salz dage
Oelbade vorsichtig bis zu 162° C., so verzisc
heftig. Es scheidet sich hierbei aber keine Sp
silber aus, sondern es bleibt ein weißer Rück
nem oxalsaurem Quecksilberoxydul.



Bei höherer Temperatur zerfällt das ox
silberoxydul dann in Kohlensäure und metall
silber.

Ein eigenes Verhalten gegen Stofs und S
oxalsaure Quecksilberoxyd von allen anderen C
unterscheiden. — Bringt man nämlich das tro
einen Porcellanmörser und reibt es rasch und
Pistill, so explodiren schon die kleinsten Men
gem Knall, unter Ausstofsen von Quecksilberd

Das oxalsaure Quecksilberoxyd scheint ke
zu bilden, da es in Oxalsäure durchaus unlösl
Angabe von Harff, dafs das neutrale Salz bei
Wasser in ein basisches und ein lösliches sa
falle, ist unrichtig.

2. *Oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — D
theilung, betreffend diefs Salz, ist die von Bu
machte, dafs nämlich ein Doppelsalz von oxalsa
oxalsaurem Quecksilberoxyd nicht existire.

* Vgl. Fresenius quantit. Analyse, 3. Aufl., S. 11

ziemlich concentrirte, siedende Lösung von Kali frisch gefälltes oxalsaures Salz löst sich letzteres in reichlicher Menge in der gesättigten Flüssigkeit vom Ueberschuss abfiltrirt, so erhält man beim Abdampfen eine weisse, schön irisirende Krystallmasse, die dem Mikroskop als klare quadratische

Plättchen durch Waschen mit Wasser zerlegt werden kann, das Salz also nur durch Auspressen zwischen zwei Platten der Mutterlauge befreien. Ein so erhaltenes Salz ergab die nachstehenden analytischen Resultate:

0,6355 Grm. durch Glühen, Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurem Ammon 0,3425 Grm. Ammoniumcarbonat neutral reagirte, = 19,46 pC. KO.

0,6355 Grm. HgS = 44,60 pC. HgO.

	berechnet	erhalten
0	44,07	44,60
1	19,22	19,46
0	29,37	—
0	7,34	—
1	100,00.	

Das Salz demnach die Formel: $\left. \begin{matrix} \text{HgO} \\ \text{KO} \end{matrix} \right\} \text{C}_4\text{O}_6$

Bei 100° verliert das Salz 3,42 pC. Wasser (1 Mol. H₂O), wird aber zugleich Quecksilberoxydul bildet. Auch demnach erfolgt die Zersetzung des Salzes. Es färbt sich bei Erhitzen bis schwarz. Bei höherer Temperatur zerfällt das Salz ruhig, indem ein kohlensaures Kali bleibt. — In Weingeist unlöslich.

3. *Oxalsaures Quecksilberoxyd-Natron* existiren, da oxalsaures Quecksilberoxyd in Natron unlöslich ist.

4. *Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammon.* In derselben Weise, wie das Kalidoppelsalz, entsteht das Oxalsilberoxyd-Ammon-Doppelsalz durch Eintragen von oxalsaurem Ammon in die siedende, concentrirte Lösung des oxalsilberoxyd-Ammons. Das Doppelsalz bildet weisse mikroskopische Krystalle, die sich im Lichte rasch zersetzen, in der Oxalsäure oxydirt, in Kohlensäure verwandelt, ein entsprechender Theil des oxalsauren Quecksilberoxyds als Oxydulsalz übergeht; denn während das freie Oxalsilberoxyd-Ammon durch Ammon rein weiss bleibt, wird das dem Lichte ausgesetzte Salz dadurch schwarz. Das zur Analyse verwendete Salz war schon zum Theil zerfallen, weshalb die erhaltenen Resultate etwas zu niedrig sind.

0,9525 Grm. des zwischen Fließpapier erhaltenen Salzes, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0,5076 Grm. HgS.

Im Filtrat, nachdem es stark eingeeengt, wurde das Ammon als Ammoniumplatinchlorid gefällt, das metallische Platin 0,4804 Grm. bestimmt.

= 49,60 pC. HgO und 13,24 pC. N

	berechnet		erf.
HgO	108	48,22	49,60
NH ₄ O	26	11,60	13,24
C ₄ O ₆	72	32,14	32,14
2 HO	18	8,04	8,04
	224	100,00.	

Das Salz ist dem Kalidoppelsalz analog zu
Es hat die Formel : $\frac{\text{HgO}}{\text{NH}_4\text{O}} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.} \right.$

Aether ist es unlöslich. Durch Wasser

bei 100° verlor es 12,5 pC. an Gewicht,
tief schwarz. — In höherer Temperatur
der Rückstand.

Manganoxydul. — Fügt man zu der Auf-
lösung (z. B. zu Manganchlorür, oder
oxalsaurem Manganoxydul) eine Lösung
von Oxalsäure, so scheidet sich bald ein krystallinisches, schwach
oxalsaurem Manganoxydul nieder. Unter
Wasser scheidet sich leicht lange, in einander verfilzte

in lufttrockenen Zustande die Zusammen-
setzung 5 aq., wie auch schon Graham ge-

geben 0,3250 Grm. Mn_2O_4 , entsprechend
die Formel verlangt 37,83 pC.

oxalsaure Manganoxydul auch leicht in
Lösung, so dass man kohlen-saures Manganoxydul,
Oxal mit Oxalsäure in schwachem Ueber-
salz löst sich in Wasser nur wenig.
Theile kalten Wassers und 1250 Th.
Lösung. Die Lösung reagirt schwach
mit vorhandenem oxalsaurem Kali oder
Löslichkeit aufserordentlich. In Aether
oxalsaure Manganoxydul unlöslich.

Angaben des Manganoxalats bei 100° C. sind
entsprechende Angaben gemacht worden.
Gewicht bei 100° kein Wasser.

(und Löwenthal *) hat das bei 100°

getrocknete Salz die Formel : $\begin{matrix} \text{MnO} \\ \text{MnO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right.$
 v. Liebig *) ist es wasserfrei = $\begin{matrix} \text{MnO} \\ \text{MnO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right.$

Wir untersuchten zwei Salze, eins aus Oxalsäure und ein anderes aus Kohlenoxydul und Oxalsäure dargestellt. Beide *andauernd* getrocknet.

1) 0,3575 Grm. gaben 0,1865 Grm. pC. MnO.

2) 0,7986 Grm. gaben 0,4214 Grm. pC. MnO.

Die Resultate stimmen mit der Formel des Salzes, welche 49,72 pC. MnO verlangt. — Graham und die von Hausmann und Löblich uns nicht richtig zu sein. Wahrscheinlich nur kurze Zeit bei 100° getrocknet; nachher entweicht aber erst alles Wasser. In Wasser im Kohlensäurestrom erhitzt löst das wasserhaltige Glühen einen Rückstand von grünem Manganoxydul an der Luft rasch oxydirt und bei ganz geringer Hitze schon zu Oxydoxydul verglimmt.

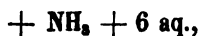
6. *Oxalsaures Manganoxydul-Kali*. — V. Liebig stellte dieses Doppelsalz zuerst dar, ohne jedoch dasselben auszuführen. — Oxalsaures Mangan in eine concentrirte siedende Lösung von Kalium bis zur Sättigung eingetragen, filtrirt und durch Krystallisation kalt hingestellt. Man erhielt in röthlichen Krusten und Drusen, welche auf Filterpapier von anhängender Mutterlauge befreit wurden. Procentische Zusammensetzung ergaben.

*) Diese Annalen XCV, 116.

**) Diese Annalen XIII, 280.

um es gegen Zersetzung zu be-
 und zwischen Fließpapier geprefst
 trocken ist.

s mikroskopischen klaren Kryställ-
 rismen darstellen, welche jedoch
 nen, dafs sie von Hexaëdern kaum
 Diefs Salz hat nicht die von Win-
 mensetzung. Es besitzt die Formel:



n bekannten basischen Nickel- und
 lende dieser Formeln fällt weg,

etrachtet. Das Mangansalz wäre
 anoammoniumoxyd-Manganoxydul.
 0,1690 Grm. Mn_2O_3 , entsprechend

are gelöst, mit Ammon und Schwe-
 trat die Oxalsäure mit Chlorcalcium
 des kohlensauren Kalks berechnet,
 $\text{CO}_2 = 31,52 \text{ pC. C}_4\text{O}_6$.

hydrat erhitzt, das entweichende
 titrirten Salzsäure geleitet (10 CC.
 Natronlauge zurücktitrirt (20,9 CC.
 CC. Salzsäure), gaben 7,79 pC. NH_3 .

berechnet	erhalten
33,24	32,62
33,61	31,52
7,93	7,79
25,22	—
<hr/>	
100,00.	

Mit Wasser in Berührung zersetzt das Salz. Es färbt sich braun, indem Sauerstoff absorbiert. Bei 100° C. entweichen die 6 Aeq. Wasser, indem sich das Salz ebenfalls schwach braun färbt.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

Ueber die Verbindungen des Tantals mit Sauerstoff von H. Rose*).

Das Schwefeltantal ist nach zwei Methoden bereitet worden. Entweder wurde die Tantalsäure mittelst Kohlenstoffs oder das Tantalchlorid mittelst Schwefelkohlenstoffs zersetzt.

Die Verwandlung der Tantalsäure in Schwefeltantal geschieht die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs geschieht möglichst erst bei einer Temperatur, welche der Weisheit nähert. Das auf diese Weise erhaltene Schwefeltantal ist grauschwarz; reibt man es aber in einem kleinen Mörser auf Agat, so wird es stark metallisch glänzend und zeigt eine deutlich messinggelbe Farbe. Es ist ein guter Leiter der Electricität.

Wird dieses Schwefeltantal der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon angegriffen; beim Erhitzen verwandelt es sich in Tantalchlorid und in Chlorschwefel, welche verdunstet werden können, während eine geringe Menge eines schwammigen Rückstands zurückbleibt, der auch bei Erhitzen der Einwirkung des Chlorgases widersteht.

*) Berl. Acad. Ber. 1856, 599.

Tantal von einer grossen Dichtigkeit
analyse vermittelt Chlorgas, so wie
des Schwefelmetalls, wodurch sich
e verwandelt, ergab sich, dass das
Tantalsäure proportional zusammen-
eniger Schwefel enthält. Bei der er-
e bei Bereitung des Schwefeltantals
s, bildet sich wahrscheinlich $2\text{Ta} + 3\text{S}$,
samen Erkalten in einer Atmosphäre
pf noch etwas Schwefel aufnimmt,
ch die der Tantalsäure entsprechende
gt.

Tantal in einem Strome von Wasser-
iert es etwas Schwefel, behält aber
a Agatmörser gerieben eine messing-

ermittelt des Schwefelkohlenstoffs in
lt worden ist und man oxydirt letz-
an der Luft wiederum zu Tantalsäure,
e Menge der Tantalsäure wieder, die
angewandt hat. Es lässt sich zwar
then; wir werden indessen später
dieses Versuchs von einer gewissen

n einer Kugelhöhre von Glas in einer
felkohlenstoffdampf gegläht wird, so
Tantal von minderer Dichtigkeit, wel-
tantalsäure enthalten kann. Die Dich-
Schwefelmetalls ist auch noch ver-
an eine Säure angewendet hat, welche
, oder eine, welche aus dem Tantalit
saurem schwefelsaurem Kali bereitet

115. Diese Arten des Schwefeltantals erhalten wie das in der Weißgluth dargestellte Schwefeltantal eine messinggelbe Farbe durch das Reiben; im Reiben unterscheiden sich aber wesentlich von diesem, indem sie durch das Glühen in einem Wasserstoffgas Schwefel verlieren und dann durch das Reiben schwarz bleiben und nicht messinggelb werden; aber zeigen sie ein anderes Verhalten gegenüber dem Wasserstoffgas, indem sie durch dasselbe werden von demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen und hinterlassen nach Abtreibung des Chlorschwefels und des Tantalchlorids oft nur geringe Mengen von Tantalsäure.

116. Ein reines Schwefeltantal von geringerer Menge, das aus der Tantalsäure mittelst Schwefelwasserstoffgas in der Weißgluth dargestellt erhält man, welches mittelst Tantalchlorid mittelst Schwefelwasserstoffgas zu erhalten gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung des Wasserstoffgases unbedeutend; sie findet vorzüglich erst statt, wenn eine große Menge von Dämpfen des Chlorids und von Wasserstoffgas stark geblüht wird; bei minder starkem Glühen zerfällt sich das Chlorid im Schwefelwasserstoffgas und hinterläßt sich stark zu zersetzen. Es bildet sich hieraus ein wenig Wasser, ein Beweis, daß das Tantalchlorid, wenn es bereitet worden, kein Aci-Chlorid enthält.

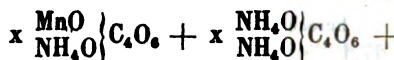
117. Das auf diese Weise erhaltene Schwefeltantal zeigt eine rein schwarze Farbe, zeigt aber beim Reiben einen Metallglanz und eine messinggelbe Farbe; man erhält es auch als krystallinische Krusten von einer schwarzen Farbe, welche dem Schwefelkies nicht ganz unähnlich ist. Es ist ein guter Leiter der Electricität. Vor dem Wasserstoffgas es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr angegriffen und hinterläßt nach Abtreibung des Tantalchlorids und Chlorschwefels nur eine geringe Menge einer



welche 31,0 pC. NaO und 12,0 pC. MnO ve
Formel jedoch nicht wahrscheinlich ist, so
diese Salze wohl nicht als Doppelsalze, so
oxalsaures Natron, was durch Krystallisiren
ganoxydul eingeschlossen hält.

8. Oxalsaures Manganoxydul-Ammon.

Manganoxydul bildet mit dem oxalsauren A
von Doppelsalzen, welche den Magnesiad
analog sind. — Alle können durch die allg



ausgedrückt werden. Welche Zahl für x ei
lich von der Verdünnung und dem relative
in welchem oxalsaures Manganoxydul und
zusammentreffen.

Winkelblech untersuchte zwei sol
er fand dafür jedoch nicht die richtige For
dargestellten Salze sicherlich nicht rein wa
Gemenge von verschiedenen Doppelsalzen in
Gmelin*) stellt die Winkelblech'schen
Frage.

a. Das dem Kalidoppelsalz entsprechen
salz von der Formel : $\begin{matrix} \text{NH}_4\text{O} \\ \text{MnO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right. + 2$
derselben Weise erhalten. Man trägt in e
sättigte Lösung von oxalsaurem Ammon so
Manganoxydul ein, als sich dasselbe noch
die rosenrothe Lösung noch heifs ab; die sic
denden Krystallkrusten stellen das verlang

*) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., Bd. IV, S. 84

enden Krystalle haben, da die Lösung
st, eine andere Zusammensetzung. —
elsalz bildete mikroskopische quadra-
rde zwischen Fließpapier geprefst und
nd eine Oxalsäurebestimmung damit

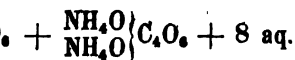
n beim Glühen einen Rückstand von
24,18 pC. MnO.

erten 26,8 CC. Chamäleonlösung (die
zu allen Titirungen benutzt wurde,
0,4500 Grm. C₄O₆).

berechnet	erhalten
6 23,48	24,18
0 17,16	—
0 47,49	46,83
0 11,87	—
6 100,00.	

e des obigen Salzes wurde von noch
llen filtrirt und das Filtrat 24 Stunden

Es schieden sich Krystallrinden ab,
scopischer Prismen bestehend. Zwi-
anhängender Mutterlauge befreit, er-
gende procentische Zusammensetzung :
0,1051 Grm. Mn₂O₄ = 15,24 pC. MnO.
erten 27,0 CC. Chamäleonlösung =



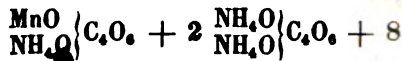
und 46,63 pC. C₄O₆.

e des obigen Salzes mit etwas Wasser
tagelangem Stehen warzige Krystall-

0,6400 Grm. des Salzes gaben 0,0491 pC. MnO.

0,4000 Grm. erforderten 42,2 CC. Cham
47,48 pC. C₄O₆.

Die Formel :

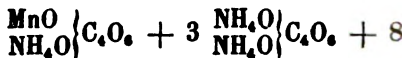


verlangt 7,84 pC. MnO und 47,57 pC. C₄O₆.

d. Aus der Mutterlauge dieses Salzes sch langem Stehen nochmals Krystallrinden ab, v gende Zusammensetzung hatten.

1,1545 Grm. gaben 0,0769 Grm. Mn₃O₄ =
0,2800 Grm. brauchten 31,0 CC. Cham
pC. C₄O₆.

Die Formel :



verlangt 6,17 pC. MnO und 49,86 pC. C₄O₆.

Die Ammon - Manganoxydul - Oxalate wer Behandlung mit Wasser zersetzt, an der Luft ziemlich rasch. Die Farbe derselben ist, je n an Manganoxydul, röthlich bis weifs. Die mit gangehalt scheiden sich in kleinen Prismen ab mit geringerem Gehalt in Krystallrinden un immer erst nach längerem Stehen sich absche

e. Nach Winkelblech erhält man, w des oxalsauren Manganoxydul-Ammons mit c mon versetzt wird, ein basisches Salz von de



Gmelin bezweifelt jedoch die Richtigkeit die

Fügt man oxalsaures Manganoxydul zur sung des oxalsauren Ammons bis zur Sättigun setzt zum Filtrat Ammon, bis die Flüs riecht, so fällt sofort ein weisses bis schv

bei 95 bis 100° nicht färbt. Ist die
 bades vor dem völligen Austrocknen
 angegeben, so zeigt sich stets im Schäl-
 der bräunlicher Rand.

en sind nun die Resultate der Unter-
 denen Milchsorten übersichtlich zusam-
 ich bemerken, daß die Untersuchung
 cember des vorigen Jahres und Anfang
 s ausgeführt wurde. Ich habe außer
 Saccharometers und den daraus abgelei-
 direct gefundenen Angaben der Milch-
 sprechenden spec. Gewichte beigefügt.
 Domäne Kreuzkloster wurden mit Kar-
 see oder Heu, die Kühe auf dem Ritter-
 Kartoffelschlempe und Stroh gefüttert :

	Spec. Gew.	Saccha- rometer	Milch- wage	Gehalt in pC.
h	1,0310	7,7	16	12,3
	1,0322	8,0	17	12,1
	1,0326	8,1	17	12,2
a	1,0330	8,2	17	12,7
	1,0326	8,1	17	12,5
	1,0326	8,1	17	12,4
	1,0322	8,0	17	11,8
	1,0314	7,8	16,5	11,8
	1,0322	8,0	17	12,1
	1,0318	7,9	16,5	12,2
	1,0322	8,0	17	12,2
	1,0326	8,1	17	12,2
g	1,0326	8,1	17	11,3
h				
en	1,0334	8,3	17,5	11,5
	1,0330	8,2	17	11,7
	1,0326	8,1	17	11,5

	Spec. Gew.	Saccharometer	Milch- wage
Kreuzkloster. Morgenmilch			
von altmilchenden Kühen	1,0318	7,9	16,5
Defsgleichen	1,0310	7,7	16,0
Defsgleichen	1,0310	7,7	16,0
Abgerahmte Milch	1,0343	8,5	18,0
Mehr abgerahmt	1,0355	8,8	18,7
Abgerahmte Milch	1,0338	8,4	17,7
Defsgleichen	1,0347	8,6	18,0
Rahmartige Milch	1,0261	6,5	14
Milch von Herzogl. Polizei	1,0216	5,4	11,5
Defsgleichen	1,0228	5,7	12,6
Defsgleichen	1,0257	6,4	13,5

Ein Blick auf diese Zusammenstellung zeigt, wöhnliche, unverfälschte Milch 17 Grad oder doch 17 Grad an der Dörffel'schen Milchwaage zeigt, eine Saccharometeranzeige von 8 bis 8,2 pC. und spec. Gewichte von 1,0322 bis 1,0330. Diefs Mittels auch der Polizei in Berlin ergeben. Nur in einem Falle stoßen wir auf die Zahl 16, nämlich bei der untersuchten Milch; ich vermüthe, daß diese Milch aus Milch tubben entnommen ist, sondern daß der Obergerichtsverwalter, der den Zweck der Untersuchung nicht kannte, etwas besonders Gutes geschickt hat, viel reicher letzter Milch aus dem Euter einer Kuh, oder sonst eine reichere Milch. Aus der Zusammenstellung der Resultate der Versuche ersieht man aber auch, welchen hohen Werth die gleichzeitige Bestimmung des spec. Gewichts der Milch auf ihres Gehalts hat. Es läßt sich daraus ein sicherer Schluß ziehen auf das relative Verhältniß der Bestandtheile der Milch, d. h. des Käsestoffes, Milchzuckers und der Butter auf der einen Seite und der Butter auf der andern Seite eine genaue Bestimmung des Buttergehalts für vorteilhaft überflüssig wird.

Die Milch altmilchender Kühe hat bei ziemlich gleichem Buttergehalte mit der Milch neumilchender Kühe stets

ein Beweis, daß sie reicher an Butter.
er Gehalt bei kleinem spec. Gewichte
h; kleiner Gehalt bei großem spec.
arme Milch an. Kleiner Gehalt bei
e beweist die Verdünnung der Milch

milch, 17,7 bis 18,7 Grad zeigend, ergab
10,7 bis 11,1 pC.; die als rahmartige
, welche mir als gewöhnliche Morgen-
wahrscheinlich um mich irre zu führen,
Probe zu stellen, besafs einen Gehalt
d sie nur 14 Grad an der Milchwaage
Milch zeigt, wie gesagt, 17 Grad bei
5 bis 12,5 pC.

er Milchstube der Stadt Braunschweig,
bei 17 Grad Anzeige der Milchwaage,
gerahmte Milch, wahrscheinlich abge-
nicht abgerahmte Morgenmilch. Solche
die reine abgerahmte Milch, bei der
zu erkennen, daß sie während des
d und gewöhnlich gerinnt.

an zweifeln, daß die von Herzoglicher
uchung übersandte Milch mit Wasser
r mit völligem Rechte confiscirt wurde.

derartige Milch enthielt gewifs ein

meiner Untersuchungen mich stützend
nen Polizei anheim gegeben, jede Milch,
ens 14 Grad an der Dörffel'schen
eine mit Wasser verdünnte Milch zu
ube, daß ich das Minimum weit genug
te Milch wird hiernach von den Ver-
noch mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Wasser vermischt

werden können, ohne verdammt zu werden, läßt sich eben nichts machen. Auf den Einw. absichtlich rahmreicher als gewöhnlich in d. brachte und für gewöhnliche Milch verkaufte verdünnte Milch erscheine, antworste ich mit j. der im Examen gefragt wurde, wie er sich ihm von seinem Hauptmanne ein Glas Wein vor „das kommt nicht vor“.

Uebrigens giebt bekanntlich das Aeufser deutlichen Fingerzeig über ihre Beschaffenheit der Prüfung der Milch beauftragten Polizeioffic bald einen bewundernswerth sicheren Blick. liert durch die Verdünnung mit Wasser m ihre Undurchsichtigkeit, ihre milchweisse F blau, wie man zu sagen pflegt. Dadurch wird das spec. Gewicht einer Milch durch Abrahm und dann wieder, durch Zusatz von Wasser spec. Gewichte unabgerahmter Milch zu ve Milch wird durch diese Operation so blau, da für nicht abgerahmte Milch kauft. Das A rahmartige Milch aufgeführten Milch liefs sog schaffenheit erkennen; diese Milch war schon und gar nicht mit gewöhnlicher Milch zu ver

Wendet mir Jemand ein, es sei doch mög so verdünnt, dafs sie weniger als 14 Grad Euter einer Kuh kommen könne, dem erwic vollster Ueberzeugung, solche Milch dürfe n absichtlich mit Wasser verdünnte Milch zuge Eine Kuh, welche so schlechte Milch liefert krank, oder befindet sich in so schlechtem stande, dafs der Genufs ihrer Milch aus sani Gründen unstatthaft erscheint. Man frage sic eine normale, mit Wasser verdünnte Milch

, die nur dadurch entstanden ist, daß
mit Hefigkeit auf das Schwefelmetall
m Theil noch mit atmosphärischer Luft

ung zeigte sich, daß dieses Schwefel-
Ta + 3S bestand, nur mit einer etwas
Schwefel.

säure während des Glühens Schwefel-
so bildet sich nur eine höchst geringe
ntal. Die Säure wird dadurch grau. —
fe von Schwefelkohlenstoff über er-
itet, so findet keine Zersetzung statt,
hle nur sehr mittelbar mit Chlor ver-

atorium in Braunschweig ;
n *Fr. Jul. Otto.*

ur Milchprüfung.

en größeren Städten hat jetzt auch in
g die Polizei ihre Aufmerksamkeit dem
t und durch energisches Einschreiten
nung der Milch mit Wasser, welche
te, ein Ziel gesetzt. Zur Prüfung der
e von dem Mechanikus Dörffel in
chwage, deren sich auch die Polizei in
wurde nun durch Herzogliche Polizei-
ch gutachtlich darüber zu äußern, wie
trauen verdiene und namentlich er-

sucht, festzustellen, bei welcher Anzeige der Mischung der Milch mit Wasser mit Bestimmtheiten werden könne. Da die vorhandenen Proben reichend waren für diese Gutachten, so mußte eine Reihe von Versuchen beginnen, deren Resultate öffentlich, weil sie von allgemeinerem Interesse sind. Die für diese Versuche erforderliche Milch wurde dem Herrn Oberamtmann Engelbrecht, auf dem Lande vor Braunschweig, und von dem Herrn Kammerherrn auf Veltheim mit der größten Bereitwilligkeit wie ich sie wünschte geliefert worden, wofür ich besten Dank auch hier abstatte.

Die Dörffel'sche Milchwaage ist ein kleines Instrument, dessen Scala 20 Grade umfaßt. An dem Instrumente mir von Herzoglicher Polizei geliefert ist, beträgt die Länge der Scala 55 Millimeter, also reichlich zwei Grad auf einen Punkt der Scala ist der Wasserpunkt, bei 12½ Grad der zwanzigste Grad entspricht, nach meiner Ermittelung doch fast genau einer Saccharometeranzeige, also dem specifischen Gewichte 1,0383. Die Scala ist groß; es ist also der Abstand zwischen beiden Endpunkten in zwanzig gleiche Theile getheilt. Ein Grad beträgt 2,75° Millimeter. Das Instrument ist in Gebrauchbarkeit nicht verloren, in mancher Hinsicht haben, wenn als zweiter Fundamentalpunkt die Anzeige von 10 Grad gewählt worden wäre, das Instrument wohl das kleinste und in halbe Grade getheilte Saccharometer und andere empfindliche Saccharometer könnte dienen.

Es war nun zu ermitteln, welche Versuche das spec. Gewichts unverfälschte Milch zeigt und welche durchschnittliche spec. Gewicht von den gefundenen

urde dazu großen Gütern entnommen, in allen Perioden nach dem Kalben frischen Morgenmilch und Abendmilch untersucht, d. h. so wie sie, unverfälscht, zum Vergleich darauf, daß die Milch neuemilchender ist von der Milch altemilchender die Milch bei denjenigen Milchverkäufern Kühe oder nur eine Kuh besitzen, je nach der Zahl der vorhandenen neuemilchenden Kühe, oder je nachdem neuemilchend oder altemilchend ist, wurde die Milch neuemilchender und von einer gleichen Anzahl Kühe der Domäne Kreuzkloster gegen die des spec. Gewichts wandte ich nicht die L'ffel'sche Milchwaage an, weil man an der Waage Grade abschätzen muß, nicht ablesen konnte. Ich benutzte dazu ein sehr empfindliches, deutsches Saccharometer, an welchem noch die Waage mit einiger Sicherheit geschätzt werden konnte. Die lange Scala der Milchwaage wurde durch eine Länge von fast 100 Millimeter der Scala des Saccharometers war zwar nicht genau, habe dieselbe von Procent zu Procent abgelesen. Die corrigirten Angaben wurden auf die L'ffel'schen Milchwaage übertragen, welche von ausreichender Genauigkeit ist:

Milchwaage

11°

12

13

14

15

16

17

18.

Ich will hierbei bemerken, daß eine D. am Saccharometer einer Differenz von nur 0,1° in der Decimaltabelle des specifischen Gewichts entspricht. Ein Saccharometer = 1,0322; 8,1° Saccharometer (Balling's Tabelle). Es mußte nun aber untersucht werden, wie weit man aus dem specifischen Gewicht die Angaben der Milchwaage, Schlüsse ziehen kann über den Gehalt der Milch, mit welchem Worte ich hier die Menge der außer dem Wasser in der Milch enthaltenen Stoffe, also die Menge des Käsestoffs, des Zuckers, Salze und der Butter zusammen, bezeichnen will. Bestandtheile der Milch wirken ja nicht sämmtlich in die gleiche Richtung hin auf das spec. Gewicht; Käsestoff und Salze erhöhen das spec. Gewicht, die Butter das gleiche, so daß also der Gehalt der Milch an spec. Gewicht verschieden sein kann.

Die Bestimmung des Gehalts geschah durch das Eintrocknen der Milch. 20 Grm. derselben wurden in einem Porcellanschälchen abgewogen, anfangs entweder in einem Wasserbade oder auf einer warmen Stelle verdampft, bis der Rückstand wurde schließlic in einem Luftbade ausgetrocknet. Der Zusatz eines pulverigen Körpers befördert das Eintrocknen, bekanntlich das Austrocknen des Rückstandes. Ich habe empfunden, daß Gyps als solcher Körper zu gebrauchen genommen werde, wenn es sich nur um die Bestimmung des Gesamtgehalts der Milch handelt; er enthält keinen sauren Baryt. Ich hatte eben reinen, weißes, sorgfältig ausgewaschenen Sand zur Hand, benutzte denselben. Wenn man, sobald der Rückstand breiartig geworden ist, die vorhandenen Häute gehörig zertheilt und umrührt, wozu ein Glasstäbchen dient, so erhitzt man das Wasserbade, bei 85° C., eine krümelige Masse, die eine mindeste Färbung zeigt und die, nachdem sie

gekommene Milch trinken möchte. Die Verdünnung der Milch mit Wasser ist, vom hygienischen Standpunkte betrachtet, eine der unangenehmsten; die Verdünnung ist eigentlich ein Verbrechen; weil ein Theil Wasser für Milch verkauft wird. Die Verwässerung der confiscirten Waare beweist, dass wo man neuerlichst den Milchvertrieb verboten hat, viel Milch weggegossen worden ist, die man den Waisenhäusern und Armen hätte geben können. Das Gefühl der Gerechtigkeit gegen solche Vergeudung eines

die oben mitgetheilten Resultate bestätigen, nämlich selbst einen Vergleich, vielleicht schon aufgefallen ist. Die Analysen der Kreuzklostermilch haben den Gehalt an Fettstoff 12,5 Procent höher ergeben, als die Analysen der Milch von neumilchenden und altmilchenden Kühen. Jene wurden Mitte Decembers angestellt. Auf die große natürliche Verschiedenheit bedingt durch die Fütterung der Herr Oberamtmann Engelmann hat sich zu ändern Grund dafür auffinden, als in der ersten Zeit neben Schlempe Klee, in der zweiten Schlempe Heu erhalten hätten. Die Verschiedenheit der Wirkung des Futters auf den

Bestimmungen der Milch durch Anwesenheit von Fremdstoffen sind hier erwähnt werden. Ad. Engelmann fand den Gehalt der Morgenmilch 13,2 pC., der Abendmilch 12,2 pC.; bei zweimaligem Melken den Gehalt der Morgenmilch 13,0 pC., der Abendmilch 12,2 pC.,

Durchschnitt 12,1 pC. Dies stimmt mit recht wohl überein. Nicht dasselbe kann man's Bestimmungen sagen (diese Ann. u. 154). Struckmann fand den Gehalt zu 10,2 pC., der Mittagmilch zu 11,78 pC.; Versuchsreihe den Gehalt der Morgenmilch der Mittagmilch zu 10,8 pC., der Abendmilch. Auch aus meinen Versuchen ergibt sich u. der Gehalt der Abendmilch etwas größer als Morgenmilch; der Unterschied beträgt aber während ihn Struckmann 2,5 pC. fand. In der Milch mit 10 pC. Gehalt giebt Struckmann an, während die von mir untersuchte Milch nur das spec. Gewicht 1,0355 besaß, hier etwas Außergewöhnliches vor.

Spiegelmetall.

Die Untersuchung eines zerbrochenen Spiegels des physikalischen Cabinets in Braunschweig 65,15 Kupfer und 32,78 Zinn. Das Metall scheinlich aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn geschmolzen.

Für die Anfertigung eines neuen Spiegels wurden Versuche über das beste Verhältniß zwischen Kupfer und Zinn angestellt.

Die (polirt) weißeste Legirung ist diejenige mit dem Gehalt an Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Zinn wird die Legirung einen Stich ins Gelbliche, so bei 29,5 pC. Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Kupfer wird der Stich ins Bläuliche ein, so bei der Legirung

alt an Kupfer, desto mehr sind die
 llichgelben Anlaufen geneigt. Die
 5 pC. Zinn) steht in dieser Beziehung
 bläulichen Stich (33 pC. Zinn) schon
 letztere läuft weit weniger an. Bei
 an Zinn findet Anlaufen so gut wie
 ie Legirungen werden bröcklich und
 n Zweck.

n Legirungen zeichnen sich übrigens
 prödigkeit aus; ihr Bruch ist äußerst
 sämtlich eine treffliche Politur an.
 am besten, indem man völlig weißes
 n läßt.

schmelzen der Metalle von sehr ver-
 te giebt man gewöhnlich die Regel,
 re Metall zuerst zu schmelzen und
 zbare zuzusetzen. Es ist aber besser,

Man schmelze zuerst das leichter
 setze nach und nach das schwerer
 zteres löst sich in dem ersteren, un-
 . s. w. in Quecksilber bei gewöhn-
 . Man hat so den geringsten Ab-
 mensschmelzen von Kupfer und Zinn
 e Frage als der beste erwiesen.

ndung der Pikrinsäure.

r Brauerei der Stadt Braunschweig
 seine Bitterkeit nicht durch Hopfen,
 e erhalten zu haben, die bekanntlich
 rogat für Hopfen empfohlen worden

ist. Diefs gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen über die Auffindung der Pikrinsäure, deren Resultate in Dingler's polyt. Journal ausführlicher mitgetheilt sind. Was specieller für den Chemiker interessant ist, wird hier eine Stelle finden.

Zwei Eigenschaften der Pikrinsäure sind besonders merkwürdig: die außerordentliche färbende Kraft und die starke Bitterkeit.

Eine wässrige Lösung, welche ein Milligramm Säure enthält, also ein Milligramm im Liter, ein Liter enthält, gefärbt ungefähr 8000 Pfund Wasser, hat noch eine, wenn auch sehr flache deutlich erkennbare gelbe Farbe. Eine Milliontheilige Lösung schmeckt nicht bitter, den bitteren Geschmack zeigt deutlich erst eine Lösung, welche fünf Milliontheile der Säure enthält.

Die Pikrinsäure färbt bekanntlich Wolle und dauerhaft gelb. Legt man in die Lösung ein Milliontel der Säure enthält, ein ein Paar Stück reinen, weissen Wollengarns (Vicognon) in dieselbe, so färbt dies selbst in 24 Stunden nicht gefärbt. Es färbt sich sehr bald gelb, wenn man der Lösung einige Milliontheile stärkeren Säure zusetzt, z. B. verdünnte Schwefelsäure.

Weisses Wollengarn ist nun auch ein sehr sicheres Mittel zur Erkennung der Pikrinsäure, wie es Vohl schon angegeben hat. Man bringt ein Stück in das Bier, benetzt es gehörig mit dem Bierre, lässt es 24 Stunden darin liegen. Dann nimmt man es heraus, wäscht es mit reinem Wasser, auch wohl mit etwas Essigsäure, und drückt es zwischen Fliesspapier tüchtig aus. Der Faden erscheint rein gelb gefärbt, wenn das Bier Pikrinsäure enthält; $\frac{1}{400,000}$ der Säure lässt sich auf diese Weise mit aller Sicherheit im Biere auffinden. Schwefelsäure dem Biere nicht zugesetzt zu werden; es

ng zu bewirken. Ich wurde eben
eine sehr verdünnte Auflösung der
olle färbte, während eine gleich
in Wasser die Wolle nicht färbte,
felsäure zum Wasser geführt.

das Wollengarn einen bräunlich-
schwache Färbung ist ganz ver-
krinsäure erzeugten Färbung und
g rein gelb.

den, das Wollengarn in dem Biere
welche reines Bier hervorbringt,
en so wenig hat es Nutzen, das
e Lösung von Zinnchlorür und dann
u legen, um die Entstehung der
atinsalpetersäure zu veranlassen.

Färbung, welche das Garn in
n Zinnchlorür rein gelb. Erwärmt
insäure nicht zu schwach gefärbt
bt man dann einen Tropfen Zinn-
ann man einen röthlichen Nieder-

erwies sich völlig frei von Pi-

Essigs auf den Säuregehalt.

und Price haben das Verfahren,
s durch Neutralisiren mit kohlen-
ien zu bestimmen, in Verruf ge-
sehr ungenaue Resultate erhalten
re Alkali alkalisch reagire. Man

müsse mit kohlen-saurem Kalk oder Baryt präparirt werden. Die Resultate des Kohlensäureapparats von Fresenius basiren diese Angaben auf Versuche, deren Resultate im Folgenden übersichtlich zusammengestellt sind, welche zeigen die Procente Essigsäurehydrat an, welche bei verschiedenen Prüfungsmethoden in der verdünnten Essigsäure gefunden wurden.

Kohlens. Natron	Kohlens. Kalk	Kohlens. Bar.
87,9	99,6	99,4
45,3	52,8	52,3
22,1	25,5	25,7

Wie verschieden sind die Zahlen der einen Methode von den entsprechenden Zahlen der anderen Methode, so zeigt sich die größte Uebereinstimmung zeigt!

Die Versuche von Nicholson und Price, welche ich eben mit der Bearbeitung einer neuen Ausgabe meines Lehrbuchs der Essigfabrikation beschäftigt habe, sind gelegentlich vorgekommen. Ich mußte das früher allgemein gebräuchliche Verfahren der Prüfung des Essigs auf den Säuregehalt durch das Acetometer verdammen, bei welchem ein Essig als moniakflüssigkeit als acetometrische Flüssigkeit verwendet wird. Nicht sowohl um die Richtigkeit der fraglichen Methode zu controliren, welche mir unzweifelhaft schien, sondern mehr um zu sehen, ob nicht der Fehler bei der Verdünnung der Essigsäure, wie die Essige sind, so groß sein könnte, oder ob die Gröfse eine constante Gröfse sei, stellte ich einige Versuche an. Die Versuche führten zu Resultaten, welche von den Herren Nicholson und Price sehr abweichend sind, welche ich in dem Folgenden mittheilen. Die Zahlen bezeichnen die wasserfreie Essigsäure in dem untersuchten Essig.

Acetometer	Kohlens. Natron
6,3	6,5
9,1	9,2

*) In zwei völlig übereinstimmenden Versuchen.

rische Ammoniakflüssigkeit war mit der Zeit angefertigt worden.

mit kohlensaurem Natron wurde eine titrirte wasserfreie Salzes, 104 Grm. im Liter, angewendet. Mohr'sche Burette benutzt. 5 CC. dieser Lösung 50 Grm. Essig 1 pC. wasserfreie Essig-Neutralisationspunkt wurde in dem heißen wässrigen Lackmuspapier ermittelt.

Angewendet mit kohlensaurem Baryt wurde eine gewogene Menge in eine gewogene Menge Essig gegeben und damit so lange, zuletzt bei 60°C digerirt, bis die entstandene Lösung neutral war. Es war dazu lange Zeit erforderlich. Der kohlensaure Baryt wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Kohlensaurer Baryt (1 Aeq.) entsprachen 51 Grm. (1.1.).

gegen diese Versuche der Einwand gemacht, dass möglicherweise die Digestion des Essigs mit kohlensaurem Baryt nicht lange genug fortgesetzt wurde, giebt keinen anderen Anhaltspunkt für die Digestion, als die Reaction. Ich stellte deswegen Versuche an, welche jeden Zweifel beseitigen und welche leicht in einigen Minuten wiederholt werden können.

10 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron zu Wasser gelöst. Diese Lösung enthält 10 Grm. Essigsäure. Sie reagirt auf geröthetes Lackmuspapier. Sie wurde durch 2 Cubikcentimeter Essig von 4,5 pC. gehalt völlig neutral und 1 Cubikcentimeter Essig von 4,5 pC. machte, dass sie auf blaues Lackmuspapier reagirte. In 2 CC. Essig von 4,5 pC. ist

noch nicht völlig 0,1 Grm. Essigsäure enthaltend, welcher also bei Ermittlung des Säuregehalts des essigsauren Natrons durch kohlensaures Natron der alkalischen Reaction des essigsauren Natrons nicht mehr als $\frac{1}{10}$ pC. betragen und ist sich zu versichern, da man ja meistens ein wenig zu viel Natron zusetzt.

Eine heiss bereitete und heisse Lösung von essigsaurem Natron enthielt, entsprechend 18 pC. Essig, wurde durch 2 CC. Essig von 9 pC. neutralisiert, der Essig mehr deutlich sauer.

Das bisher übliche Verfahren zur Bestimmung des Säuregehalts des Essigs mittelst kohlensaurer Alkalien kann daher beibehalten werden; es liefert genaue Resultate; die alkalische Reaction der Alkalien beeinträchtigt die Genauigkeit nicht in irgend welchem Grade.

Als ich vor einer langen Reihe von Jahren ein Instrument construirt, welchem man meinen Namen geben darf, und durch welches der Säuregehalt eines Essigs bequem und schnell, auch völlig genau ermittelt werden kann, die acetometrische Flüssigkeit richtig bereitet wird, habe ich Versuche über den Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeit bei deren verschiedenen specifischen Gewichten angestellt, eine Tabelle darüber entworfen. Neuerlich habe ich den Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeit auf andere Weise ermittelt (diese Annalen XCIX) und die nachstehende Vergleichung zeigt, stimmend, so sehr mit der von Carius berechneten überein, dass ein völliges Zutrauen verdient für die Benutzung der acetometrischen Flüssigkeit.

Specifisches Gewicht

Carius	Otto
0,9520	0,9517
0,9556	0,9555
0,9593	0,9593
0,9631	0,9631
0,9670	0,9669
0,9709	0,9707
0,9749	0,9745
0,9790	0,9783.

organischer schwefelhaltiger
säuren;

T. Hobson *).

ety zu London am 3. November 1856.)

ankland's **) haben dargethan,
rbindungen giebt, welche Metalle
den enthalten, und die er als or-
indungen bezeichnete. Eine der
ige dieser Verbindungen besteht
atomistischen Zusammensetzungs-
ie mit den unorganischen Verbin-
enen Metalls zeigen, welche letz-
ndungen man als die Typen be-
ich jene organischen als Derivate
das Antimon, das mit Wasserstoff
s, und mit Sauerstoff das Antimon-

Scholarship am Owen's College zu Man-

9.

oxyd SbO_3 bildet, mit Aethyl das Stibäthyl $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ das Arsen, welches mit Wasserstoff und mit S unorganischen Verbindungen Arsenwasserstoff Zweifach-Schwefelarsen AsS_2 bildet, giebt mit Kakodyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und mit Aethyl die entsprechende Verbindung $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Das Kakodyl vereinigt sich mit Sauerstoff zu Kakodyloxyd $\text{As}\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right\}_2$, welches der selenigen Säure AsO_3 entspricht, und zu Kakodylsäure welches der Arsensäure AsO_5 entspricht. Aus den Untersuchungen Wöhler's, Hofmann's und anderer geht hervor, dass diese Eigenthümlichkeit in der That nicht auf die Verbindungen der Metalle mit diesen Radicals radicalen ausschliesslich beschränkt ist, sondern dass auch die Metalloide Selen und Phosphor mit diesen Radicals Verbindungen bilden, welche bezüglich des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses sich auf unorganische Verbindungen jener Metalle als Typen beziehen lassen und mehr die Eigenschaft haben, sich mit Sauerstoff zu verbinden. So bildet das Selenäthyl mit Sauerstoff das Selenäthylsäure $\text{Se}\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right\}_2$, welches der selenigen Säure SeO_3 entspricht, und Phosphor bildet mit Aethyl das Phosphoräthyl welches der phosphorigen Säure PO_3 entspricht. In Betrachtung der durchgreifenden Analogie zwischen Selen und Selen veranlasste mich, zu untersuchen, ob auch die Verbindungen des Selens analoge organische Verbindungen bilden, welche sich von Sauerstoffverbindungen des Selens ableiten lassen, und ob nicht das Schwefeläthyl ähnlich wie das Selenäthyl, sich mit Sauerstoff zu Verbindungen von dem Thionsäure-Typus vereinigen lasse.

Um Schwefeläthyl darzustellen versuchte ich nach dem gewöhnlich für diesen Zweck angegebenen Verfahren

meisten nur eine sehr geringe Ausbeute
iten von Chloräthyl in eine alkoholische
-Schwefelkalium erhielt ich nur Spuren
ng, und bei der Destillation von trockenem
alium mit ätherschwefelsaurem Kali ergab
sseres Resultat. Das folgende Verfahren
as Schwefeläthyl in befriedigender Menge.
Lösung von Einfach-Schwefelkalium wurde
Sättigen einer abgewogenen Menge von
lischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und
zuerst angewendeten gleichen Menge Aetz-
blische Lösung von Einfach-Schwefelkalium
äquivalenten Menge ätherschwefelsauren
d so eine reichliche Ausbeute von Schwefel-
etzteres wurde mit verdünnter Salpetersäure
i gelinder Erwärmung verschwand es unter
wicklung salpetriger Dämpfe. Nach been-
g wurde die Flüssigkeit, welche überschüs-
e enthielt, um möglichst viel von der letz-
erjagen, während einiger Zeit im Wasserbade
mit kohlensaurem Baryt gesättigt und zur
mpft. Der eingetrocknete Rückstand wurde
ndelt und die Lösung von dem salpetersauren
Das Filtrat hinterließ nach längerem Ver-
Wasserbad eine kleine Menge einer dicken
ssigkeit, welche Schwefel, Aethyl und Baryt
keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und
für die Analyse geeigneten Zustande erhalten
Doch ging aus diesem Versuche hervor,
Säure gebildet hatte, welche wahrscheinlich
l und Sauerstoff enthielt; aber da ich fand,
aus Schwefeläthyl nur in so geringer Menge
gab ich dieses Verfahren, sie darzustellen, auf.

Die neuen Untersuchungen Frankland Substitution von Sauerstoff durch ein Alkohol wendung von Stickoxyd ließen mich hoffen, sprechende Reaction zwischen einer Sauerstoff Schwefels und einer Verbindung von Zink mit radical die gewünschte Substitution ergeben. naheliegenden Gründen wählte ich, um dies zuleiten, schweflige Säure und Zinkäthyl, und Versuch ergab, daß diese beiden Körper heftig einwirken und daß dabei eine weiße krystalline entsteht, welche das Zinksalz einer organischen haltigen Säure ist. In größerem Mafsstab vorgehendes Verfahren in Ausführung gebracht. Menge Zinkäthyl, das nach der von Frankland angegebenen Bereitungsweise **) dargestellt war, in einen Kolben gebracht und schweflige Säure zutreten ließ. aus Kupferspännen und Schwefelsäure entwickelt. Durchleiten durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Woulfe'sche Flasche getrocknet war. Das saure Gas wurde durch das Zinkäthyl rasch absorbt, so viel Wärme wurde hierbei frei, daß der Kolben in der ganzen Dauer der Absorption sorgfältig abgekühlt werden mußte. In kurzer Zeit bildete sich in dem Kolben ein weißer krystallinischer Niederschlag und allmählich der ganze Inhalt des Kolbens zu einer Masse krystallinischer welche noch etwas von dem Zinkäthyl vor sich lag, mit der schwefligen Säure schützte, so daß die Einwirkung des Gases nicht sehr lange Zeit fortwähren noch durch einen Rückhalt an Zinkäthyl möglich war. brauste. Die gereinigte und erst aus Alko-

*) Diese Annalen XCIX, 342.

**) Diese Annalen XCV, 28.

klasse ergab bei der Analyse die

bei der Verbrennung mit Kupfer-
 r mit Bleihyperoxyd zwischen das
 und den Kaliapparat eingeschaltet
 ure und 1,91 Wasser.

bei gleichem Verfahren 3,35 Koh-
 Wasser.

3,25 Kohlensäure und 2,065 Wasser.

nach dem Auflösen in Wasser und
 urem Natron bei Siedehitze einen
 sisch-kohlensaurem Zinkoxyd, wel-
 swaschen, Trocknen und Glühen
 erlief.

nach vorsichtigem Erhitzen, Behan-
 s mit Salpetersäure und nachheri-
 n bei Luftzutritt 1,46 Zinkoxyd.

nach dem Glühen mit einem Ge-
 urem Kali und kohlensaurer Mag-
 Masse in Salzsäure und Fällern mit
 schwefelsauren Baryt.

bei gleicher Behandlung 6,67 schwe-

den Zusammenstellung hervorgeht,

der Formel $ZnO, S_2 \left\{ \begin{matrix} C_4H_8 \\ O_8 \end{matrix} \right\} HO :$

gefunden						
	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
4	14,40	—	—	—	—	14,48
2	3,72	—	—	—	—	3,69
	—	19,53	19,62	—	—	19,57
	—	—	—	28,23	29,15	28,69
	—	—	—	—	—	33,57
						100,00.

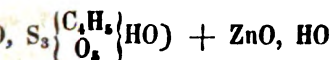
Diese Verbindung ist also das Zinksalz einer Säure, welche man als durch Substitution von Sauerstoff an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff in 3 Atomen Schwefelsäure gebildet ansehen kann. Ich schlage vor, diese Säure *Äthylotrithionsäure* zu nennen.

Das *Äthylotrithionsalz* bildet kleine Krystalle, welche farblos sind und einen eigentümlichen Geruch haben. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich; in kaltem Wasser löst es sich nur wenig, und eben so wenig in dem Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet sich das Salz als ein Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Es enthält 1 Atom Krystallwasser, welches es bei 100° C. zurückhält.

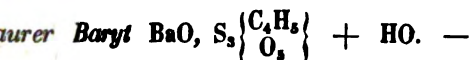
Das rohe Product, welches durch Einwirkung von Äthyl auf schweflige Säure erhalten wird, hat im Gegensatz wegs eine so einfache Constitution wie das obige Salz, indem in jenem Product die Gegenwirkung des Ausschusses an Zinkoxyd, welcher durch die Einwirkung des Wasser auf das in der Masse noch unzersetzte Äthyl hervorgebracht war, ein basisches Salz entsteht. Dieses Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 5,42 Grains gaben bei der Verbrennung 2,47 Kohlendioxid und 1,76 Wasser.
- II. 10,5 Grains gaben nach dem Auflösen in Wasser, Fällen mit kohlensaurem Natron, Trocknen und Glühen des Niederschlags 2,47 Kohlendioxid.
- III. 4,63 Grains gaben nach dem Glühen mit einer Menge von Magnesia und chloressigsaurem Natron die Masse in Salzsäure und Fällen des Niederschlags Chlorbaryum 8,37 schwefelsauren Baryt.

menstellung zeigt, dass diese Resultate



berechnet	gefunden		
	I.	II.	III.
12,55	12,43	—	—
3,39	3,61	—	—
25,49	—	25,25	—
25,09	—	—	24,80
33,48	—	—	—
100,00.			



argestellt, indem man zu einer siedenden es einen Ueberschufs von Aetzbaryt setzt, re durch die Flüssigkeit leitet, bis der yts ausgefällt ist. Das Barytsalz scheidet ncentrirten wässerigen Lösung bei dem in Form eines auf der Oberfläche der enden Krystallhäutchens ab. Es ist farb- nd verträgt eine Temperatur von 170° C. rden; es enthält 1 Atom Krystallwasser, weggeht. Der äthylotrithionsaure Baryt ger Zeit über Schwefelsäure im leeren olgende Resultate :

gaben bei der Verbrennung mit chrom- oxyd und Kupferoxyd 3,34 Kohlensäure sser.

gaben nach dem Auflösen in Wasser und verdünnter Schwefelsäure 2,4 schwefel-

III. 6,35 Grains gaben nach dem Glühen mit menge von chlorsaurem Kali und Magnesia der Masse in Salzsäure 10,835 schwefelsaure

Die Resultate stimmen sehr nahe mit den von Formel geforderten Zahlen überein :

		gefunden		
		I.	II.	III.
	berchnet			
C ₄	24	11,84	12,11	—
H ₆	6	2,96	3,03	—
Ba	68,6	33,86	—	33,33
S ₃	48	23,68	—	—
O ₇	56	27,66	—	—
<hr/>				
	202,6	100,00.		

Aethylotrithionsäure $\text{HO}, \text{S}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O}_5 \end{array} \right.$. — Zur der freien Aethylotrithionsäure wurde eine gew des Zinksalzes mit verdünnter Schwefelsäure des Thermometer zeigte während der Destillation const und in die Vorlage ging eine Flüssigkeit über, wel mus stark röthete, aber die Säure nur in sehr v Zustande enthielt. Um dieselbe concentrirter zu wurde das Zinksalz mit stärkerer Schwefelsäure aber unter diesen Umständen wird die Aethylotr vollständig zersetzt; der Inhalt der Retorte wir und schweflige Säure entwickelt sich in reichlich während eine ölige lauchartig riechende Flüssigkeit Da sich die Säure auf diese Art nicht darstellen fällte ich aus dem Barytsalz die Basis mittelst Schwefelsäure genau aus, filtrirte die Flüssigkeit schwefelsauren Baryt ab, und erhielt auf diese mäßig concentrirte wässerige Lösung der freien S Theil dieser Lösung wurde während längerer Zei Wasserbade gelassen, aber die Säure konnte auf d

ten werden, sondern enthielt auch der Wärme noch 5 Aeq. Wasser. Die in dieser Flüssigkeit enthaltene Aethylotrithionsäure sei, wurde schwefelsaurem Baryt in derselben das auskrystallisirte Salz gab nach dem Resultate, welche mit den von dem äthylotrithionsauren Baryts genommen.

bei der Verbrennung mit chrom-9 Kohlensäure und 1,825 Wasser.

bei der Verbrennung mit Kupfersäure und 1,00 Wasser.

in Wasser gelöst und mit verdünntem gefällt 5,44 schwefelsauren Baryt.

nach dem Glühen mit einem Ge- saurem Kali und kohlensaurer Mag-

Masse in Salzsäure und Fällern mit schwefelsauren Baryt.

gefunden				
I.	II.	III.	IV.	Mittel
12,10	12,05	—	—	12,08
2,37	2,48	—	—	2,43
—	—	34,41	—	34,41
—	—	—	24,22	24,22
—	—	—	—	26,86
100,00.				

in Wasser löslich ist die Aethylotrithion- säure von angenehmem aber stark sau- erlichem Geschmack und mit Wasser und mit Alkohol mischbar.

Silber $\text{AgO}, \text{S}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O}_5 \end{array} \right.$. — Dieses Salz

löst sich von kohlensaurem Silber in der oben angegebenen Weise dar-

gestellt war. Es ist ein weißer krystallinischer Körper, wird weder bei dem Abdampfen im Wasserbad noch durch die Einwirkung des Lichtes auch nur im Geringsten verändert. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und zieht an der rasch Feuchtigkeit an und zerfließt. Es läßt sich bis zu 100° C. erhitzen, aber wenn die Temperatur erheblich über diesen Punkt gesteigert wird, zersetzt es sich. Das Salz gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure in luftleeren Räume folgende Resultate :

- I. 9,42 Grains gaben bei der Verbrennung mit Kohlenstoff 3,52 Kohlensäure und 1,882 Wasser.
- II. 8,30 Grains gaben bei derselben Behandlung 3,12 Kohlensäure und 1,66 Wasser.
- III. 10,75 Grains gaben 4,005 Kohlensäure und 2,11 Wasser.
- IV. 3,60 Grains gaben vorsichtig geglüht und ein Strom ausgesetzt 1,665 Silber.
- V. 5,92 Grains gaben bei gleicher Behandlung 2,11 Wasser.
- VI. 11,40 Grains gaben in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt 6,995 Chlorsilber.
- VII. 5,27 Grains gaben nach dem Glühen mit einer kleinen Menge von chlorsaurem Kali und kohlenstoffsaurem Ammoniak, Lösen der Masse in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 7,87 schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate stimmen mit den von der oben angegebenen Formel geforderten Zahlen überein :

	berechnet	gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C ₂	24	10,30	10,20	10,35	10,16	—	—	—
H ₂	5	2,15	2,22	2,22	2,24	—	—	—
Ag	108	46,35	—	—	—	46,25	46,11	46,18
S ₂	48	20,60	—	—	—	—	—	—
O ₂	48	20,60	—	—	—	—	—	—
	233	100,00						

ionsaures Kupfer $\text{CuO}, \text{S}_3 \left\{ \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O}_5 \end{matrix} \right.$. — Dieses

weder aus dem Barytsalz durch Zersetzung
Wahlverwandtschaft oder durch Auflösen von
Kupfer in der freien Säure dargestellt werden.

aus seiner wässerigen Lösung in Form grün-
schwarzer Nadeln. Es löst sich in Alkohol; es
oxydirt aus der Luft an. Nach dem Trocknen
gibt es folgende Resultate :

100 Theile gaben mit Kupferoxyd verbrannt 3,64 Kohlen-
oxyd und 1,96 Wasser.

100 Theile gaben 3,26 Kohlensäure und 1,725 Wasser.

100 Theile gaben vorsichtig geglüht und einem Luft-
strom ausgesetzt 1,08 Kupferoxyd.

100 Theile gaben nach dem Glühen mit einem Ge-
misch von chlorsaurem Kali und kohlen-saurer Mag-
nesie die Masse in Salzsäure und Fällen mit
Ammonium 7,065 schwefelsauren Baryt.

Die Resultate führen zu der oben angegebenen Formel :

Analyse	gefunden				Mittel
	I.	II.	III.	IV.	
15,33	15,15	15,20	—	—	15,18
3,49	3,32	3,27	—	—	3,29
20,18	—	—	20,18	—	20,18
30,65	—	—	—	30,20	30,20
30,65	—	—	—	—	31,15
100,00					100,00.

ionsaures Aethyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{S}_3 \left\{ \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O}_5 \end{matrix} \right.$. — Diese

erhalten durch Destillation eines Gemenges
des äthylotrithionsauren Baryt und ätherschwe-
fel in einem Oelbad. Der übergehende Aether
wird mit Wasser gewaschen, durch Zusammenstellen mit
Natrium getrocknet und rectificirt; er war jetzt eine
flüchtige Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser und von

unangenehmem Geruch. Er ist unlöslich in Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar. leider nicht in hinlänglicher Menge, um seinen Siedepunkt bestimmen zu können und seinen Siedepunkt bestimmen zu können. Analyse von ihm gelieferten Resultate stehen in Uebereinstimmung.

- I. 3,72 Grains gaben mit Kupferoxyd verdunstet Kohlensäure und 2,21 Wasser.
- II. 2,43 Grains gaben nach dem Verbrennen eine Gemenge von chlorsaurem Kali und Magnesia, Lösen der Masse in Salzsäure Chlorbaryum 5,50 schwefelsauren Barium

	berechnet		gefunden
			I.
C ₆	48	31,17	30,93
H ₁₀	10	6,49	6,60
S ₃	48	31,17	—
O ₆	48	31,17	—
	154	100,00.	

Aethylothionsaures Natron NaO, S₃ {C₆

Auch dieses Salz wurde dargestellt durch Abdampfen von Kohlensäurem Natron in der freien Säure, Abdampfen und Behandeln des Rückstands mit Alkohol, was die Aethylothionsaure Natron löste und das überschüssige Kohlensäure Natron zurückliefs. Die alkoholische Lösung bei dem Verdunsten im leeren Raume überließ farblose nadelförmige Krystalle, welche nicht in Wasser bildet und sehr klein waren. Die Bestimmung des im leeren Raume getrockneten Salzes auf Natrium gab folgende Resultate :

- I. 8,40 Grains gaben mit Schwefelsäure verdunstet gedampft und geglüht 3,94 schwefelsauren Barium
- II. 4,52 Grains gaben nach dem Glühen eine Gemenge von Kali und Magnesia, Lösen des Produktes

er Schwefelsäure mit Chlorbaryum 9,90
n Baryt.

Berechnet	gefunden	
	I.	II.
4,65	15,21	—
0,57	—	30,05.

er wird auch durch Zinkmethyl rasch ab-
et sich hierbei, wie bei Einwirkung von
er krystallinischer Körper. Ich behalte
ngen über den letzteren Körper vor,
l das Zinksalz des ersten Gliedes dieser
ämlich der Methylotrithionsäure, enthält.
inlich, daß eine ganze Reihe organischer
en durch Einwirkung der verschiedenen
nk mit Alkoholradicalen auf schweflige
äfst.

n Folgenden noch eine Aufzählung der
beschriebenen neuen Verbindungen :

- ure : $\text{HO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$
- Zink : $\text{ZnO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right. + \text{HO}$
- trithions. Zink : $2(\text{ZnO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right. + \text{HO}) + \text{ZnO, HO}$
- Baryt : $\text{BaO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right. + \text{HO}$
- 0° getrocknet : $\text{BaO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$
- Silber : $\text{AgO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$
- Kupfer : $\text{CuO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$
- Aethyl : $\text{C}_2\text{H}_5\text{O, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$
- Natron : $\text{NaO, S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right. + \text{HO.}$

Untersuchung wurde in dem Laborato-
lege zu Manchester ausgeführt.

Ueber das Blut der Cephalopoden; von J. Schlofsberger.

Das Blut der Wirbellosen ist, gleich wie die meisten festen Gewebe dieser großen Thierabtheilung, bis heute noch nie Gegenstand einer eingehenderen chemischen Prüfung gewesen. Schon die Schwierigkeit, das erstere in auch einigermaßen größerer Menge zu erhalten, erklärt die Geläufigkeit seiner chemischen Erforschung zur Genüge. Der Ausarbeitung des Kapitels „Blut“ für meine vergleichende Thierchemie war mir deshalb das Anerbieten einiger größerer Mengen Cephalopodenblutes durch Herrn Prof. H. Müller in Würzburg von größtem Interesse.

Ich erhielt so die durch Eindampfen erhaltenen Rückstände aus :

- | | | | |
|------|--------------------|----------------|---|
| I. | 2 Cubikcentimetern | Sepienblut | } Diese 3 Proben rühren von verschiedenen Exemplaren her. |
| II. | 1,8 | „ | |
| III. | 3,0 | „ | |
| IV. | 4,8 | „ Octopusblut. | |

Das frische Blut dieser Thiere fand H. Müller durchscheinend, grau ins Bläuliche; es setzte beim Stehen Flockchen ab, welche wenigstens zum größeren Theil aus dem im Ganzen sparsam vorhandenen Blutkörperchen bestanden. Später wurde es dickflüssiger, etwas trüber, bekam eine Haazeigte aber keine ächte Kuchenbildung. Dagegen krystallisierte es beim Eindunsten stark. Durch Erhitzen wie durch Alkohol bildete sich ein sehr beträchtliches weißes Gerinnsel, das sich in Kali wenigstens nicht leicht löste. Ein ähnliches, im Ueberschuss der Säure nicht verschwindendes Gerinnsel entsteht durch Essigsäure. So weit gehen die mir von H. Müller gemachten Mittheilungen.

Wie bereits erwähnt standen mir nur die Eindampfung

zu Gebote, welche aus ganz frischem Blute durch Ein-
 trocknen an der Sonne und hernach über der Lampe gewon-
 nen worden waren. Diese Trocknungen waren offenbar un-
 richtig vorgenommen worden, indem nirgends stärkere Bräu-
 ung wahrgenommen werden konnte und die Rückstände
 im Trocknen bei 120° mir noch einen Gewichtsverlust von
 bis 7 pC. ergaben. Dessen ungeachtet waren die Proteïn-
 körper darin so gänzlich unlöslich in Wasser geworden, daß
 letzteres selbst bei mehrtägigem Digeriren kein Eiweiß mehr
 auszog. Es mußte daher jeder Versuch einer etwaigen Tren-
 nung der Blutproteïnkörper von einander unterbleiben.

Ich unternahm nun zunächst eine annähernde Bestimmung
 des Gehaltes an festen Theilen, indem ich mehrere der Rück-
 stände in genauen Mefsröhren mit so viel destillirtem Wasser
 bergoß, daß das ursprüngliche Blutvolum wieder herge-
 stellt wurde. Bei der vergleichenden Wägung der so resti-
 tirten Blutflüssigkeit und des bei 120° getrockneten festen
 Rückstandes ergaben sich dann in 100 Theilen :

1) Für Sepienblut :

a. 80 Wasser	b. 82 Wasser
20 feste Stoffe.	18 feste Stoffe.

2) Für das Blut des *Octopus* :

87,4 Wasser
 12,6 feste Theile.

Es finden demgemäß zwischen dem Blute so nahe ver-
 wandter Gattungen sehr ansehnliche Differenzen in der Wäs-
 serigkeit statt.

Das Aussehen der Blutrückstände war in allen vier Pro-
 ben überraschend ähnlich. Sie bestanden aus bläulichen oder
 grauen homogenen oder feinrissigen dünnen Plättchen, die
 völlig geruchlos und leicht zerreiblich waren. Mit Wasser
 befeuchtet quollen sie auf, ohne sich zu lösen, und zeigten
 eine schwach alkalische Reaction; das Wasser löste eine an-

sehnliche Menge Kochsalz, aber so gut wie keine Substanz auf, indem beim Eindampfen und G vorübergehend und schwach sich bräunender terblieb.

Beim Uebergießen mit starker Essigsäure einzelnen Plättchen der Blutrückstände stark einigen Stunden hatte sich die gesammte Masse farblose, durchsichtige Gallerte verwandelt. In stündigem Kochen mit neu zugesetzter \bar{A} wurde vollständig gelöst, filtrirbar. Die farblose Lösung Ferrocyankalium gelbe Flocken, mit SO^2Mg weifliche Trübung. Weinsäure veränderte sie erzeugte einen gelben flockigen Niederschlag eine starke graue Fällung. Kleesaures Ammonium beim Neutralisiren mit Ammonium einen weifsen Niederschlag der sich in überschüssiger \bar{A} nicht wieder auflöste. Fe^2Cl^2 fällte Nichts. Die essigsäure Lösung trocknen eine spröde durchscheinende, wieder auflösbare farbte Materie, die beim Verpuffen mit Salpetersäure und PO^5 erkennen liefs.

In Salpeterwasser waren die Rückstände wässrig quollen nicht einmal darin auf.

Eigenthümlich war das Verhalten zu Salpetersäure, indem die darin stark aufquellenden Plättchen nach der Färbung mit einem tieferen Kirschbraunroth vertrockneten. Beim Erwärmen bemerkte man eine ziemlich starke Gasentwicklung; der größte Theil löste sich mit gelber Fällung und Abscheidung von braunen Flocken. Die kalische Lösung auf Essigsäurezusatz (wobei keine SH -Entwicklung beobachtet werden konnte) eine reichliche weifse Fällung, die beim Ueberschufs der Säure wieder löste.

Rückständen so wenig auf, daß
1 Milligrm. Fett erhalten liefs.

Ergebnisse lieferte der Natur der
eingetrocknetes Blut erhalten hatte,
Ergebnistheile.

wurde an der Luft verkohlt, bis
es mehr entwickelten, dann die
er erschöpft :

hinterliefs beim Verdampfen und
bedeckten Tiegel 15,51 pC. Salze
100 Theile bei 120° getrocknetes

gab weder mit ClCa , noch mit
mit Fe^2Cl^3 und $\bar{\text{A}}$ NaO irgend eine
; nur molybdänsaures Ammoniak
decken. Ebenso war *Kali nur* in
darin enthalten. Beide Ergebnisse,
die so sehr abweichende Asche des
frappirten, leiteten sich aus ganz
kommenen Prüfungen ab. Die Lös-
st ausschliesslich in Kochsalz, mit
felsauren Salzen.

gekochte *Kohle* wurde nun vollends
leicht gelang. Es hinterblieb ein
Pulver, dessen Menge 2,3 pC. des

essen löste sich diese Asche voll-
en. Die Lösung wurde mit Schwe-
braun und setzte beim Stehen ein
übrigens in sehr geringer Menge
Schwefelmetalls ergab mit Ammoniak
die Reactionen des *Kupfers*. Der
Asche waren die Phosphate des

Kalks und der Bittererde; Eisenoxyd war so
den, daß es sich eben nur nachweisen liefs
die Menge des Kupfers zurücktrat. Ich bem
ich das Kupfer nur in der ausgekochten Ko
den in Wasser nicht löslichen Aschenbesta
aber in dem Wasserauszug zu entdecken ver

Das *Octopusblut* (Nr. IV) : Der feste
selben lieferte bei derselben Untersuchungs
der Qualität der organischen wie mineralisch
durchaus übereinstimmende Resultate mit

Ehe die Zahlenergebnisse der Aschenar
werden, muß bemerkt werden, daß Wasser
getrockneten *Octopusblut* 11,2 pC. fixer Salze

Die löslichen Aschenbestandtheile betrug
lich der eben gemeldeten 11,2 pC.) 15,4 pC.
unlöslichen Aschenbestandtheile 2,26 pC.

Die große Verschiedenheit, die wir
Octopus- und *Sepienblut* hervorhoben, bezie
auf den Wassergehalt. Dagegen stimmen
samtmenge der Asche, als das Verhältnis
lichen und unlöslichen Bestandtheilen ders
überein, daß in dem Betreff beide Blutarte
identisch angesehen werden können :

Sepienblut bei 120° getrocknet		Octopusblut bei	
	17,81 pC. Asche		17,66 pC.
darin	15,51 " lösliche	} Salze	15,40 "
	2,30 " unlösl.		2,26 "
	<hr/> 17,81		<hr/> 17,66.

Berechnen wir diese Zahlen auf das G
ergiebt sich folgende Zusammensetzung der b

Sepienblut :			Octo	
Wasser	. . .	80	Wasser	. . .
Organische Stoffe		16,44	Organ. Stoffe	.
Mineralstoffe	. . .	3,56	} unlösl.	Mineralstoffe
				3,10
			0,46	
		<hr/> 100,00		

Eine Vergleichung der berichteten Ergebnisse mit den der Literatur vorfindlichen Analysen des Blutes höherer Thiere und des Menschen verspare ich auf einen anderen Ort. Ich möchte nur noch einmal die *nahezu gänzliche Abwesenheit der phosphorsäuren Alkalien*, so wie der *Kalioverbindungen überhaupt in der Blutmasse der Wirbellosen* hervorgehoben werden, wodurch sich eine so bedeutende Verschiedenheit vom Wirbelthierblute ergibt. Stehen jene Verhältnisse, zusammen mit der außerordentlich geringen Menge von Eisen im Cephalopodenblute, im Zusammenhange mit der sparsamen Quantität von Blutzellen in dem letzteren, da bei den Wirbelthieren die normten Elemente des Blutes der Hauptsitz dieser Materien sind? Eine Bejahung dieser Frage scheint mir vieles für sich zu haben; immerhin mag dann noch hinzukommen, daß sich die vorhandenen Zellen des Wirbellosenblutes nicht den nöthigen Grad der chemischen Ausbildung und Reife erhalten, wie ihn die rothen Blutkörperchen der Wirbelthiere offenbaren. — Der *Kupfergehalt* des Cephalopodenblutes übertrifft nicht mehr so sehr, seit die neuen Forschungen in mehreren Wirbellosen dieses Metall nachgewiesen haben.

Analyse der Galle von *Python tigris*; von *Demselben*.

Zwei Unzen frischer Galle einer 11 Fufs langen Python-Schlange, welche mir unlängst Hr. Medicinalrath Dr. Hering übergab, bestimmten mich aus einem doppelten Grunde zu einer eingehenderen Untersuchung.

Erstens besitzt die Literatur nur *Eine* jetzt noch brauchbare Arbeit über die Galle der Schlangen, nämlich die von

Schlieper in diesen Annalen LX, 109 mitgetheilt. Die Galle von *Boa anacondo*; dann die von Berr (Annalen IX, 299) vor Jahrzehnten an der Galle von *Boa* angestellten Versuche entsprechen dem heutigen Stande unserer Kenntnisse von der Natur dieser Flüssigkeit. In dieser Weise mehr. — Dann aber ist durch Streck (Annalen LXV, 10) Untersuchungen erwiesen, daß selbst bei mässiger Menge und von ganz analoger Nahrung lebenden Thieren die örtliche Verschiedenheiten der Galle bezüglich der wichtigsten Bestandtheile (der Glyco- und Taurocholsäure) stattfinden können, so zwischen der Schaf- und Menschen- Galle. Unsere hier zu machende Mittheilung weist auf die zwei verschiedenen Schlangengattungen (*Python* und *Boa*) eine große Uebereinstimmung rücksichtlich der chemischen Beschaffenheit nach. Leider hat Schlieper keine quantitative Analyse der gesammten Boagalle angestellt, so daß eine Vergleichung der Pythongalle in dem Betreff nicht anzustellen ist.

Die letztere war intensiv dunkelgrün gefärbt, hatte einen thümlichen Geruch und auffallenderweise saß sie nicht unter dem Mikroskop zeigte sie nur einige Erythrocyten. Bemerkenswerth ist, daß sie trotz ihrer satten Färbung mit salpetriger Salpetersäure nur sehr schwach darben konnte. Als Beispiel gab, während eine damit verglichene Pythongalle, bei ungleich schwächerer Färbung, darben konnte. Dagegen färbte sie sich mit Vitriolöl schön purpurn.

Die quantitative Analyse wurde unter der Leitung von Herrn Stud. Binder vorgenommen. Sie wurde nach der von Lehmann angedeuteten Methode :

Wasser . . .	90,42
Feste Stoffe	9,58
	<hr/>
	100,00.

.	90,42	} übrige Salze (Cl, Na u. s. w.)
.	8,46	
.	0,03	
.	0,89	
99,80.		= 0,2

... lieferte sie 1,21 pC. fixe Salze.
 ... Asche bestand aus schwefelsaurem
 ... Natron, neben einer kleinen Menge
 ... inärscherung ließen sich in der Galle
 ... (Schwefelsäure entdecken.) Der kleine, in
 ... der Asche enthielt die Phosphate
 ... , daneben eine sehr geringe Menge
 ... Kupfer.

... saure Salz lieferte bei der Verpuf-
 ... von reinem kohlen-saurem und sal-
 ... 68 pC. SO^*BaO , was 6,04 pC. S ent-
 ... rsichtlich, daß die Gallensäure auch
 ... (er Boa) nur aus dem schwefelhaltigen
 ... der Thiere (der Taurocholsäure) besteht.
 ... nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen
 ... sich diese Säure in der Pythongalle
 ... *Natron* vor.

... dehyd und das Chloracetyl;

... n *A. Wurtz* *).

... man an, daß das Chloral ein Substi-
 ... ehyds sei. Denkt man sich in dem
 ... rstoff durch 3 Aeq. Chlor ersetzt, so

kommt man zu der Formel des dreifach-gechlorten Aldehyds $C_4HCl_3O_2$, welche auch die des Chlorals ist.

Ich habe Versuche darüber angestellt, ob sich wirklich bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Chloral bildet.

Wasserfreies Aldehyd, welches in einer Röhre enthalten war, wurde in einen grossen mit Chlorgas gefüllten Ballon gebracht. Es trat alsbald Einwirkung ein, das Aldehyd begann zu sieden und in Zeit weniger Stunden war der Ballon leer geworden. Als das Product der Destillation unterworfen wurde, begann es bei etwa 50° zu sieden, und im Verlaufe der Destillation stieg das Thermometer bis gegen 200° .

In den flüchtigeren Portionen des Destillats liess sich leicht die Gegenwart von Chloracetyl erkennen. Wasser setzte dieselben sogleich zu Salzsäure und Essigsäure; die so erhaltene Flüssigkeit in der Wärme mit Silberoxyd digerirt und filtrirt wurde, gab das Filtrat bei dem Abkühlen eine schöne Krystallisation von essigsaurem Silberoxyd.

Es liess sich kein Product von dem Siedepunkt des Chlorals erhalten, aber durch wiederholte fractionirte Destillation wurde eine gewisse Menge einer bei etwa 120° siedenden Flüssigkeit isolirt, die 25,67 pC. Chlor enthielt. Dieselbe wurde rasch mit Wasser gewaschen, in welchem sie wie ein schweres Oel untersinkt, dann mit Chlorcalcium erwässert und für sich destillirt, wo Alles bei 120° bis 140° überging. Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel $C_8H_7ClO_4$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	39,00	39,17
Wasserstoff	6,04	5,71
Chlor	26,87	28,97
Sauerstoff	—	26,15.

Diese Formel entspricht 2 Aeq. Aldehyd, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. Jeder

enthält dieses Product viel weniger Chlor, als das Chloracetyl (das 45,2 pC. Chlor enthält) und noch weit weniger als Chloral.

Bei dem oben beschriebenen Versuch, wo das Aldehyd Verhältniß zum Chlor im Ueberschuß angewendet wurde, geht ich also von Substitutionsproducten des Aldehyds nur Chloracetyl, während zu gleicher Zeit eine nicht unbedeutende Menge des Aldehyds in die polymere Modification umgewandelt wurde, in welche es auch bei längerer Aufbewahrung übergeht. Eine solche mit dem Aldehyd polymere Substanz ($C_8H_8O_4$ *) wurde dann bei der Einwirkung des Chlors zu dem Product $C_8H_7ClO_4$, welches isolirt und analysirt wurde.

Da das Chloracetyl ein directes Derivat des Aldehyds ist wie es übrigens die Theorie und die bezüglich der Bildung von Chlorbenzoyl aus Bittermandelöl bekannten Thatfachen voraussehen ließen —, stellte ich Versuche darüber an, ob dieses erste Substitutionsproduct bei weiterer Einwirkung von Chlor Chloral gebe.

Als Chloracetyl in großen Ballons der Einwirkung von reinem Chlorgas ausgesetzt wurde, ging die Entfärbung im Sonnenlicht rasch, im zerstreuten Licht in Zeit von 24 Stunden vor sich. Bei dem Oeffnen des Ballons machte sich sofort eine beträchtliche Spannung im Innern derselben und eine reichliche Entwicklung saurer Dämpfe bemerklich; es scheint dieses anzudeuten, daß sich bei der in Rede stehenden Einwirkung außer dem Chlorwasserstoff andere gasförmige oder sehr flüchtige Producte bilden. Die dabei erhaltene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation

*) Diese Substanz kann mit dem Aether des Glycols $\begin{matrix} C_8H_8 \\ C_8H_8 \end{matrix} \{ O_4$ identisch oder isomer sein.

unterworfen, wobei das Thermometer allmählich gegen 200° stieg. Durch wiederholte fractionirte Destillation liefs sich eine bei 100 bis 105° siedende Flüssigkeit abtrennen, diese ist einfach-gechlortes Chloracetyl $C_2H_3ClO_2$.

	Gefunden	
Kohlenstoff	21,07	—
Wasserstoff	1,71	—
Chlor	63,7	62,77
Sauerstoff	—	—

Das einfach-gechlorte Chloracetyl ist ein flüchtiges, giftiges, reizendes Mittel, welches an der Luft weisse Dämpfe ausstösst; das spec. Gewicht ist 1,25, der Siedepunkt liegt bei etwa 105°. Durch Erhitzen rasch und unter Wärmeentwicklung zu Salzsäure und chloressigsäure zersetzt:



Trockenes Ammoniakgas wird davon rasch absorbiert, es bildet sich Monochloracetamid und Chlorammonium. In Aethylalkohol wird das einfach-gechlorte Chloracetyl unter Wärmeentwicklung zersetzt; es bilden sich Salzsäure und monochloressigsäures Aethyl. Die beiden Reactionen sind in meinem Laboratorium untersucht worden.

Die Einwirkung von Wasser auf das einfach-gechlorte Chloracetyl giebt ein Mittel ab, die von L. Hoffmann entdeckte Monochloressigsäure leicht darzustellen. Die bei dieser Einwirkung erhaltene Flüssigkeit siedet bei 105°, das Thermometer allmählich von 100 bis gegen 180° stieg, der letzteren Temperatur Uebergewandene erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche

*) Ann. chim. phys. [3] X, 212. Vgl R. Hoffmann, Ann. chim. phys. [3] X, 212. Ueber diese Säure S. 1.

essigsäure ist. Leicht löst sich auch das monochlor-
saure Silberoxyd darstellen, indem man das Product der
Wirkung von Wasser auf einfach-gechlortes Chloracetyl in
Wärme mit Silberoxyd sättigt; bei dem Erkalten der
flüssigen filtrirten Flüssigkeit erhält man das Salz in
weißen irisirenden rhombischen Blättchen, deren Zusammen-
setzung $C_4H_2ClAgO_4$ ist :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	11,91	11,91
Wasserstoff	1,07	0,99
Chlor	17,48	17,61
Silber	53,41	53,59
Sauerstoff	—	15,90.

Vergleicht man die Siedepunkte des einfach-gechlorten
Chloracetyls $C_4H_2Cl_2O_2$ und des Chlorals $C_4HCl_3O_2$, so kommt
man zu dem Schluss, daß das zweite, welches bei $94^{\circ},4$
siedet, nicht ein Substitutionsproduct des ersteren sein kann,
da sein Siedepunkt bei etwa 105° liegt.

Widerung auf einige Stellen der Abhandlung :
über die Diffusion von Flüssigkeiten; von Fr.

Beilstein“;

von *A. Fick*.

Die in der Ueberschrift genannte vortreffliche Abhand-
lung (siehe diese Annalen C, 165) enthält unter anderem
eine Kritik einer Arbeit von mir (Pogg. Annalen XCIV, 59).
Diese Kritik haben sich einige kleine Versehen eingeschli-
ssen, die ich in des Verfassers und in meinem eigenen In-
teresse zu verbessern nicht unterlassen darf.

Der erste Theil meiner Arbeit hatte den Zweck, zu zeigen, daß das Fundamentalgesetz für die Diffusion das sei: „Die Intensität des Diffusionsstromes an irgend einem Orte und zu irgend einer Zeit ist proportional dem an diesem Orte und zu dieser Zeit geltenden Differentialquotienten der Lösungsdichtheit genommen nach der Strombahn“.

Ich bin noch immer der Ueberzeugung, den Beweis durch meine Versuche vollständig geführt zu haben — allerdings nur für Kochsalz, aber es wird doch niemand im Ernsten annehmen, daß das *Fundamentalgesetz* der Diffusion für verschiedene Salze verschieden ist, so lange nicht Thatsachen vorliegen, die etwas so Unwahrscheinliches beweisen. Die principiellen Einwendungen des Hrn. Beilstein gegen meine Beweisführung halte ich für ungegründet. Herr Beilstein giebt zu, daß in einer cylindrischen Strombahn ein Beharrungszustand nur dann möglich ist, wenn der Differentialquotient der Lösungsdichtheit nach der Strombahn genommen in ihrer ganzen Ausdehnung constant und derselbe ist. Es folgt allerdings erst, daß die Stromintensität *bloß* eine Function jenes Differentialquotienten und nicht etwa auch der Lösungsdichtheit selbst abhängig ist. Welche Function sei, ist hierdurch noch nicht bestimmt. Ich habe nun in meinen Versuchen ganz einfach die Intensitäten verschiedener Diffusionsströme im Beharrungszustande bestimmt, bei welchen der Differentialquotient der Lösungsdichtheit nach der Strombahn verschiedene, aber bekannte Werthe hatte. Da sich die Stromintensitäten den Werthen des Differentialquotienten proportional fanden, so war — scheint mir — bewiesen, was ich beweisen wollte. Die verschiedenen Werthe ertheilte ich dem Differentialquotienten dadurch, daß ich in verschiedenen langen Röhren die Anfangsschicht bei vollkommener Sättigung der Endschicht auf der Concentration Null erhielt. In diesen Fällen war natürlich der Werth des Differentialquotienten

st proportional. Eben so war aber
des Diffusionsstromes der Röhrenlänge
al. Herr Beilstein meint nun, wenn
das Fundamentalgesetz erwiesen werden
ch Versuche angestellt werden, in denen
unteren Endschichte verschiedene, nahe
te Werthe hätte.

n, dafs ich durchaus nicht sehe, was
Neues lehren sollte. Angenommen, wir
Endschichte auf der Concentration c , die
f der Concentration Null, die Röhren-

dann würde die Stromintensität $= k \frac{c}{h}$

$\frac{c}{h}$ der Werth des Differentialquotienten

würde, wenn noch f den Querschnitt
in der Zeiteinheit eine Salzmenge

ren. Da nun Herr Beilstein selbst

e Fälle die Concentrationen (im Behar-
ntfernung vom oberen Endquerschnitte

so kann es ihm doch offenbar gleich-

m die Länge h vom oberen Ende ab-

auf der Concentration c erhalten wird

eres Mittel, oder wie in einem Versuche

rch, dafs über ihn hinaus die Röhre

n der Länge $\left(\frac{d}{c} - 1\right)h$ verlängert

hicht bei vollkommener Sättigung, die

will, erhalten wird. Ein Versuch nach

Herrn Beilstein mit der Röhrenlänge

on c am Boden wäre demnach genau

uch nach meiner Art mit vollkommener

Sättigung am Boden und mit der Röhrenlänge beim letzteren in der Entfernung h vom oberer Concentration c sicher fortwährend statt hat.

Eine Seite vorher (S. 172) hat Herr Beispielsweise angeführt: „es könnte auch sein, daß die Geschwindigkeit in der Diffusion proportional der Dichtigkeit der Schichten wachse“, es könne aus meinen Versuchen nicht einmüßig werden, ob *dies* das Grundgesetz für die Diffusion das von mir aufgestellte. Ich muß aufrichtig gestehen, daß ich die beispielsweise Anführung des Herrn Beispiels vollkommen verstehe. Ich kann mir nicht denken, was er heißen soll: Die Stromintensität ist proportional der Dichtigkeit aus der Dichtigkeitsdifferenz zweier benachbarten Schichten und umgekehrt proportional ihrem Abstand.

Das würde ja heißen $J = k \cdot \frac{\sqrt{dz}}{dx}$, wenn man

mit x , die längs ihr veränderliche Concentration, die Stromintensität mit J bezeichnete. Eine solche Formel wäre natürlich gar nicht weiter zu behandeln. Sie würde wohl heißen (was einen ganz guten Sinn giebt) die Stromintensität ist proportional der Quadratwurzel der Differentialquotienten der Dichtigkeit nach der Stromlänge.

Das würde heißen $J = k \sqrt{\frac{dz}{dx}}$. Da aber in den Versuchen nach

$\frac{dz}{dx}$ constant $= \frac{d}{h}$ ist, so wäre $J = k \sqrt{\frac{d}{h}}$ oder

Es hätte also, wenn das beispielsweise angeführte das Grundgesetz der Diffusion wäre, in meinen Versuchen das *Quadrat* der Stromstärke der Röhrenlänge proportional sein müssen. Wenn das in Rede stehende Gesetz gälte, so müßte — behauptet Herr Beispielsweise

ch meiner Art während der Zeiteinheit

f passirende Salzmenge $m = k \cdot f \frac{\sqrt{d}}{h}$

Weg nicht, auf dem Herr Beilstein

t hat; so wie sie dasteht, verträgt sie

nicht mit der Annahme, die er doch

acht, daß die Concentrationen im Be-

Entfernungen vom Endquerschnitte pro-

That sei n ein ächter Bruch, und

in Diffusionsstrom vor in einem Cy-

linder nh , dessen unterer Endquerschnitt

ist nd , dessen oberer auf der Con-

centration n wird, so würde den Querschnitt

$$= kf \cdot \frac{\sqrt{nd}}{nh} = k \cdot f \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{\sqrt{d}}{h}$$

dennoch die Concentrationen ihren Ent-

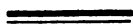
fernungen proportional sein, so müßte

ja alsdann im erstgedachten Diffusions-

strom die Concentration nd statt haben

im erstgedachten Diffusionsstrom geradezu ein

mal so groß wäre.



Ungewöhnliche Wirkung des Wasserglases auf nassem

Wege;

von *Justus Liebig*.



Wichtiges Material zur Darstellung

von *Wasser* in der von Ehrenberg (Verh.

handlungen zu Berlin 1836 bis 1839, 1842

von W. Wicke (in diesen Annalen XCV,

291) beschriebenen Infusorienerde von Oberreich Hannover. Die Darstellung des Wasserglases aus dieser Erde zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit der Gewinnung und die ungemein wohlfeile Gewinnungsmaterialien. Die Erde enthält organische Reste, welche in der angeführten Analyse 2,279 pC. betragen. Diese vor der Anwendung durch Glühen zu zerlegen. Beim Glühen geht die Farbe der weißgrauen Erde über. Diese Operation ist übrigens nicht nöthig, wenn es nicht auf die Farbe des Wasserglases ankommt. Zur Entfernung kleinerer Theile in der Erde siebt man sie durch ein feines Sieb, den Rückstand im Mörser fein. Unterläßt man es zu reiben, so lösen sich die Knöllchen nicht auf. Die so vorbereitete Erde wird portionenweise in eine kalte oder Natronlauge eingetragen. Die Erde geht zum größten Theile mit Leichtigkeit auf. Um die Erde eine geringe Menge von Sand und ein Absatzmittel, Eisen und Kalk. Nachdem man etwa 1 Theil Erde in die Lauge eingetragen, verdickt sich die Lauge durch einen sich ausscheidenden flockigen Niederschlag. Man setzt deshalb bis zur Dünnschicht zu und trägt dann den Rest der Infusorienerde ein. Die Flüssigkeit wird, wenn nach fortgesetztem Auflösen nichts mehr auflöst, von dem Absatz getrennt, abgeseiht und ausgewaschen. Man hat alsdann eine Wasserlösung von rothbrauner Farbe, die zu vielen technischen Zwecken, z. B. zum Anstrich von Wänden, schon fertig ist. Die Fertigstellung solchen rohen Wasserglases kann durch die Infusorienerde mit concentrirter Lauge zu Stande kommen und bei sehr gelinder Wärme einige Zeit stehen lassen. Sie nach dem Erkalten fest wird. Beim Auflösen bleibt dann derselbe Rückstand, wie beim Ko-

Bei der Reinigung versetzt man die rohe Lauge mit Wasser, bis ein Niederschlag abgegossen wurde, und erhitzt langsam zum Sieden. Es tritt ein hellbrauner Niederschlag aus, der sich in der trüben Flüssigkeit zu Kugeln zusammenballen kann. Durch Abseihen oder Abgießen von Wasser wird die Lauge klarer werden kann. Waschwasser und Lösung zum Syrup eingedampft, wo sie dann klarer wird, schwach gelblich gefärbt. Die Lauge trocknet sich nicht schmierig anfühlt, sondern hart, sie aber nicht zersetzt und sich schwerer in kaltem Wasser löst.

Zur Lauge löse man 74,5 Theile rohe Lauge in fünffachen Menge kochenden Wassers und 56 Theilen trockenen gelöschten Kalks (gebrannten Kalks, den man mit Wasser zum Sieden Zusatz löscht. Zu der erhaltenen Lauge füge 100 Theile gebrannter Erde. Eine geringere Menge von gebrannter Erde ist ein stark alkalisches, an der Luft zerfallendes Pulver.

Eine größere Menge giebt allerdings ein reicheres Wasserglas, die Kieselsäure wird teilweise aus der Gallerte beim Stehen ausgeschieden. Die Menge von Kalkwasser oder Soda zur Klärung und Reinigung der rohen Lauge hat, ist gering; in der Regel reicht ein Theil Soda auf die Lösung des mit 120 Theilen dargestellten Wasserglases aus; der Zusatz von Soda anstatt des Kalkwassers ist schädlich, weil überschüssigen Kalk eine große Menge Wasser bindet.

Zur Darstellung von Infusorienerde und 74,5 Soda erhält man bis 245 Theile Wasserglasgallerte von

folgender Zusammensetzung. Proben von zwei Darstellungen enthielten in 100 Theilen :

	L
Trockenes Wasserglas	46,5
Wasser	53,5
	100,0

Das trockene Natronwasserglas von zwei Darstellungen lieferte in der Analyse :

	I.	II.
Kieselsäure	72,9	74,39
Natron	27,1	24,65
	100,0	99,04.

Zwölf Unzen Infusorienerde mit 36,3 Unzen von 1,135 spec. Gewicht ganz in derselben Darstellung des Natronwasserglases behandelte 23 Unzen Gallerte von derselben Beschaffenheit als das Natronwasserglas. Die Gallerte wasserglasgallerte bestand aus

trockenem Kaliwasserglas	58
Wasser	41
	100

Im Mittel enthält das trockene Kaliwasserglas Kieselsäure. Zwei Proben von verschiedener Darstellung lieferten in der Analyse :

	I.	II.
Kieselsäure	64,1	68,98
Kali	35,9*)	32,07
	100,0	101,05.

Der durch Kochen der rohen Wasser- und Kalkwasser erzeugte Niederschlag besteht aus Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Kaliumoxyd und Phosphorsäure.

*) Aus dem Verlust.

**) Direct bestimmt.

ber das Arabin ;

Dr. C. Neubauer.

Chemie LXII, 193 habe ich vor drei Jahren über das Arabin veröffentlicht, von Schmidt bei der Reinigung des Arabins erfolgten Verfahren durch wiederholtes Lösen schwach mit Salzsäure angesäuert. Das auf diese Weise erhaltene Product, bisher nicht beobachtete Eigenschaften, meine Arbeit, die ich theilweise Herrn Löwenthal ausführte, von Manchen, von Anderen ganz ignorirt sind, die Arbeit noch einmal wieder aufzuheben farbloses arabisches Gummi wurde gelöst, die Lösung colirt, mit Salzsäure und darauf mit Alkohol gefällt. Der Niedersatz wurde durch Decantation mit Alkohol befreit, darauf wieder in Wasser nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Alkoholverdünnung nach abermaligem gründlichem Waschen noch ein- oder zweimal wiederholt wurde. Die Operationen so lange fortgesetzt werden, bis sich noch in der Lösung einer Probe des Arabins keine freie Salzsäure entdecken läßt, so daß vollständiger Entfernung sicher überzeugt. Das erhaltene Product ist reines Arabin und in amorphe Masse dar. — So lange das erhaltene Arabin noch feucht ist, die Löslichkeit in Wasser zu einer schleimigen Masse, eine saure Reaction zeigt, auch wenn die geringste Spur einer Trübung

von noch anhängender Salzsäure giebt *). V
senheit des Chlors überzeugte ich mich an
Glühen von reinem Arabin mit überschüssigen
Natron, Lösen der geschmolzenen Masse in
und Prüfen mit Silberlösung. Auch hier zeig
Fällung von Chlorsilber, wodurch also ebenfall
heit des Chlors vollkommen bewiesen wurde.

*Das reine Arabin ist eine Säure, die in Co
nung sogar im Stande ist, die Kohlensäure au
sauren Natron auszutreiben. Den Namen Ar
man daher richtiger mit Arabinsäure.*

Die sauren Eigenschaften des reinen A
eigentlich in keiner Weise befremden, wenn
*dafs jeder Gummischleim, auch der frisch aus ve
losem arabischem Gummi bereitet, entschieden
zeigt, die natürlich zunehmen muß, sobald d
Kalk und Magnesia, womit die Arabinsäure in
Gummi verbunden ist, vollkommen entfernt
gewöhnliche arabische Gummi ist demnach als
der Arabinsäure mit Kalk, Magnesia und Kali
wie sich ähnliche Verbindungen auch künstli
reinem Arabin durch theilweise Sättigung
u. s. w. und Füllen mit Alkohol darstellen l
Klebstoffe vortrefflich sind und kaum im Aeu
türlichem Gummi unterschieden werden könne*

*Die Lösung des reinen Arabins wird d
mit dem mehrfachen Volum Alkohol nicht gefäll
vollkommen klar, oder höchstens zeigt sich ein
Opalesciren. Auch diese Eigenschaft war bis*

*) Dafs Gummischleim nicht etwa die Chlorreactio
verhindert, davon kann man sich leicht durch ei
zeugen.

gelingt der Versuch auch nur mit Präparat, denn die geringste Menge irgend einer Salzlösung, ja selbst mit ganz reinen Fingern, oder die jedes Gefäßes, bringt sogleich Fällung des Arabins aber absolut rein und so bleibt das Gemisch beider in einem Zustand, ohne daß Fällung von Arabin eintretende weingeistige Lösung von lang stehen, die schwach opalescirt, aus keine Fällung zu bemerken ist. — Das Arabin giebt die beste Sicherheit für die Reinigung, hängt demselben auch nur noch eine kleine Menge an oder ist das Auswaschen mit Alkohol die Entfernung der Salzsäure fortgesetzt, die in Alkohol klar bleibende Lösung von Arabin, währenddem alles Arabin wird auf der Stelle wieder gefällt.

Die merkwürdige Eigenschaft des reinen Arabins, überzugehen in eine in Wasser unlösliche Substanz, läßt man nämlich reines Arabin an einem trocknen Ort trocknen werden, wobei es sein ursprüngliches Gewicht allmählig verliert und durchsichtig wird, so daß es sich nun in Wasser nicht mehr auflösen läßt. *Ein Stückchen vollkommen lufttrockenes Arabin, wenn es in destillirtes Wasser gegeben wird, quillt froschleichenartig unter Wasser ein und bleibt ungelöst als zusammenhängende Masse im Wasser liegen.* Auch selbst wenn man es nicht auf. Dagegen erfolgt auf die Zugabe von Barytwasser, Kali oder Natronlauge die erhaltene Flüssigkeit ist vom gewöhnlichen Arabin jetzt nicht mehr zu unterscheiden.

Mit Alkali versetzt fällt eine Verbindung von zugesetzten Basis nieder, die nach dem Trocknen ein artiges Ansehen hat und sich in Wasser auflöst, der je nach der Menge der zugesetzten alkalische, oder auch saure Reaction zeigt. Die Niederschläge sind sehr leicht, neutrale, saure oder alkalisch nach dem Trocknen mit Kalk hervorzubringen.

Zur Darstellung des reinen Arabins ist die Salzsäure brauchbar, sondern sicherlich werden die Niederschläge durch welche sich der Magnesia-, Kalk- und Eisen-Niederschlag aus dem arabischen Gummis in alkoholischer Flüssigkeit entfernt, ein gleiches Product geben. Zur Darstellung noch mit schwacher Salpetersäure versetzt, Salzsäure versucht und bin vollkommen zufrieden gekommen. Das erhaltene Präparat löst sich, wenn es noch feucht war, in Wasser zu einem dicken, klebrigen Schleim auf; die Lösung blieb auf dem Kochen vollkommen klar, ein Tropfen Salpetersäure in dieser Mischung augenblickliche vollständige Trübung. Dem Trocknen hatte auch dieses Präparat einen Theil Wasser verloren.

Ich glaube demnach, aus meiner Untersuchung der arabischen Gummi folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Das reine Arabin ist eine entschieden saure Substanz (Lackmus stark röthet und Kohlensäure aus der Natron austreibt *).

2. Das reine Arabin ist, so lange es feucht bleibt, leicht löslich, nach dem Trocknen hat es

*) Dieser Versuch gelingt am besten, wenn man eine wässrige Lösung von reinem Arabin (HO und H_2O) mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 und vorsichtig umrührt. Die Masse gesteht zu einem weissen Schaum. Ueberschüssiges NaO , CO_2 und die Bildung von NaO , 2CO_2 wohl zu vermeiden.

oren. In Wasser quillt es jetzt nur froschleichartig auf
erst nach Zusatz einer Basis erfolgt Lösung zu einer
himigen Flüssigkeit.

3. Die wässerige Lösung des absolut reinen Arabins
durch Alkohol nicht gefällt, dagegen bewirkt der Zusatz
eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung
unabsehlich vollständige Fällung in dieser Mischung.

4. Die mit Alkohol versetzte Lösung des Arabins bleibt
nach wochenlangem Stehen klar, höchstens zeigt sich
ein schwaches Opalesciren, ohne daß eigentliche Fällung
tritt.

5. Das Arabin geht mit dem Kalk, der Magnesia, dem Kali,
Natron u. s. w. lösliche Verbindungen ein, die durch Alkohol
gefällt werden, sich in Wasser zu einem Schleim lösen und
nach der Menge der zugesetzten Basis saure, neutrale
oder alkalische Reaction zeigen.

6. Das arabische Gummi löst sich in Wasser immer mit
einer Reaction auf. Es ist ein saures Salz der Arabinsäure
mit Kalk, Magnesia und Kali. Die Asche des feinsten arabi-
schen Gummis enthält nach Löwenthal und Hausmann's
Analysen 96 pC. kohlensauren Kalk, Magnesia und Kali.

Wiesbaden im Februar 1857.



Ueber das monochloressigsäure Aethyl und das Monochloracetamid; von E. Willm *).

Das *monochloressigsäure Aethyl* wird erhalten durch
Wirkung von Alkohol auf einfach-gechlortes Chloracetyl
($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$, Cl^{**}) entsprechend der Gleichung :

*) Ann. chim. phys. [3] XLIX, 97.

**) Vgl. S. 96.

$C_4H_6O_2 + C_4H_2ClO_2, Cl = ClH + C_4H_5O_2$
 Die Einwirkung ist äußerst heftig, und man
 Kolben, in welchem sie vor sich geht, abzu-
 nach wenigen Augenblicken beendigt; man
 Product mit Wasser, decantirt, läßt den so e-
 mit Chlorcalcium zusammenstehen und reinigt
 wiederholte Rectification. Das monochloressig-
 eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Ge-
 nendem Geschmack, unlöslich in Wasser
 schwerer als letzteres. Es kocht bei 756^{mm}
 bei $143,5^\circ$. Seine Dampfdichte wurde =
 während sie sich = 4,23 berechnet. Es b-
 zender grünesäurter Flamme. Seine An-
 Formel $C_4H_5ClO_2 = C_4H_5O_2, C_4H_2ClO_2$ ent-
 sultate :

	Gefunden	Bere-
Kohlenstoff	38,87	39,
Wasserstoff	5,87	5,
Chlor	29,03	28,

Dafs in dieser Verbindung, verglichen mit ess-
 1 Atom H in der Säure des letzteren und nicht
 durch Chlor vertreten ist, geht, aufser aus
 ersteren Aetherart, auch daraus hervor, d
 Einwirkung von Aetzkali Alkohol und mon-
 Kali giebt, welches letztere sich zu Chlorka-
 saurem Kali zu zersetzen scheint.

Monochloracetamid $C_4H_4ClO_2, N$ entsteht
 Alkohol bei Einwirkung von Ammoniak auf
 saures Aethyl :

$C_4H_5O_2, C_4H_2ClO_2 + NH_3 = C_4H_4ClO_2, N + H_2O$
 es bildet sich auch bei dem Zutritt von trock-
 gas zu einfach-gechlortem Chloracetyl :



weiße amorphe Masse, welche man mit Alkohol behandelt, der nur das Monochloracetamid als Chlorammonium ungelöst läßt. Bei verdünnter alkoholischen Lösung krystallisirt das Amid in breiten glänzenden Blättern. Es löst sich in Wasser von 24°, und in 10½ Th. Alkohol von 24°; in Aether ist es nur sehr wenig löslich. Bei Verdünnen der wässrigen Lösung scheidet sich gallertartige Massen ab. Die Zusammen-

setzung der Formel $C_4H_4ClO_2N = N \begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_2ClO_2 \end{matrix}$:

	Gefunden	Berechnet
Stickstoff	25,75	25,67
Chlor	4,70	4,30
	38,29	37,95.

Monochloracetamid unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Essigsäure

Umwandlung des Phosphorsuperchlorids in anorganische Säuren;

von Dr. *Hugo Schiff*.

S. 86 und 389 der Comptes rendus de l'Académie des Sciences et des Lettres, Paris, 1857, und Bloch einige Producte der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf unorganische Säuren, welche sie für ungemischte Substanzen, wie Chlorids mit den betreffenden Säuren in ihrer Abhandlung über die Amide der Phosphorsäure bereits Gelegenheit gehabt, mich in

Betreff der Constitution jener Verbindung sprechen, daß dieselben, der Analogie nach Verbindungen gleicher Aequivalente von Phosphor und von dem Chloride der reagirenden Säure sein möchten. Versuche, welche ich über die ange stellt habe und welche ich mir nun erlaube, haben diese meine Vermuthung zur Wahrheit erhoben.

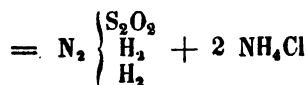
Leitet man nach Kremers (diese Annahme) und Persoz u. Bloch (a. a. O.) trockene Phosphorsäure über Phosphorsuperchlorid, so erwärmt man erhält sehr bald eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche jene Forscher nach der Formel $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cl}_2$ zusammengesetzt fanden und für die einfache Verbindung „einfaches phosphorigsaures Phosphorsuperchlorid“ hielten. Als man die Flüssigkeit einer mehrmaligen fractionirten Destillation unterwerf, erhielt ich bald eine bei etwa 82°C . siedende Flüssigkeit, welche nur noch eine äußerst schwache Phosphorsäure gab, während sich der übrige Theil als Phosphorylchlorid auswickelt. Die Flüssigkeit stillat bricht das Licht außerordentlich stark und enthält Kohlenstoff, zerlegt sich mit Wasser und Alkalien in schweflige Säure und Salzsäure. In Weingeist unter Erwärmung und Salzsäure zerfällt die schweflige Säure. Sie riecht erstickend nach Phosphorsäure, was ohne Zweifel auf einer partiellen Hydratation die Feuchtigkeit der Luft beruht.

Eine Schwefelbestimmung, welche ich derart ausgeführt, daß ich eine in einem Röhrrchen abgewogene Menge durch verdünnte Salzsäure setzte, die schweflige Säure durch Einleiten von Salzsäure Schwefelsäure oxydirte und letztere als Bariumsalz — 1,663 Grm. Substanz, auf diese Weise

sprechend 0,439 Grm. oder 26,40 pC.
 ng $S_2O_2Cl_2$, deren Entstehung sich
 $POCl_3 + S_2O_4 = PO_2Cl_3 + S_2O_2Cl_2$
 fel verlangen. Abgesehen von den
 en analytischen Operationen, dürfte
 noch einem kleinen Gehalt an PO_2Cl_3

eflige Säure und ihre Derivate als
 basischen Radicals S_2O_3 , welches wir
 betrachten, so würde uns die schwefel-
 en $S_2O_3 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ und das Schwefligsäure-
 die der Grundform „Wasser“ ange-
 oben beschriebene Verbindung als
 als, als $S_2O_3 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$, *Thionylchlorid*, er-

ere Verbindung mit trockenem Am-
 ke Erwärmung ein und die Reaction
 h das Ganze unter Abscheidung von
 t. Die beiden letzteren Umstände
 n man für starke Abkühlung Sorge
 oniakgasstrom mäfsigt. Das Product
 diesem Falle ein fast weifser unkry-
 her an Wasser Salmiak abgiebt und
 r Zeit völlig zersetzt. Die Flüssig-
 iak schwefligsaures Ammoniak. Al-
 t momentane Zersetzung unter Ent-
 ; bei der Zerstörung mittelst Säuren
 ei. Wir sind wohl zu dem Schlusse
 e durch die Gleichung :



ausdrückbare Reaction stattgefunden hat, wenn wir das erhaltene Product als ein Gemisch mit dem Amide des Schwefligsäureradical betrachten. Eine Trennung des Salmiaks mir, wegen der leichten Zersetzbarkeit gelungen; eine Analyse der gemengten nicht für lohnend gehalten.

Mit Anilin giebt das Thionylchlorid auch leicht ähnlich constituirte Verbindung, die zersetzbar ist.

Ich bemerke noch, daß die *Thionylamide* in dem sog. wasserfreien zweifach-schwefeligen Ammoniumchlorid (Sulfit-Ammon, H. Rose) enthalten ist.

Die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Phosphorsuperchlorid ist derjenigen der Phosphorsäure ganz analog. Das von Persoz und Berzelius beschriebene „zweifach-schwefelsaure Phosphorsuperchlorid“ demnach nichts anderes als ein Gemisch von $S_2O_4Cl_2$, der sog. Chlorschwefelsäure. Das wasserfreie Säurehydrat mit Phosphorsuperchlorid dieses Gemisches hat uns bereits Williamson (diese Annalen 1833) entdeckt und ich habe diefs bei Wiederholungen bestätigt gefunden*).

*) Bei der Einwirkung von PCl_5 auf S_2H_2O zwischen 140 und 150° übergehendes Fluidum. Das Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt. Ich habe nicht quantitativ untersucht; Williamson's Zusammensetzung angegeben. Wenn eine zweifach-schwefelsäure in ihren sauren Salzen als $S_2HO_4 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\}$ dargestellt wird, diefs das Chlorid $S_2HO_4 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right\}$ und demnach wasserfreie basischen Säuren, eben so wie die Grundstoffe des Ammoniak bei denselben in zwei Reihen ver-

elsäure können wir ein zusammen-
Sulfuryl (Laurent u. Gerhardt),
 as die folgenden Abkömmlinge des-

hydrid, entsprechend	H_2O_2
drat	$H_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_4$
e)	$H_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$
e) *)	
ault)	$N_2 \left. \begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\}$
re on, H. Rose) "	$NH_4 \left. \begin{array}{l} \\ \\ H \end{array} \right\} O_2$

säure wirkt auf Phosphorsuperchlorid
 darf die Säure nur tropfenweise zu-
 icht Salzsäuregas und bei guter Ab-
 e blutroth gefärbte Flüssigkeit, bei
 he Dämpfe (wahrscheinlich NO_2Cl)
 n PO_2Cl_2 als Destillat erhält.

re Phosphorsuperchlorid von Persoz
 acher Körper. Von der rothbraunen
 bei Erwärmung von Wolframsäure
 äfst sich mit Leichtigkeit PO_2Cl_2 ab-
 eine braune, in gelbrothen Dämpfen
 rück, welche wahrscheinlich das der
 nde Chlorid $W_2O_4Cl_2$ (das sog. Wol-

Wasserstoff abzuleitender Verbindungen anzu-
 che Verhältnisse bieten sich uns bei den sog.
 chlorschwefligsauren Aethern dar. Auch die
 und die schwefelsauren (H. Rose) Chloride
 n.

1854, S. 308.

Auf *Molybdänsäure* wirkt das Phosphorsuperchlorid ebenso wie auf die Wolframsäure, jedoch ist die Einwirkung hier heftiger und sie findet schon in der Kälte statt. Kurz nachdem man beide Substanzen gemischt hat, färbt sich die Gemenge blau und später violett; nach etwa zwei Minuten erhitzt sich das Gemische und es entwickeln sich dicke weiße und rothe Dämpfe. Der Rückstand ist eine rothe ölige Flüssigkeit. Bei der Destillation derselben erhält man zuerst Phosphorsuperchlorid, diesem folgt in Nadeln sublimirendes, gelbliches Molybdänacichlorid, welchem sich zuletzt ein rothes wolframsaures Sublimat von Molybdänbichlorid beimengt; letzteres ist durch Zersetzung des Acichlorids entstanden.

Gegen *Antimonsäure* zeigt das Phosphorsuperchlorid ein ganz abweichendes Verhalten. Werden beide Substanzen zusammen erhitzt — in der Kälte findet keine Einwirkung statt — so entstehen Salzsäuredämpfe, es destillirt PO_2Cl_3 über, und es bleibt Antimonsäure-Anhydrid als Rückstand. Hier tritt nur das sog. basische Wasser in Wirksamkeit und die Reaction hat nach der Gleichung :

$$2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{PCl}_5 = \text{Sb}_2\text{O}_{10} + 3 \text{PO}_2\text{Cl}_3 + 6 \text{HCl}$$

statt. Wird Phosphorsuperchlorid mit Antimonsäure-Anhydrid erwärmt, so destillirt ersteres unverändert ab.

Dafs sich das PCl_5 gegen die *Borsäure* auf dieselbe Weise verhält, hat uns bereits Gerhardt (Jahresber. f. 1855, 1) gelehrt, welcher dieses Verhalten zur Darstellung von Phosphorsäure empfohlen hat. Auf das Anhydrid findet keine Einwirkung statt. Eben so verhält sich die *Kieselsäure*.

Was die *Phosphorsäure* betrifft, so wird weder das haltige sog. Phosphorglas, noch die syrupöse Säure, noch das Anhydrid in der Kälte von Phosphorsuperchlorid angegriffen. Beim Erwärmen ist ersteres ebenfalls völlig indifferent, zweite wird sehr schwierig verändert, während beim An-

mung Reaction eintritt, deren Resultat
 keit ist. Man erhält dieselbe auch
 es Chlorids über das erwärmte An-
 und Bloch ertheilen dieser Flüssig-
 PO₅, geben indessen an, dafs sie
 phosphorsuperchlorid gefunden hätten
certaine quantité de chlorure phosphori-
 welchen sie als Verunreinigung be-
 Versuchen geht jedoch hervor, dafs
 enig angenommen werden kann, als
 e entstandene Flüssigkeit ist nämlich
 thorylchlorid PO₂Cl₃, entstanden nach

$$P_2O_{10} = 5 PO_2Cl_3$$
 — und daher
 er Ueberschufs an PCl₅. Wenn wir
 Einwirkung von Phosphorsuperchlorid
 und das Chlorid des betreffenden
 ist es einleuchtend, dafs hier PO₂Cl₃
 ehen mufste, eben so gut wie wir
 O₂Cl₃ und S₂O₂Cl₂ erhalten. Nach-
 n dargethan habe, dafs bei dem oft-
 ls eine Verbindung des Chlorids mit
 eichte ich das Resultat dieses Versuchs
 der Berzelius'schen Ansicht über
 Flüssigkeit, denn es würde unlogisch
 n wollten, dafs Phosphorsuperchlorid
 e hier in dem Verhältnifs von 3 zu
 erzelius) nur einfach zusammen-
 eine Verbindung, sondern eine wech-
 t, eine Zersetzung ganz analog der-
 den früher erwähnten Säuren beob-

in dem Vorhergehenden gezeigt zu
 n den benannten Forschern beschrie-

benen Verbindungen keine einfachen Körper, sondern Gemenge von PO_2Cl_2 mit dem Chlorid der reagirenden Säure sind, ferner, daß das Phosphorsuperchlorid auf die anorganischen Anhydride in derselben Weise einwirkt, wie auf die organischen Säuren, komme ich noch zur Beschreibung des Versuchs, welchen ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. um vielleicht ein Dreifach-Chlorchrom zu erhalten, ausgeführt habe, nämlich des Verhaltens des Phosphorsuperchlorids gegen Chromacichlorid. In der Kälte wirken beide Substanzen auf einander ein. Werden sie zusammen destillirt, so entweicht Chlorgas, es bildet sich eine kleine Menge Chromchlorid, während der größte Theil des Acichlorids unverändert abdestillirt. Die Bildung von Chromchlorid, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 2 \text{PCl}_5 = 2 \text{PO}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{Cl} + 3 \text{CrCl} \quad (\text{Cr} = \frac{2}{3})$$

findet auch statt, wenn beide Substanzen in verschlossener Röhre im Wasserbade erhitzt werden. Indessen zeigt sich gleichzeitig eine Reaction des gebildeten Phosphorylchlorids mit dem übrigen Chromacichlorid, denn beim Eröffnen der Röhre entweicht viel Chlorgas, wobei viel Chromchlorid entweicht, findet man neben dem Chromchlorid noch einen Körper, welcher in seinem äußeren Ansehen und in seinen Eigenschaften völlig dem Gemenge gleich ist, welches Casselmann (diese Annalen XCVIII, 229) bei gegenseitiger Einwirkung jener zwei Substanzen erhielt. Bei Erwärmen desselben destillirt Chromacichlorid ab und bei stärkerer Erhitzung verwandelt er sich in Chromchlorid.

Ich schliesse mit der Angabe, daß trockenes Kohlendioxidgas auf Phosphorsuperchlorid ohne Einwirkung ist. In derselben Weise ist auch Schwefelkohlenstoff völlig indifferent; er löst das Chlorid zum Theil auf und läßt es bei langsamer Verdunstung krystallinisch zurück. Auch das Chromacichlorid ist ohne Wirkung auf Schwefelkohlenstoff.

Thymianöl und das Thymol;
 von A. Lallemand.

In dieser Annalen (Bd. CI, S. 119) wurden beschrieben, welche Lallemand in dem Resultate seiner Untersuchungen über das Thymianöl endlich über einen in demselben entdeckten und bezeichneten Bestandtheil $C_{20}H_{14}O_2$ eine ausführlichere Abhandlung (Lallemand'scher Gegenstand*), welche seitdem erschienen ist, einige neuen Angaben mehrfache enthält.

Das dem Thymianöl begleitende Bestandtheil, siedet bei 160 bis 165°; es hat bei 1,868, und wirkt allerdings auf die Schmelztemperatur ein (früher hatte Lallemand es beschrieben), die es nach links von dem Thymianöl sei in dem Thymianöl auch enthalten, welches aus der bei der fractionirten Destillation des Thymianöls zwischen 170 und 176° überbleibende Schütteln derselben mit Schwefelkohlenstoff auflöst, dargestellt werden könne.

Die Thymiansäure, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol bei 50 bis 60° erhalten wird, welche Lallemand schon früher besprochen hat, jetzt an, daß auch die freie Säure erhalten werden könne und diese Krystalle die Formel $C_{20}H_{18}S_2O_7 + 2 HO$ haben. Werden diese Krystalle in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt gesättigt

ein leicht lösliches und zu einer gummigen trocknenden Barytsalz, welches sich mit Eis- kelviolett färbt und bei 120° getrocknet sei (nur der Barytgehalt wurde bestimmt). in Essigsäurehydrat gelöst und die Lösung trichter, etwas rauchende Säure enthalten versetzt, so trete bei gelinder Erwärmung und bei dem Erkalten bilde sich ein Brei welche durch Trocknen auf porösem Porcellan Raume über Aetzkalk von Wasser und über Säure zu befreien seien. Nach Lallemand stelle *Sulfaceto-thyminsäure* HO, C₂₄H₁₅S₂O₉ erfolge entsprechend der Gleichung 2(HO, C₃₀H₁₄O₃ + C₃₀H₁₄O₃ = HO, C₂₄H₁₅S₂O₉ + 4 HO. mit Baryt und anderen Basen lösliche Salze, die bei 110° ohne Zersetzung wasser Barytsalz zu BaO, C₂₄H₁₅S₂O₉), bei dem K Eindampfen ihrer wässerigen Lösung sich werden von Essigsäure zersetzen.

Der Angabe, daß das Thymol sich kalien verbindet und diese Verbindungen zu Thymols aus dem Thymianöl benutzt werden Lallemand noch Folgendes hinzu. Diese Verbindungen löslich in Wasser und in Alkohol; sie wasser Säure und selbst durch Kohlensäure, sich der Luft, unter Ausscheidung des Thymols Ueberleiten von Thymoldämpfen über Natron glühhitze gehe auch Verbindung ohne Gas sich; die entstehende Verbindung sei bei Zimmertemperatur flüssig und erstarre bei dem Erkalten zu einer artigen Masse C₃₀H₁₅NaO₃. Eine Auflösung von Thymol mit Natron gebe mit salpetersaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd Nieder

leicht zersetzbar seien; der Quecksilberniederschlag, welchem Lallemand die Formel $C_{20}H_{13}HgO_3$, HgO beilegt (zur der Gehalt an Quecksilber wurde bestimmt), sei violettbraun, werde durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, durch Salzsäure unter Ausscheidung von unverändertem Cymol zersetzt. Wässriges Ammoniak wirkt auf Thymol nicht ein; geschmolzenes Thymol absorbiert eine große Menge Ammoniakgas, welches aber bei dem Erstarren des Thymols wieder langsam entweicht.

Was die Umwandlung des Thymols in Thymoöl $C_{24}H_{16}O_4$ und das aus dem letzteren entstehende Thymoölol $C_{24}H_{18}O_4$ und Thymeid $C_{24}H_{17}O_4$ oder $C_{48}H_{34}O_8$ betrifft, sind die neueren Angaben Lallemand's mit den älteren übereinstimmend; den Schmelzpunkt des Thymoöloles fand er bei 145° , den Siedepunkt bei 290° . Er beschreibt noch einige weitere, von dem Thymoöl sich ableitende Substanzen. Geschmolzenes Thymoöl absorbiert langsam Ammoniakgas unter Umwandlung zu einem dunkelrothen, unkrystallisirbaren, spröden, bei 100° erweichenden, in Alkohol löslichen Körper, dem *Thymoölamid* $C_{24}H_{17}NO_2$. — Das Thymoöl absorbiert bei Gegenwart von Alkalien den Sauerstoff der Luft rasch, unter braunrother Färbung; das hierbei entstehende Product bezeichnet Lallemand jetzt als *Thymoölsäure*. Durch nachheriges Sättigen des Alkalis mittelst Kohlensäure, Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol erhalten wir eine Lösung von thymoölsaurem Kali, aus welcher Salzsäure die Säure in schmutziggelben, in Wasser nur wenig löslichen Flocken fällt. Die Thymoölsäure sei nicht krystallisirbar; alle ihre Salze, mit Ausnahme des Blei- und des Silberosalzes, seien in Wasser löslich; das Bleisalz sei $3 PbO$, $C_{24}H_{23}O_{16}$ (nur der Gehalt an Bleioxyd wurde bestimmt) und die Thymoölsäure entstehe aus dem Thymoöl entsprechend

der Gleichung : $2 C_{24}H_{16}O_4 + 12 O = 3 HO, C_{12}H_{18}O_{10} + HQ$
 — Im Sonnenlichte verändert sich das Thymöl leicht, unter rother Färbung. Werde es in einem zugeschmolzenen Rohr während einiger Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt es sich schwarz; bei dem Auswaschen der schwarzen Substanz mit Alkohol gehen Thymölol und Thymeid in Lösung, und es bleibe eine geringe Menge eines citrongelben krystallinischen, in Wasser, in Alkohol und in Alkalien unlöslichen, in Aether wenig löslichen Pulvers zurück, welches bei 190° ohne Zersetzung schmelze und der Formel $C_{24}H_{16}O_4$ entsprechend zusammengesetzt sei; Lallemand bezeichnet dieses Product als *Oxythymöl*.

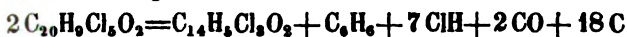
Von den neueren Angaben Lallemand's über die Nitro-Substitutionsproducte des Thymols ist dem früher Mitgetheilten nur hinzuzufügen, dass die Dinitrothyminsäure und die Trinitrothyminsäure bei dem Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure leicht Aetherarten bilden. Die Aether der beiden Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Bezüglich der Einwirkung von Chlor auf Thymol giebt Lallemand jetzt specieller Folgendes an. Trockenem Chlorgas wirke auf Thymol schon im diffusen Lichte lebhaft ein, unter Wärmeentwicklung, Schmelzung der Masse, rother Färbung die dann wieder allmählig verschwinde, und reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff. Vermeide man eine allzu große Erwärmung und unterbreche die Einwirkung des Chlors, wenn das Thymol um $\frac{1}{3}$ seines Gewichts zugenommen hat; so bilden sich in der Masse manchmal gelbliche Nadeln von dreifach-gechlortem Thymol $C_{24}H_{11}Cl_3O_4$, welche durch Auspressen von der sie umgebenden Flüssigkeit zu befreien und aus einer Mischung von Aether und Alkohol umzukrystallisiren seien. So dargestellt bilde das dreifach-gechlorte Thymol citrongelbe schiefe rhombische Prismen; es sei unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; es schmelze bei 61°

und zersetze sich gegen 180° . Durch concentrirte Schwefel-
 säure werde das dreifach-gechlorte Thymol bei 100° zu
 einem farblosen Oele umgewandelt, das bei dem Erkalten
 starre; durch Auspressen dieses Products, Lösen desselben
 in wässrigem Kali und Ausfällen mittelst Salzsäure erhalte
 man es in weissen seidenglänzenden Flocken, welche bei 45°
 schmelzen, gegen 250° ohne Zersetzung überdestilliren und
 nach Lallemand's Angabe auch der Zusammensetzung nach
 mit dem dreifach-gechlorten Phenol übereinstimmen. — Hin-
 sichtlich des bei längerer Einwirkung des Chlors auf Thymol
 sich bildenden fünffach-gechlorten Phenols $C_{10}H_5Cl_5O_2$ *)
 wiederholt Lallemand, was die Eigenschaften dieser Ver-
 bindung betrifft, im Wesentlichen seine früheren Angaben
 (die Krystallform giebt er jetzt nicht als mit der des Thymols,
 sondern als mit der des dreifach-gechlorten Thymols über-
 einstimmend an), aber über die Zersetzung derselben bei
 dem Erhitzen berichtet er das früher Mitgetheilte sehr we-
 sentlich. Er hatte angegeben (diese Annalen Cl, 123 ff.),
 bei dem Erhitzen bis 200° entwickle sich neben Chlorwas-
 serstoff ein als *Biformen* bezeichneter Kohlenwasserstoff C_4H_6 ,
 während ein fester Körper sich verdichte und ein kohliges
 Rückstand bleibe, und er hatte eine Reihe von Verbindungen
 ausgesprochen, die sich von dem Biformen ableiten. Wie Lalle-
 mand jetzt angiebt, war seine frühere Analyse dieses Koh-
 lenwasserstoffs unrichtig, und ist derselbe Propylengas C_3H_6 ;
 die früher als von C_4H_6 sich ableitend beschriebenen Verbind-
 ungen seien von C_3H_6 sich ableitende. Der bei dem Erhitzen

*) Ein entsprechend zusammengesetztes Brom-Substitutionsproduct
 entsteht nach Lallemand bei der Einwirkung von Brom auf
 Thymol im Sonnenlicht; dasselbe könne aus Aether krystallisirt er-
 halten werden, schmelze erst bei ziemlich hoher Temperatur und
 zersetze sich dann unter Entwicklung von Bromwasserstoff, ohne
 daß diesem ein Kohlenwasserstoff beigemischt sei.

von unreinem fünffach-gechlortem Thymol, wie dasselbe durch Einwirken von überschüssigem Chlor auf Thymol im diffusen Licht und mehrstündiges Aussetzen des Products an das Licht erhalten wird, sich verdichtende feste Körper ist auch nach Lallemand's neueren Angaben $C_{14}H_5Cl_5O_2$ (früher als dreifach-gechlortes Benzinol, jetzt als dreifach-gechlortes Toluenol bezeichnet; Lallemand theilt noch mit, daß sich diese Verbindung dem homologen dreifach-gechlorten Phenol ganz analog verhalte und mit Kali und Ammoniak krystallisirbare Verbindungen bilde), und die zugleich mit ihm auftretende Flüssigkeit zweifach-gechlortes Cumol $C_{18}H_{10}Cl_2$; bei der Zersetzung von reinem fünffach-gechlorten Thymol wurde an der Stelle von $C_{14}H_5Cl_5O_2$ das vierfach-gechlorte Benzinol oder Toluenol $C_{14}H_4Cl_4O_2$ mit den früher angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Entstehung dieser Zersetzungsproducte des fünffach-gechlorten Thymols (mit Ausnahme des zweifach-gechlorten Cumols) sucht Lallemand jetzt zu erklären durch die Gleichungen :



Bestimmung des Theingehalts des Guarana; von J. Stenhouse.

Das Guarana ist bekanntlich eine Art Chocolate, welche von den Eingeborenen in Para und anderen Districten Brasiliens aus den Früchten der *Paullinia sorbitis* bereitet und von ihnen vielfach sowohl zu einem erfrischenden Getränke als auch als Heilmittel gegen Dysenterie und ähnliche Krankheiten gebraucht wird.

dem Guarana enthalten ist, wurde bereits von Jahren von Theodor Martius ent-
on ihm gefundene Resultat wurde später
Dechastelus und C. Jobst bestätigt.

Keiner dieser Chemiker das Thein in dem
y bestimmt hat, schien es mir ein gewisses
, diese Lücke auszufüllen, namentlich da
nein Gehalt aller anderen Substanzen, von
s, daß sie dieses Alkaloid enthalten, be-
Güte meines Freundes J. Miers, welcher
in Brasilien bekannt ist, setzte mich kürzlich
Guarana einer nochmaligen Untersuchung

Das von Miers erhaltene Stück Guarana war etwa
1 1/4 Zoll dick; es wog nahezu 3/4 Pfund. Es
Oberfläche, dunkelbraune Farbe, war ge-
einen etwas schaligen Bruch.

Diesem Guarana wurden fein gepulvert und
irtem Wasser während einiger Zeit gekocht.
n wurde basisch-essigsäures Bleioxyd in
chusse zugesetzt, wobei ein voluminöser
iederschlag sich ausschied. Dieser wurde
fsem Wasser digerirt, und das klare Filtrat
efelwasserstoff behandelt bis alles Blei ge-
m Schwefelblei getrennte klare Flüssigkeit
ade zur Trockne abgedampft, der Rückstand
Menge siedenden Alkohols gelöst und die
s das Filtrat nahezu zur Trockne verdunstet
ch gelbliche Krystalle aus. Diese wurden
hier ausgepreßt und aus Weingeist umkry-
a sie vollkommen farblos erhalten wurden.
nen auf dem Wasserbad wogen sie 1,260

Grm., was für die angewendeten 25 Grm. G
ausmacht.

Eine zweite Bestimmung, für welche 1
angewendet wurden, gab 0,715 Grm., entsp

Im Mittel dieser beiden Bestimmungen be
gehalt des Guarana's 5,07 pC.

Aufser dem Thein enthält das Guarana
stoffartige Substanz, die anscheinend dem G
Cinchona-Rinde analog ist, und ein Fett, we
in der Chocolate enthaltene, bei dem Auf
ranzig zu werden scheint.

Die folgende Uebersicht zeigt, dafs unt
haltigen Substanzen das Guarana am reich
Base ist :

Guarana enthält
Guter schwarzer Thee
Schwarzer Thee von Kemaou in Ostindien	.
Verschiedene Proben Kaffee	C
Getrocknete Kaffeeblätter von Sumatra .	.
Paraguay-Thee, von <i>Ilex paraguayensis</i> .	.

Ueber einige Destillationsproducte d
Kohle;
nach *C. G. Williams*.

Wie *Williams**) in einer vorläufigen
Untersuchungen über einige Destillationspro

*) *Chem. Gaz.* 1857, 19 u. 95.

mittheilt, enthält das aus dieser Sub-
stanz derselben bei schwacher Hitze er-
haltene Wasserstoff, welche mit den isolirten
Substanzen sind. Dieses Oel siedete bei 143° C.
Das spec. Gewicht 0,750. Durch Be-
handlung mit rauchender Salpetersäure oder einer
andern Säure und Schwefelsäure, wobei ein
Veränderung verändert wird, während ein anderer
bleibt, Abgießen des letzteren, Waschen
mit Wasser, Trocknen durch Zusammenstellen mit
Pflanzöl rectificiren über Natrium und oft wieder-
holte Destillationen lieferten folgende Sub-
stanzen: *Propyl* C_3H_8 , eine farblose, leicht be-
ziehungsweise flüchtige Flüssigkeit; Siedepunkt 68° C.;
Dampfdichte bei 18° ; Dampfdichte 2,96 (für eine
Volume berechnet sich 2,97). *Butyl*
 C_4H_{10} ; Siedepunkt 119° ; spec. Gewicht 0,6945 bei 18° ;
Dampfdichte 3,94). *Amyl* C_5H_{12} ; Siede-
gewicht 0,7365 bei 18° ; Dampfdichte 4,93
(berechnet 3,94). *Caproyl* C_6H_{14} ; Siedepunkt 202° ; spec.
Gewicht 0,78; Dampfdichte 5,83 (berechnet 5,87).

Die Bereitungsweise des Anilins aus Nitrobenzol.

Die reducirende Wirkung, welche die ar-
tenweise von Alkali auf Kupferoxyd und
auch auf gewisse organische Verbindungen

dungen anzuwenden. Bei dem Nitrobenzol, nächst den Versuch machte, hat sie sich voll Digerirt man dasselbe in einer Retorte und schütteln einige Zeit mit einer Auflösung von in starker Natronlauge, oder läßt dasselbe Lauge durch eine Eingufsröhre tropfenweis erhält man es in Anilin verwandelt, welches und durch Sättigen mit einer Lösung von Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Es soll nun erhalten anderer Nitroverbindungen versucht v

Eine zweite Oxydationsstufe des

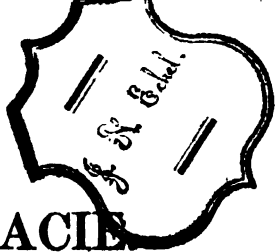
Die Herren H. Buff und F. Wöhler, mit Untersuchungen über das Verhalten des electrischen Strom beschäftigt, haben ein an entzündliches Gas und eine neue Oxydation ciums, so wie deren entsprechende Chlorverb — Körper, die sowohl an und für sich d schaften als durch den Umstand merkwürdig die Frage in Betreff des wahren Atomgewic wahrscheinlich entscheiden werden.

Ausgegeben den 23. April 1857.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE



CH. Bandes zweites Heft.

Ueber das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff; von C. F. Schönbein.

Die Beantwortung der Frage, ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher mit irgend einer Materie chemisch vergesellschaftet werden könne, oder ob derselbe immer im ozonirten Zustande sich befinden müsse, damit er mit anderen Verbindungen verbindbar sei, ist für die theoretische Chemie von geringer Wichtigkeit.

Schon seit Jahren suche ich darzuthun, dass den Oxyden, welche der atmosphärische Sauerstoff oder O überwiegt scheinbar als solcher (in so vielen Fällen selbst bei gewöhnlicher Temperatur) bewerkstelligt, die Ozonisation des Elementes als eine *Conditio sine qua non* derselben ausgehe, und es ist von mir als einer der Hauptgründe diese Annahme das Verhalten des Phosphors zum gewöhnlichen Sauerstoff geltend gemacht worden, von welchem letztern Körper ich gezeigt habe, dass alle die Umstände, welche dessen Ozonisation verhindern, auch die langsame Verbrennung des Phosphors hemmen, und umgekehrt Alles, was die Ozonisation von O begünstigt, auch die Oxydation des Phosphors befördert. (Man sehe unter Anderen in diesen Annalen LXXXIX, 257 meinen Aufsatz: „Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes“.)

Ich glaube ferner an einer Anzahl
rien, namentlich an den Camphenölen, na
ben, daß sie ähnlich dem Phosphor sic
erst den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisir
diesem $\overset{\circ}{O}$ oxydirt werden.

Da aber die Zahl der Thatsachen sich
gehäuft werden kann, aus welchen eine
Vorstellungen so stark abweichende Folger
den soll, es überdißs auch höchst wünsch
derartige Thatsachen so augenfällig und
möglich seien, so geht schon längst me
eine organische Materie aufzufinden, an w
keit meiner Annahme in einfachster und an
sich zeigen liefse.

Und ich habe mich ganz geflissentlich
artigen Substanz umgesehen, weil auf de
biete die scheinbar durch den atmosphä
schon bei gewöhnlicher Temperatur bewe
tionen so recht eigentlich zu Hause sind,
die Verwesung und thierische Respiration
Beispiele liefern.

Ich glaube nun eine Materie der gesu
zu haben und erlaube mir im Nachstehend
meiner Untersuchungen über das Verhalt
Substanz vorzulegen.

Von dem Bittermandelöl, dessen che
Liebig und Wöhler aufgeschlossen habe
kannt, daß es schon bei gewöhnlicher Te
aus der Luft aufnimmt und dadurch zu
oxydirt wird.

Hat nun meine Annahme Grund, daß
geführt sein müsse, damit es zu oxydiren

Die Umwandlung des Bittermandelöls in Benzoësäure geht nicht durch gewöhnlichen — sondern durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt, d. h. geht auch in diesem Falle die Ozonisation von O der Oxydation des Benzoylwasserstoffes heraus.

Dafs dem wirklich so ist, werden, denke ich, die nachstehenden Angaben zur vollen Genüge zeigen, und um diesen Beweis zu führen, wird mir obliegen, darzuthun, dafs der Sauerstoff im Augenblicke, wo er das Bittermandelöl zu Benzoesäurehydrat oxydirt, das Vermögen besitzt, auch diejenigen Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche nur der ozonisirte, nicht aber der gewöhnliche Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag.

Zu den Merkmalen, welche den ozonisirten Sauerstoff augenscheinlich kennzeichnen, gehört, wie wohl bekannt, seine Fähigkeit, schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden (daher den Jodkaliumkleister zu bläuen), das Guajakholz blau zu färben, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Indigotin zu oxydiren und mit den Manganoxydulsalzen Manganhyperoxyd zu erzeugen.

Schüttelt man dünnen, mit Jodkalium versetzten Stärkekleister, sei es im Lichte, sei es im Dunkeln auch noch so lange mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zusammen, so wird er sich nicht im Mindesten bläuen. Wird zu solchem Kleister Bittermandelöl gefügt unter völligem Ausschlusse von O, so bläut sich begreiflicher Weise diese Menge ebenfalls nicht und eben so wenig tritt Bläue auch bei Anwesenheit von O ein, falls die mit einander in Beziehung gesetzten Substanzen in völliger Dunkelheit gehalten werden. Ganz anders aber verhält sich die Sache unter der Mitwirkung des Lichtes.

Dünner jodkaliumhaltiger Stärkekleister mit atmosphärischer Luft und verhältnismäfsig sehr kleinen Mengen Bitter-

mandelöls zusammen geschüttelt, wird sich zerstreuten Lichte bläuen, und zwar um so rascher, je mehr man das Schütteln und je stärker die Beleuchtung. Die Operation im unmittelbaren Sonnenlichte vollzieht sich schon in wenigen Secunden die tiefste Bläuung herbei.

Etwas dicker auf Papier ausgestrichener Jodkaliumkleister mit einigen Tropfen Bittermandelöls benetzt, zeigt in völliger Dunkelheit nicht, während er sich im Sonnenlichte ziemlich rasch bläut. Ein feuchtes Jodkaliumnoscopisches Papier in einer mit reinem Sauerstoff atmosphärischer Luft gefüllten Flasche auf einem mit Bittermandelöl bedeckten Boden, erst nach mehreren Wochen ungefärbt, falls man das Gefäß in völliger Dunkelheit gehalten, während das besagte Jodkalium langsamer im zerstreuten, rascher im unmittelbaren Sonnenlichte.

Mit der rascheren oder langsameren Benetzung des Jodkaliumkleisters geht aber die Schnelligkeit der Bildung von Benzoësäure Hand in Hand. Unter gleichen Umständen findet nämlich die Oxydation des Bittermandelöls im unmittelbaren Sonnenlichte viel rascher im zerstreuten statt, und in der Dunkelheit erst nach äußerster Langsamkeit, wenn sie überhaupt zu greifen sollte. Von zwei gleichen Oelen unter möglichst gleiche Umstände gehalten, aber in völligem Dunkel gehalten, die Aenderungen des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, vollzieht sich in wenigen Stunden zu Benzoësäurehydrat die Bildung hiervon in Ersterer noch keine Spur nachweisen konnte.

Die erwähnte Bläuung des Jodkaliumkleisters ist ganz verständlich von Jod her, welches aus dem

da dieß der gewöhnliche Sauerstoff nicht
ist, aber der ozonisirte, so muß in Betracht,
wenn der Sauerstoff nur O in Anwendung kommt,
daß er dem gedoppelten Einflusse des Lichtes
in $\overset{\circ}{\text{O}}$ übergeführt werden, welches $\overset{\circ}{\text{O}}$
Sauerstoff und Jodkalium sich theilend,
Jod oxydirt und aus dem genannten Salze
Jodkalium glaube daher schon aus den angeführten
Thatsachen ziehen zu dürfen, daß der Oxydation
die Ozonisation des gewöhnlichen Sauer-
stoffs so, wie dieß auch bei der lang-
sam des Phosphors in atmosphärischer Luft
unter gleichen Umständen erfolgenden Oxyda-
tion der Falls ist. Es werden aber
auch andere Thatsachen angeführt werden,
die dafürhalten über die Richtigkeit der
Folgerung nicht den geringsten Zwei-
fel als Demonstratio ad oculos gelten

Guajakactur färbt sich nicht, wie lange man
sie mit reinem Sauerstoffgas oder atmo-
sphärischem Luftmischungen mag, eine an Guajak arme Harz-
actur unter diesen Umständen im unmittel-
baren Lichte doch nur äußerst schwach; fügt man
kleine Mengen Bittermandelöls zu, so
erfolgt nach kurzem Schütteln schon im zerstreuten
Lichte und sehr rasch in der Sonne, woraus
ersehen Umstände die Guajakactur dem
Bittermandelöl ähnlich sich verhält.

Setzt auch das Terpentinöl die Eigenschaft,
den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren,
so hat auch das Vermögen dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ bis zu

einer beträchtlichen Menge in sich anhäufen mit ihm als solchem bei gewöhnlicher Temperatur vergesellschaftet zu bleiben; woher es das ozonisirte Terpentinöl als kräftig oxydirend verhält, d. h. das in ihm vorhandene O leuchtend oxydirbare Substanzen übertragen läßt.

Es übertrifft jedoch das ozonisirende Veilchenmandelöls bei weitem dasjenige des Terpentins, schon daraus vermuthet werden kann, daß unter diesen Umständen der Benzoylwasserstoff zu Benzoylharz viel rascher, als das Terpentinöl zu Harz oxydirt; denn wie man sogleich sehen wird, folgt dem Veilchenmandelöl Ozonisation und Oxydation einander auf dem Fusse nach.

Trotz dieses Umstandes läßt sich aber nicht annehmen, daß beide Vorgänge nicht gleichzeitig stattfinden; die Oxydation des Oels noch durch einen merkwürdigen von der ihr vorausgehenden Ozonisation des Oels getrennt ist.

Wendet man ein Bittermandelöl an, welches durch Abschlufs von Sauerstoffgas die Guajakinctur enthält, und schüttelt man ein solches Oel selbst im Vacuum nur zwanzig bis dreißig Secunden lang mit Sauerstoffluft lebhaft zusammen, so wird es die Eigenschaft haben, für sich allein die Guajakinctur wie ein kaliumkleister tief und augenblicklich zu bläuen; aber das so beschaffene Oel unter völliger Abwesenheit von atmosphärischer Luft selbst über, so wie nach kurzer Zeit (einer Stunde etwa) sich selbst vermögen ein gebüfst haben, um es natürlich durch Schütteln mit beleuchtetem Sauerstoff sofort wieder zu gewinnen.

zeigen, daß unter dem Einflusse des Bittermandelöl rasch sich ozonisirt und $\overset{\circ}{O}$ noch in thätigen oder übertragbaren Zustand zu erhalten erhellt aber auch aus den gleichen Versuchen erhellt, daß ozonisirte Sauerstoff als solcher nicht mit Bittermandelöl vergesellschaftet bleiben kann. Nach meinen Beobachtungen selbst bei einigen Versuchen ziemlich rasch zur Bildung von Benzoesäure überführt wird.

In den Sitzungsberichten der Münchener Academie mitgetheilt, daß ich der Thatsache erwähnt, daß selbst mit $\overset{\circ}{O}$ beladene Terpentinöl für sich allein nicht zu bläuen vermöge, dies aber unter dem Einflusse von Bittermandelöl zu bläuen vermag. Nach meinen Erfahrungen vermag Bittermandelöl auf kurze Zeit solchen Sauerstoff zu binden, der nur unter Mitwirkung von Blutkörnern oder Guajak sich werfen läßt. Zeigt das Bittermandelöl in saurer Luft geschüttelte Oel die Reaction der Guajaktinctur zu bläuen, so warte man, bis die Reaction entweder nur äußerst schwach, oder gar nicht mehr hervorbringt; fügt man nun zu dem Oele eine Lösung von Guajaklösung einige Tropfen hinzu, so wird sich die Flüssigkeit aufbläuen. Bei noch längerem Zuwarten fällt diese Flüssigkeit wieder zusammen und nach einiger Zeit vermag das Bittermandelöl geschlossen gebliebene Oel auch unter dem Einflusse von Bittermandelöl nicht mehr zu bläuen, was beweist, daß kein übertragbarer Sauerstoff mehr vorhanden ist. Die Angaben brauche ich kaum mehr auszuführen, daß Bittermandelöl, welches für sich nicht bläuen kann, unter Mitwirkung der Guajaktinctur bläuen kann.

Blutkörperchen eine noch tiefere und rascher Harzlösung verursacht.

Durch Indigotinctur gebläutes Wasser in sphärischer Luft geschüttelt, entfärbt sich selbsten unter baren Sonnenlichte nur äusserst langsam; in der farbten Flüssigkeit einiges Bittermandelöl findet unter diesen Umständen eine ziemlich rasche Entfärbung des gelösten Indigoblaues statt, welche rascher ist, so, wie durch ozonisirten Sauerstoff selbst, bewirkt wird.

Eine Unze Wassers durch Indigotinctur gebläut und mit Bittermandelöls vermischt, war bei ununterbrochener Einwirkung in einer nicht sonderlich kräftigen Sonne schon nach wenigen Minuten vollständig entbläut. Feuchte, mit Indigo gefärbte Papierstreifen in einer lufthaltigen Glasglocke hangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, in der Dunkelheit völlig unverändert, bleiben, wenn beleuchtet, vollständig aus, und zwar umso rascher, je gröfser die Stärke des einwirkenden Lichtes ist.

Aus den zuletzt mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dafs der unter dem Einflufs des Bittermandelöls in dem Indigo gelöste Sauerstoff gewöhnliche Sauerstoff geradewegs in der Lösung des gelösten Indigoblau einwirkt, wie diefs der Sauerstoff für sich allein thut.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dafs die Reagens auf den freien ozonisirten Sauerstoff, nämlich das Sulfat seien, O Mangansuperoxyd erzeugt, was bekanntlich kein Sauerstoff durchaus nicht zu thun vermag. Es kommt es, dafs aus einer wässrigen Lösung

ten Salzes beim Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff bräunliche Flimmerchen von Mangansuperoxydhydrat scheiden, oder mit der gleichen Lösung auf Papier Gegebenes sichtbar wird, wenn man dasselbe in ozonisirte bringt. Schüttelt man gelöstes Mangansulfat mit einigem Bittermandelöl und atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, trübt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit schon im direkten Lichte, welche Färbung von gebildetem Mangansuperoxydhydrat herrührt. Hängt man mit Mangansulfat beschriebenes Papier in einer durch zerstreutes Licht durchsetzten und lufthaltigen Flasche auf, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, so kommt allmählig (im Laufe von Tagen) eine bräunliche Schrift zum Vorschein ganz ähnlich derjenigen, welche auf demselben Papier der ozonisirte Sauerstoff sichtbar machen würde. Im unmittelbaren Tageslichte erscheint unter den erwähnten Umständen die Manganschrift schon im Laufe weniger Stunden, verschwindet jedoch aus mir unbekanntem Ursachen wieder bei längerem Verweilen in mit Bittermandelöldampf geschwängelter atmosphärischer Luft.

Wie aus den voranstehenden Angaben hervorgeht, erweist sich der unter dem Einflusse des Bittermandelöls und des ozonisirten Sauerstoff stehende gewöhnliche Sauerstoff ganz und gar die Eigenschaften, welche als durchaus charakteristische Eigenschaften des ozonisirten Sauerstoff zukommen, weshalb ich auch nicht zweifeln, aus dieser Gleichheit des chemischen Verhaltens beider Sauerstoffarten auf die Gleichheit ihrer chemischen Zustände zu schließen, d. h. anzunehmen, daß O wie durch Phosphor so auch durch das Bittermandelöl in $\overset{\circ}{O}$ überführt werde.

Und da obigen Angaben gemäß in dem mit O geschüttelten Bittermandelöl noch $\overset{\circ}{O}$ als solches sich nachweisen läßt,

dieses O aber schnell verschwindet, indem Oxydation des Benzoylwasserstoffs verbrauchen wir wohl auch kaum umhin, anzunehmen das Oel tretende gewöhnliche Sauerstoff erst werde und dieses allein es sei, welches mandelöl zu Benzoësäure oxydire.

Wenn aber der bei gewöhnlicher Temperatur den Oxydation des Phosphors, der Camphe und des Benzoylwasserstoffs eine solche Zustände (Allotropie) des gewöhnlichen Sauerstoffs vorangeht, ist es nicht als eine an Gewissheit Wahrscheinlichkeit zu betrachten, dass dies scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff und stelligen Oxydationen eine solche allotrope Form des Elements vorausgehe und dieselbe eine Grund die chemische Verbindungsfähigkeit des gewöhnlichen Stoffes sei? Ich stehe nicht an, diese Frage im Sinne zu beantworten, und zweifle deshalb gar nicht daran, dass früher oder später dies ein allgemeiner Erfahrungssatz gelten wird. dass es manche Oxydationsfälle giebt, bei welchen vorangehende Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs in der Art sich nachweisen lässt, wie dies bei der Oxydation des Phosphors, Benzoylwasserstoffes u. s. w. so leicht geschehen kann, beweist ganz und gar nicht, dass in jenen Fällen die Oxydation nicht stattfindet, d. h. der gewöhnliche Sauerstoff welcher die Oxydation bewerkstelligt.

Die Unmöglichkeit, das Vorhandensein des Sauerstoffs nachzuweisen, kann seinen Grund ganz einfach in der Schnelligkeit haben, mit welcher Ozonisation

einander folgen, so daß es den Anschein hat, als ob beiden Vorgänge gleichzeitig stattfänden.

In dieser Beziehung ist das verschiedenartige Verhalten Terpentins und des Benzoylwasserstoffs sehr belehrend. Dieses vermag, wie wohl bekannt, O in $\overset{\circ}{O}$ überzuführen mit diesem $\overset{\circ}{O}$ als solchem längere Zeit (Monate, ja Jahre) in der Kälte vergesellschaftet zu bleiben, weil unter diesen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nur sehr langsam mit ihm verbundene Oel wirklich oxydirend einwirkt. Selbst läßt sich auch das Terpentinöl bei niedrigen Temperaturen verhältnißmäßig so stark mit $\overset{\circ}{O}$ beladen und kann dieses $\overset{\circ}{O}$ durch oxydirbare Materien so leicht wieder abgeben werden.

Das Bittermandelöl läßt sich nach obigen Angaben allerdings noch viel leichter und rascher als das Terpentinöl mit gewöhnlichem Sauerstoffes ozonisiren, und es kann auch in ihm vorhandene $\overset{\circ}{O}$ durch Jodkaliumkleister oder Guajakharz noch nachgewiesen werden; allein dieser ozonisirte Sauerstoff wird so rasch zur Oxydation des Benzoylwasserstoffs verwendet, daß man selbst bei niedrigen Temperaturen nicht zu lange warten darf, um ihn noch als solchen im Reagenzglas anzutreffen.

Würde im Bittermandelöl die Oxydation der Ozonisation viel rascher folgen, d. h. fielen diese beiden Vorgänge zeitlich nach noch viel näher zusammen, als dies in Wirklichkeit geschieht, so sieht man leicht ein, daß es den Anschein haben müßte, als ob der gewöhnliche Sauerstoff als erster das Bittermandelöl zu Benzoësäurehydrat oxydire und erst nachher die chemische Action die Ozonisation jenes Elementes vorausginge.

Das Stibäthyl und ähnliche Verbindungen der Alkohol-

radicale mit metallischen Stoffen, welche kanntlich selbst bei niedrigen Temperature gewöhnlichen Sauerstoff so rasch oxydirt v schlagendes Beispiel dieser Art; denn in ih $\overset{\circ}{\text{O}}$ als solches anhäufen, weil die Ozonisation Oxydation des Stibäthyls u. s. w. so sch folgen, dafs beide Vorgänge als gleichzeit

Durch die Anwendung eines kleinen jedoch leicht, zu zeigen, dafs auch in die nisation des gewöhnlichen Sauerstoffes Stibäthyls u. s. w. vorangeht. Zu diese man blofs in verdünnte Indigotinctur ein Verbindung einzuführen und das Gemenge Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zu welchen Umständen das gelöste Indigoblau wird, als ob dasselbe mit Phosphor oder $\overset{\circ}{\text{O}}$, oder auch mit blofsem $\overset{\circ}{\text{O}}$ in Berührung wäre. Der durch das Stibäthyl ozonisirt sich unter den erwähnten Umständen zwisc und dem Indigoblau, letzteres zu Isatin ox

Bei diesem Anlasse bringe ich noch vor Jahren ermittelten Thatsachen in Erin der im Eingange dieser Mittheilung aufg nächster Beziehung stehen und denen g schon bei gewöhnlicher Temperatur in de Luft sich oxydirender Substanzen fähig sin gemengte Indigotinctur zu zerstören, wie z das Leinöl, die Oelsäure, gewöhnlicher W Es wirken somit diese Materien, wenn auc schwächer, doch der Art nach wie der i schen Luft schon bei gewöhnlicher Tempe rende Phosphor, der Benzoylwasserstoff,

, und natürlich führen auch diese That-
en Schlüsse, welchen wir aus den oben
angen gezogen haben, zu dem Schlusse
onisation des gewöhnlichen Sauerstoffes
a ihn bewerkstelligten Oxydation vor-

i mir gestattet, an die voranstehende
ge Bemerkungen zu knüpfen, von wel-
fs sie sich gleichsam von selbst uns
ir die weiter oben besprochenen, wie
r neuesten Zeit ermittelten und auf die
de des Sauerstoffes sich beziehenden
efangenen Betrachtung unterwerfen.

n Massenhaftigkeit und allgemeinen Ver-
ffes halber würde offenbar das Bestehen
a Materien in der atmosphärischen Luft
ein, wäre jener elementare Körper in
de seines Vorkommens der chemischen
ig : es müßten die meisten Stoffe ein-
gesetzter Art in diesem Sauerstoffmeere
und könnte namentlich von dem Be-
hen Welt, wie die vorhandene ist, der
ateriales wegen, durchaus keine Rede

utige Haushalt der Natur es durchaus
rt, daß der atmosphärische Sauerstoff
te Wechselwirkung mit einer großen
ete, so mußte die chemische Thätigkeit
estimmte Bedingungen geknüpft werden
berechnet sein, wo die allverbreitete
n, wo sie wirkungslos zu bleiben

Diese Einschränkung der chemischen Sauerstoffes in möglichst feste Grenzen sche Natur im Allgemeinen und für die dere von unerläßlichster Nothwendigk Theile des thierischen Körpers müssen Bestandes ohne Unterlaß in Oxydation es darf dieselbe eben so wenig über g aus gehen , als diese nicht erreichen. V eine Ursache, die ganze Masse des atm stoffes auf einmal in den ozonisirten Z müßte schnelle Vernichtung alles organis des thierischen Lebens die unmittelbare liche Folge dieser Veränderung seyn; d baren Natur des sämmtlichen organisch unter solchen Umständen überall Oxyda auch da, wo sie ohne Gefährdung d weder gar nicht stattfinden, oder gew überschreiten darf. Stirbt doch ein an den Folgen eines Complexes heftig nachdem es nur eine Stunde lang atmos geathmet hat, welche höchstens 1000 ozonisirtem Sauerstoff enthält.

Neuere Forschungen haben es in h scheinlich gemacht, dafs in dem Blute de vorhanden seien, welche mit dem Vermög eingeathmeten unthätigen Sauerstoff der licher Weise zu verändern, wie der P manche organischen Materien, z. B. das I thun, Substanzen nämlich, welche den S machen, wo er zur Förderung der Lebens wirkungen hervorbringen soll.

Nur unter solchen Umständen schei

oxydirbaren Materien zusammengesetzter
sauerstoffhaltigen Luftmeere bestehe, ohne
zu werden, und kann es geschehen,
wenn diese Oxydationsvorgänge erfolgen und
auf bestimmte Oertlichkeiten eingeschränkt
sind, so das Vorhandensein von Substanzen,
die Sauerstoff besitzen, O in $\overset{\circ}{O}$ überzuführen, wür-
den in einem Ocean des reinsten aber
ebenso rasch ersticken, als dies
in diesen Räumen geschieht.

Forscher irgend eines Gebietes der Natur
zweifel unterliegt, daß alle ihre Theile in
einer Beziehung zu einander stehen, daß Ab-
rechnung aus jeder ihrer Einrichtungen
möglich ist, wenn es ebenfalls gewiß ist, daß die
Naturwissenschaft gerade in der Kenntniß
der verschiedenen Theile der Natur zu
stehen dürfte wohl kaum Jemand in Abrede
nehmen. Die Erscheinungen des terrestrischen
Weltalls, die Verhältnisse zu Grunde liegen und
die der größten wissenschaftlichen Wich-
tigkeit sind, die der wichtigsten dieser Verhältnisse
die Natur des Sauerstoffes auf das Augen-
merk zu richten, d. h. in der Fähigkeit dieses Ele-
mentes, in thätigen und unthätigen Zustände
überzugehen, zu der ich mich offen be-

Ueber die Verbindungen des Tantal Stickstoff;

von *H. Rose* *).

Wird Ammoniakgas über Tantalsäure glühhitze geleitet, so wird sie nur wenig haltene grauliche Pulver enthält nur wenig entwickelt zwar durch das Schmelzen Ammoniak, besteht aber zum größten Theil aus Tantalsäure.

Wird über Tantalsäure bei Rothgluth so erhält man ein braunes Pulver, das Tantalcyantantal, aber auch noch viele unzersetztes enthält und daher die Electricität nicht leitet.

Am reinsten erhält man das Stickstofftantalsäure Tantalchlorid der Einwirkung des Ammoniak. Die Reduction des Chlorids und die Verjagung des Ammoniums geschieht nur vollständig bei starkem Stickstofftantal ist ein schwarzes Pulver, das in einem Agatmörser metallischen Glanz annimmt, und eine krystallinische Structur zeigt; die Electricität leitet, mit Kalihydrat geschmolzen eine große Menge Ammoniak entwickelt, von Salpetersäure und Salpetersäure nicht, wohl aber von einer Mischung von Salpetersäure und Salpetersäure stark angegriffen, wahrscheinlich die Zusammensetzung 3 Ta

*) Berl. Acad. Ber. 1857, 16.

Ueber die Phloretinsäure; von Dr. H. Hlasiwetz.

In einem früheren Aufsatz *) habe ich mitgetheilt, daß Phloretin unter dem Einflusse eines Alkalis in eine Säure geht, der ich den Namen Phloretinsäure gab, und einen, Orcin sehr ähnlichen, süßen Körper (Phloroglucin).

Diese Zersetzung geht, ohne daß ein drittes Product gewird, vor sich, und man hat, in einer Gleichung ausgedrückt, denselben Vorgang, wie wenn aus einem zusammengesetzten Aether der Alkohol und die Säure regenerirt

In dem Folgenden will ich auf das Verhalten der Phloretinsäure ausführlicher eingehen, und zu zeigen versuchen, welchen Platz in dem System sie einzunehmen geeignet sei. Es wird die Auseinandersetzungen abkürzen, wenn ich das Resultat der Untersuchung gleich vorweg gebe und aussage, daß die Phloretinsäure sich verhält wie ein Glied der homologen Reihe, in welche die Salicylsäure gehört.

In meinem ersten Aufsatz hatte ich für die Phloretinsäure die Formel $C_{18}H_{10}O_8$, HO gefunden und sie als einbasig betrachtet.

Beides bedarf einer Berichtigung. Die Säure hat Einbasigkeit, Wasserstoff weniger in der Formel und sättigt eine äquivalente Basis.

Meine früheren Analysen hatten einen höheren Wasserstoffgehalt bei etwas zu niederem Kohlenstoffgehalt ergeben, Resultate, die man bei dieser etwas schwer verbrennlichen Substanz nur zu leicht erhält.

Dieses veranlaßte mich, die Zersetzung nach der Liebig's-

*) Diese Annalen XCVI, 118; ausführlich Wien. Acad. Ber. XVII, 382.

schen Formel für das Phloretin, $C_{30}H_{15}O_{10}$, liefs mich sogar bestimmen, einige Analysen angeführten die richtige Zusammensetzung ausdrücken, zurückzulegen. Ich habe aber neuzahl Verbrennungen ausgeführt, die über die Formel mit H_{10} keinen Zweifel lassen, und auch die untersuchten Salze und alle Analyseproducte, die ich noch beschreiben werde.

Die Formel des Phloretins aber ist entworfen und die Annahme Strecker's, der sich zu dem Unterschied, die richtige. Was die Bibasicität betrifft so ist das Uebersehen derselben vielleicht was man sich erinnert, dafs man die zweibasische Salicylsäure, die ihr am ähnlichsten ist, seit dem bis vor wenigen Monaten verkannt hat, dies dieselbe aufmerksam machte.

Als ich mich daher von der Richtigkeit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ für die Phloretinsäure überzeugt durch Versuchen die Vermuthung gefafst hatte, dafs sie in die Gruppe der Flechtensäuren, wie ich früher behauptet in die Reihe der Salicylsäure gehören möge, ist natürlich sehr wichtig, die Analogieen mit derselben in allen Hauptpunkten zu verfolgen, und ich hoffe, dafs sie in der That vollkommen übereinstimmen sind, um über die Homologie mit derselben ein Urtheil zu gestatten.

Was zunächst die Darstellung der Säure betrifft, so ist ich noch immer das früher beschriebene Verfahren zweckmässigste befunden *)

Die dort angegebene Menge Kali ist zu vermindern, da sich blofs um die Zersetzung des Phloretins

*) Wien. Acad. Ber. XVII, 362; diese Annalen

würde genügen, um beim bloßen Kochen diese herzuführen; allein nimmt man diesen Ueberschufs von Kali, so ist es fast unmöglich, die beiden Körper, Phloretin und Phloroglucin, von einander zu trennen.

Es reicht dann das Kali nicht aus, um auch mit dem Phloroglucin eine (in Alkohol unlösliche) Verbindung zu bilden und beim nachherigen Auskochen der Masse mit Weinsteinsäure löst dieser eine große Menge des letztern auf, die bei fast ganz gleichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen in Wasser, Alkohol und Aether immer mit herauskristallisirt, und nur sehr mühsam (am besten noch so, daß die Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt in das Salz verwandelt, wo dann zuerst das Phloroglucin der kleinsten Menge nach auskristallisirt) davon getrennt werden

Ueber die Krystallform der Säure verdanke ich meinem geehrten Freunde Dr. Grailich folgende Mittheilungen :

Die Krystalle, welche aus der ätherischen Lösung erhalten wurden, sind monoklinoëdrisch (Fig. 1 auf Tafel I). Die Achsen verhalten sich Klinodiagonale b , Orthodiagonale a ; schiefe Diagonale c , wie

$$b : a : c = 1 : 0,4047 : 0,3577$$

Der Winkel von $b/c = A = 74^\circ 43'$. Vorherrschend ist die Richtung parallel der Orthodiagonale : Die Säulen sind überall in der Richtung dieser Axe verlängert, so daß ein Schnitt senkrecht auf die Längenrichtung parallel der Symmetrieebene (Klinodiagonalebene) entfällt, eine Bildung, die bei monoklinoëdrischen Formen nicht zu häufig auftritt, und wegen der jederzeit unvollständigen Ausbildung der orthodiagonalen Endflächen die Orientirung erschwert.

Die Zone setzt sich zusammen aus einem Orthopinakoëd b , einer Schiefenfläche c , einem vordern Hemidoma q , einem hintern Hemidoma q' . Die Enden sind gewöhnlich vorherr-

schend durch die hintere Hemipyramide o gebildet, doch finden sich an manchen Krystallen meist mit gänzlichem Zurückdrängen von einem der Flächen r) die Flächen des Prisma p, untergeordnet, und unter 9 Krystallen nur an die Flächen des Klinopinakoïdes a entwickelt.

Die Zeichen der einzelnen Flächensysteme sind o(111) p(110) q(011) $q\bar{1}(0\bar{5}2)$ r(101) a(100). Gemessen wurden 23 Kanten, die meisten davon die Kanten der Zone b c an allen vorhanden. Die wichtigsten derselben sind:

	berechnet	gemessen
'b c		74°
'b 'q		41
'b 'q $\frac{1}{2}$	36° 41'	36-3
'p p	44 4	43-4
r c	65 45	65
c o	60 52	60
o p	23 17	23
a c	90	90

Die Winkel sind die Supplemente der Krystallwinkel.

Die Flächen spiegeln unvollkommen. Die Krystalle, aus der wässrigen Lösung erhalten wurden, zeigen die optischen Axen liegen in der Symmetrie-Ebene des Gyps; die Orthodiagonale ist daher zugleich die mittleren Elasticitätsaxe für alle Farben.“

Analysen. (Fast jede derselben ist mit verschiedenen Bereitungen ausgeführt.)

I.	0,285	Grm. Subst.	gaben	0,680	Grm. CO ₂	und
II.	0,261	„	„	0,620	„	„
III.	0,230	„	„	0,548	„	„
IV.	0,289	„	„	0,691	„	„
V.	0,316	„	„	0,755	„	„
VI.	0,243	„	„	—	„	„
VII.	0,300	„	„	0,7153	„	„
VIII.	0,176	„	„	0,418	„	„

In 100 Theilen :

berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
108 65,06	65,07	64,79	64,97	65,05	64,84	—	65,00	64,77
10 6,02	6,04	6,21	6,18	6,23	6,37	6,26	6,30	6,42
48 29,92	—	—	—	—	—	—	—	—
166 100,00								

Salze der Phloretinsäure. — Aufsetz den früher beschriebenen*), mit Kali, Natron, Baryt, Zink- und Silberoxyd, die als saure Salze aufzufassen sind, habe ich noch das Kupfersalz dargestellt. Es ist, so bereitet, wie das salicylsaure Kupferoxyd prismatisch krystallisirt, von lebhaft smaragdgrüner Farbe, in Wasser und Alkohol schwierig in Aether leicht löslich. Bei 100° wird es wasserfrei.

0,268 Grm. Substanz gaben 0,580 Grm. Kohlensäure und 0,27 Grm. Wasser.

0,312 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. Kupferoxyd.



	Rechnung	Versuch
C	54,91	54,88
H	4,57	4,89
CuO	20,18	20,51

Die neutralen Salze der Phloretinsäure entstehen unter ähnlichen Bedingungen, wie die entsprechenden salicylischen.

Barytsalz. Aus einer concentrirten Lösung des sauren Salzes fällt in der Siedhitze auf Zusatz von sehr concentrirtem Aetherwasser ein voluminöser Niederschlag heraus, der, aus dem Wasser umkrystallisirt, meistens in warzenförmigen Krystallgruppen wieder erhalten wird. Das Salz hält bei 100° 4 Aequivalente Wasser; ganz wasserfrei wird es (ähnlich dem salicylsauren Baryt) erst bei 160°.

*) Wien. Acad. Ber. XVII, 383.

0,329 Grm. Substanz gaben 0,415 Grm.
0,089 Grm. Wasser.

0,412 Grm. Substanz gaben 0,311 Grm. sch

0,313 Grm. Substanz gaben 0,261 Grm. sch



	Rechnung	Versuch
C	34,81	34,40
H	2,91	3,00
BaO	49,40	49,60

Kalksalz. Versetzt man eine concen-
sauren Kalksalzes mit einer Lösung von Zu-
steht, sobald die Reaction alkalisch zu we-
Niederschlag von neutralem Salz. Es kry-
Luftpumpe in weichen Blättchen, wird, v-
durch Kohlensäure zersetzt und reagirt alk-

Zinksalz. Ein neutrales Zinksalz sch-
Zersetzung der Phloretinsäure mit übersc-
saurem Zinkoxyd in der Siedhitze zu bilden
das saure Salz, welches schnell beim Erh-
im Rückstand bleibt ein großer Theil der a-
mit dem Zinkoxyd verbunden.

Kupfersalz. Beim anhaltenden Erwär-
einer ätherischen Lösung des sauren Kup-
sich schöne glänzende blaugrüne Flittern a-
sigkeit ein schillerndes Aussehen geben
Salz darstellen; fast ganz unlöslich in All-
wenig in Wasser, bei Siedhitze. Sie wurd-
100° getrocknet, scheinen aber bei dieser
1 Aequivalent HO zurückzuhalten.

0,2258 Grm. Subst. gaben 0,074 Grm. Kupfer

0,1650 " " " 0,050 " "

Die Formel $C_{18}H_9O_8, 2 CuO + aq.$ ver-

Bei 120° getrocknet wurde gefunden :

0,2658 Grm. Substanz gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,09 Grm. Wasser.



	Rechnung	Versuch
C	45,68	45,51
H	3,80	4,10

Bleioxyd. Wenn man eine Lösung von Phloretinsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt, und die heisse Lösung mit basisch-essigsäurem Bleioxyd versetzt, so fällt ein voluminöser weißer Niederschlag heraus, der schnell getrocknet und ausgewaschen werden muß. Er entspricht bei der Analyse ziemlich der Formel $C_{18}H_9O_6, 2 PbO$, zersetzt sich übrigens schon beim Waschen ein wenig, und hat überhaupt je nach der Art der Bereitung eine etwas abweichende Zusammensetzung.

0,3386 Grm. Substanz gaben 0,336 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.

0,341 Grm. Substanz gaben 0,348 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

0,3596 Grm. Substanz gaben 0,2096 Grm. Bleioxyd.

0,331 Grm. Subst. gaben 0,183 Grm. Bleioxyd.

$$C_{18}H_9O_6, 2 PbO :$$

	Rechnung	Versuch	
		I. und III.	II. und IV.
C	28,39	27,00	27,53
H	2,37	2,95	2,89
PbO	58,72	58,28	58,30

Phloretinsäures Aethyloxyd. — Die Darstellung phloretinsäurem Aethers gelingt ohne Schwierigkeit durch Zersetzung einer Jodverbindung des Aetherradicals mit einem phloretinsäurem Salz. Der Versuch wurde mit dem Silbersalz und dem Kalisalz ausgeführt. Erhält man phloretinsäures Kali mit etwas Jodäthyl und einem Ueberschuß von Jodäthyl in einer ver-

geschlossenen Röhre durch einige Stunden des siedenden Wassers, so findet man dann Anfange des Erhitzens alles gleichförmig alles Kali als Jodkalium in Krystallen ausge-

Die etwas gelbliche Flüssigkeit wurde zunächst von dem überschüssigen Jodäthyl frei, und der Rückstand dann im Oelbade Temperatur 200° erreicht hatte, ging nicht das Uebrige konnte dann auf 250° erhitzt werden. Es wurde über freiem Feuer abdestillat mit Silber geschüttelt und rectificirt. bei 230 bis 240° im Oelbade erhalten worden von Nebenbestandtheilen zu entfernen. Es kam noch nicht ins Sieden, und wurde endlich Weingeistlampe erhitzt und übergezogen.

Dieses Rectificat ist reiner phloretin farblos, dickflüssig, von schwachem Geruch Geschmack. Sein Siedepunkt liegt über 260°

Er läßt sich nicht anzünden, macht Fettfleck, verbreitet auf Platin erhitzt einen Alkohol und Aether lösen ihn auf, Wasser wieder ab. Seine Zusammensetzung entspricht



Die Verbrennung wurde im Sauerstoff

0,2673 Grm. Substanz gaben 0,668 Grm. CO₂
Grm. HO.

		berechnet	gefunden
C ₂₂	132	68,04	68,00
H ₁₄	14	7,22	7,20
O ₈	48	25,74	—
	<u>194</u>	<u>100,00</u>	

Es schien mir von Interesse, die optische

dem Aether der Salicylsäure verglei-
stellte den salicylsauren Aether nach
Methode dar, und Hr. Dr. Grailich
diese Untersuchung auszuführen.

folgende Angaben :

wurden im Hohlprisma auf ihr Bre-
chungs Dispersion untersucht.

wie stets im Winter, eines Lampen-
spektrallinien des salpetrigsauren Gases.
möglich ist, hier diese Linien anzu-
weisen. Die Untersuchung dieses Spectrums ver-
dient erst die Vergleichungspunkte mit
(angegeben worden), so begnüge ich mich,
zu geben. Die Flüssigkeiten wurden weder
verdünnt, sondern in dem dickflüssigen

salicylsaures Aethyloxyd.

des Prisma = 44°42'.

9°53'.

	Ablenkung	Brechungs exponent
roth	25°40'	
	26 2	1,5191
	26 8	1,5211
	26 21	1,5248
	26 28	1,5278
	26 56	1,536.

salicylsaures Aethyloxyd.

des Prisma = 44°42'.

5°35'.

	Ablenkung	Brechungs exponent.
roth	25°30'	
	25 56	1,5194
	26 15	1,5260
	26 48	1,5367
	27 35	1,550.

Es ist merkwürdig, dafs für einen Strahl im Orbeide Flüssigkeiten dasselbe Brechungsvermögen besitzt. Im Ganzen ist aber das Dispersionsvermögen der salicylschen Verbindung weit gröfser, als das des phloretinsauren Aethoxyds.

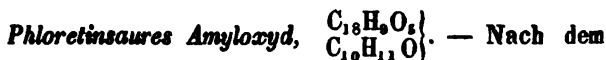


Bringt man den phloretinsauren Aether mit Salpetersäure zusammen, so verwandelt er sich ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Oel, welches nach einiger Zeit krystallin erstarrt. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt giebt es lichtgelbe, etwas bittere, in Alkohol- und Aether leicht, sehr wenig in kaltem Wasser lösliche Krystalle.

0,200 Grm. Substanz gaben 0,343 Grm. Kohlensäure

0,164 Grm. Substanz gaben 15 CC. Stickstoff bei 15°C. und 683^{mm}.

	Rechnung	Versuch
C	46,44	46,76
H	4,22	—
O	9,87	9,62.



der Aethylverbindung befolgten Verfahren erhält man bei Anwendung von Jodamyl eine farblose, sehr dickflüssige Verbindung von schwachem, etwas ranzigem Geruch, sehr scharfem, kratzendem Geschmack und denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Aethylverbindung. Die Rectification des Aethers ist wegen des sehr hohen Siedepunkts, der über 200°C. liegt, eine sehr mühsame Operation, und muß wegen des schnellen Condensirens und Zurückfließens in einer gebogenen, sehr geneigten Röhre ausgeführt werden.

0,210 Grm. Substanz gaben 0,550 Grm. CO₂ und 0,164 Grm. HO.

	Rechnung	Versuch
C	71,18	71,42
H	8,47	8,43.

Der phloretinsaure Amyläther giebt eine krystallisirte Verbindung, die in ihren Eigenschaften mit denen des Aethyl- ganz übereinkommt.

Dinitrophloretinsäure (A). — Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Phloretinsäure ein. Gießt man die Salpetersäure auf die Phloretinsäure, so entwickeln sich sofort rothe Dämpfe und unter Schäumen und Erwärmen löst sich die Säure zu einer rothen Flüssigkeit.

Nach dem Erkalten erfüllt sich diese mit gelben, körnigen Krystallen. Die Menge der zur Zersetzung nöthigen Salpetersäure ist gering; man hat aber Verlust an dem neuen Product, wenn man die Einwirkung nicht durch Abkühlen hindert; die Bildung von Oxalsäure ist dann nicht zu vermeiden.

Die Krystalle sind gelb; sie wurden zuerst auf einem porösen Filter, dann durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Säure befreit, hierauf aus heißem Wasser und endlich in Alkohol umkrystallisirt.

Kaltes Wasser löst sehr wenig, aber selbst kleine Mengen werden es schon gelb. Heißes Wasser löst die Substanz vollkommen, und sehr schnell schießt sie beim Erkalten in glänzenden Krystallen wieder an. Alkohol löst reichlicher als Wasser, und daraus werden sie als Prismen wieder erhalten.

Ihre Farbe ist licht citrongelb, Alkalien lösen sie sehr leicht und die Lösung ist intensiv gelbroth. Sie schmelzen auf Platin und verbrennen mit rufsender Flamme ohne Rückstand. Sie verpuffen nicht. In der Röhre erhitzt geben sie ein öliges, braunes Destillat und einen gelben Rauch. Ihr Geschmack ist anfangs unbedeutend, hintennach schwach bitter. Sie färben organische Substanzen so intensiv, wie Pikrinsäure.

Sie erleiden bei 100° keinen Gewichtsverlust. Die Analyse ergibt die Formel $C_{18}H_7(NO_2)_2O_5 \cdot HO$.

- I. 0,3012 Grm. Substanz gaben 0,46
0,096 Grm. HO.
- II. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,457 Grm.
Grm. HO.
- III. 0,3050 Grm. Substanz gaben 29 CC.
und 717^{mm}.
- IV. 0,2545 Grm. Substanz gaben 26,5
10° und 703,8^{mm}.

	berechnet		I.	II.
C ₁₈	108	42,18	41,84	42,00
H ₇	8	3,12	3,56	3,35
N ₂	28	10,93	—	—
O ₁₄	112	43,77	—	—
	256	100,00		

Die binitrophloretinsäuren Salze können durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit alkalischen Basen, oder durch Zersetzung conc. Ammoniaklösung mit einem Salze der entsprechenden Basis. Sie verpuffen beim Erhitzen.

Das Kalisalz krystallisirt in tief orangefarbener Form. Es wird am besten aus verdünntem Alkohol gefällt, in welchem es weniger löslich ist, als in Wasser. Bei freiwilligen Verdunsten einer Lösung nehmen die Krystalle eine hochrothe Farbe an und werden allmählich grün.

Bei 120° getrocknet. Zur Kalibestimmung ist die Verpuffung zu verhüten, mit weingeistiger Schwefelsäure betropft.

- I. 0,220 Grm. Subst. gaben 0,114 Grm. s
- II. 0,2986 „ „ „ 0,1556 „

	Rechnung	I.	II.
O ₂	72,38	—	—
	27,62	28,00	28,18
	<hr/>		
	100,00.		

halten durch Sättigen der Säurelösung
 in der Hitze. Bequemer durch Ver-
 lösen von Chlorbaryum mit einer
 verdünnten Säurelösung.

mit kaltem Wasser; bildet orangegelbe Nadeln.
 Es zeigt, daß das anfangs gelbe Salz beim Län-
 geren Erhitzen in ein höheres Roth verwandelt.
 Die Analyse wurde so ausgeführt, wie vorhin

beschrieben.
 Die Analysen gaben 0,119 Grm. schwefels. Baryt.

	Rechnung	I.	II.
O ₂	61,72	—	—
	38,28	38,14	38,39
	<hr/>		
	100,00.		

so dargestellt, wie das Barytsalz, bildet

ein weißes Pulver, welches Bleizucker und Ammoniaksalz enthält,
 ein weißer Niederschlag. Er besteht, unter dem Mi-
 schen, aus linienförmig an einander gereihten

ein rother Niederschlag, der beim Erhitzen
 zerfällt.

Er gibt einen gelben Niederschlag.

Die Sublimatlösung giebt mit der ammo-
 niakalischen Nitrosäure eine chromgelbe, anfäng-
 lich weißliche, die schnell krystallinisch wird; ein
 Silberchlorid entfärbt und macht den
 Niederschlag löslich.

	Rechnung
$C_{18}H_7(NO_4)_3O_8$	61,72
2 BaO	38,28
	<hr/> 100,00.

Es hat den Anschein, als bestände zw den isomeren Nitrosäuren ein analoges Ver schen Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure, einer und derselben Säure unter veränderte entstehen.

Ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, die nitrierte Phloretinsäure zu erhalten. Alle Versuchsarten, die ich noch versuchte, führten zu der Binitrophloretinsäure, so die für die Anilotinsäure von Piria neuerlich angegebene, die Gegenwart von NO_4 voraussetzt, die Salpetersäure von sehr grosser Verdünnung, die Entwicklung von Salpetersäure in der Kälte bei der Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. Trockene Salpetersäure von gewöhnlicher Dichte, in zerriebene Phloretinsäure ein, und neuen Zusatz, bis die ersten Antheile verdunstet, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv, es entstehen keine rothen Dämpfe, und nach kurzer Zeit tritt mit einer reichlichen Krystallisation. Man wäscht mit kaltem Wasser, wäscht aus und trocknet. Die Verbindung ist die erstbeschriebene, A dieses Verfahren dasjenige, nach welchem die reingestiegensten erhält.

Die Stickstoffbestimmung II. ist mit so geführt.

Bei der Zersetzung einer ammoniakalischen Binitrophloretinsäure mit Schwefelwasserstoffgas, selbst die Erscheinungen ein, wie bei allen an

ungen. Es scheidet sich Schwefel aus, die Flüssigkeit
 mit eine dunkelrothe Farbe an. Dampft man dann ein,
 in heißem Wasser, filtrirt und versetzt mit Salzsäure, so
 krystallisirt aus der dunkeln Lauge ein noch sehr gefärbtes,
 unlösliches Product, ohne Zweifel die salzsaure Verbind-
 ung einer Biamidophloretinsäure.

Bibromphloretinsäure $\left. \begin{matrix} C_{18}H_7Br_2O_5 \\ HO \end{matrix} \right\}$. — Zur Darstellung
 dieser Verbindung wurde in einer Schale zerriebene Phlore-
 tinsäure mit Brom betropft, so lange noch eine Einwirkung
 hatte. Es entwickelte sich unter heftiger Reaction reich-
 lich Bromwasserstoff; die Masse wurde öfters zerrieben und
 mit mehr Brom in kleinen Antheilen zugesetzt. Die anfangs
 weiche Masse wurde bald wieder fest, sie wurde sorgfältig
 zerrieben und dann das überschüssige Brom bei gewöhnlicher
 Temperatur abdunsten gelassen. Nach dessen Verflüchtigung
 blieb ein schwach gefärbtes Pulver. Es wurde mit
 kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen, dann über Kalk ge-
 waschen und endlich aus Alkohol krystallisirt.

Man erhält so farblose, harte prismatische Krystalle.
 Eine alkoholische Lösung kann oft unter der Luftpumpe
 zur Syrupdicke abgedampft werden, ohne dafs sich die
 Krystallisation einstellt. Nimmt man dann die Schale heraus,
 bilden sich plötzlich in der Masse ein oder mehrere trich-
 erförmig vertiefte Krystalle, und bald darauf ist die ganze
 Flüssigkeit zu einer harten Masse erstarrt. Zu vollständiger
 Krystallisation wurde die Säure in warmem verdünntem Am-
 moniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol um-
 krystallisirt.

Bibromphloretinsäure ist unlöslich in Wasser, leicht lös-
 lich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt sehr leicht.

0,5 Grm. Subst. gaben 0,350 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. HO .

0,3 " " " 0,350 " Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	33,33	33,49
H_8	8	2,46	2,80
Br_2	160	49,03	49,20
O_4	48	15,08	—
	324	100,00.	

Das *Ammoniaksalz* entsteht beim Sättigen von Phloretinsäure mit Ammoniak in der Wärme. Es scheidet sich beim Erkalten in kurzen farblosen Nadeln aus. Die kalte alkoholische Lösung der Säure giebt mit Ammoniak versetzt unter Erwärmung sogleich einen Krystallbrei von diesem Salz. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, entläßt schon in gelinder Wärme Ammoniak.

Barytsalz. — Beim Vermischen einer Lösung eines Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum bildet sich schnell eine reichliche Ausscheidung von prismatischen Krystallen dieses Salzes. Bei 120° getrocknet ergaben :

0,144 Grm. Substanz 0,043 Grm. schwefelsauren Baryts

	Rechnung	Versuch
$C_{18}H_7Br_2O_5$	80,41	—
BaO	19,59	19,61
	100,00.	

Chlorphloretinsäure. — Bringt man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben zerriebene Phloretinsäure, so scheidet sie unter Wärmeentwicklung darin, die Farbe des Chlors verschwindet nach und nach und an seine Stelle tritt Schwefelsäure. Das Product ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung zeigt keine Neigung zum Krystallisiren. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten eine klebrige, weiche Masse. Das Natronsalz bleibt lange Zeit derselben Beschaffenheit, erstarrt aber endlich zu einer schmelzfließlichen Krystallmasse.

Phloretylaminsäure $C_{18}H_{11}NO_4$. — Sie wurde erhalten durch Zersetzung des phloretinsäuren Aethoxyds mit starkem

niak. Der Aether wurde diesmal aus phloretinsaurem Natrium mit Jodäthyl dargestellt. Die Zersetzung geht in Gegenwart von etwas Alkohol bei der Siedetemperatur bald von statten. Es wurde vom Jodsilber abfiltrirt, um den Ueberschuss des Jodäthyls zu entfernen, abdestillirt.

Der Rückstand von der Destillation wurde mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit in einer verschlossenen Flasche nach längerem Umschütteln stehen gelassen.

Nach einigen Wochen war der Aether ganz verschwunden und es hatte sich eine kleine Menge glänzender Krystalle ausgeschieden.

Die Flüssigkeit erstarrte in diesem Zeitpunkte nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ammoniaks krystallinisch.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser (kaltes löst wenig) schossen kurze, feine, glänzende Prismen an. Sie lösen sich in Alkohol und Aether, schmelzen zwischen 115° und 120° und erstarren krystallinisch. In einer Glasröhre sublimiren sie zum Theil, entwickeln dann, weiter erhitzt, viel Ammoniak.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

0,2074 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. CO₂ und 0,130 Grm. HO.

0,1695 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, 8,05 pC. Stickstoff.

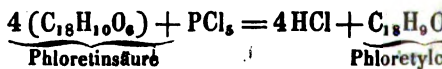
	berechnet		I.	II.
C ₁₁	108	65,46	65,75	—
H ₁₁	11	6,66	6,96	—
N	14	8,48	—	8,05
O ₄	32	19,40	—	—
	165	100,00.		

Nach den letzten Untersuchungen (Limpricht**) mafs diese Verbindung nach mit dem bis dahin als Salicylamid ganz übereinkommt und mit derselben Formel haben $C_{18}H_{10}O_6, H, H, N, O$ } d. i., $\left. \begin{array}{l} \\ HO \end{array} \right\}$ der Phloretinsäure Phloretyl nennt, Phloretylchlorid.

$C_{18}H_{10}O_6$ ist äquivalent H_2 . Die sauren Salze nicht, scheint jedoch mit Wasser einzugehen.

Phloretylchlorid. — Reibt man Phloretin gepulverter Phloretinsäure zusammen, so wird die Masse sogleich und entwickelt unter Brausen viel Salzsäure.

Bringt man das Ganze dann in Wasser, so geht bei etwa 110° eine gewisse Menge Phloretylchlorid über, und der Rückstand besteht aus einer Flüssigkeit, die sich, mit Wasser zu verdünnen, nennlich in Phloretinsäure und Salzsäure auflöst. In dieser Flüssigkeit bildet sich gleichzeitig auch Phosphorsäure. Dieses Rückstandes ist daher eine Kombination von Phloretylchlorid entweder mit Wasser oder von wasserfreier Phloretinsäure (Phloretinsäure, eine Ansicht, die Gerhardt vorgetragen hat :



oder aber, und das scheint das richtigere zu sein, die Phloretinsäure, da sie zweibasisch ist, nicht

*) Diese Annalen XCIII, 262.

**) Ebendasselbst XCVIII, 256.

in $C_{18}H_8O_3$, und sie ist zu schreiben $C_{18}H_8O_3 \left\{ \begin{array}{l} O, HO \\ O, HO \end{array} \right.$

hat auch das Chlorid nicht die Formel $C_{18}H_8O_3 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$, eben

wenig als das Salicylchlorür = $C_{14}H_4O_2 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$ ist, sondern wahr-

scheinlich sind diese Chlorverbindungen = $C_{14}H_4O_2 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$ und

$C_{18}H_8O_3 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$. In diesem Falle liefse sich der Vorgang so

ausdrücken:
 $(C_{18}H_8O_3)_2 + 3PCl_5 = 3(C_{14}H_4O_2, Cl_2) + 3HCl + 2PCl_3O_2 + PO_5 + 3HO$

Man erklärt sich auch das Auftreten von Phosphorox-

chlorid. Die Masse in der Retorte läßt sich nicht höher erhitzen, sie setzt sich ganz zu zersetzen. Sie wird braun, schäumt, und bei dauernder Temperatur erhält man noch eine kleine Menge Phosphoroxchlorid, während endlich eine aufgeblähte Masse zurückbleibt.

Phloretinsäure und Acetylchlorid wirken unter Salzsäurekatalyse auf einander ein, und es bildet sich eine neue Verbindung, die ein in mancher Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt. Ähnliche Producte giebt Butyrylchlorid und Benzoylchlorid. Ich komme auf diese interessanten Körper bei einer andern Gelegenheit zurück.

Es mußte mir nun, nachdem ich so weit die Analogieen zwischen der Phloretinsäure und der homologen Salicylsäure (Anisylsäure) verfolgt hatte, von Wichtigkeit sein, auch die Homologie in jenen Zersetzungsproducten zu verfolgen, aus der Salicyl- und Anisylsäure durch Destillation der Salze entstehen. Man erhält, wie bekannt, bei diesem Verfahren aromatische Flüssigkeiten von den Formeln

$C_{13}H_8O_2$ $C_{14}H_8O_2$. . . Liefs sich also aus der Säure eine dem Phenol und Anisol homologe, meta- und ortho- isomere Verbindung darstellen, so war das Wichtigere ein wichtiger Beweis zu Gunsten der Ansicht geführt, die dem Vorstehenden zu begründen gesucht habe.

In der That entsteht unter denselben Bedingungen das Phenol aus der Salycilsäure, der Körper $C_{14}H_{10}O$, nach der Gleichung: $C_{14}H_{10}O_4 + 2 BaO = C_{14}H_{10}O$

Mischt man phloretinsäuren Baryt mit Aetzkalk (als feines Glaspulver) und unterwirft das Gemenge in kleinen Mengen der trockenen Destillation über freiem Feuer, so erhält man ein öliges, etwas bräunlich gefärbtes Destillat, welches in Wasser löslich ist. Man zieht das Wasser ab, trocknet mit $CaCl_2$ und rectificirt. Das Rectificat ist farblos. Bei nacheinander folgenden Destillationen desselben wurden, wenn Platindraht in das Gefäß gegeben wurde, bei 190° die ersten Dampfblasen beobachtet. Die anfangs Uebergehende wurde von dem später überdestillirenden gesondert. Das reine Product ist ein stark lichtbrechendes Oel, welches einen nicht unangenehm aromatischen, an Phenylalkohol erinnernden Geruch besitzt. Es brennend und brennenden Geschmack besitzt. Es verursacht eine Entzündung auf der Haut, läßt sich, durch einen Docht aufgeführt, leicht zünden, und brennt mit leuchtender rufsender Flamme. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Die Dampfdichte ergab das specifische Gewicht bei $12^\circ = 1,0374$.

In lufthaltigen Gefäßen wird es nach und nach durch einzelne Tropfen verdichten sich und nehmen den charakteristischen Geruch des Styrols an. Mit Alkohol und Aether löst es sich in allen Verhältnissen. Chlor, Brom und Jodwasserstoffsäure geben Substitutionsproducte. In Schwefelkohlenstoff löst es sich auf und die Lösung wird nach einiger Zeit wieder trübe, nicht mehr gefällt. Mit Baryt gesättigt und filtrirt, färbt sich die Lösung des leicht zersetzbaren Barytsalzes e

Schwefelsture. Eiweiß wird von der Verbindung fast so schnell coagulirt, wie von Phenylalkohol. Man erhält, wenn man einen Fichtenspahn mit der wässerigen Lösung des Oels und dann mit Salzsäure tränkt, nach dem Trocknen an der Sonne eine ähnliche Färbung, wie mit Carbonsäure. (Gegenversuch mit Salzsäure allein zeigte diese Erscheinung nicht.) Bei -18° wurde das Oel noch nicht fest, wenn es sehr dickflüssig.

0,187 Grm. Substanz gaben 0,541 CO_2 und 0,137 H_2O .

0,2072 " " " 0,5965 " " 0,153 "

	berechnet		I.	II.
C_{10}	96	78,68	78,89	78,51
H_{10}	10	8,19	8,14	8,20
O_2	16	13,13	"	"
	<u>122</u>	<u>100,00</u>		

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach der von Dumas modificirten Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt.

Substanz 0,0985 Grm.

Dampf 90,6

Temperatur 240°C .

Barometer 719,6^{mm}

Höhe der Quecksilbersäule 357^{mm}

Gefundene Dichte 4,23.

Die Rechnung giebt unter der Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volumina 4,23.

Ein Nitrosstitutionsproduct der beschriebenen Verbindung entsteht, wenn man dasselbe tropfenweise in starke Salpetersäure einträgt. Die Reaction ist sehr heftig, jeder Tropfen zischt wie glühendes Metall in Wasser und mehrere Tropfen werden umherschleudert.

Nach dem Eintragen wurde bis zum Verschwinden der verschiedenen harzigen Tropfen erhitzt, wobei sich viel Salpetersäure entwickelt.

Nach mehrstündigem Stehen hatten sich
gebildet, die mit kaltem Wasser abgewaschen
kohl umkrystallisirt wurden. Die geringe M
reichte zu vielen Versuchen nicht aus. Sie v
Stickstoffbestimmung verwendet, die einen
welcher mit der Formel $C_{10} \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ H_7 \end{matrix} O_2$ im Ein
0,096 Grm. Substanz gaben 14,4 CC. Stickstoff bei

Rechnung	Versuch
N 16,34	16,56.

Leichter noch als dieser Nitrokörper ents
substitutionsproduct beim Uebergießen des
in einer flachen Schale bis zum Aufhören der B
entwicklung. Nachdem auch der kleine Bron
gedunstet ist, hat man eine weisse, krystallinis
lich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Was die innere Constitution der Verbind
angeht, so könnte man versucht sein, sie
Gesichtspunkte zu bringen, wie das Anisol, w
der (empirischen) Formel nach homologen
den gleichen Bedingungen entsteht, von dem
Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt v
scheidet, während es mit dem Phenetol isome

Nun ist das Anisol = $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix} \right\}$ d. i. pheny
oxyd, oder richtiger Phenyl-Methyl-Oxyd, e
der in die Classe von Verbindungen gehör
Methyläther u. a., und den man in der That
Verfahren erhalten kann, wie diesen auch (C

So betrachtet müfste dann $C_{10}H_{10}O_2$ sein

Wenn es nun ein Gesetz ist, dafs homol
nächst verknüpft sind durch das Typische ihr
so bedingt dieser Typus auch ein gleiches V

er Zersetzung. Ueberall, wo man noch Anzahl Verbindungen als homolog erkannt rer Bildung und Zersetzung der, gleiche, nicht ein solches Glied unter denselben zersetzungsproduct einen Alkohol liefern, le einen Aldehyd giebt, u. dgl.

ber wäre man, wenn Salicyl- und Anis- ologe Verbindungen im engeren Sinne nen sich als drittes Glied die Phloretin-

C_6O_6 Salicylsäure.

C_6O_6 Anissäure.

$C_{10}O_6$ Phloretinsäure.

giebt bei der Zersetzung mit Baryt nen Alkohol, die Anissäure aber Anisol, Diese Thatsache ist mit einer wahren nglichen Verbindungen nicht vereinbar.

des Phenylhydrats liegt bei 187° . Das ie Siedepunkte beim Fortschreiten um en, verlangt dann für das Anisol 203° . hon bei 187° , und auch das ist ein Be- rat und Anisol nicht homolog im eigent- önnen. Die wahren homologen Glieder nd der Benzalkohol, der bei 206° siedet, kannte Xylylalkohol, dessen theoretischer ist.

säure mit der Salicylsäure von gleicher so müfste sie ferner zweibasisch sein, nur einbasische Salze derselben kennt.

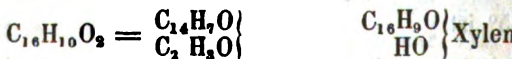
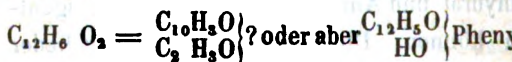
iebt weiter in der Form ihres Kalksalzes alk destillirt den Anisylaldehyd (Piria). t dieses Verhalten nicht.

Eine sehr große Uebereinstimmung in allen diesen Fällen zwischen der Salicyl- und Phloretinsäure. Man wird, hoffe ich, nach dem Vorhergehenden einen wesentlichen Beweis für die Analogie dieser Säuren vermissen, und ich kann hinzufügen, dass ich mich durch den Versuch überzeugt habe, dass die Destillation von phloretinsäurem mit Ameisensäure keine Spur eines Aldehyds, sondern wieder nur $C_{16}H_{10}O_2$ erhält.

Was den Siedepunkt der Verbindung anbelangt, so ist die verhältnissmäßig kleine Menge Material die Bestimmung unsicher, und ich kann ihn nicht angeben; doch scheint es, dass er in der Nähe des Siedepunktes von Benzol liegt.

Alle die anderen gemachten Vergleiche mit anderen Verbindungen lassen mich, anzunehmen, dass die Verbindung ein anderes ist, als der Alkohol der Xylenylreihe, sondern dem von Cahours entdeckten Xylol verhältnissmäßig dem Alkohol zu Benzol.

In der That hat man, wenn die Anisole, Salicyl- und Phloretinsäure von gleicher Zusammensetzung in der Auffassung ihrer Zersetzungsproducte übereinstimmen, zwischen den Formeln:



Sehen wir aber auch von der Characteristik der Verbindungen, des specifischen Gewichtes, den äusseren Eigenschaften, des Geruchs, der Dünflüssigkeit ab, in welchen Beziehungen allein sich Anisol, Phenylalkohol und der hier näher zu bestimmende $C_{16}H_{10}O_2$ ganz wesentlich unterscheiden.

eine Reaction übrig, vermöge deren vielleicht man die Frage wird entscheiden können.

Das vorausgehende Glied, der Benzalkohol, giebt mit Chromsäure oxydirt Benzoësäure; der Xylenylalkohol sollte dann wohl Noad's Toluylsäure geben.

Ich werde, wenn ich wieder Material besitze, den Versuch nachholen.

(Dann aber, könnte man weiter schliessen, muß der Phenylalkohol bei gleicher Behandlung die Säure $\left. \begin{array}{l} C_{12}H_9O_3 \\ HO \end{array} \right\}$ liefern, die noch nicht daraus erhalten worden ist.*)

Wie dem auch sein mochte, es liefs sich erwarten, daß in $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_7O \\ HO \end{array} \right\}$ eben so der Wasserstoff durch Kalium ersetzbar sei, wie im Phenylalkohol, und mittelst dieser Verbindung mußte man zu Doppeläthern der gesuchten Art gelangen können.

Der aus Bittermandelöl darstellbare Benzoëalkohol stand mir nicht sogleich zu Gebote, dagegen besafs ich eine Quan-

*) Es hätte sich, von den vorhergehenden Gesichtspunkten ausgehend, für die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Constitution der abgehandelten Verbindung mit dem Anisol auch noch der Beweis liefern lassen können, daß auf demselben Wege, auf welchem Cahours das Anisol künstlich zusammengesetzt hat (aus Phenyl-oxydkali und Jodmethyl), auch aus $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_7O \\ HO \end{array} \right\}$ und Jodmethyl das fragliche $C_{16}H_{10}O_2$, oder eine isomere Verbindung erhalten werden könne. $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_7O \\ HO \end{array} \right\}$ ist Benzalkohol. Dieselbe Formel hat nach den Angaben Williamson's und Fairlie's der bei 203° siedende Theil des Kresots, und nach diesen Chemikern ist also Kresyloxydhydrat die dem Phenylalkohol nächste homologe Verbindung. Man hat daher schon die Vermuthung ausgesprochen, diese beiden Körper seien identisch (R. Wagner in Gerhardt's Lehrbuch, S. 25). Nach den Beschreibungen der Eigenschaften möchte übrigens wohl nur der Siedepunkt ganz übereinstimmen:

tität ächtes Kreosot. Ich versuchte daher diesem eine Kaliverbindung zu erhalten. liegen schon einige Angaben vor. Reiche stalle beobachtet, wenn Aetzkali auf K v. Gorup-Besanez (diese Annalen LXX) sie auf diesem Wege nicht erhalten; aber wenig, als er Kreosot mit Kalium behandelt. Methode gelang auch mir nicht, allein bei Kalium gelang die Darstellung der gewüns ziemlich leicht.

Das zu den Versuchen dienende Kreosot Buchenholztheer-Kreosot, aus derselben ver quelle, der v. Gorup-Besanez das zu s tersuchung dienende entnommen hatte. geschüttelt nahm es eine gelbröthliche, kein oder violette Farbe an; es löste sich in v säure theilweise, in Eisessig vollkommen.

Das Kreosot (3 bis 4 Loth) wurde i Becherglase auf etwa 35 bis 40° erwärmt rühren wohl getrocknetes Kalium eingetrag eine Wasserstoffentwicklung, unter welche das Kalium, indem es schmilzt, aufgelöst v Eintragen neuer Kaliumstückchen erhält sic meistens von selbst auf 40 bis 50°. Es ist zu überschreiten und fortwährend umzurühre leicht bis zur Entzündung heftig werden Thermometer auf diese Höhe, so wurde da gehaltenem Wasser abgekühlt, dagegen wur unter 30° sinken gelassen.

Es wurde mit dem Eintragen so lange noch Kalium unter Gasentwicklung verschv

Dabei wurde die Masse immer dickflüss und bekam zuletzt eine Farbe, etwa wie

In dieser Periode zersetzte das Kalium nur mehr träge und man
 mußte etwas höher erwärmen, wobei Sorge getragen wurde,
 nicht zu viel Kalium überschüssig hinzuzubringen. Endlich
 wurde sie auf flüssig zu sein, wurde während des Rührens
 immer steifer, und als sie in diesem Zustande erkaltete, hatte
 sie eine salbenartige Consistenz und eine grauröthliche Farbe.
 Sie wurde sogleich zwischen mehrere Lagen weichen weissen
 Felpapiers gebracht und allmählig, aber zuletzt unter starkem
 Druck, in einer Schraubenpresse abgepresst. Dabei zieht sich
 auch eine gewisse Menge unzersetztes Oel in das Papier.
 Darauf wurde sie in siedendem Aether aufgelöst. Sie löst
 sich leicht; die Lösung wurde noch warm durch doppelt
 gelegtes Leinen filtrirt. Gleich nach dem Auskühlen des
 Aethers erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen, die endlich
 die ganze Breiig erstarren machen. Diese wurden wieder
 auf Leinen gebracht und die Flüssigkeit stark abgepresst.
 So erhielt man eine weiche Krystallmasse von sehr schönem,
 silberartigem Aussehen; unter dem Mikroscope erscheint
 sie bestehend aus flachen, unregelmäßigen Blättchen. Sie
 konnte mit dem kleinen Rückhalt an Aether in einem gut
 abgeriebenen Glase die längste Zeit ohne Veränderung auf-
 bewahrt werden. Wasser zersetzt sie sehr schnell; es geht
 leicht in Lösung und Oeltropfen scheiden sich aus. Ich habe
 diese Operation in dieser Weise mehrmals ausgeführt, ohne
 zu bemerken, daß sie mir je mißlungen wäre.

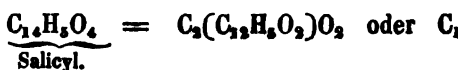
Diese Kaliverbindung wurde mit Jodäthyl und Jodmethyl
 nach den bekannten Vorsichtsmaßregeln zersetzt. Die erhal-
 tenen Producte zeigten jedoch nach sorgfältiger Reinigung
 keineswegs die vermuthete Zusammensetzung, sie sind
 weder isomer mit Phenetol, noch weniger mit dem be-
 schriebenen $C_{14}H_{10}O_2$, identisch und homolog. Das Kreosot
 entspricht, so weit meine Erfahrungen bis jetzt reichen,
 noch nicht einer Verbindung von der Formel $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_7O \\ KO \end{array} \right\}$.

Ich werde die darauf bezüglichen Daten in späterer Mittheilung anführen, wenn ich sie vervollständigt haben werde, denn der Gegenstand bedürft eine ausführlichere Behandlung.

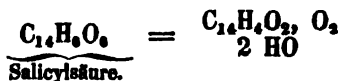
Der Nachweis, dass die Salicylsäure zwei Radicale enthält, ändert wesentlich die Auffassung über ihre Constitution.

Limpricht (diese Annalen XCVIII, 1857) (Gmelin's Handbuch) haben hierüber schon gesprochen gemacht. Was von ihr gilt, gilt dann auch für die Phloretinsäure.

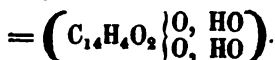
Man konnte bisher in diesen Säuren zwei Radicale annehmen, die 4 Aeq. Sauerstoff enthalten $\left. \begin{matrix} C_n H_{n-7} O_4, \\ HO \end{matrix} \right\}$. Diese Radicale selbst konnte man nicht auffassen, und sie entweder als substituirte Radicale, denen der Wasserstoff durch $(C_n H_{n-7} O_2)$ ersetzt, wie Gerhardt vorzog, sie als mit Kohlenstoff verbundene Radicale nehmen, z. B. :



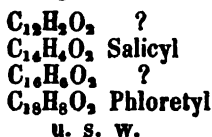
Nunmehr aber kann, nicht wie früher, nur ein Radical angenommen werden, müssen 2 O außerhalb des Radicals (im Anhydrid) stehen werden und man hat dann :



Hier ist $C_{14} H_4 O_2$ äquivalent H_2 , ein Doppelatom, bildende O_2 , und im Hydratzustande verbunden



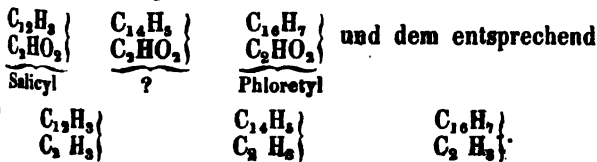
Die Reihe der homologen Radicale ist dann :



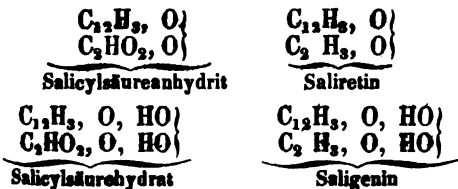
Zwei- oder mehrbasische Radicale nun treten, wo sie Bindungen bilden, allerdings immer als Ganzes, untrennbar auf, allein demungeachtet muß ein solcher Complex zusammengesetzt, also in der Idee auflösbar gedacht werden können.

Im vorliegenden Falle aber können unmöglich diese Atome, die das Aequivalent des Radicals bilden, nur halbirt werden (z. B. Salicyl $C_{14}H_4O_2 = \begin{matrix} C_7H_2O \\ C_7H_2O \end{matrix}$), wenn dieses Doppelatom enthält, so scheint es, zwei verschiedener Art, davon das eine allen, das andere Sauerstoff enthält.

Wenn man die Zersetzungsvorgänge dieser Säuren beachtigt, bei denen vornehmlich leicht C_2 austreten könnte, so könnte man versucht sein, in diesen Radicalen Formoxy) als Paarling anzunehmen, welches in solchen Fällen als C_2O_4 abgeschieden wird, so daß man hätte :

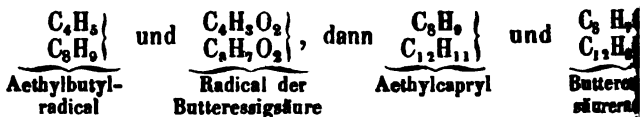


Hieraus würde die Parallele folgen :



u. s. w.

Es machten sich ungefähr dieselben Beziehungen geltend wie z. B. zwischen



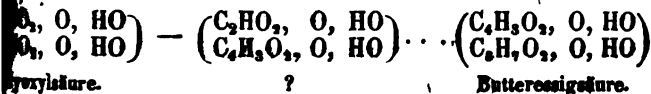
u. s. w.

Ja man kann vielleicht, ohne sehr gegen die Wahrscheinlichkeit zu verstossen, auch die neuentdeckten saueren Alkohole von Wurtz ähnlich deuten.

Im Grunde sind freilich auch die Oxydhydrate der stehenden binären Radicale zweisäurige Alkohole, und diejenigen, deren Beschreibung Wurtz kürzlich mitgetheilt (diese Annalen C, 110 und 116), gehören vielleicht nur deren Reihen an. So z. B. könnte die Verbindung $\frac{C_4H_5}{2HO}$ in welcher Wurtz das Radical C_4H_4 annimmt, eben so sein = $\left(\begin{matrix} C_2H, O, HO \\ C_2H_3, O, HO \end{matrix} \right)$, dann $\frac{C_6H_9, O_2}{2HO} = \left(\begin{matrix} C_4H_5, O, HO \\ C_2H_3, O, HO \end{matrix} \right)$

Das setzt allerdings voraus, dass das Oel des ölbildenden Gases $\left(\begin{matrix} C_2H, Cl \\ C_2H_3, Cl \end{matrix} \right)$ sei. Nach der gewöhnlichen Ansichtungsweise aber ist es $\left(\begin{matrix} C_4H_3, Cl \\ H, Cl \end{matrix} \right)$ oder $\left(\begin{matrix} C_4H_3, H \\ Cl, Cl \end{matrix} \right)$, und es ist auffallend genug, dass dasselbe sich nicht diesem Theile durch Silberoxyd ausfällen lässt. — Die Ansicht dieser paarten, Doppel- oder zweisäurigen Alkohole und Aethylenen dann Doppel- oder zweibasische Säuren entsprechen müssen, ist überhaupt einer sehr grossen Ausdehnung fähig und es könnten z. B. auch gewisse isomere Säuren hier gezählt werden.

die kürzlich von Debus beschriebene Glyoxylsäure, die der Ameisensäure polymer ist, die gewissermaßen das letzte Glied einer Reihe ausmachen würde.



Glyoxylsäure.

?

Buttersäure.

Es ist der Fall einer solchen Polymerie dem zwischen Cyansäure und Cyanursäure nicht unähnlich.

Siebt es dann einen zweisäurigen Alkohol von der Formel



säure entsprechen, ein Verhältniß, welches auf die Reihe Bernsteinsäure führen könnte, u. s. w.

Es ist nicht zu verkennen, daß nach diesen Ansichten,

obrigens nicht den Anspruch machen, mehr zu sein, als

Vermuthung, diese Säuren (Salicylsäure, Phloretinsäure

) bis zu einem gewissen Grade mit gepaarten Aethern

einkämen, saure Hydratverbindungen dieser Art wären,

während die Anhydride ihrer Constitution nach genau sol-

chen Körpern entsprächen.

Darauf, daß hier ein von andern, einbasischen Säuren

abweichendes Verhältniß statt hat, scheint auch das Anhydrid

der Salicylsäure hinzuweisen, das Gerhardt darzustellen

glaubt hat.

Der Körper, den Gerhardt als wasserfreie Salicylsäure

beschreibt, zeigt sehr wenig die sonst wahrgenommenen Ei-

gschaften anderer Anhydride, ist auch nicht analysirt,

sondern wurde bloß wegen seines Verhaltens gegen Alkalien

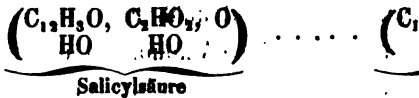
als solches genommen. Daneben wird ein Körper, das Sali-

cidat = $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8$ erhalten, der um 2 HO ärmer ist, als das

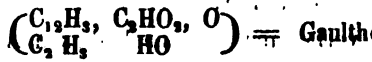
Anhydrid, dessen Constitution vorläufig mit der des Lactids

verglichbar wird.

Die eben vorgetragene Auffassung ganz gut die entschieden saure Natur der Aldehyd von $C_{14}H_{10}O_4 = \left. \begin{matrix} C_{14}H_{10}O_4 \\ H \end{matrix} \right\}$ betra Säure erklären. Diese wäre dann Ameise dem Hydrür $\left. \begin{matrix} C_{12}H_8 \\ H \end{matrix} \right\}$; man hätte :

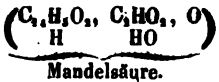
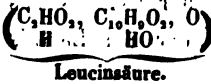
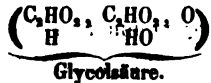


und ihr Vermögen, Salze zu geben, läge Natur, so wie es auch klar wäre, daß $C_{12}H_8 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\}$ durch Alkoholradicale ersetzbar ist



Auch eine solche Verbindung muß sich verhalten. Endlich wird man daran erinnern, wie Ueberstimmung bestände zwischen den Säuren anderer Reihen und den vorliegenden diese Annahme zugeibt.

Die gegenwärtig geläufigste Anschauung z. B. und ihrer Homologen ist die, daß (Hydrüren) gepaarte Ameisensäuren sind. Diese Annahme hat man unter anderen von der Mandelsäure hätte man etwa folgende Analogieen :



Sehr von Interesse wäre es nun, zu wissen, worin die Serie der Oxybenzoësäure mit der Salicylsäure begründet und die den anderen Homologen entsprechenden Isomere kennen zu lernen.

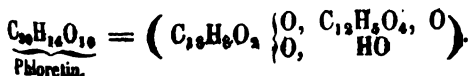
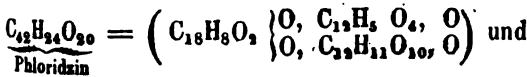
Vielleicht ist diese Säure das der Anissäure vorausgehende Glied und sie läßt sich betrachten als $C_2(C_{12}H_9O_4)_2O_2, O$ $\left. \begin{matrix} \\ HO \end{matrix} \right\}$, eine durch $C_{12}H_9O_4$ substituirte Ameisensäure.

Wenn hier von Radicalen geredet wurde, deren Verbindungen man im Uebrigen noch nicht kennt, so war von dem Ausgangspunkt ausgegangen, daß es genügt, von einer Reihe Glieder zu kennen, um danach diese vollständig zu construiren, weil unmöglich ein Radical vereinzelt sein kann, sondern nach oben und unten homologe Glieder haben muß.

Ich werde nun auch das zweite, durch Spaltung des Phloretins entstehende Product einer näheren Untersuchung unterziehen und dadurch zu einer bestimmteren Deutung des Phloridzins zu gelangen suchen. Schon jetzt ist die Annahme gelegt, daß es den neutralen Salzen der Phloretinsäure entspricht, in welchen die beiden Wasseräquivalente

die Aether $C_{12}H_9O_4, O$ (dessen Alkohol $C_{12}H_9O_4, O$ $\left. \begin{matrix} \\ HO \end{matrix} \right\}$ $C_{12}H_9O_6$, Phloroglucin wäre) und $C_{12}H_{11}O_{10}, O$ (davon Alkohol $C_{12}H_{11}O_{10}, O$ $\left. \begin{matrix} \\ HO \end{matrix} \right\}$ = Zucker) vertreten sind. Man

erhält dann :



Gasbrenner aus Speckstein.

Ich glaube allen Chemikern, die sich des Leuchtgas ihren Laboratorien bedienen, einen Dienst zu erzeigen, ich sie auf die „Gasbrenner aus Speckstein“ aufmerksame, welche von J. Schwarz in Nürnberg fabricirt sind; sie haben den grossen Vorzug vor den Gasbrenner Metall, dass man die Flamme auf eine jede beliebige stellen und die Temperatur regeln kann, und dass die Flamme nicht zurückschlägt. Auf der beigegebenen Zeichnung (C auf Tafel I) sind drei Brenner in natürlicher Grösse mit den breiten siebförmigen Oeffnungen haben den theil, dass sich die Flamme mehr ausbreitet und das ruhiger ausströmt. Der Preis derselben ist Nr. 1 36 Nr. 2 48 kr. und Nr. 3 1 fl. per Stück.

J. L.

Ueber einen Gasapparat zu organischen Analysen und zum Glühen von Röhren; von Dr. Julius Lehmann in Dresden.

In den meisten grösseren chemischen Laboratorien bereits das Gas als Heizmaterial den Spiritus und in vielen Fällen auch die Holzkohlen verdrängt. Und das mit Recht. Denn dasselbe ermöglicht nicht allein eine viel grössere Rechenlichkeit und Bequemlichkeit bei chemischen Arbeiten, insbesondere anstatt der Holzkohlen, sondern ist auch ein gleichmässig billigeres Heizmaterial als der Spiritus, der schon bei seinen sehr hohen Preisen an und für sich den Aufwand

laboratorien bedeutend erhöht, so wie durch sein fortwäh-
endes Verdunsten und das häufige, nicht ganz correcte
Anschließen der Lampen Verluste verursacht, die bei grossem Ver-
brauch nicht gering angeschlagen werden dürfen.

Je mehr man dieser Vortheile des Gases als Wärme-
quelle gewahr wurde, um so mehr war man bemüht, Gas-
lampen für die Laboratorien zu construiren, welche bei
stetiger Handhabung den höchsten Heizeffect liefern sollten.
In keiner Weise wurde diese Aufgabe so vortrefflich
erfüllt, als durch die höchst sinnreiche Construction, welche
Professor Bunsen denselben zu geben wußte. Diese Lam-
pen haben nicht allein vor anderen den Vorzug, dafs sie den
höchsten Heizeffect erzielen, den das Leuchtgas unter ge-
wöhnlichen Verhältnissen zu leisten im Stande ist, sondern
auch ihrer einfachen Construction wegen leicht zu hand-
haben und äufserst billig zu beschaffen. In Folge dessen
ist bei der Construction solcher Lampen, welche in den
Laboratorien nur zum Erhitzen von Flüssigkeiten oder zum
Erhitzen gebraucht werden sollen, nichts mehr zu wünschen
möglich, wenn keine besonders höhere Temperatur, als die der
Wielius'schen Weingeistlampe, erforderlich ist.

Ganz anders verhält es sich nun mit den Gaslampen zu
Elementaranalysen. Obgleich schon verschiedene Gas-
apparate zu diesem Zweck vorhanden sind, so muß man
nach genauerer Beurtheilung derselben gestehen, dafs
bis jetzt noch keiner derselben allen den Anforderungen
entspricht, welche an ihn gestellt werden können. Der
Hauptmangel, den sie gemeinlich leiden, ist, dafs sie
durch sie kein hinreichender Grad von Hitze erzeugt
werden kann, um eine vollständige Verbrennung organischer
Substanzen ohne Sauerstoff zu bewerkstelligen, und man des-
wegen genöthigt ist, bei ihrer Benutzung von dem Liebig's-
chen Verfahren abzusehen, welches seiner Einfachheit wegen

so vortrefflich ist. Sonst haben sie unter
Nachtheile, häufig Reparaturen zu bedür
Complicirtheit kostspielig zu sein.

Specieller auf die zu diesem Zweck
rate von Hofmann, Magnus, Baumb
zugehen und deren gegenseitige Mängel
beschreiben, liegt hier nicht in Absicht, v
einen neuen an die Seite zu setzen, be
suchte, allen den Anforderungen zu ents
einen solchen Apparat gemacht werden k
sonst noch andere Vortheile damit zu gew

Dieser von mir schon seit mehreren M
technischen Schule zu Dresden constru
Fig. 3 auf Tafel I in ein Sechstel natür
bildet. Er besteht aus 12 Bunsen'sch
eine jede nur darin von der ursprünglic
sie, wie Fig. 4 in natürlicher Gröfse zeig
besitzt, der senkrecht in das Gasleitungs
ist. Der Fuß derselben besteht aus ein
Eisenplatte *c*, weil die Lampen so nahe
stellt werden müssen, daß sich die Flam
hitzenden Röhre gegenseitig berühren un
fende Spitzflamme bilden können. Dies
in Fig. 3 sind vermittelt Caoutchouc
dem Gasleitungsröhrensystem *DD* des Ap
Letzteres ruht auf zwei hölzernen Füßen
einem 23" langen kupfernen Rohre *dd*,
winkelig in gleichen Entfernungen zw
Röhren *cc* auslaufen, die sich im
befinden und den Durchmesser der Gas
Fig. 4 haben. Wenn der Apparat in
werden soll, so wird das Rohr *dd* mittelst
schlauches bei *g* mit der allgemeinen Ga

gesetzt. Um die 12 Lampen vollständig mit Gas zu versorgen, ist eine lichte Weite von $\frac{3}{4}$ " der allgemeinen Gasröhre erforderlich. Zur gemeinschaftlichen Unterlage dieser jetzt beschriebenen Lampen- und Röhrensystems dient eine Holzplatte *B*, die an der einen längen Seite eine Rinne *kk* hat, in welche die beiden Eisenstäbe *aa* dermaßen eingebracht sind, daß sie sich gegenseitig genähert oder voneinander entrückt werden können. Zu der Befestigung an den Bestimmungsorten haben sie an den unteren Enden Aufhängewinde *kk* und Schrauben, mit welchen sie gegen die Holzplatte fest angeschraubt werden. Die beiden unteren, an den Stäben befindlichen Schieber *ll* dienen als Glasröhrenstützen, während auf die beiden oberen ein eiserner Ring gelegt wird, von dessen Mitte ein 1" langes, rinnenförmig gebogenes Platinblech *nn* an Platindrähten zur Unterhaltung der glühenden Glasröhren herabhängt. Um die Röhren auf dem eisernen Stab werden noch drei dachförmige, aus Tonmasse gearbeitete Stücke *ooo* gelegt, damit die Röhren der Flamme wieder von da auf die obere Seite der Röhren heftig zurückwirken kann und zu gleicher Zeit der Chemiker dadurch von der Hitze nicht zu leiden hat.

Die Vortheile, welche dieser Apparat gewährt, bestehen in:

- 1) daß man durch denselben mittelst seines hohen Hohlraums in den Stand gesetzt ist, die Verbrennungen organischer Körper nach dem Liebig'schen Verfahren zu vollziehen, aber auch Prozesse in Röhren vor sich gehen lassen zu können, bei welchen letztere in einem sehr hohen Zustand mit den in denselben befindlichen Körpern in Berührung werden müssen, wie z. B. bei Reductionen von Metalloxyden mit Wasserstoffgas, bei der Darstellung von Chlorverbindungen u. s. w.;

2) dass durch das Anbringen einer einzelnen Lampe mit der Erhitzung der Röhre vorwärts geschritten, oder, je nach Bedarf an andere Stelle schnell zum Glühen gebracht werden kann;

3) dass die einzelnen Lampen, wenn im Ganzen gebraucht wird, mit größter Intensität genommen werden können, um zum gewöhnlichen Laboratorium zu dienen;

4) die Beweglichkeit der beiden Stäbe beim Erhitzen von Röhren ganz verschiedener Länge;

5) an das Gasleitungsröhrensystem: Bedarf nur eine oder mehrere der Lampen, die übrigen Oeffnungen der Röhren e mit Korkstopfen zu versehen;

6) dieser Apparat, welchen ich von dem Hrn. Burger in Dresden anfertigen ließ, ist in der Construction wegen um die Hälfte billiger, als der gewöhnliche Apparat.

Einfluss der Temperatur und einiger Umstände auf die Empfindlichkeit der Jodlösung

Reaction;

von R. Fresenius.

Die Jodämylum - Reaction ist zur Entdeckung in seinen Verbindungen, wie auch als Kennzeichen der Endigung vieler für die Malsanalyse wichtiger Substanzen die Jodlösung hervorzubringender chemischer Präparate geworden, dass es mir nothwendig schien, die Empfindlichkeit der fraglichen Reaction in den Lehrbüchern zu finden.

Einige Versuche lehrten mich bald, daß die Temperatur, welcher man die Reaction hervorzurufen sucht, von dem Einflusse auf ihre Empfindlichkeit ist, sowie daß ganz verschiedene Verdünnungen sind, bei welchen die Reaction überhaupt noch eintritt, und bei welchen andererseits eine einmal entstandene wieder verschwindet. Die Reaction, welche sich bei meinen Versuchen weiter ergab, auch die Anwesenheit von Säuren und Salzen, von Einflusse auf die Empfindlichkeit der Reaction ist, weist deutlich darauf hin, daß das Nichteintreten oder Wiederverwinden derselben bedingt ist durch eine Auflösung des Amylums zur ungefärbten Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur und in reinem Wasser leichter als bei niedrigerer Temperatur und in mit Säuren oder Salzen versetztem Wasser erfolgt.

Erste Reihe von Versuchen.

Ich stellte mir Lösungen von Jodkalium in destillirtem Wasser dar, die concentrirteste enthielt $\frac{1}{1000}$, die verdünnteste $\frac{1}{100000}$.

Je 40 Cubikcentimeter einer solchen Lösung wurden mit 10 Cc. dünnem, gleichmäßigem, durch Decantiren etwas geklärt, aus reinster Stärke bereitetem Kleister in Cylindern von 10 Centimeter Durchmesser versetzt, dann auf die Temperatur gebracht, bei welcher beobachtet werden sollte. Man fügte vorsichtig 2 Tropfen einer concentrirten Auflösung von Kaliumpermanganat in Schwefelsäurehydrat zu, schüttelte, erwarb bei der gewünschten Temperatur und beobachtete nach $\frac{1}{2}$ Stunde, und zwar bei den größeren Verdünnungen der Art, daß der Cylinder auf weißes Papier gestellt und oben durch die Flüssigkeit nach letzterem gesehen wurde.

Folgende Tabelle belehrt über die erhaltenen Resultate

Verdünnung		Temperatur in Grad Celsius			
Jodkali- um- gehalt	Jod- gehalt	0°	13°	20°	30°
1:10000	1:10000	tief blau	tief blau	sehr deutlich blau	deutlich blau
1:20000	1:20000	"	"	deutlich blau	deutlich blau
1:30000	1:30000	"	sehr stark blau	sehr deutlich hellblau	kaum sichtbare Neigung ins Bläuliche
1:40000	1:40000	"	heller, aber sehr deutlich blau	deutlich hellblau	farblos
1:50000	1:50000	sehr stark blau	bläublau	kaum rötlich	"
1:60000	1:60000	sehr deutlich blau	ganz schwach blau, jedoch noch deutlich	farblos	"
1:70000	1:70000	hell, aber sehr deutlich blau	farblos	"	"
1:80000	1:80000	sehr hell, aber noch ganz deutlich blau	"	"	"
1:90000	1:90000	eben noch bemerkbare, höchst geringe bläul. Färbung	"	"	"
1:100000	1:100000	farblos	"	"	"

Zweite Reihe von Versuchen.

Ich brachte zu je 500 CC. Wasser, beziehungsweise Säure u. s. w. versetztem Wasser, nach Hinzufügen von 5 dünnem abgeklärtem Stärkekleister, eine Auflösung von 1 in Jodkaliumpulver, welche in 1 Cubikcentimeter 0,001 Gramm Jod enthält, bis zum Eintreten einer geringen, aber deutlichen Bläuung, und bestimmte die Menge der zugesetzten Jodlösung.

1. Reines destillirtes Wasser.

500 CC. + 5 CC. Stärkekleister erforderten :

a. bei 0° C. 0,4 CC. Jodlösung

b. „ 14° „ 0,7 „ „

c. „ 28° „ 1,4 „ „

a trat somit die Reaction ein, als das Verhältniß des
zum Wasser war 1 : 1,250,000, bei b war es
714,286, bei c 1 : 357,143.

2. Mit Salzsäure versetztes Wasser.

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 5 CC. Salz-
säure von 1,12 spec. Gew. erforderten :

a. bei 0° C. 0,2 CC. Jodlösung

b. „ 18° „ 0,3 „ „

c. „ 28° „ 0,5 „ „

a trat somit die Reaction ein, als das Verhältniß des
zum Wasser war = 1 : 2,500,000, bei b war es
1,666,666, bei c 1 : 1,000,000.

3. Mit Schwefelsäure versetztes Wasser.

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 10 CC. ver-
dünnte Schwefelsäure (1 : 5) erforderten :

bei 14° C. 0,3 CC. Jodlösung,

mit die gleiche Menge, wie das mit Salzsäure versetzte
Wasser von derselben Temperatur.

4. Mit Essigsäure versetztes Wasser.

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 10 CC. Es-
säure von 1,04 spec. Gewicht erforderten :

bei 14° C. 0,5 CC. Jodlösung.

5. Mit Chlornatrium versetztes Wasser:

500 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister + 50 CC. ge-
wöhnliche Lösung von reinem Chlornatrium erforderten :

bei 14° C. 0,2 CC. Jodlösung.

6. Mit Chlornatrium und Salzsäure
Wasser.

450 CC. Wasser + 5 CC. Stärkekleister
sättigter Chlornatriumlösung + 5 CC. Saure
spec. Gew. erforderten :

bei 14° C. 0,2 CC. Jodlösung

Bei den zwei letzten Versuchen trat
ein, als das Verhältniss des Jods zum Wasser
1 : 2,500,000.

Vergleicht man die Resultate der zweiten
mit denen der ersten, so befremdet es
Blick, dass bei dieser die Reaction bei einer
Verdünnung bleibend eintrat, als sie bei
gerufen werden konnte. Es beruht dies
dem Umstande, dass bei letzterem Verfahren
eintritt, wo die Jodlösung eintröpfelte, und
entstandene Jodamylum eine viel grössere Menge
bedarf, um wieder gelöst zu werden, als wenn
das Eintreten der Reaction von Anfang an
Dass dem in der That so sei, lehrt folgende

50 CC. einer Lösung, welche $\frac{1}{100,000}$
 $\frac{1}{132,000}$ Jod enthielt, wurden bei 14° C. mit
dann mit einigen Tropfen einer Auflösung von
säure in Schwefelsäurehydrat versetzt und
keit so lange mit Wasser von 14° C. versetzt
der gleich war, welche ich bei der zweiten
als Norm angenommen hatte. Es waren
Wasser, somit betrug das Verhältniss des
1 : 1,320,000. Wäre die Jodkaliumlösung
zu diesem Grade, ja nur bis zum Verhältniss
dünnt worden, so wäre sie, wie die erste
gibt, vollkommen farblos geblieben.

aus den angeführten Versuchen ergeben sich folgende Resultate :

1. Wenn Jod in einer ein Jodmetall enthaltenden sehr verdünnten Lösung entdeckt werden soll, so ist es erforderlich, solche erst auf 0° abzukühlen und Sorge zu tragen, dass derselben ausser dem das Jod frei machenden Agens (Salpetersäure, salpetrige Säure, Jodsäure, Chlor), auch keine freie Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, zugesetzt wird. Bei Anwendung einer Auflösung, von Untersalpeter in Schwefelsäurehydrat, oder von salpetrigsaurem Kali in Salzsäure, geschieht ein solcher Zusatz schon an und für sich.
 2. Die Menge einer verdünnten Jodlösung, welche genügt, um eine etwas grössere Quantität mit Stärke versetzten Wassers bläulich zu färben, ist bedeutend grösser, als man bei feineren Massanalysen Beachtung zu verdienen. Wenn so entstehenden Fehler kann man durch eine geeignete Correction aufheben, doch hat man dabei wohl ins Auge zu fassen, dass man bei dem Versuche, welcher der Correction als Grundlage dienen soll, möglichst genau dieselben Bedingungen (Temperatur, Salzgehalt, Gehalt an freier Säure u. w.) herstellt, welche bei der eigentlichen Analyse statt finden.
 3. Bei den nach Bunsen's Methode ausgeführten Bestimmungen, bei welchen Chlorgas mit Wasserdampf in Jodlösung geleitet wird, hat man strenge darauf zu achten, dass die Flüssigkeit vollkommen abgekühlt sei, ehe man den Versuch durch Zusatz von schwefliger Säure und schliesslich durch Jodlösung beendigt.
-

Ueber die Borsäurefumarolen vom
 in Toscana;
 von Prof. Dr. C. Schmidt in

2) Die von den Suffioni durchsetzten

Der harte, hellgraue, feine Kalkspat
 Kalk (Calcare Alberese; Fucoïdenkalk), der
 der Thalsohle von Monte Cerboli aufs Meeresniveau
 in allen Richtungen hin durchbrechen und zer
 Sprengen größerer Blöcke unmittelbar neben
 leicht völlig unzersetzt erhalten werden.
 aus Gyps bestehenden Zersetzungsprodukten
 füllen die ganze Thalsohle und kleiden die
 aus, denen die borsäure-, ammoniak-,
 schwefelwasserstoffhaltigen Dämpfe entströmen
 und Savi theilen ihn der *eocenen* Periode
 lang es selbst den ausdauernden Bemühten
 zeichneten Beobachter nicht mehr als etliche
 Monte Cerboli namentlich Fucoïdes (*Chondrites*)

*) Ueber die Constitution der Suffioni selbst,
 deren Bildung durch Oxydation vgl. die erste
 Annalen XCVIII, 273 bis 286, namentlich S.

**) Paolo Savi e G. Meneghini, Osservazioni
 paläontologiche concernenti la Geologia della
 limitrofi, in appendice alla memoria sulla storia
 Alpi, degli Apennini e dei Carpazi di Sir Rodolfo
 Firenze 1851. 8. S. 145 bis 155 und die
 tafeln: „Prospetto generale della geologia Toscana“

***) l. c. p. 150: *Fucoïdes (Chondrites) protensus*
 F. fronde compressa, lineari irregulariter pinnata
 conformibus, simplicibus, erectis, longe protensa
 formibus, obtusis.

Fronda di circa 15" di altezza, lineare
 irregolarmente pinnata, coi rami alterni, ma

aden. Er wechsellagert weiterhin mit grauem feinem, gleich versteinungsarmem eocenem Mergelsand (Macigno), und wird im benachbarten Thale der Cecina, Volterra zu, von *miocenen* Schichten überdeckt, die da von Nordost nach Südwest streichende, mit Gyps wechsellagernde Steinsalzlager von 5 bis 14 Meter Mächtigkeit abhelfen. Letztere reichen bis in beträchtliche Tiefen, die stärkste Salzbank wurde 1834 in 146 Meter Tiefe art. Der schöne Alabaster um Volterra gehört derselben Formation an (miocenisch); ihre Kalkstraten überlagern bei Macigno die eocenischen, so daß die dortigen Fumarolen (den miocenischen) zu Tage treten *).

Das Material zu nachstehenden Analysen entnahm ich, ohne etwaigen Einfluß des durchsetzenden *Serpentins* auf Kalk kennen zu lernen, zwei verschiedenen Stellen :

unmittelbar neben den Suffioni von Monte Cerboli; aus dem Steinbruche etwa 500 Schritte oberhalb auf dem Wege nach Pomarance, wo derselbe behufs Um-

varia da 5''' a 12''' erettà ad angolo compreso fra 40° e 60°, leggermente e variamente curvi, della larghezza medesima della fronda, terminanti con apice ottuso.

Nel calcare compatto alternante con macigno, presso „Monte Cerboli“.

L. c. p. 230 : „Insieme ai gessi del terreno miocenico della Valle di Cecina, presso Volterra, trovansi inclusi dei banchi di val gemma, i quali sono diretti da Nordovest a sud-est e s'immergono a nord-est. Hanno spessore varia da 5^m a 14^m, ed alternano con marna gessosa e banchi di puro gesso. Nella vallecchia di S. Lorenzo, in quella di S. Maria e nell' altra di S. Antonio, si sono trovati vari di tali banchi, nell' occasione che vi si escavarono i pozzi, dei quali si estraggono le acque, che alimentano la regia manifattura del sale. E meglio ancora, nel pozzo artesianico stato forato l'anno 1834, nel piazzale della manifattura stessa, il quale giunse fino alla profondità di circa 146^m, e col quale appunto. In attraversato il grossissimo banco superiormente citato de 14^m di spessore.“

mauerung der Lagoni, zu Brücken
des Wages und Fabrikgebäuden
wird und ein sehr gutes Baumaterial
200 Schritte weiter auf dem Weg
tritt der erste Serpentin durchbruch
Kuppe zu Tage, dem etwa eine V
nach Pomarance zu der zweite (IV)

I. *Kalk unmittelbar neben den Suffioni*
(weiter vom Serpentin durchbruch)), eoc*
Alberese.

Hellgrau, dicht, sehr feinkörnig, von
Millimeter dicken Kalkspathadern nach allen
setzt, Bruch muschlig. In Chlorwasserstoffsäure
Kohlensäureentwicklung größtentheils löslich
enthält Spuren von Borsäure und Schwefelsäure
liche fein aufgeschlämmte Rückstand grau,
erhitzt schwach empyreumatisch riechend,
Die entwickelte Kohlensäure ist frei von Stickstoff
die (salpetersaure) Lösung enthält Spuren von
Borsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure

Behufs der Analyse wurde das Mineral
Stücke zerkleinert, die rein grauen Stücke
gesucht und nur diese zur Analyse verwendet
krystallinischen Adern erwiesen sich als re

*) In meiner ersten Abhandlung l. c. S. 274 und
vorläufigen Tagebuch-Notiz fälschlich als Euphotid
verspätete Ankunft meiner Sammlungen in
nicht, diese Angabe vor Veröffentlichung der
Untersuchung experimentell zu prüfen. Die
bezeichnen Serpentin und Euphotid bekannt
dem Collectivnamen »Gabbro«. Ich bitte daher
Schlusszeilen von S. 275 nach den aus diesen
resultirenden Thatsachen zu modificiren.

$$\text{Dichtigkeit bei } 18^{\circ} \text{ C.} = \frac{24,0951}{9,1807} = 2,6245.$$

a. 1,8276 Grm. lufttrocken im Kugelapparate mittelst Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, gaben 0,5582 Grm. Kohlenstoff = 30,543 pC. CO₂ und hinterließen 0,5318 Grm. in Schwefelwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand = 29,10 pC.

Letzterer wurde mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, die vereinigten Lösungen mit Ammoniak und essigsaurem Ammoniak gefällt, eingetrocknet, geglüht, aus dem rückständigen Gemenge von schwefelsaurer Magnesia Alkalien durch Wechselzersetzung mit essigsaurem Ammoniak, Eintrocknen und Glühen die Magnesia von den Alkalien getrennt, letztere in Chloride verwandelt, getrocknet und durch Chlorplatin getrennt, erstere als schwefelwasserstoffsaure Salze vom Baryt getrennt und gewogen. Der Ammoniakniederschlag enthielt Eisenoxyd, Thonerde, etwas Magnesia und Manganoxyd; sie wurden durch Wägen des Gemenges, Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Ueberföhen mit Weinsäure und Ammoniak, Fällung des Eisens und Mangans durch Schwefelammonium, der Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak, sorgfältig getrennt. Es wurden erhalten:

0,0202	Grm. Eisenoxyd	= 1,105 pC. Fe ₂ O ₃
0,0174	„ Thonerde	= 0,952 „ Al ₂ O ₃
0,0281	„ Magnesia (Summe aller Bestimmungen)	= 1,537 pC. MgO
0,7082	„ Kalk (durch Weisglühen des Kalkoxalat-Niederschlags)	= 38,751 pC. CaO, äquivalent 30,447 pC. CO ₂
0,0016	„ Manganoxyd, äquivalent	0,079 pC. MnO
0,0143	„ KCl + NaCl,	
0,0340	„ KPiCl ₆ =	$\left. \begin{array}{l} 0,0104 \text{ KCl} \\ 0,0039 \text{ NaCl} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} 0,359 \text{ pC. KO} \\ 0,113 \text{ „ NaO.} \end{array} \right.$

b. 1,9016 Grm. weisgeglüht hinterließen 1,3112 Grm. phosphorsäurefreien Rückstand = 31,045 pC. Glühverlust.

c. 1,496 Grm. im Kohlensäurestrom wasserstoffsäure erschöpft, die stark verdünnte Bestimmung des präformirten Eisenoxyd saurem Kali titirt, ergaben 0,0053 Grm. 0,354 pC. FeO; äquivalent 0,394 pC. Eisen.

100 Theile lufttrockenen Kalkes I enthalten

69,38 Carbonate	{	kohlens. Kalk	69,20
		Magnesia	0,18
30,07 Silicate	{	Kieselsäure	26,06
		Thonerde	0,95
		Eisenoxyd	0,71
		Eisenoxydul	0,35
		Manganoxydul	0,08
		Magnesia	1,45
		Natron	0,11
		Kali	0,36
0,55 hygroscopisches Wasser u. organische Substanz			0,55
Chlor, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure			Spuren
			<hr/> 100,00.

II. Kalk aus dem Steinbruche 500 Schritte von Corboli, dem Serpentindurchbruch nahe Calcare Alberese.

Etwas dunkler grau, sonst wie I.

Dichtigkeit bei 18° C. = $\frac{37,049}{13,889}$

a. 2,5624 Grm. lufttrocken mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt, gaben 0,767 Grm. Kohlensäure. 0,7292 Grm. hinterließen in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstand = 28,46 pC. weiter behandelt, ergab :

0,0772	Grm. Eisenoxyd = 3,013 pC. Fe_2O_3
0,0556	„ Thonerde = 2,170 „ Al_2O_3
0,0444	„ Magnesia (Summe aller Bestimmungen) = 1,732 pC. MgO
0,9552	„ Kalk (durch Weifsglühen des Kalkoxalat- niederschlages) = 37,277 pC. CaO , äquivalent 29,286 pC. CO_2
0,0101	„ Manganoxyd, äquivalent 0,354 pC. MnO
0,0177	„ $KCl + NaCl$,
aus 0,0281	„ $KPtCl_6 = \left\{ \begin{array}{l} 0,0086 KCl \\ 0,0091 NaCl \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 0,212 pC. KO \\ 0,188 „ NaO. \end{array} \right.$

b. 0,9081 Grm. weifsgelüht hinterließen 0,6303 Grm. säurefreien Rückstand = 30,59 pC. Glühverlust.

c. 0,5671 Grm. im Kohlensäurestrom mit heißer Chlorwasserstoffsäure erschöpft, ergaben mit übermangansaurem FeO , 0,0049 Grm. präformirten Eisenoxydul = 0,864 pC. FeO , äquivalent 0,960 pC. Fe_2O_3 .

Dennach enthalten 100 Theile lufttrockenen Kalkes II :

6 Carbonate	} kohlens. Kalk	66,57		
		„ Magnesia	1,22	
			Sauerstoffgehalt	
42 Silicate	} Kieselsäure . . .	24,44	12,948	
		Thonerde . . .	2,17	1,013
		Eisenoxyd . . .	2,05	0,616
		Eisenoxydul . . .	0,86	0,192
		Manganoxydul . . .	0,35	0,079
		Magnesia . . .	1,15	0,460
		Natron . . .	0,19	0,048
	Kali . . .	0,21	0,036	
79 Wasser und Spur organi- scher Substanz . . .		0,79		
8 Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure . . .		Spuren		
		100,00.		

Die beiden Kalklager zeigen demnach eine gewisse Aehnlichkeit, bemerkenswerthe Verschiedenheit in der Constitution. Nr. II ist dichter, dolomitreicher, Silicaten, ärmer an Quarz; die Silicate sind in I verschieden, in II ist der Sauerstoffgehalt kleiner, in II noch einmal so groß als in I. Die sauren (KO) Basen. Die Unterschiede sind durch Zersetzung der frisch aus der Marmorsetzer Blöcke an Ort und Stelle selbstgeformten Transporte wohlhaltener Handstücke einzu erklären. Die Fehlgänge andererseits erklärt werden zu können durch Serpentin durchbruch näherliegenden Kalkes. Der Mindergehalt an Kalk durch Dolomit, der durch ein Sesquioxysilicat (Thon) ersetzt, ein Silicat, den man um so eher bei oberflächlichem Vergleich benachbarten Serpentin zuzuschreiben geneigt ist als die Silicate des ihm näher gelegenen Kalkes. Chlorwasserstoffsäure 9,42 pC., die des Grundes der Suffioni (I) selbst dagegen 12,5 pC. Gewichts abgeben und der jüngere Serpentin Kieselsäureärmer, basischer, durch Säuren zersetzt, während die älteren Euphotide und Diorite saurerreicher sind und durch Säuren zersetzt werden. Dennoch macht ein genauerer Vergleich der Constitution beider Kalklager diese Hypothese den Grund ihrer Verschiedenheit allein nicht aus. Die Beteiligung älterer zermalmtter Diorite, Euphotide und Ophiolithe bei der Bildung des höheren Lagers II suchen, vielleicht in Folge mangelhafter Lagerung und dadurch veranlasstem früherem Zerfall, ähnlich dem bekannten Sedimentirenden Erzschiele auf den geneigten Ebenen der Setzheerde. Die jüngeren Serpentine sind

den Analysen zeigen, reine Talkerde-Eisenoxydhydro-
xide mit sehr geringem Thonerdegehalte. Letzterer ver-
hält sich zu dem der ersteren isomorphen Basen, wie 1 zu
40; eine Steigerung des Thonerdegehalts von Sedi-
mentschichten durch Beimengung zermalmer jüngerer Ser-
pentine würde eine gleichzeitige, jenem Verhältnisse ent-
sprechende Steigerung des Talkerdegehalts bedingen. Auf
1 pC. Thonerde müßte II demnach mindestens 18 pC.
Wasser mehr enthalten, als I; die wirkliche Steigerung des
Thonerdegehalts beträgt aber nur 0,2 pC. Das gleiche gilt
von den Wassergehalten; es wird sich im Folgenden zeigen, daß
die jüngeren Serpentine bei 300° C. noch 12,6 pC. Wasser
enthalten, während der Wassergehalt der älteren Diorite
und Euphotide nur höchst unbedeutend ist, 0,3 pC. jedenfalls
übersteigt. Dem entsprechend ist auch der Wasser-
gehalt beider Kalklager nahezu gleich, der größte Theil des-
selben entweicht schon bei 100° C. und die geringe Steige-
rung von 0,2 pC. in II würde, durch Einmischung jüngerer
Serpentine veranlaßt, eine gleichzeitige Erhöhung des Thon-
erdegehalts um 0,013 bis höchstens 0,033 pC. veranlassen,
während dieselbe mindestens 40mal so hoch ist. Ueber den
Grund dieser Steigerung kann demnach kein Zweifel
sein; er ist in einem local vermehrten Gehalt des sedimen-
tären Kalkbreies an zermalmten älteren plutonischen Ge-
steinen zu suchen und steht außer allem Zusammenhange mit
den späteren nach vollendetem Absatze der eocenen, ja selbst
miocenen Schichten erfolgten Durchbruch der benach-
barten jüngeren Serpentine.

3) Die die Kalklager durchbrechenden

III. Erster Serpentinbruch circa 1 Kilometer
Cerboli.

Etwas verwittertes Handstück; dunkelpistaz
stalle (Picrolith) zwischen leicht zu feinem Pul
barer, etwas heller grünen Verwitterungsmasse.
tes Zerdrücken und Sieben durch Musselin zer

a) 55,80 pC. vorwaltend unverwitterte Kry

b) 44,20 pC. verwittertes feines Pulver,

100,00 pC.

Beide werden durch Chlorwasserstoffsäure
zersetzt, die Lösung enthält Eisen als Oxyd,
Thonerde, Manganoxydul, Kupferoxyd, Chromoxyd,
Kalk, Natron und Kali; während derselben ein
Kohlensäure, frei von Schwefelwasserstoff. Du
von etwa 5 Gramm feinen Pulvers mit Schwefel
vollendeten Zersetzung, Verdünnen mit Alkohol
alkoholischer Kalilösung bis nahe zur Neutralisati
vom herauskrystallisirten schwefelsauren Kali u
gen des schwach sauren alkoholischen Filtrats
trocknen, Lösen in wenig Wasser, Neutralisir
wasserstoffsäure, so das Lackmuspapier eben sch
wurde, und Prüfung mit Curcumapapier, das bei
deutlich gebräunt wurde, wurde wie in den Ka
II die Anwesenheit von Borsäure, durch m
Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd in der
Lösung die von Phosphorsäure und Chlor
Das Chromoxyd wurde durch Schmelzen des Am
schlages mit Salpeter und Aetzkali, Uebersättig
tersäure und Fällen mit salpetersaurem Quecksil
chromsaures Quecksilberoxydul erhalten und na
desselben als Chromoxyd gewogen, das Kupfer

Wasserstoffsäuren, möglichst säurefreien Lösung durch
 Sulfwasserstoff gefällt, das Eisenoxydul mittelst überman-
 gen Kali's aus der im Kohlensäurestrome bewerkstel-
 lten Chlorwasserstoffsäuren Lösung volumetrisch bestimmt.
 Magnesia wurde im Ammoniakniederschlage sorg-
 von Thonerde und Eisenoxyd getrennt, der Kalk aus
 Citrate als Oxalat gefällt und die Hauptmenge der Talk-
 von den Alkalien durch Glühen der Chloride mit Queck-
 oxyd, letztere unter einander durch Chlorplatin geschie-
 Da jede Analyse mehrfach controlirt wurde und beide
 überein im Wesentlichen in ihrer Constitution überein-
 kann die Mittheilung des weitläufigen analytischen
 hier füglich unterbleiben.

Dichtigkeit des ganzen Serpentin (a + b)

$$\text{bei } 18^{\circ} \text{ C} = \frac{20,0878}{7,8594} = 2,5569.$$

Constitution desselben :

		Sauerstoffgehalt	
Säure	35,67	18,898	} 19,633
Säure	1,01	0,735	
erde	2,57	1,200	} 3,050
oxyd	0,47	0,146	
oxyd	5,68	1,704	} 14,324
oxydul	4,39	0,976	
oxydul	0,20	0,045	} 14,324
oxyd	0,18	0,086	
esia	30,95	12,380	} 14,324
	2,77	0,791	
a	0,25	0,064	} 14,324
	0,19	0,032	
er	bei 110° gebunden . 13,13	11,673	
	entweichend 2,66	—	
Säure			
Chlorsäure	Spuren		
	<hr/>		
	100,12		

b) Vorwiegend verwittertes Pulver :

		Sauerstoffgehalt	
Schwefelsäure	33,86	17,939	19,081
Phosphorsäure	1,57	1,142	
Thonerde	2,26	1,055	3,073
Eisenoxyd	0,49	0,152	
Manganoxyd	6,22	1,866	0,909
Zinkoxydul	4,09	0,909	
Kupferoxydul	0,19	0,043	0,042
Nickeloxyd	0,21	0,042	
Kalk	30,93	12,372	14,327
.	3,02	0,863	0,067
.	0,26	0,067	
.	0,18	0,031	12,000
Wasser bei 110° C. gebunden	13,50	12,000	
.	2,85	—	Spuren
Phosphorsäure	—	—	
		<hr/>	
		99,63	

Wasserverluste des lufttrockenen Pulvers :

binnen 36 Stunden über Schwefelsäure bei 16° C. 1,983 pC.
 in 10 darauffolgenden Stunden bei 110° C. noch 0,863 „
 Summe 2,846 pC.
 Gesamtwassergehalt 16,350 „
 demnach bei 110° C. nicht entweichend 13,504 pC.

Zweiter Serpentin durchbruch circa 2 Kilometer von Monte Cerboli nach Pomarance zu.

Das aus einem größeren Blocke geschlagene Stück war scheinend unverwittert, dunkelolivengrün, mit Krystallen von pistaziengrünem Picroolith. Zur Analyse wurde ein klein-stückliches, möglichst gleichförmiges Stück gepulvert und

das hellgrüne Pulver, wie in allen bisherigen trocken in wohltschließendem Stöpselglase verwendet. Die Resultate der Vorprüfung und Untersuchung selbst stimmten mit den vorherigen überein, nur war der Kalkgehalt sehr gering und die Borsäure nur spurweise vorhanden.

$$\text{Dichtigkeit bei } 18^{\circ} \text{ C.} = \frac{17,4944}{6,7631} =$$

Constitution desselben:

Kieselsäure	37,94
Thonerde	0,96
Chromoxyd	0,33
Eisenoxyd	4,75
Eisenoxydul	3,99
Manganoxydul	0,23
Kupferoxyd	0,21
Magnesia	36,69
Kalk	0,80
Natron	0,14
Kali	0,09
Wasser	{ bei 300° C. gebunden 12,65
	{ von 110-300° entweich. 0,79
	{ bei 110° entweichend 1,06

Borsäure
Phosphorsäure
Kohlensäure
Chlorsäure

99,91

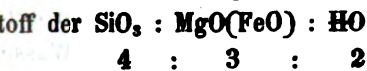
- α) binnen 36 Stunden über Schwefelsäure
β) in 10 darauffolgenden Stunden bei 110° C.
γ) in 5 folgenden Stunden bei 200° C. noch
δ) in 5 folgenden Stunden bei 300° C. noch

Gesamtwassergehalt

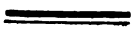
demnach bei 110° C. nicht entweichend

„ „ 300° C. „ „

Serpentine, obschon einander ähnlich, sind dem-
 s identisch. Ersterer (III) enthält neben
 Kalkes noch 1,48 pC. an Kieselsäure
 es; letzterer (IV) dagegen ist fast völlig
 hält nur Spuren von Kohlensäure. Ersterer
 und reicher an Sesquioxiden, namentlich
 Eisenoxyd, an deren Stelle in letzterem (IV)
 In beiden wird das Wasser mit großer
 halten, der unverwitterte, wie der verwit-
 terteren (III a und b) verlieren von 110° C.
 einstimmend mit letzterem nur noch sehr
 Wassermengen. Beide sind demnach wahre
 Ersterer (IV) aus fast reinem Picrolith beste-
 hesia- und wasserreicher, thonerdearmer;
 mit circa 5 pC. eines wasserfreien basischen,
 setzbaren, der Feldspathfamilie (Labrador)
 Thonerde-Eisenoxyd-Silicats und secundär
 durch Verwitterung des letzteren selbst durch
 Kohlensäure aus der Atmosphäre gebildetem
 ke gemengt. Das Sauerstoffverhältniß des
 (IV) entspricht annähernd dem von Mo-
 chnell für die Serpentine ermittelten :



setzung, daß auch hier der Verwitterungs-
 begonnen, ein Theil des Eisenoxyduls zu
 oxydirt und ein Antheil Kieselsäure als lös-
 der übersaures Alkalisilicat ausgewaschen



Ueber eine neue Base aus der von A. Strecker.

(Briefliche Mittheilung an J.)

Bei der Darstellung des Kreatins nach dem angegebenen Verfahren erhält man bei Anwendung einer dicken Mutterlauge, welche aufser dem Kreatin noch einen krystallisirbaren Körper von ungewissen Eigenschaften enthält, den ich vorläufig Sarkin nenne. Die Isolirung desselben aus der Kreatinlösung ist leicht durch Ausfällung mit Metallsalzen möglich. Ich verwende ich salpetersaures Quecksilberoxyd, dann Kupferoxyd an, doch ziehe ich jetzt essigsaurer Kupferoxyd vor. Am besten würde man wohl salpetersaures Kupferoxyd nehmen, wenn man die gröfseren Kosten nicht scheut. Die Salze geben, die Lösung mit der kochenden Mutterlauge vermischt, einen reichlichen Niederschlag von Sarkin in Verbindung mit dem angewendeten Metallsalz enthält, vermengt mit mehreren fremden Stoffen. Bei Anwendung von Kupferoxyd filtrirt man den Niederschlag von dem Oxyd, wascht ihn mit kochendem Wasser, löst ihn in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff, dem Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung. Zur Concentrirung des Sarkin stets noch unvollständig. Zur Reindarstellung löst man es in kochendem Wasser, setzt etwas Bleioxydhydrat zu, welches die meisten mehr oder weniger Sarkin niederschlägt. Die gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff abfiltrirt, giebt beim Einengen und Erkalten ein krystallines reines Sarkin.

scheidet sich beim Erkalten der warm gegen Lösung allmählig in Gestalt eines weissen, allinischen Pulvers aus, das oft die Wand einer zusammenhängenden, dichten Rinde erwärmen bis 150° und höher noch bleibt. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt es ohne Säure und giebt ein weisses, schwerflüchranursäure?), während ein verkohlter Rück löst sich in 300 Theilen kaltem Wasser in kochendem Wasser; von kochendem Al- 900 Theile zur Lösung. Die Lösungen bläuen Spapier nicht. In Salzsäure, Kali, Ammoniak wasser löst sich das Sarkin leichter als in eil in sehr reichlicher Menge. Concentrirte der Salpetersäure lösen es auch in bedeut ohne die geringste Färbung oder Gasent des lufttrockenen Sarkins führte zu der O_2 , womit denn auch die Analysen der Ver- instimmen.

mit Säuren. — Das Sarkin bildet mit vielen e, krystallisirbare Salze. Löst man es in er Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten osen, perlmutterglänzenden Tafeln, von der O_2 , $HCl + 2 aq.$ Die concentrirte Lösung bt beim Vermischen mit Platinchloridlösung einen krystallinischen gelben Niederschlag, die Formel $C_{10}H_4N_4O_2$, $HCl + PtCl_2$ ergab. e des Sarkins habe ich noch nicht analysirt. elben in warmer concentrirter Salpetersäure n wasserhelle Krystalle (in Gestalt dem es- ähnlich) aus, die an der Luft undurch- Auf Zusatz von Wasser werden die Kry-

stalle milchweifs und gehen unter Verlust von basischem Salz oder die freie Base über. Der Sarkin in concentrirter Schwefelsäure giebt a Alkohol schwefelsaures Sarkin in farblosen welche auf Zusatz von Wasser zerfallen un Pulver hinterlassen.

Des Sarkin giebt, wie diese Versuche zeig krystallisirbare Salze, welche jedoch zum Theil zersetzt werden.

Wie andere schwache Basen vereinigt si auch mit Metalloxyden, und zwar nicht nur m der schweren Metalle, sondern auch mit Kali u Sarkin löst sich in Kalilauge sehr leicht auf u Einleiten von Kohlensäure gröfstentheils wiede Eine krystallinische Verbindung mit Kali habe noch nicht dargestellt, wohl aber mit Baryt. L in kochendem Barytwasser und setzt eine kalt sung von Barythydrat dazu, so scheiden sich stallnadeln aus, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_4 + 2 aq.$ besitzen. Die Verbindungen des Sar oxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd sind in Wa und werden als flockige Niederschläge erhalten oxyd und salpetersaurem Silberoxyd bildet da bindungen deren Eigenschaften Interesse darbi man dieselben zur quantitativen Bestimmung un lung des Sarkins benutzen kann. Versetzt man von Sarkin mit salpetersaurem Silberoxyd, so er flockigen weifsen Niederschlag, der auf Zusat Salpetersäure in der Kälte sich nicht löst; beim viel und ziemlich starker Salpetersäure löst er beim Erkalten scheiden sich farblose Krystall deren Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_4$ ergab. In verdünnter kalter Salpetersäure ist d

gut wie unlöslich. Eine ammoniakalische Lösung von salzsaurem Silberoxyd (oder Chlorsilber) giebt mit Sarkin einen wie Thonerdehydrat aussehenden Niederschlag, beim Trocknen stark zusammenschrumpft und hart wird. Wird weder im Licht, noch beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak, worin er unlöslich ist, geschwärzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2O_2 + 2 AgO$. 110° entweicht 1 Aeq. Wasser.

Ich habe das Sarkin sowohl im Ochsenfleisch, als im Hühnerfleisch gefunden und bin im Begriff, es auch in anderen Fleischsorten aufzusuchen.

Wie Sie sehen nähert sich das Sarkin in seinen Eigenschaften dem Guanin ungemein, sowie es auch mit demselben nahe Beziehungen zeigt. Von dem Guanin $C_{10}H_8N_4O_2$ unterscheidet es sich in der Zusammensetzung nur durch die Abwesenheit eines Stickstoffatoms, mit dem Caffeïn hat es die gleiche Anzahl der Stickstoffatome gemein.

Die Zusammensetzung des Sarkins ist dieselbe wie die des Hypoxanthins nach Scheerer's Formel $C_8H_6N_2O$, und in verschiedenen Eigenschaften, welche Scheerer beschrieben hat, findet eine Uebereinstimmung statt, so daß eine Identität beider für wahrscheinlich halten würde, die nicht verschiedene Eigenschaften zu sehr differirten, als die Unterschiede durch die größere oder geringere Reinheit der Präparate bedingt sein könnten. Nach Scheerer löst sich das Hypoxanthin in 1000 Theilen kaltem und in 100 Theilen kochendem Wasser; Salpetersäure löst es beim Kochen unter Gasentwicklung und giebt damit ein Zerfallsproduct. In kalter Salzsäure ist das Hypoxanthin fast unlöslich und in kochender nur wenig löslich; beim Erkalten scheidet es sich wieder feinpulverig aus.

Gemeinsam mit Hypoxanthin, Guanin und Xanthin (Xanthoxyd) zeigt das Sarkin die Eigenschaft, beim Eindampfen

mit überschüssiger Salpetersäure und stärkerer trockenen Masse über freiem Feuer einen gelben Rückstand zu hinterlassen, der auf Zusatz von Kali sich auflöst.

Das Xanthicoxyd $C_{10}H_4N_4O_2$ könnte seine Zusammensetzung zufolge harnsaurer Sarkin ($C_{10}H_4N_4O_2 = 2 C_{10}H_4N_4O_4$) sein, welche Verbindung ich schon bei der Lösung von harnsaurem Kali und salpetersaurem Kali als unlöslichen Niederschlag erhalten habe. Dem Herrn Prof. Wöhler war ich im Stande, die Analyse des Herrn Prof. Wöhler war ich im Stande, dem von Ihnen und Wöhler untersuchten Xanthicoxyd zu gleichen, wobei sich die Verschiedenheit bei der Lösung zeigte. Die Lösung des harnsauren Sarkins in Wasser gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken Niederschlag, der sich vollständig, aber sehr langsam beim Kochen löste. Die Lösung des Xanthicoxyds in Wasser (welche nebenbei bemerkt unter Gasentwicklung) gab mit Silberlösung keinen Niederschlag.

Ich habe die Menge des Sarkins in Ochsenharn bestimmt; aus 1 Pfund erhielt ich 0,250 Grm. Sarkin. Die Lösung des Sarkins mit salpetersaurem Silberoxyd gab 1000 Theilen Fleisch im Minimum 0,22 Theile Silberoxyd, welche halten sind.

Da das Sarkin sehr beständig ist und selbst bei concentrirter Salpetersäure beim Eindampfen im Wasser unverändert wird, so scheint es mir wahrscheinlich, dass das Sarkin im Harn unverändert ausgeschieden wird. Bei meiner Untersuchung des Menschenharns habe ich auch darin einen dem Sarkin sehr ähnlichen Körper gefunden, namentlich mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd die gleichen Reactionen zeigt. Bevor ich mich entschieden hat, muss ich es dahin gestellt sein lassen, ob es nicht etwa Guanin ist, da ich dasselbe nicht

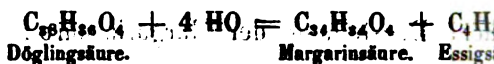
durch Reactionen unterscheiden kann,
keit beider in Wasser und Ammoniak
stattfindet.

dem akademischen Laboratorium
in Göttingen;
des Prof. H. Limpricht.

Darstellung der Margarinsäure;
von G. Becker.

chungen der Fette von Heintz, bei
ng der fetten Säuren zuerst die Me-
llung anwandte, ist die Margarinsäure
beiden benachbarten Säuren, Stearin-
re, erkannt worden. Ein ähnliches
ren festen Fettsäuren, deren Kohlen-
vier nicht theilbare Zahl ausdrückten.
tätigten die von Heintz gemachten
s schien die Annahme gerechtfertigt,
rhaupt nur feste Fettsäuren von der
 $H_{42}O_4$ vorkommen. Dieser Erfahrungs-
hemischen Gründen gestützt; im Ge-
cheinlich, da Propionsäure, Valerian-
Zweifel einfache Säuren und keine
stoffreichere Glieder derselben Reihe,
nur durch zwei, nicht durch vier theil-
tirend anzunehmen.

Nach den vorliegenden Arbeiten ist es eine große Mühe, noch einmal die natürlich vorkommenden diesen Säuren zu durchsuchen; man muß zu einem anderen Weg einschlagen, man muß die Darstellung versuchen. — Bleiben wir bei dem stehen, so ließe sich diese vielleicht aus darstellen, denn wenn die von Scharling Zusammensetzung wirklich $C_{38}H_{56}O_4$ ist, würde dieses loges Glied der Acrylsäure, Angelicasäure, Oxal sein und sich demnach unter Einfluß des schmelzhydrats in Margarinsäure, Essigsäure und Valerian legen :



Ich konnte mir keine Döglingsäure vorstellen, außerdem ist die Untersuchung dieser Säure noch unvollständig, um mit Sicherheit das Verhalten der Säure mit der Oelsäure abzuleiten.

Eine andere Methode, die fetten Säuren darzustellen, ist von Kolbe, Frankland, Dumas und Malaguti angegeben. Man kocht die Ester der Alkoholradicale mit Kali, wobei sich Ammoniumfette Säure bilden. Letztere enthält 2 At. C weniger Alkoholradical, deren Cyanverbindung angewandt man wird also aus der Cyanverbindung eines Ester mit 32 At. C eine Säure mit 34 At. C, dargestellt erhalten. — Ein Alkohol mit 32 At. C ist das Radical der Cetylalkohol oder das Aethyl; glückte es mir nicht, die cyanür darzustellen, so war meine Aufgabe die Umwandlung desselben in die Säure $C_{34}H_{54}O_4$ zu erhalten, was mit Kali wahrscheinlicher, als irgend eine andere Umformung war.

vohl die Arbeiten von Heintz über den selben zufolge derselbe nicht reiner Palmitin ist, sondern vielmehr bei der Zersetzung noch die übrigen festen fetten Säuren der reinen Cetylalkohol, sondern ein Gemisch von benachbarten Alkoholen liefert. — Der Cetylalkohol dargestellte Cyancetyl mußte die Verbindungen dieser Alkohole vermeiden. Kochen mit Kali außer Margarinsäure 6, 30 u. 38 At. Kohlenstoff liefern. Ich habe die voraussiehenden Schwierigkeiten bei der Darstellung der Margarinsäure nicht von dem Versuche gesehen sind diese Alkohole im Verhältniß zu einer sehr geringen Menge im Aether enthalten, welche sich mittelst partieller Fällungen aus dem Aether die Margarinsäure rein darstellen. Die Darstellung des Cyancetyls ist, wenn man vom Wallrath ausgeht, eine sehr zeitraubende Arbeit. — Der Wallrath wird durch Kalilösung verseift, mit heisser Chlorwasser angesäuert und die kochende Flüssigkeit vom kochenden Baryt filtrirt. Der Weingeist wurde durch Destillation entfernt, der Rückstand — noch einmal mit etwas weingeistiger Lösung wieder mit Chlorbaryum gefällt, heiss durch ein Filtrat durch Entfernung des Alkohols abgedampft, den Rückstandes mit kochendem Wasser abgewaschen, der nur noch mit etwas palmitinsäure war, wovon er leicht durch noch etwas wenig Weingeist zu trennen ist. Die Reinigung bestand in Verwandlung des Cetylalkohols. Dieses läßt sich leicht und rasch durch Erhitzen den Cetylalkohol in einem Digerfrase in einem Sandbade und bringt abwechselnd Jod

und Phosphor in kleinen Portionen hinzu, b
 auch nach erneuertem Phosphorzusatz nicht m
 det; das Jodür ist dann fertig; es wird von d
 denen amorphen Phosphor abgegossen, einig
 mem Wasser gewaschen und zuletzt mit w
 ausgekocht, wodurch etwa noch anhängend
 entfernt, vom Cetyljodür nur sehr wenig gel

... Aus dem Cetyljodür das Cyancetyl durc
 Cyansilber zu erhalten, gelang mir nicht; ich
 Atome von beiden so stark mit einander,
 jodür schon anfang sich zu zersetzen; es wur
 Jodsilber gebildet, aber Aether zog aus dem
 reines Cetyljodür. Eben so wenig geht die
 Cetyljodürs auf Cyanquecksilber in der gew
 vor sich. Auch hier muß man sehr stark e
 sich die Masse plötzlich durch Entstehung
 silber roth färbt, aber an Aether kein Cyan
 Ich glaube wohl, daß beide Cyanverbindun
 das Verfahren richtig modificirt, mit dem C
 wechselseitige Zersetzung Cyancetyl bilden v
 für meine Zwecke aber eine einfache, rasch
 rende Methode haben mußte, so stellte ich n
 metallen keine Versuche mehr an, sondern k
 jodür mit einer weingeistigen Lösung von C
 Kolben, welcher die Mischung enthielt, i
 Schnabel eines Liebig'schen Kühlapparats
 daß die condensirten Weingeistdämpfe wiede
 mußten und das Kochen mehrere Tage unte
 wurde der Weingeist durch Destillation en
 Rückstand mehreremal mit heißem Wasser b
 ches das Jodkalium und überschüssige Cyank
 das Cyancetyl an seiner Oberfläche in Form
 zenen Fettes abschied.

noch braun gefärbt und ich habe es
 stellt, daß es bei der Analyse die
 he geliefert hätte. Eine Hauptverun-
 äure, die schon aus einem Theil des
 rkung der heißen, alkalisch reagiren-
 ntstanden ist; löst man dieses unreine
 Weingeist, so krystallisirt beim Er-
 er Theil der Margarinsäure aus, später
 elbst nach mehrmaligem Auflösen in
 ie gelbe Farbe besitzt.

cht, in Aether und heißem Weingeist
 zt schon bei gelindem Erwärmen und
 allinisch; der Schmelzpunkt liefs sich
 a ein Theil immer viel früher schmolz,

Wasserstoffbestimmungen wurden mit
 und Sauerstoffgas, die Stickstoffbe-
 alk ausgeführt; zu den Analysen sind
 verschiedenen Darstellungen verwandt.

174 Grm. N.

9 " Kohlens. u. 0,266 Grm. Wasser.

7 " " " 0,221 " " "

net	gefunden		
	1.	2.	3.
81,2	—	77,22	78,6
13,1	—	13,3	13,1
5,7	5,4	—	—
100,0			

vom Cyandetyl zweier anderer Berei-
 stimmt und einmal 5,6 pC., das an-
 en; das ist sehr annähernd die be-
 Wasserstoff stimmt gut, aber es sind
 zu wenig gefunden, was auf eine

Verunreinigung mit einem sauerstoffhaltigen scheinlich Margarinsäure, hindeutet.

Die Ueberführung des Cyancetyls in M Kochen mit weingeistigem Kali geschah in in welchem das Cyancetyl dargestellt war. ration dauerte mindestens drei Tage und unterbrochen, als bis sich kein Ammoniak Der Weingeist wurde darauf nach Zusatz verdunstet, und der Rückstand mit Salzsä bei sich die Margarinsäure als Fettschicht ausschied.

Die Menge der Margarinsäure, welche Bereitung erhielt, betrug kaum 2 Grm. sauren Stoffen zu befreien, löste ich sie mit einer heissen weingeistigen Bleizucker Niederschlag gut ab und wusch ihn noch Weingeist. Die daraus mit Salzsäure Säure wurde einigemal aus Alkohol umkr sie in perlmutterglänzenden Schüppchen and heissem Weingeist ist sie in jedem schmilzt bei 52 bis 53° C. und erstarrt beim krystallinischen, leicht zerreiblichen Masse

Zur Analyse wurde diese Margarinsä trocknet.

0,244 Grm. lief. 0,673 Grm. Kohlens. u. O.

	berechnet	gefunden
C ₂₄	75,56	75,2
H ₃₄	12,59	12,8
O ₄	12,85	—
	100,00.	

Es wurde auch das Barytsalz durch alkoholischen Lösung der Säure mit eine von essigsaurem Baryt dargestellt; der

und bei 100° getrocknete Niederschlag

gibt 0,166 Grm. schwefelsauren Baryt.

berechnet	gefunden
20,40 pC.	20,17 pC.

der Margarinsäure beim Kochen des Cyan-

hien mir nach diesen Versuchen sehr

an die bei der Analyse gefundenen Zahlen

anderen Formel besser. Nur der Schmelz-

zweifelhaft; ich hatte ihn bei etwa 65°

Stearinsäure und Palmitinsäure liegend,

ihn noch weit unter dem der Palmitinsäure

Gottlieb und Heintz haben uns gelehrt,

ehrerer fetter Säuren einen niedrigeren

können, als die reinen Säuren, ich konnte

weise ein solches Gemisch erhalten haben,

zung zufällig mit der der Margarinsäure

n aber diese Säuren durch partielle Fäl-

, mußte mir eine bedeutendere Menge

e stehen und ich entschloß mich zu ihrer

seren Maßstabe. Es wurde genau so ver-

hin beschrieben habe, und die Analysen

sind ebenfalls schon oben angeführt. Das

Grm. Margarinsäure. Den angewandten

urtheilen, hätte weit mehr erhalten wer-

alb bei irgend einer Operation ein Verlust

a muß, der mir jedoch verborgen geblie-

nt dieser Säure lag wie vorhin bei 52

nze Menge wurde in das Barytsalz mit

übergeführt.

dem Barytsalz abgeschiedenen und bei 100°

lieferten :

0,318 Grm. 0,883 Grm. Kohlensäure
Wasser.

$C = 75,72; H = 12,89; O =$

Die heisse weingeistige Lösung dieses
nur so viel heisser weingeistiger Lösung
Baryts versetzt, daß etwa der dritte Theil
den werden mußte; diesen Niederschlag

Das Filtrat wurde mit einer zweiten
Fällung unzureichenden Menge essigsaurer
versetzt; der Niederschlag ist unter B aufge

Das letzte Filtrat endlich wurde zur
und mit überschüssigem essigsauerm Bar
derschlag ist C genannt.

Erster Niederschlag. A

0,706 Grm. Barytsalz gaben 0,242 sa

0,553 „ „ „ 0,189

Da dieses so wie die übrigen Barytsalze
Salzsäure nicht befeuchtet und daher nicht
mußte ich sie vorher mit einigen Tropfen
netzen; ich fürchtete, daß sich hiedurch
ihres Aethers beimengen könne, kochte
eine Stunde mit Kalilauge und verwandte
seife mit Salzsäure abgeschiedene Säure

Der Schmelzpunkt lag zwischen 52°

0,258 Grm. Säure lieferten 0,717 Grm.
0,287 Grm. Wasser.

$C = 75,79; H = 12,35; O = 12,86.$ B

Zweiter Niederschlag.

0,706 Grm. Barytsalz gaben 0,2355 sa

Der Schmelzpunkt der abgeschiedene

0,305 Grm. lieferten 0,3335 Grm. V
ging verloren). $H = 12,1$ pC. Ba = 1

Dritter Niederschlag. C.

essellen war so gering, daß ich mich daraufste die Säure abzuschneiden und ihren bestimmen; derselbe lag bei 49°.

ten Niederschlag (A) hatte ich so viel be- e nochmalige partielle Fällung mit ihm, vor- n konnte. Es wurden drei Niederschläge h mit A a, A b und A c bezeichne.

Erster Niederschlag. A a.

r hin, den Schmelzpunkt der abgeschiedenen en, welcher zwischen 52° bis 53° lag.

Zweiter Niederschlag. A b.

eferten 0,139 schwefelsauren Baryt. punkt der abgeschiedenen Säure lag bei

ieferten 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,212

H = 12,59; O = 11,87. Ba = 19,17.

Dritter Niederschlag. A c.

ieferten 0,249 Grm. schwefelsauren Baryt. dene Säure schmolz bei 52° bis 53°.

ieferten 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,2655

H = 12,39; O = 11,76. Ba = 20,23.

Zusammenstellung.

A.	B.	A b.	A c.
75,79		75,54	75,88
12,35	12,1	12,59	12,39
11,86		11,87	11,76

	Palmitinsäure.	Margarinsäure.
C	75,00	75,56
H	12,50	12,59
O	12,50	11,85
	A. B.	
Baryum	20,08	20,03
		19,55
	Palmitinsäure	Margarinsäure
Baryum	21,05	20,40

Vergleicht man die gefundenen Zahlen, so läßt der Kohlenstoff keinen Zweifel, daß die untersuchte Säure Margarinsäure war, wenn auch in geringer Menge eines an Kohlenstoff reicheren Kohlenstoff liegt zu sehr unter dem der Stearinsäure, man diesen Abgang auf die unvermeidlichen Verluste schieben dürfte.

Der Wasserstoffgehalt variiert bei der untersuchten Säure wenig, um ihm eine Stimme bei der Entscheidung. Der Barytgehalt endlich kommt bei weitem der Margarinsäure am nächsten, wenn auch in einigen Fällen eine Abweichung sichtbar ist, als man von einer reinen Substanz erwarten kann.

Das Wichtigste aber für die Entscheidung ist, ob ich wirklich eine neue Säure, die Margarinsäure in meinen Händen habe, scheint mir der Schmelzpunkt zu sein. Die reine Säure zwischen 52° und 53° liegend, weicht von den Schmelzpunkten der benachbarten Palmitinsäure und Stearinsäure zu sehr von diesem Schmelzpunkt ab, um für möglich zu halten. Ich fürchte aber, daß der Schmelzpunkt gerade gegen mich geltend machen wird, und hin die Margarinsäure nicht für eine einzelne Substanz gelten lassen. Weitere Untersuchungen sind erforderlich; mir ist diese Abnormität des Schmelzpunktes

te bei dieser Untersuchung, alles andere liefs
 immen, dieser Schmelzpunkt aber nicht.
 e Gesetzmäßigkeit für die Schmelzpunkte wie
 kte herrscht aber bestimmt nicht. Sehen wir
 sigsäure, die zu derselben Säurereihe wie die
 ehört, einen solchen Fall der Unregelmäßig-
 zpunkte? Sie ist unter $+ 16^{\circ}$ fest, während
 Ameisensäure und Propionsäure bei 0° noch
 och zahlreichere Beispiele für den Fall, das
 omologen Reihe höhere Schmelzpunkte als die
 ernen Glieder besitzen, liefern die zusammen-
 - und Aethyläther; erstere, obgleich die koh-
 sind häufig bei 0° fest, während die letzteren
 emperatur flüssig sind.

er einige Doppeläther und zusammen-
 tzte Aether des Cetylalkohols;
 von *Denselben*.

ie Alkohole besonders wichtige Gruppe von
 die Doppeläther und zusammengesetzten Aether,
 Cetylalkohol noch nicht studirt. Es war an-
 sicht, auch diese näher zu untersuchen, wegen
 mußte ich jedoch bald abbrechen und mich
 insäure beschränken. Die von mir schon er-
 te gebe ich als Notizen, die bei einer späte-
 ng von Nutzen sein können.
 oppeläthern habe ich den Aethyl-Cetyläther
 läther dargestellt. Natriumalkoholat und Na-
 rden in Weingeist oder Fuselöl gelöst, mit
 at, bis keine Ausscheidung von Jodnatrium

mehr zu bemerken war; durch Destillation und Abdestilliren des Wasser wurden die fremden Bestandtheile entfernt und der Doppeläther aus Weingeist umkrystallisirt.

Aethyl-Cetyläther $\left. \begin{matrix} C_{32}H_{64} \\ C_4H_8 \end{matrix} \right\} O_2$. — Aus Weingeist krystallisiert er sich in Blättchen ab, die in Alkohol und Aether löslich sind und schon bei 20° schmelzen.

0,267 Grm. lieferten 0,789 Grm. Kohlenstoff und 0,100 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	80,5	80,0
H	13,6	13,3
O	5,9	6,6

Amyl-Cetyläther $\left. \begin{matrix} C_{32}H_{64} \\ C_{10}H_{20} \end{matrix} \right\} O_2$. — Er krystallisiert wie der Aethyläther, sein Schmelzpunkt liegt bei 30°.

0,264 Grm. lieferten 0,771 Grm. Kohlenstoff und 0,100 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	79,6	80,0
H	13,8	14,0
O	6,6	5,9

Essigsäure-Cetyläther $\left. \begin{matrix} C_4H_8O_2 \\ C_{32}H_{64} \end{matrix} \right\} O_2$. —

Er krystallisiert sowohl beim Behandeln des Cetylalkohols mit Salzsäure, als auch mit Essigsäure und Schwefelsäure. In der Mischung wurde er mit Wasser gefällt und durch Auflösen in Aether und Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit erhalten. Er scheidet sich anfangs ölarig ab, nach einiger Zeit in niedriger Temperatur zu einer weißlich gelben krystallinischen Masse; er schmilzt schon bei 20°.

0,3075 Grm. lieferten 0,857 Grm. Kohlenstoff und 0,100 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet
C	76,0	76,0
H	13,0	12,7
O	11,0	11,3

Cetyläther $\left. \begin{matrix} C_{14}H_{28}O_2 \\ C_{33}H_{66} \end{matrix} \right\} O_2$. — Aequivalente
 zoyl und Cetylalkohol erwärmt ich, so lange
 wicklung wahrzunehmen war; der Rück-
 in Aether gelöst und daraus mit Weingeist
 inische Schuppen, in Aether leicht, in Wein-
 ch und bei 30° schmelzend.
 lieferten 1,085 Grm. Kohlensäure und 0,39

gefunden	berechnet
78,5	79,4
11,5	10,9
11,0	10,9
<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

en Versuche zeigen zur Genüge, daß die
 en Aether des Cetylalkohols leicht nach den-
 gewonnen werden können, welche man zur
 entsprechenden Verbindungen homologer
 et.

einige Zersetzungen des Leucins;

von *Hugo Schwanert*.

und seine Homologen reihen sich durch ihre
 Aldehyden der fetten Säuren, durch ihre
 Einfluß oxydirender Stoffe in Nitrile, Koh-
 asser, durch das Auftreten der Leucinsäure,
 w. bei Behandlung mit salpetriger Säure
 re Reactionen den merkwürdigsten Verbind-
 nie an und gewinnen noch dadurch beson-
 daß einige von ihnen — im freien oder ge-

paarten Zustände — ziemlich verbreitet im Nismus vorkommen. Erwägt man ferner Hauptzersetzungsproduct der Proteinstoffe Alkalien ist, so gewinnt die Kenntniss seiner besondere Bedeutung, indem damit eine Aufklärung jener räthselhaften Verbindungen denn erst wenn uns die chemische Natur der producte bekannt ist, können wir hoffen, die Constitution der Muttersubstanz selbst zu erhalten. Untersuchungen der Metamorphosen des Leucins sind nothwendig, um dem Ziele — Aufstellung der Formel — etwas näher zu rücken.

Das zu diesen Versuchen verwandte Material theils aus Horn, theils aus Käse durch Kochen mit Schwefelsäure dargestellt; für die günstigsten Versuche sich nach wiederholten Versuchen die folgende

Man übergießt 2 Pfund Hornspähne mit einer Lösung von 5 Pfund englischer Schwefelsäure und kocht die bald entstehende bräunliche Flüssigkeit Stunden unter stetem Erneuern des verdampften. Die noch heisse Flüssigkeit wird zur Entfernung der Schwefelsäure mit Kalk endlich bis zur alkalischen Versetzung, der sich abscheidende Gyps abfiltrirt, etwa 12 Pfund abgedampfte Filtrat zur Abklärung in Lösung befindlichen Kalks mit Oxalsäure sauren Reaction versetzt; man filtrirt vom Kalk und verdampft das Filtrat bis zur Krystallhaut. In der Regel scheiden sich senenartig gruppirte, gelbliche Blättchen und Körnchen von gleicher Farbe aus, von dem letzterem Eindampfen der Mutterlauge noch bestehen zum größten Theil aus Leucin, aber selten fehlenden Mengen von Tyrosin

ren löst man zur Trennung dieser Stoffe in so viel heißem Wasser, daß nach dem Abkochen nur ein geringer Theil sich abscheidet, während des in Wasser schwer löslichen Tyrosins während fast alles Leucin in Lösung bleibt; die Leucinlösung wird mit Thierkohle entfärbt, und das ausgeschiedene Leucin nach dem Abfiltriren auf Filterpapier aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, man es in vollkommen weißen Blättchen abzuscheiden.

Die Fällung der Säure von obiger Verdünnung 9 Theilen auf 1 Theil Hornspähne wirkte auf den Ertrag von Leucin. Während bei gleichem Kochens die Anwendung einer mit 3 Theilen englischer Schwefelsäure reichliche Menge lieferte eine mit 4 bis 5 Theilen Wasser einen geringeren Ertrag; die Anwendung einer Säure, als eben angegeben ist, zeigte keinen, aber auch keinen vorteilhaften Einfluß, die englischer Schwefelsäure konnte aus dem Rückstand nicht hergestellt werden; nur war in diesem Falle die Ausbeute äußerst schwierig. — Eine geringere Concentration der Säure kann nicht durch längeres Kochen des Gemisches gleichen werden, wie auch durch das sehr verdünnte Gemisch die Bildung des Leucins keineswegs beschleunigt wird. Hornspähne wurden in verschiedenen Verhältnissen mit der Säure 30, 24, 16, 8, 4 Theile gekocht, wobei sich keine erhebliche Differenz in der Ausbeute an Leucin, wohl aber in der Menge nach dreistündigem Kochen hatte sich schon ein Theil des Leucins gebildet, während das Tyrosin aus der Hornsubstanz entsteht, ähnlich wie es bei der Schmelzung des schmelzenden Kalihydrats stattfindet,

dagegen ist bei nicht drei Stunden d
Leucinausbeute geringer.

Hinterberger läßt nach Neut
Lösungen mit Kalk diese noch 24 St
kochen; ich habe bei Befolgung dieser
oder reineres Leucin erhalten können; e
bewirkte Entfärbung der Lösung habe
dagegen entfärbte sie sich meistens dan
felwasserstoff hindurchgeleitet wurde, un
kupferner Kessel aufgenommene Kupfer
Umständlichkeit des Einleitens von
kochende Lösung zur Fällung des Kalks
vorgeschrieben ist, veranlafte mich, O
von welcher ein geringer Ueberschuß
Leucins nicht erschwert.

1. *Einwirkung höherer Temperatur*
vorsichtigem Erhitzen sublimirt das Le
schmelzen; diese Beobachtung ist rich
allen Lehrbüchern angegeben. Dagege
schon lange von Proust und Braco
sache, daß Leucin bei stärkerem Erhit
gelbes, öliges, zuletzt erstarrendes Dest
Aufmerksamkeit erregt, welche sie verd

Wird in einer kleinen Retorte be
Leucin im Oelbade oder vorsichtig über
so bleibt es bis 160° unverändert, färb
Temperatur erst gelblich, später braun u
zu einer hellbraunen, zähflüssigen Mass
während weißse Dämpfe entwickeln. D
kälteren Theile des Retortenhalses als
und sammeln sich in der Vorlage als g
vergleichbare, ammoniakalisch riechende
starker Abkühlung zu einer gallertartigen

enen Masse erstarrt; bei dieser Destillation saures Ammoniak ab. Nach wiederholt an- sehen scheint die Bildung und Destillation productes vorzugsweise bei 180° stattzufinden, 184° wird das schmelzende Leucin stark- tigen Producte vermindern sich und ver- ändig bei 200°. Der Rückstand in der Re- eine harzige Masse, welche selbst bei 300° estillationsproducte liefert.

löst sich leichter in Weingeist als in Was- em unter Abscheidung einiger Oeltropfen, und entwickelt mit Salzsäure Kohlensäure. ung wurde zur Trockne gebracht, mit abso- ggezogen, der etwas Salmiak ungelöst liefs che Auszug wieder verdunstet; bei länge- en sich große flache Tafeln ab, die nach t etwas Wasser und Pressen zwischen Pa- sich fettig anfühlen liefsen und in Wasser ch leicht lösten. — Wenn man die wässerige lzes mit einem Ueberschufs von concentrir- mischt, so erhebt sich eine ölartige Schicht, estillation farblos übergeht und nach dem alihydrat und nochmaliger Destillation eine , stark alkalisch reagirende, zugleich nach uselöl riechende Flüssigkeit ist; das spec. e als das des Wassers und der Siedepunkt le diese Eigenschaften lassen das Destillat nnen, was auch durch die damit angestellte wurde. Ein Theil mit Salzsäure neutralisirt rid im Ueberschufs versetzt, gab einen in sich abscheidenden Niederschlag, der aus umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei e verwandt wurde :

0,1985 Grm. hinterließen nach dem Glühen

0,193 " " " " "



berechnet	gefunden
33,66	33,67

Der nach der Destillation des Leucins bleibende geringe Rückstand ist dunkelbraunlich löslich, dagegen in heißem Weingeist unlöslich, konnte ihn nicht zur Analyse rein genug zu erhalten.

Sieht man diesen Rückstand, die geringen Mengen des Leucins im Destillate und das Ammoniumchlorid an, so zerlegt sich das Leucin in Kohlensäure und Amylamin.

2. *Einwirkung der Schwefelsäure auf Leucin.* Leucin löst sich in rauchender Schwefelsäure mit Entwicklung, welche nur durch die den Leucin überhängende Luft verursacht wird; je mehr Luft man vermeidet, desto farbloser wird die Lösung. Leucin wird dann stark bräunt, wenn man das Leucin in Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt. In kleinen Portionen Leucin mit Schwefelsäure behandelt, löst sich entweder beim Lösen jede Erwärmung bis 100° erwärmte oder auch 1/2 Stunde bei dieser Temperatur erhielt. Jede dieser Lösungen mit Wasser verdünnt, erwärmt, mit kohlenstoffsaurem Ueberschuß versetzt, dann heiß filtrirt, hinterläßt mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit, welche abgedampft. Die hierbei sich abscheidende Substanz ist von jeder Darstellung besonders analysirt und stellt sich als reines Leucin.

Ein vierstündiges Erhitzen des Leucins in Schwefelsäure im Luftbade auf 150° veranlaßt die Entwicklung von schwefliger Säure und

wie vorhin erwähnt, mit kohlensaurem Baryt, so erhält man wieder unzersetzt die Verbindung desselben mit der Schwefelsäure. Das charakterisirte Zersetzungsproduct ist auf diesem Wege zu erreichen.

Man untersuchte nun das Verhalten des Leucins gegen die Schwefelsäure. Das Anhydrid wird von dem Leucin unter mäßiger Erwärmung rasch absorbirt und es bildet sich eine braune, geruchlose, schwer fließende Masse, welche sich bei längerem Erwärmen auf 100° C. zu schäumen Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryt behandelte Lösung liefert bei weitem weniger Leucin, wenn sie angewandt wurde, und außerdem eine Menge einer braunen, zähen Masse, welche in Wasser nach dem Uebersättigen mit Kalk Ammoniaklösung den Geruch zu erkennen ist, auch etwas entwickelt.

Bei der Lösung des Leucins in Schwefelsäure mit Wasser, nachdem durch Erhitzen auf 100° C. schweflige Säure entwickelt waren, bemerkte man einen obstähnlichen Geruch. Bei der Destillation eine ätherisch riechende, trübe Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit in zwei Schichten trennte. Die obere Wasser, die obere wurde mit etwas Kalilauge behandelt, die Säure, mit Chlorcalcium von Wasser befreit, die war wasserhell, leicht beweglich, siedete rasch mit leuchtender Flamme, löste sich in allen Flüssigkeiten, Weingeist und Aether, wenig in Wasser und wurde durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Alkali zu einer krystallinischen Masse; es war mithin der Leucinsäure, wie durch die folgende Analyse

0,233 Grm. lieferten 0,590 Grm. CO₂

		berechnet
C ₁₀	60	69,8
H ₁₀	10	11,6
O ₃	16	18,6
	86	100,0.

3. Einwirkung des Chlors auf Le

Theilen Wasser übergossenes Leucin in
 torte einem Chlorstrome ausgesetzt, so
 Erwärmung und Gasentwicklung. Die
 trübt sich mehr und mehr und scheidet
 fläche ein rothgelbes, öliges Liquidum
 während des Chloreinleitens zum Theil
 ständig aber erst durch Anwendung
 flüchtig wird. Das Chlor scheint auch
 einzuwirken, denn an den großen,
 schwimmenden Oeltropfen ist fortwähre
 zu bemerken. Es bleibt in der Retort
 Flüssigkeit, welche durch Chlor nicht
 bei einigen Versuchen schieden sich
 Weingeist lösliche Krystallblättchen ab.

Das bei Einwirkung des Chlors auf
 Gas ist Kohlensäure, denn in Kalkwasser
 starken weissen Niederschlag. Die auf
 mende ölige Flüssigkeit wurde durch Sc
 vom Chlor befreit, über Chlorcalcium g
 cirt; sie ging wasserhell über, roch a
 mandelöl ähnlich, schmeckte scharf gew
 Papier einen wieder verschwindenden Fe
 kaum in Wasser, aber leicht in Weing
 siedete bei 130 bis 132°. Bis auf eine
 punkt zeigte dieses Product alle Eigens
 nitrils; die Analysen ergaben jedoch ein

lieferten 0,630 Grm. CO₂ und 0,236 Grm. HO
 „ 0,107 „ Chlorsilber
 „ 0,02936 „ Stickstoff
 „ 0,647 „ CO₂ und 0,234 Grm. HO
 „ 0,076 „ Chlorsilber
 „ 0,04331 „ Stickstoff.

als sich erst nach dem Glühen der Substanz
 sen. — Wenn man den Chlorgehalt als von
 — C₁₀H₈ClN — herrührend annimmt und
 Chlorgehalt entsprechende Menge Kohlenstoff,
 Stickstoff von den gefundenen Zahlen ab-
 der Rest die Zusammensetzung des Valeronsäure-
 nitrils, nämlich die Analyse der zweiten Substanz

Valeronitril	Chlorvaleronitril
72,29	C ₁₀ 51,07
10,84	H ₈ 6,81
16,87	Cl 30,21
	N 11,91
100,00	100,00.

I.

Chlorvaleronitril	+	Valeronitril	oder	Procentgehalt
22,95	+	40,56	oder	72,66 pC.
3,06	+	6,64	„	11,89 „
13,58	+	—	„	— „
5,35	+	8,61	„	15,45 „
44,94	+	55,81	„	100,00.

II.

Chlorvaleronitril	+	Valeronitril	oder	Procentgehalt
14,67	+	52,26	oder	72,78 pC.
1,95	+	7,95	„	11,06 „
8,68	+	—	„	— „
3,42	+	14,59	„	16,16 „
28,72	+	71,80	„	100,00 „

Das Destillat ist mithin Valeronitril, geraden Mengen Chlorvaleronitril, welches den Siedepunkt bedingt.

Die nach der Behandlung mit Chlor in wässriger saure Leucinlösung färbt sich beim Erhitzen in Wasserbade dunkelbraun und scheidet nach Abfiltration Krystallblättchen ab, welche nach dem Waschen mit Weingeist und Pressen zwischen Papierarten glänzend erscheinen, schwach sauer reagirend, beim Verbrennen einen Geruch nach brennendem Eiweiß entwickeln.

0,2175 Grm. lieferten 0,385 Grm. CO₂ und
 0,178 „ „ 0,068 „ Chlorsilber
 0,505 „ „ 0,04704 „ Stickstoff

Diese Krystalle sind hiernach eine Verbindung von 1 Atomen Leucin mit 1 Atom Salzsäure 2 C₅H₉N₂O₄Cl

	Berechnet	Gefunden
C	48,24	48,27
H	9,04	9,42
N	9,37	9,31
Cl	11,91	12,25
O	21,44	—
	100,00	—

Gleich zusammengesetzte Salzsäureverbindung von Glycin und Alanin schon bekannt.

Von dem krystallinischen gelben Körper, dessen Umstände unter noch nicht ermittelten Umständen des Chlors ausscheidet, habe ich leider keine vollständige Analyse, da die Menge, die sich bildet, sich auf der Oberfläche der Lösung bildet. Der Theil der Retorte, besteht aus kleinen Blättchen, gelblich ins Grüne schillernd, löst sich ziemlich schwierig in Weingeist, mit weinroter

lässt sich unverändert sublimiren; seine wenig liefert beim Eindampfen oder freiwilligen wenige Krystalle, sie färbt sich braun und einen harzigen Rückstand. Aehnliche Umwandlungen der Krystalle, wenn während ihrer Abscheidung die Leucinlösung diese anhaltend gekocht wird. Dieses Product durch Einwirkung des Chlors entstanden, denn erst nach dessen Auftreten; ist dasselbe abdestillirt, so werden auch beim Einleiten des Chlors in die salzsaure Leucinsäure keine Krystalle mehr gebildet. Die folgenden Stickstoffbestimmungen gestatten noch Aufschluss über ihre Zusammensetzung:

lieferten 0,00271 Grm. Stickstoff = 2,07 pC.

lieferten 0,257 Grm. Chlorsilber = 58,86

Nach Versuche darüber angestellt, ob bei dieser Chlorierung des Leucins durch Chlor die Gegenwart von Wasser nöthig ist.

Leucins durch Chlor die Gegenwart von Wasser nöthig ist. Ein trockenes Chlorgas über trockenes Leucin geleitet, bedingt eine bedeutende Wärmeentwicklung und starke Färbung des Leucins statt; wenn jedoch der Apparat während der Chlorierung durch Eis gut gekühlt wird, so erscheint das Leucin nach mehrstündigem Ueberleiten des Chlors nur schwach gelblich. Bei quantitativer Ausführung ergiebt sich stets eine Gewichtszunahme des Leucins von 1,1 bis 27,4 pC., und wenn man diese für die Bildung von 1 Atom Chlor zu 1 Atom Leucin annehmen würde, so scheint 1 Atom Chlor zu 1 Atom Leucin zu gehören, wonach die berechnete Gewichtszunahme 17,1 pC. sein würde; da aber organische Körper gewöhnlich mit weniger als 2 Atomen Chlor vereinigen, so ist die Verbindung von 1 Atom Chlor mit 1 Atom Leucin

sehr unwahrscheinlich. — Durch den Geruch dem die Gegenwart von Valeronitril in die Leucin entdecken und somit auch auf eine wickelung von Kohlensäure schliessen; wurden bei wiederholten Versuchen nachge

Zu dem Ende leitete ich die Gase, w kung des trockenen Chlors auf kalt gehal treten, in Kalkwasser, woraus sich kohlenSau als nach etwa 2 Stunden kein Chlor mehr erwärmte ich die Retorte, welche das Leucin wobei ein gelbliches Oel übergieng, das se genschaften nach für Valeronitril erkannt w Erwärmung bräunte sich das Leucin sehr s sich nicht mehr vollständig in Wasser, ab Weingeist.

Bei der Analyse des mit Chlor in der Leucins wurde das Chlor theils mit salpeter aus der weingeistigen Lösung gefällt, theils geglühten Substanz bestimmt.

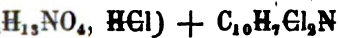
1. 0,263 Grm. in Weingeist gelöst und gaben 0,194 Grm. Chlorsilber = 1
0,286 Grm. derselben Substanz mit ferten 0,301 Grm. Chlorsilber = 2
2. 0,2815 Grm. Substanz anderer Be in weingeistiger Lösung 0,214 = 18,7 pC. Chlor.
0,222 Grm. mit Kalk geglüht lief Chlorsilber = 24,5 pC. Chlor.

Diese Analysen zeigen, dafs das Chlor säure, theils den Wasserstoff substituierend behandelten Leucin enthalten ist; die Subs sich nur auf das Valeronitril, denn kocht mit Silberoxyd (wobei das Chlorvaleronitri

Das Filtrat reines chlorfreies Leucin. Auch Atom Chlor passende Gewichtszunahme des Leucins: Bei niedriger Temperatur wird allein Kohlensäure, aber nicht das Valeronitril durch dieses wirkt das Chlor, indem es Wasser und so fast genau den Gewichtsverlust durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht.



Das Salz von 7 At. Chlor und 7 At. Leucin ist das bei Einwirkung des Chlors auf Leucin erhaltene, es ist wirklich ein Gemenge von der Zusammen-



Chlorbestimmungen: Der ganze Chlorgehalt beträgt 24,6 pC., von welchem aber nur 18,7 pC. in der Verbindung vorhanden sind.

berechnet	gefunden	
	1.	2.
18,4	18,2	18,7 pC. Chlor.
24,6	25,8	24,5 pC. Chlor.

Es nimmt mithin bei der Zersetzung des Leucins einen kleinen Antheil, denn auch trockenes Leucin zerfällt in Kohlensäure, Valeronitril und Wasserstoff; es verbindet sich mit Chlor Salzsäure, die sich mit dem noch vorhandenen Wasserstoff verbindet, während zugleich ein Theil des Leucins in Valeronitril substituierend wirkt.

Das Salz hält sich gegen Leucin ganz analog dem trockenen Leucin, dieselben Zersetzungsproducte auf unter Einwirkung von Bromwasserstoff-Leucin.

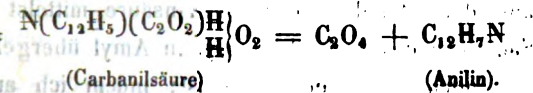
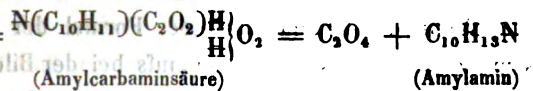
Einwirkung von Jodäthyl auf Leucin. — Trockenes Leucin in flüssigem Jodäthyl in verschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, scheint keine Veränderung zu erleiden.

rung zu erleiden; bei 110° tritt langsam
 zu einer braunen, syrupdicken Flüssigkeit
 Wasser kaum, in Weingeist leicht löslich.
 Die weingeistige Lösung nach dem Abdampfen
 schüssig angewandten Jodäthyls mit Silber
 in Menge sich abscheidende Jodsilber ab
 löste Silber mit Schwefelwasserstoff entfiel
 eine gelblich gefärbte Lösung, aus der beim
 dunsten des Weingeistes krystallinische
 ähnliche Blättchen abscheiden. Die Analyse
 sie unverändertes Leucin sind: 0,248
 Grm. = 10,7 pC. Stickstoff; der für Leucin
 centgehalt ist 10,6 Stickstoff. Wasserstoff
 nicht durch Aethyl substituirt.

Von der elementaren Zusammensetzung
 gehend lassen sich die erwähnten Zer-
 leicht erklären. Ein Atom Kohlensäure
 amn addirt geben die Zusammensetzung
 sich in beide Verbindungen in hoher Tem-
 Bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrats
 achten, daß erst nach dem Wasserzusatz be-
 lige Säure und Valeraldehyd auftreten, von
 wesentlichem Einfluß ist. — Die Bildung
 und der Kohlensäure aus Leucin ist durch
 des Wasserstoffs durch Chlor zu erklären.
 setzung sich bildende Salzsäure vereinigt
 zersetzt gebliebenen Leucin, und da
 das Chlor nicht mehr einwirkt, so entge-
 der Umwandlung in Kohlensäure und
 kann eine große Menge Valeronitril er-
 in die kalte Lösung des Leucins Ch-

ure wird dann vom Kali aufgenommen, und
 igt der Zersetzung durch Chlor ausgesetzt.

n Zersetzungen läßt sich eine rationelle For-
 eucin aufstellen, welche die meisten Verhält-
 sehr gut erklärt und es mit anderen Verbind-
 e Gruppe bringt. Das Zerfallen des Leucins
 peratur in Amylamin und Kohlensäure erinnert
 en der *Carbanilsäure* oder *Anthranilsäure* bei
 llung, und ich halte es für wahrscheinlich, daß
mylcarbaminsäure ist. Folgende Gleichungen
 der Zersetzung beider Substanzen:



dlung mit salpetriger Säure liefern Leucin und
 die Leucinsäure und Salicylsäure, beide müs-
 echende Glieder verschiedener Reihen ange-

m Gesichtspunkte ausgehend hoffte ich mittelst
 aus dem Leucin die der Sulfamylsäure ent-
 famylaminsäure zu erhalten, aber meine Er-
 l nicht erfüllt; jedoch lassen sich die beobach-
 gsproducte — Valeral, Kohlensäure, Ammoniak
 e Säure — aus der angenommenen Formel
 ableiten: Der Valeraldehyd ist durch Oxydation
 ch die Schwefelsäure entstanden, daher das
 schwefligen Säure, Kohlensäure und Ammoniak
 Bestandtheile, welche vom Leucin nach Abzug
 ppe übrig bleiben; möglicher Weise hat sich
 g die Sulfamylaminsäure gebildet, durch deren
 e genannten Producte erst entstanden sind.

wofür besonders der Umstand zu sprechen scheint, dass die saure Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Amylamin beim Neutralisiren mit Kalk Amylamin entwickelt. Dass durch oxydirende Substanzen, durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure u. s. w. sich Kohlensäureamylnitril bilden, ist nach der Formel der Amylcarbamylsäure das Leucin, welche die Radicale Carbamyl und Amyl enthält, sehr begreiflich; die Oxydation erstreckt sich auf den Wasserstoff, die als Wasser oder Salzsäure aus dem Amylamin der Rest enthält die Elemente für Kohlensäureamylnitril.

Wenn das Leucin nach der Formel der Amylcarbamylsäure zusammengesetzt ist, so muss bei der Bildung des Amylamin aus dem Aldehyd der Valeriansäure mittelst Salzsäure das Radical Valeryl in Amyl übergehen, was bisher noch nicht beobachtet ist; indem ich aus dem Amylamin darstellte, ist der Beweis für diese Verbindung geliefert, und es scheint mir nicht gewagter, die Bildung des Amyls aus dem Valeryl schon beim Kochen mit Salzsäure und Blausäure, als bei einer Temperatur von 160° C. die Wirkung eines fremden Körpers anzunehmen, in den Fällen hat man aber nach den angeführten Versuchen nur zu wählen.

4) Verbindungen der Anthranilsäure mit Amylamin

von W. Kubel.

Sind Leucin und Anthranilsäure ähnlich combinirt, wie es in der vorhergehenden Abhandlung scheinlich gemacht ist, so muss man viele von

haften auch bei dieser finden. Die Fähigkeit, zu verbinden, ist vom Leucin bekannt, war Anthranilsäure aber noch nicht beobachtet; meine Versuche mit Anthranilsäure sollten zunächst diesen Punkt klar bringen.

Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$, HCl. — Aus Indigo erhaltene Anthranilsäure absorbiert trockenes Salzsäuregas jedoch sehr schwer, so eine constante Vertheilung. Löst man die Anthranilsäure in verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln heraus. Nach dem Erhitzen lieferten 0,283 Grm. derselben 0,107 Silber :

	berechnet	gefunden
Chlor	20,46	20,44 pC.

Die Verbindung liefert diese Verbindung ein krystallinisches Salz, das den Reactionen nach salzsaures Anilin ist.

Salpetersäure-Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$, NHO_3 . — Sie krystallisirt aus der Verbindung mit 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd erhalten; das vom Chlorsilber erhalten wird beim Verdunsten grofse prismatische Krystalle, die in kochendem Weingeist leicht löslich sind. Löst man die Salzsäure-Anthranilsäure mit 2 Atomen Silberoxyd vermischt, so krystallisirt aus der verdünnten Lösung nach der Concentration allerdings eine Verbindung, die jedoch bei mehreren Versuchen nicht krystallisirt, als der Formel $C_{14}H_7NO_4$, NHO_3 entspricht. Salpetersaurer Baryt vereinigte sich mit salpetersäurem Silberoxyd; aus den gemischten Verbindungen krystallisirte jede Verbindung für sich.

Schwefelsäure-Anthranilsäure $2 C_{14}H_7NO_4$, $S_2H_2O_6$. — Löst man die Salzsäureverbindung und schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser, so krystallisirt aus der verdünnten Lösung nach der Concentration allerdings eine Verbindung, die jedoch bei mehreren Versuchen nicht krystallisirt, als der Formel $2 C_{14}H_7NO_4$, $S_2H_2O_6$ entspricht.

Silberoxyd dargestellt und bildet meist concentrirte Nadeln.

0,184 Grm., über Schwefelsäure getrocknet
0,115 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Schwefelsäure	21,50	21,4

Oxalsäure - Anthranilsäure $2 C_{14}H_9NO_4$, C_4
der Salzsäureverbindung und oxalsaurem Silberoxyd
krystallisirt sie in kleinen seidenglänzenden Schuppen.

0,226 Grm. bei 100° getrocknet wurden mit
und der gegläubte oxalsäure Kalk mit Schwefelsäure
felsauren Kalk verwandelt; dieser wog 0,09
sprechend 0,04763 Grm. Oxalsäure.

	berechnet	gefunden
Oxalsäure	20,8	21,0 pC

5) Notiz über Chlorstyrol;

von Denselben.

Styrolchlorür, $C_{10}H_7Cl_2$, wurde durch
trockenem Chlorgas in trockenem Styrol darges
mit weingeistigem Kali erwärmt, so entsteht
angenehm riechendes Oel, das die Augen stark
reizt. Diese letzte Verbindung zersetzt sich b
lation unter starker Salzsäureentwicklung, ka
Wasserdämpfen farblos überdestillirt werden;
stimmung lieferte 18,58 pC. Chlor, währen
 $C_{10}H_7Cl$, 25,58 pC. enthält.

Läfst man dieses Oel mit wenig Wasser i
der Luft stehen, so nimmt das Wasser bald st
action von freier Salzsäure an und es scheiden

alle wurden zwischen Papier geprefst
gereinigt. Alle Eigenschaften der
Benzoësäure, womit auch die gefundene
übereinstimmte.

0,7765 Grm. Kohlensäure und 0,136

berechnet	gefunden
68,85	68,32
4,92	4,87
26,23	—
<u>100,00.</u>	

die Sulfobenzoësäure;

Umprecht und L. v. Uslar.

spielen in der organischen Chemie ei-
genen, die man mit dem Namen „ge-
bezeichnet. Man hat aber wohl zu
Ausdruck in zwei ganz verschiedenen
wird, und muß gestehen, daß er in
de nicht zur Entwicklung der Chemie

g ist zuerst von Gerhardt*) 1839
ch nicht alle Verbindungen, die er als
Verbindungen anführt, zufolge neuerer
Formel behalten haben, so können sie
liegenden Zweck zur Erläuterung des
en. Von Kane war durch Einwirkung

der Schwefelsäure auf Terpentinöl eine Säure
 Kalksalz die Zusammensetzung $C_{20}H_{16} \cdot SO_3$, Ca
 und von demselben Chemiker aus Aceton und
 zwei Säuren, für deren Kalksalze die Formeln
 CaO und $C_6H_6O_2 \cdot SO_3$, CaO gegeben wurden
 Mitscherlich durch Lösen des Sulfobenzids
 — in Schwefelsäure eine Säure dargestellt,
 man $C_{12}H_8(SO_2) \cdot SO_3$, CaO schreiben kann
 folgert Gerhardt, daß die Schwefelsäure sich
 welche keine Metalloxyde sind, vereinigen ka
 zersetzen und ohne eine andere Sättigungss
 langen; da dieses nicht die gewöhnliche Ve
 ist, wie man sie in den Salzen findet, auch
 stitution, da weder aus der Schwefelsäure no
 renten Körper etwas ausgetreten und in beid
 stituirt ist, so muß dieses eine besondere
 Verbindung sein, welche man *Paarung* nenne
 der Sulfophenylsäure ist mit der Schwefelsä
 benzid $C_{12}H_8(SO_2)$ gepaart und dieser letz
Paarling genannt; in den übrigen oben angef
 läßt sich der Paarling leicht erkennen.

Zu den gepaarten Verbindungen zählte Gerhardt
 die Aethersäuren: Methylschwefelsäure ist Sch
 bunden mit dem Paarling $C_2H_5(SO_2)O_2$, also
 $SO_3 + HO$. — Die Aetherschwefelsäure ist
 $SO_3 + HO$ u. s. w. — Aus dem Umstande,
 Salzen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammonia
 den, dem Harnstoff u. s. w. immer 1 Aeq. W
 ches ohne Zerstörung der Verbindung nich
 werden kann, schließt er, daß nicht das
 die Alkaloide es sind, welche die Säure sät
 Wasser, das mit ihnen *gepaart* sein soll.

und (neutralen) zusammengesetzten Aether gegen nicht zu den gepaarten Verbindungen, betrachtet sie als Substitutionsproducte. Wirken Cyanoyl und Ammoniak auf einander, so entsteht die Base $C_{14}H_8O_2$ und NH_3 bleiben in Verbindung $(NH_3)_2O_2$.

*) zog gleichzeitig aus theoretischen Rückschlüssen, daß, da 7 Atome Sauerstoff die größte Zahl sei, welche sich mit 1 Atom eines organischen Elements verbinden kann, aber viele organische Verbindungen mit mehr als 7 Atomen Sauerstoff bekannt seien, welche Verbindungsart bestehen müsse, die man in der Naphtalinschwefelsäure antrifft, wo das Naphtalin mit Schwefelsäure verbunden hat und diese sich doch zu Salzen vereinigt, ohne das Naphtalin zu zerstören. Wenn nun 1 Atom Säure mit ein oder mehreren Atomen eines sauerstoffhaltigen Körpers diese Art verbindet, so erhält man *scheinbar* Säuren mit mehr als 7 Atomen Sauerstoff. — Offenbar bespricht Berzelius die Verbindungen, welche Gerhardt gepaart hat, ohne ihnen aber noch keine besondere Benennung zu geben. In der Abhandlung Gerhardt's in seinem Jahresbericht (1838) Gnade wiederfahren; aber schon im folgenden (1840) nimmt er bei Besprechung der sogenannten Platinbase den Gegenstand wieder auf und schlägt die von Gerhardt vorgeschlagenen Namen „*Paarlinge*“ an; in der Reiset'schen Base verbindet er die Platinbase mit dem Ammoniak gepaart, d. h. so vereinigt, daß die basischen Ei-

Jahresbericht (1838) Bd. XIX, S. 350.

(1840) Bd. XX, S. 281.

(1841) Bd. XXI, S. 105.

enschaften des Ammoniaks dadurch nicht a
den; in der Indigoschwefelsäure ist der In
mit der Schwefelsäure verbunden u. s. w.
paarte Säuren als solche, die sich mit einem
bunden haben, daß er beim Sättigen mit
abgeschieden und die Sättigungscapacität
nicht dadurch vermehrt oder vermindert wi
mehrung der Sättigungscapacität hat man mi
säure und bei Verminderung mit einem saure

Später nahm Berzelius die gepaarte
im Wesentlichen in demselben Sinne und
meisten organischen Verbindungen solche Pa
blicken. Die immer zahlreicher entdeckte
producte, sogar Basen, in welche für Wasse
getreten war, ohne die basischen Eigenschaf
zuheben, gefährdeten die electrochemischen G
Grade; um letztere in Kraft zu erhalten wur
der Verbindungen getheilt oder vervielfältigt
renter Paarling herauszurechnen war, dem
den Character der Verbindung Einfluß zu üb
dürfnis die electronegativen oder electropo
zugeheilt werden konnten. — Bei diesen
Formeln wurden die Entstehung, Metamorph
kalischen Eigenschaften der Verbindung v
gezogen, wenn nur den electrochemischen
nüge geschah.

In welche Unsicherheiten die Chemie
wenn man bei Aufstellung der Formeln nur
erscheinung berücksichtigt, und welcher
Phantasie gelassen wird, wenn außerdem
wie diese electrochemische, sich nur in weni
das Experiment bestätigen läßt, ist vorherzu
Berzelius in der letzten Ausgabe seines

paarten Verbindungen sind auch von
gern bei weitem nicht alle ange-

dagegen bald den zuerst von ihm
zelius angenommenen Begriff der
. — Schon 1844 in seinem Précis de
hrt er als Hauptrepräsentanten der
durch Einwirkung der Schwefelsäure
t, Carbonsäure u. s. w. entstehenden
ber nicht die Elemente der Schwefel-
schen Stoffe enthalten, sondern die
vermindert um 2 Atome Wasser. Er
en gepaarten Verbindungen vorzugs-
hlen, welche aufser von der Schwe-
Phosphorsäure, Arsensäure, Kohlen-
lenstoff gebildet werden können. —
urent veröffentlichte er 1848 *) eine
de, die sie zu den gepaarten Ver-
sie rechneten jetzt zu denselben alle
e durch Vereinigung zweier Stoffe
ser entstehen und fähig sind, beide
gen, wenn dieselben von Neuem die
aufnehmen“. In einem bald darauf
Gerhardt's**), hervorgerufen von
's***) über die oben erwähnte Ab-
nders hervor, das bei gepaarten Ver-
änglich nöthig sei, Beides, Bildung
experimentalem Wege ausführen zu
weder die Bildung oder die Zerlegung

Phys. LXVIII, 43.

rend. des trav. de Chim. 1849, p. 76.

II, 47.

sich realisiren lasse. Ein Beispiel w
 machen. Aus Benzoëssäure entsteht die



Diese Gleichung drückt die Bildung un
 trobenzoëssäure, einer *gepaarten* Verbindu
 die Bildung aus Benzoëssäure und Salz
 Zerlegung in beide Componenten bis jet
 dieser *gepaarten* Verbindungen entstehe
 die Elemente des Wassers austreten, z.
 Aether und Amide durch Einwirkung g
 Alkohole und Ammoniak; ferner sind
 bekannt, wo aufer der *gepaarten* Verh
 auftritt, z. B. die Camphoranilsäure aus
 säureanhydrid. Das Austreten von W
 einer *gepaarten* Verbindung ist nur, die
 zeigende, aber nicht unbedingt nothwe

Wird aber der Begriff der *gepaar*
 weit gefasst, so leuchtet ein, daß
 Gruppe von Körpern dazu gerechnet w
 fast alle organischen Verbindungen, die
 sowohl saure als neutrale, die Nitrover
 Einwirkung der Schwefelsäure entste
 und noch viele andere. Zählt man
 verbindungen, also Substitutionsprod
 auch die Chlorsubstitutionsproducte? w
 benzoëssäure eben so gut wie die Ni
 Austreten von Wasser bei Bildung der
 gen soll ja nicht als Kennzeichen ange
 zu viele Reactionen bekannt sind, bei v
 ohne gleichzeitige Bildung von Wasser
 Zerlegung dieser Verbindungen in ihr
 Aufnahme von Wasser; denn es ist ge
 den Nitroverbindungen z. B. nicht der K

sch, dem sie ihre Entstehung verdanken, ist derselbe, sich fast überall bei Wirkung der Stoffe auf einander, es ist die wechselseitige Zersetzung.

Fassen wir die Gruppierung der Elemente in den organischen Verbindungen ins Auge, — die aber immer hypothetisch für uns bleibt, da wir nur mittelbar aus der Bildung und Zersetzung der Körper darauf schliessen können —, so lässt sich nicht läugnen, dass sie hiernach in zwei Abtheilungen gebracht werden können. Wir müssen dann die Salze dieser Aether von den übrigen Verbindungen trennen; und zwar ist hier der Unterschied statt, dass bei Bildung der Salze der Aether das Radical der Säure unberührt bleibt und das Wasser- oder Alkoholradical nur den Wasserstoff ausserhalb des Radicals vertritt, dass in den Nitroverbindungen, Sulfonverbindungen u. s. w. dagegen das Radical selbst eine Veränderung erleidet. Letztere Verbindungen könnte man als *gepaarte* von den Aethern und Salzen unterscheiden.

Ein Bedenken wirft sich hier auf: Sind die sauren Aether wirklich gleich constituirt mit den sauren Salzen, also der saure Aether der Oxalsäure entsprechend dem sauren Oxalat Kali:

$$\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_3)\text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_4 \text{ und } \left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{KH} \end{matrix} \right\} \text{O}_4;$$
 oder ist der saure Aether vielmehr $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_4 \left\{ \text{O}_2 \right.$ zu schreiben, d. h. ist er eine einbasische Säure mit dem Radical $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_2$?

Die Formel zeigt auf den ersten Blick, dass sichere Entscheidung durch Bestimmung des spec. Volums gewonnen werden kann, da bei der ersten Annahme 4 Atome, bei der zweiten 3 Atome Sauerstoff ausserhalb des Radicals auftreten können. Man kann aber auch eine chemische Untersuchung Aufschluss geben und würde zu Gunsten der letzteren Ansicht sprechen, wenn das Radical $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_2$ an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in die Typen eingeführt werden könnte.

Nur in dem oben angedeuteten Sinne der gepaarten Verbindungen von den gerechtfertigt. Legt man den hervorgehenden nicht so große Wichtigkeit bei, und zu dieser Trennung zu geben, so ist es Gründe für dieselbe zu finden.

Die Verhandlungen über die gepaarten sind nicht nutzlos für die Wissenschaften, indem sie besonders das Gesetz der Sättigungsbasis, welche für eine Verbindung aus der Sättigungscapacität der Componenten berechnet wird, in seiner früheren Form $B = (b + b')$ Sättigungscapacität der entstehenden Verbindung, die Sättigungscapacität der beiden Componenten, noch der Beschränkung bedurfte, bei dem Auftreten mehr als zwei Componenten, die folgenden Paarungen annehmen zu müssen würde z. B. nach obiger Formel dreibasig, wenn die 3 Aeq. Salpetersäure ist $b = 3$, wenn die 1 Aeq. Ammoniak ist $b' = 1$, so ist $B = 3 + 1 = 4$ ist.

Nimmt man aber an, daß aus Salpetersäure erst Nitrocarbolsäure, aus dieser Binitrocarbolsäure und aus dieser und Trinitrocarbolsäure oder Pikrinsäure entsteht, so kann nach obiger Formel ein richtiges Resultat erhalten werden:

$$B = 1 + 1 - 1 = 1^a \text{ (Basicität der Nitrocarbolsäure)}$$

$$B = 1 + 1^a - 1 = 1^b \text{ (Basicität der Binitrocarbolsäure)}$$

$$B = 1 + 1^b - 1 = 1 \text{ (Basicität der Trinitrocarbolsäure)}$$

Die von Gerhardt dagegen im Lehrbuch der organischen Chemie Piria gefundene Formel scheint sich auf die gepaarten Verbindungen anwenden zu lassen:

$$B = b + b' - n \text{ (n = Anzahl der Componenten)}$$

Die Basicität einer Verbindung ist gleich der Summe der Componenten $b + b'$, vermindert um die Componenten weniger 1. — Die Basicität der hiernach:

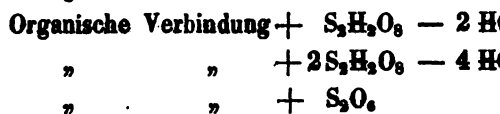
$$= 3 + 1 - (4 - 1) = 1.$$

Die Formel gilt nicht nur für die Amide, Anilide, zusammengesetzten, Nitroverbindungen und die von der Schwefelsubstitutionsverbindungen, sondern auch für die Substitutionsproducte, die Salze, kurz für Verbindungen, in welchen man zwei oder mehrere Componenten von bekannter Basicität unterscheiden kann. Sie lässt sich in der Umkehrung anwenden und aus der Basicität einer Säure z. B. auf ihre Componenten schließen. Bei natürlich auch die übrigen Reactionen bedenken müssen. Dehnt man diesen Versuch auf alle vorkommenden Säuren aus, so ergeben sich interessante Beziehungen zwischen verschiedenen Gruppen.

Die besondere Gruppe der gepaarten Verbindungen sind die sogenannten Sulfosäuren, die durch die Einwirkung der Schwefelsäure oder ihres Anhydrids auf organische Kohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen. Sie haben früh die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt, zuerst als Beispiele für gepaarte Verbindungen und sind auf die verschiedenartigste Weise untersucht worden. Nach den neuesten Untersuchungen von G. L. Bancel und Chiozza über die Sulfophenylsäure, von Hofmann und Buckton über mehrere Sulfosäuren, und endlich nach den Abhandlungen von G. L. Bancel über diese Verbindungen, sollte man es nicht unterlassen, denselben Gegenstand noch einmal zu unterwerfen; wenn man aber nichts Neues über diese Säuren noch heute als gepaarte Verbindungen

dungen der Schwefelsäure, Unterschwefelsäure u. s. w. aufgeführt findet, so wird dadurch entschuldigt sein.

Beachtet man zuerst die Bildungen d findet man, dafs sie immer nach folgenden sich gehen :



Für jedes Aequivalent Schwefelsäure v Wasser abgeschieden, oder wendet man Sc ger 2 Aeq. Wasser an, d. i. Schwefelsäure einigen sich beide Körper direct.

Sollten nun nicht bei so vollkommen g auch gleich constituirte Producte entstehe kung der Schwefelsäure in allen Fällen entstehen, dieselbe sein? Gewifs wird je diese Frage von vornherein bejahen und der Producte hat dafür auch den Beweis g stehen nämlich immer Säuren, die für W dical der Schwefelsäure enthalten. Wir ha Wirkung der Schwefelsäure zu thun, die n tersäure bei Bildung der Nitroverbindung Chlors bei Bildung der Chlorsubstitutionspr sammenfällt. Auf einen speciellen Fall ang noch klarer werden :

Sulfobenzoësäure, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_{10}$, entsteh und Schwefelsäureanhydrid, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4 + \text{S}_2\text{O}_4$ sie ist eine zweibasische Säure, deren $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{S}_2\text{O}_4)_2\text{O}_4$ zu schreiben ist und d H_2

Radical $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2$ sich für 2 Aequivale den Typen placiren läfst.

der alten und neuen Ansicht die Sulfosäuren
 en, zeigt die folgende Tabelle :

		Neue Ansicht
$\text{SO}_3 + 2\text{HO}$	Sulfoessigsäure	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$
$+ 2\text{HO}$	Sulfobenzoësäure	$\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$
	Sulfophenylsäure	$\text{C}_{13}\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{H} \end{array} \right.$
$+ \text{SO}_3\text{HO}$	Sulfocarbolsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{H} \end{array} \right.$
$- \text{HO}$	Isäthionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{H} \end{array} \right.$

r nicht alle, nur einige der wichtigsten Gliedern angeführt. Während also nach der von neuen Ansicht in allen diesen Säuren S_2O_4 in getreten ist, ist nach der alten Ansicht bald al getreten und das neue Radical hat sich den, bald ist eine gepaarte Unterschwefel-, bald eine Verbindung mit 2 SO_3 , oder auch t Schwefelsäurehydrat, ja man findet sogar dafs in einer solchen Sulfosäure Trithionsäure önnte.

e Ansicht nicht allein die einfachste, sondern e, so mufs der Beweis geliefert werden, dafs ren wirklich das angenommene Radical ent- der Sulfobenzoësäure mithin $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2$, für die zweibasischen Säuren characteristi- gen einführen lassen mufs.

dieses durch die folgenden Versuche bewiesen, reibung wir sogleich übergehen, indem wir ng Mitscherlich's über Darstellung der e und einiger Salze als bekannt voraussetzen.

chlorür $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6 \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right.$. Die etwas über 100°

vollkommen getrocknete und zerriebene Substanz wurde in einer tubulirten Retorte mit Wasserstoffchlorid vermischt, also von letzterem etwa 1 Äquivalente auf 1 Äquivalent der Säure angewendet. Es findet keine Einwirkung statt, wenn die Substanz trocken war; bei gelindem Erwärmen tritt die Reaction nicht mit grosser Heftigkeit, ein. Es wurde in einem Wasserbade, dann mit eingesenktem Thermometer das Phosphoroxychlorid auf 170° erhitzt. Das Wasser in der Retorte mit oft erneuertem Wasser abgewaschen, welches den Rest des Oxychlorids fortnimmt. Das anhängende Wasser wird mit Stickstoffoxydchlorür aber höchst unbedeutende Menge. Das anhängende Wasser wird mit Stickstoffoxydchlorür möglichst abgenommen und zuletzt durch Erhitzen mit Schwefelsäure vollständig entfernt.

Verfährt man genau wie angegeben, so erhält man Sulfobenzoylchlorür als gelbbraun gefärbte Flüssigkeit. Auch bei Anwendung von Materialien, die sorgfältig auf Sorgfalt dargestellt waren und Vermeidung der steigenden Temperatur haben wir es nicht erhalten, wie es doch ohne Zweifel im Zustande der Reineitheit sein wird. Es besitzt einen schwachen, unangenehmen Geruch, ist schwerer als Wasser, sinkt in demselben, wenn auch langsam, doch mit Sicherheit unter. Diese allmälige Zersetzung giebt sich durch das feuchte Chlorür über Schwefelsäure deutlich beim Abheben der Glocke sieht man das Chlorür in dämpfen aufsteigen. Erhitzt man aber das Chlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so zerfällt es in einigen Stunden und bildet mit dem Wasser Salzsäure und Salzsäure. — In Weingeist zerfällt es bei starker Wärmeentwicklung und Zersetzung in ein wasserfreies Sulfobenzoylchlorür gebildet wird. In wasserfreiem

ch zu sein. — Das Sulfobenzoylchlorür ist nicht
eit über 300° tritt heftiges Sieden ein und ein
Chlorbenzoylchlorür, geht über; der Retorten-
stark auf und hinterläßt einen bedeutenden
stand.

beständigen Alkalien zersetzen das Sulfoben-
Chloralkalien und sulfobenzoësaure Salze. —
Ammoniak wirkt kaum ein; auch beim Zusammen-
trockenem kohlen saurem Ammoniak findet nur
Zersetzung statt. In concentrirtem wässerigem Am-
moniak löst es sich aber unter starker Wärmeentwicklung,
und *Sulfobenzamid* entstehen. Mit Ammoniak
Alkoholgeist löst es ebenfalls unter starker Wärme-
entwicklung und beim Verdunsten bleiben grofse Krystalle
von *sulfobenzoësaurem Ammoniak*. Leitet man durch die
Lösung des Chlorürs Ammoniakgas, so entstehen
verschiedene Producte, worunter Sulfobenzamid. — Anilin
wird mit dem Sulfobenzoylchlorür und *Sulfobenzamid*
aus Anilin werden gebildet.

Untersuchungsweise dieses ölartigen Liquidums löst
es sich, dafs es *Sulfobenzoylchlorür* ist. Auch alle
Versuche lassen sich nur nach dieser Annahme erklären.
Wir haben es einer Analyse, obgleich ein flüs-
siges, unverändert destillirbarer Körper, der auch vom
Wasser zur Reinigung anwendbaren Flüssigkeit,
wenig Aussicht auf Zahlen bietet, die mit der
Theorie übereinstimmen. Es wurde dazu das am wenigsten
zur Analyse benutzt, das so rasch als möglich vom Was-
ser getrennt und daher nur wenig Sulfobenzoësäure ein-
bringen konnte.

- | | | |
|--------|------|-------------------------------------|
| 0,566 | Grm. | Chlorsilber |
| 0,461 | „ | schwefelsauren Baryt |
| 0,4715 | „ | CO ₂ und 0,0765 Grm. HO, |

	berechnet	gefunden
C ₁₄	35,1	37,3
H ₄	1,6	2,4
S ₂	13,4	13,7
Cl ₂	29,7	28,2
O ₆	20,2	—
	100,0.	

Zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen ist eine ziemliche Differenz bemerkbar; da aber die letztere war, durch Wiederholung der Analysen große Genauigkeit zu erzielen, so zerlegten wir, um eine möglichst gut passende Zahl angeben zu können, einen Theil des Körpers mit Wasser bei 100°, und stellten aus demselben Sulfobenzoësäure das charakteristische saure Barytsalz dar. Dieses bei 200° getrockneten Salz lieferte 0,4135 Grm. schwefelsauren Baryt.

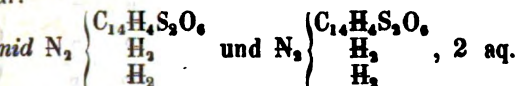
	berechnet	gefunden
Baryum	25,2	25,3

Sulfobenzoëäther $C_{14}H_4S_2O_6 \left\{ O_4 \right. \left. (C_6H_5)_2 \right\} O_4$. — Abscheidung

erwärmt sich stark mit dem Sulfobenzoylchlorid, welches durch Salzsäure und Chloräthyl und beim Verdampfen über ein Wasserbad bleibt ein brauner, schwach ätherischer, syrupartiger Rückstand; dieser ist der Aethersulfobenzoësäure. In Wasser ist er in jedem Verhältnisse unlöslich; löst sich deshalb nicht wie die meisten übrigen Sulfobenzoylchloride in Wasser; Waschen mit Wasser reinigen; erhitzt man die wässrige Lösung, so tritt Zersetzung in Sulfobenzoësäure und Schwefelwasserstoff ein. Auch hier wurde die Sulfobenzoësäure durch Baryt dargestellt. Die Darstellung des sauren Barytsalzes nachgewiesen. Sulfobenzoëäther ist nicht destillirbar; in einer wässrigen Lösung scheidet er sehr viel Kohle ab, blüht sich bei Erwärmen und liefert ein übelriechendes Destillat in sehr geringer Menge.

in oder wässrigem Ammoniak behandelt lie-
 fobenzoësaures Ammoniak.

se wurde unterlassen, da kein gutes Resultat
 ar.



es sehr leicht aus dem Chlorür mit concen-
 gem Ammoniak; man fügt es in kleinen Por-
 örür, bis keine Erhitzung mehr wahrzunehmen
 en, wascht den Niederschlag zur Entfernung
 it wenig kaltem Wasser und reinigt das zurück-
 durch Krystallisation aus heifsem Weingeist
 von Thierkohle. Es ist rathsam, zu dieser
 Amid erst zu trocknen und absoluten Wein-
 n, weil dann nur Krystalle der wasserfreien
 halten werden, während bei Anwendung des
 Weingeistes gewöhnlich ein Gemenge des
 Amids und des mit 2 Atomen Krystallwasser
 irt.

freie Sulfobenzamid bildet kleine glasglänzende
 wasserhaltige schieft in kleinen Nadeln an; es
 heifsem Weingeist und heifsem Wasser löslich,
 em Weingeist und fast unlöslich in kaltem
 wasserhaltige Sulfobenzamid verliert bei 100°,
 Schwefelsäure, sein Krystallwasser; bei 170°
 g ein; beim Erkalten bleibt die geschmolzene
 weich und erstarrt zuletzt zu einer glasigen,
 Masse; bei 230° tritt noch keine Zersetzung
 zwischen 270 und 290° in geringem Grade
 st; erhält man lange bei dieser Temperatur, so
 kein Sulfobenzimid; die einzige wohl charac-
 dung, die wir aus dem Rückstande abscheiden
 wieder Sulfobenzamid.

Sulfobenzamid mit Krystallwasser $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8$

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure

1.	0,822	Grm. Substanz	. . .	bei 110°
2.	0,425	"	" . . .	" "
3.	1,028	"	" . . .	" "
4.	0,240	"	" . . .	" "
5.	0,436	"	" . . .	" "
6.	0,24	"	" liefert.	0,333 Grm. CO_2
7.	0,401	"	" "	0,05045 " Stü-

	berechnet	1	2
Krystallwasser	8,2	7,8	8,9
		berechnet	ge-
C_{14}		38,5	37
H_{10}		4,6	5
N_2		12,8	12
S_2		14,7	—
O_8		29,4	—

100,00.

Wasserfreies Sulfobenzamid $C_{14}H_8N_2S_2$

1.	0,2715	Grm. lieferten	0,4205	Grm. CO_2
2.	0,300	" "	0,4825	" "
3.	0,4375	" "	0,6855	" "
4.	0,4004	" "	0,6265	" "
5.	0,443	" "	0,536	" schwer
6.	0,2925	" "	0,340	"
7.	0,284	" "	0,04038	Grm. St

	berechnet	gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C_{14}	42,0	42,2	42,0	42,5	42,6
H_8	4,0	4,6	4,5	4,5	4,5
N_2	14,0	—	—	—	—
S_2	16,0	—	—	—	—
O_8	24,0	—	—	—	—

100,0.

benzoësäures Ammoniak $C_{14}H_9S_2O_6 \left\{ O_4. - \text{Man} \right.$
 $(C_6H_5)_2NH_4$

aus dem Chlorür durch Lösen desselben in Ammoniak erhalten, oder man stellt erst den Niederschlag in Weingeist und leitet Ammoniak hindurch. Bei Verdunsten der Lösung erhält man bis auf den Rest kleine Krystalle, die namentlich bei Winterkälte ausfallen und ausgebildet anschießen. Wir haben eine Probe von etwa 1 Zoll Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Breite vollkommen wasserhell waren und einen ausgedehnten Längsdurchgang parallel der kürzeren Seite der Krystalle. — Das äthylsulfobenzoësäure Ammoniak löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, verändert Lackmus und entwickelt mit Kalilauge schon bei 100° Ammoniak. Mit wässerigem Kali einige Stunden im Wasserbad im Rohr auf 100° erhitzt wird es zerlegt in Äther, Weingeist und Ammoniak; unterwirft man das Rohmaterial der Destillation, rectificirt das Ueberbleibende mit etwas Schwefelsäure und trocknet es mit Phosphor, so geht bei der Destillation Weingeist über, der nach dem Geschmack und der Brennbarkeit erkannt wird. Die Krystalle schmelzen bei ungefähr 185° zu einer dickflüssigen Masse, die erst unter 150° wieder in einem Glase erstarrt; erhitzt man auf 250° oder darüber, so findet starkes Aufschäumen ohne Schwärzen statt. Nach dem Aufhören des Schäumens bleibt ein Rückstand erstarrt krystallinisch, löst sich leicht in Weingeist und krystallisirt daraus in kleinen, rhombischen Krystallen, die noch in der Kälte mit Kali löslich sind; erhitzt man über 300°; so verflüchtigen sich Äther, Benzonnitril, Benzoësäure und schweflige Säure, aufgeblähte Kohle bleibt zurück.

1. 0,44 Grm. lieferten 0,696 Grm. CO₂ u.
2. 0,26 " " 0,4165 " " "
3. 0,404 " " 0,656 " " "
4. 0,2945 " " 0,4775 " " "
5. 0,2475 " " 0,01465 " Stickstoff
6. 0,2095 " " 0,01256 " "
7. 1,878 Grm. mit Platinchlorid gefällt gaben
8. 0,3385 Grm. lieferten 0,3405 Grm. schw

	berechnet	gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C ₁₈	43,7	43,1	43,7	44,2	44,2	—
H ₁₉	5,2	5,6	6,0	5,6	5,6	—
N	5,6	—	—	—	—	5,9
S ₂	13,0	—	—	—	—	—
O ₁₀	32,5	—	—	—	—	—
100,0.						



niaksalz wurde mit Platinchlorid das Ammoniumsalz
 überschüssig zugesetzte Platin mit Schwefelwasserstoff
 und das Filtrat im Wasserbade verdunstet; es blieb ein
 lich gefärbter Syrup, der nach mehrtägiger Verdunstung
 Spur von Krystallisation zeigte. Dieser Syrup ist
 sulfobenzoësäure, denn seine Lösung mit Kaliumhydroxyd
 neutralisirt lieferte Krystalle von äthylsulfobenzoësäure
 ryt. Wir glauben jedoch, dass die Aethylsulfobenzoësäure
 krystallisirbar ist, nur ist sie wegen ihrer Löslichkeit
 barkeit schwierig in dieser Form zu erhalten. Man
 dem Barytsalz der Baryt mit der genau hinreißenden Menge
 Schwefelsäure gefällt und das Filtrat im Wasserbade
 dampft; es blieb wieder ein Syrup, der allmählich
 krystallinisch erstarrte und nach der Sättigung mit
 saurem Baryt ein Gemenge von sulfobenzoësaurem
 sulfobenzoësaurem Baryt lieferte.

Die Salze der Aethylsulfobenzoesäure sind leicht löslich, Ammoniaksalz giebt mit keiner Metallsalzlösung einen Niederschlag. Erwärmt man das Ammoniaksalz mit Kalkmilch oder Barytwasser, so tritt Zerlegung in Weingeist und Sulfobenzoesäure ein. Am leichtesten erhält man die Salze der Aethylsulfobenzoesäure, wenn man mit Platinchlorid das Ammoniak aus dem Ammoniaksalz fällt, das Filtrat vom Platin mit Schwefelwasserstoff befreit und nun mit einer Base neu versetzt; oder man vermischt die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit kohlen-saurem Kali oder Natron, läßt in sehr großer Wärme oder über Schwefelsäure verdunsten und entfernt den trockenen Rückstand mit absolutem Weingeist aus, beim Abdampfen Krystalle der Aethylsulfobenzoesäuren zu erhalten liefert.

Aethylsulfobenzoesaures Natron $C_{18}H_9NaS_2O_{10}$. — Milchweiss, warzenförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

0,587 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,173 Grm. schwefelsaures Natron.

0,494 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,7275 Grm. Kohlensäure und 0,1576 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{18}	42,9	42,9
H_9	3,5	3,7
Na	9,1	9,5
S_2	12,7	—
O_{10}	31,8	—
	<hr/> 100,0.	

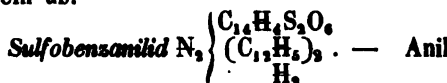
Das Salz scheint 2 Aequivalent Krystallwasser zu enthalten, wovon ein Theil schon beim Trocknen über Schwefelsäure entweicht; zwei verschiedene Krystallisationen, die mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatten, verloren bei 100° 5,3 und 5,7 pC. Wasser, während die für 2 Aequivalente Wasser berechnete Menge 6,6 pC. ist.

Aethylsulfobenzoësaure Baryt $C_{10}H_8Ba$ krystallirt nach längerer Zeit aus der sehr geringen Lösung in kleinen durchsichtigen, der rhombischen Tafeln, die beim Stehen über Krystallwasser verlieren und zerfallen.

0,6275 Grm. bei 110° getrocknet liefert schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Baryum	22,8	22,8

Aethylsulfobenzoësaures Silberoxyd. — wurde mit der nöthigen Menge schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt und das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet, so setzen sich wasserhelle, concentrisch angeordnete Nadeln ab.



benzoylchlorür vermischt. Das feste Product wurde in Wasser gewaschen und durch wiederholte Extraktion aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die Krystalle erhalten, die sich jedoch im Laufe der Zeit etwas braun färben; sie schmelzen beim Erhitzen leicht in heißem Weingeist und Aether, in Wasser, werden von Kalilauge in der Kälte gelöst. In der Hitze unter Abscheidung von Anilin zerfällt. Analysen lieferten nicht sehr genaue Resultate.

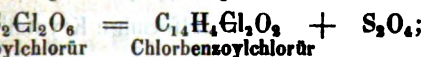
1.	0,2445 Grm.	lieferten	0,5885 Grm. CO_2
2.	0,2700	" "	0,649 " "
3.	0,2975	" "	0,1805 " schwefelwasserstoff

	berechnet	1.	2.
C_{30}	64,8	65,6	64,8
H_{16}	4,6	5,3	5,3
N_3	8,0	—	—
S_2	9,1	—	—
O_6	13,8	—	—
	100,0.		

de, welche für das Vorhandensein des Radicals
Essigsäure, des Radicals C_4H_8 im Weingeist
ansprechen wir nach der vorstehenden Unter-
die Annahme des Radicals $C_{14}H_4S_2O_6$ in der
re; ebensowenig wie jene Radicale kann man
man kann es aber an die Stelle des Wasser-
Typen einführen. Es hiefse den Thatsachen
ersprechen, wenn man die Sulfobenzoësäure
als gepaarte Schwefelsäure, Unterschwefel-
ge Säure u. s. w. aufführen wollte.

Ueber die Chlorbenzoësäure ;
von Denselben.

hergehenden Abhandlung führten wir das Auf-
benzoylchlorürs bei der Destillation des Sulfo-
an; die Zersetzung scheint einfach und nach
ehung vor sich zu gehen :



keit findet aber Abcheidung einer bedeuten-
hle statt, die vielleicht als secundäres Product
st, da die Reaction erst weit über 300° vor
e dem auch sein mag, das Destillat besteht im
aus Chlorbenzoylchlorür und verwandelt sich
mit Wasser in Salzsäure und *Chlorbenzoësäure*
m leichtesten wird sie aus dem Chlorür durch
li und Fällen der kalischen Lösung mit Salz-
llt. — Aus der heissen wässerigen Lösung
n kleinen gelben Nadeln ab, die durch Um-
und Behandeln mit Thierkohle nicht entfärbt
; man erhält sie vollkommen weifs, wenn sie

erst an eine Base gebunden und aus der Lösung mit einer Säure abgeschieden wird. In kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, in Alkohol löslich; aus der Lösung in Weingeist krystallin, concentrisch vereinigten Prismen; nie Krystalle der Salicylsäure. Sie schmilzt bei 100° und sublimirt aber schon früher in kleinen Nadeln.

1. 0,267 Grm. lieferten 0,518 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O .

	gefunden	berechnet
C_{14}	53,5	52,9
H_5	3,2	3,3
Cl	22,9	—
O_4	20,4	—
	100,0.	

Die Lösung der Chlorbenzoësäure in Ammoniak beim Verdunsten im Wasserbade viel Ammoniak-Rückstand fast reine Chlorbenzoësäure ist.

Das *Kalk-* und *Natronsalz* konnten nicht erhalten werden, sie hinterblieben beim Verdampfen als gummiartige Massen.

Chlorbenzoësaurer Baryt $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{BaClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ in Wasser leicht lösliche, nadelförmige Krystalle, die das Krystallwasser verlieren.

- 0,122 Grm. verloren bei 100° 0,0125 Grm. CO_2 und 0,018 Grm. H_2O .
- 0,439 Grm. bei 100° getrocknet lieferte 0,878 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 0,097 Grm. bei 100° getrocknet lieferte 0,194 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
Wasser	10,8	10,2	—
Baryum	30,4	—	30,3

Chlorbenzoësaurer Kalk $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{CaClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ lösliche, kleine schuppige Krystalle; bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser.

n. verloren bei 100° 0,048 Grm. Wasser;
n. bei 100° getrocknet lieferten 0,057 Grm.
Schwefelsauren Kalk.

	berechnet	gefunden
Wasser	13,3	13,2
Calcium	11,3	11,5

salz ist ein weißer Niederschlag, der nach dem
Schwefelsäure bei 110° nicht mehr an Gewicht
aber theilweise schmilzt und gelb wird.

ersalz ist ein grüner Niederschlag.

ösaures Silberoxyd $C_{14}H_4AgClO_4$. — Weißer,
nischen Nadeln bestehender Niederschlag. Nach
n über Schwefelsäure lieferten 0,2265 Grm.
ber.

	berechnet	gefunden
Silber	40,9	41,2

benzoesäure $C_{14}H_4(NO_2)ClO_4$. — Die Chlor-
öst sich langsam in rauchender Salpetersäure;
die Lösung nach einigen Stunden mit Wasser,
gleich kein Niederschlag, aber während mehrerer
sich wasserhelle Tafeln der Nitrochlorbenzoesäure
In Weingeist und Aether sind sie leicht löslich
ren beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen
smen; in Wasser schmelzen sie beim Erwärmen,
n in der Siedhitze, ohne sich aber beim Er-
abzuscheiden. Die trockene Säure schmilzt

benzoesaurer Baryt $C_{14}H_4Ba(NO_2)ClO_4 + 2 aq$.
sche, warzige Krystalle, die bis 100° das Kry-
stallieren.

m. verloren bei 100° 0,0155 Grm. Wasser.
n. bei 100° getrocknet lieferten 0,0975 Grm.
Schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Wasser	6,3	6,4
Baryum	25,4	25,6

Nitrochlorbenzoësaures Silberoxyd $C_{14}H_9$
 + aq. (?). — Aus der concentrirten Lösung
 Silbersalpeter kleine, glänzende Blättchen, die
 chen der Flüssigkeit nicht schwärzen und in V
 löslich sind.

0,212 Grm. über Schwefelsäure getroc
 0,095 Grm. Chlorsilber.

Silber, berechnet nach der Formel $C_{14}H_9$
 + aq. = 34,0 pC.; gefunden 33,8 pC.

Chlorbenzoësäureäther $C_{14}H_9Cl(C_6H_5)O_2$. —
 Erhitzen des Chlorürs mit Weingeist oder d
 Weingeist und Schwefelsäure dargestellt; man f
 ihn mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium un
 Wie Benzoësäureäther riechendes und bei etw
 des Liquidum.

0,2863 Grm. lieferten 0,226 Grm. Chlorsil

	gefunden	berechn
Chlor	19,0	19,1

In einer Mischung von 2 Theilen englisc
 säure und 1 Theil concentrirter Salpetersäure
 verdünnt man nach 24 Stunden mit Wasser, s
 abgeschieden, das sich nach einiger Zeit in
 wandelt. Diese sind ohne Zweifel *Nitrochlorb*
 und können aus weingeistiger Lösung grofs
 erhalten werden.

Chlorbenzoylchlorür $C_{14}H_9ClO_2$ } Gl. Wie schon
 tritt diese Verbindung als Zersetzungsproduct
 zoylchlorürs auf. Am vortheilhaftesten erhitzt
 valent Sulfobenzoësäure und 2 Aequivalent Pho
 einer Retorte, so lange noch flüssige Destil

rectificirt diese mit eingesenktem Thermometer. Mehrere Rectificationen gewinnt man ein gelbliches, siedendes Liquidum, das von kochendem Wasser 2-3 Stunden in Salzsäure und Chlorbenzoesäure, und von verdünntem Kali und Ammoniak nur wenig gelöst wird; mit concentrirtem wässerigem Ammoniak dagegen sogleich Chlorbenzamid und Salzsäure Zersetzungen deuten auf das Chlorür der Chlorbenzoesäure. Bei der Analyse zeigte sich aber, daß es nicht Chlorbenzamid, durch Destillation nicht zu entfernen, sondern Chlorbenzoylchlorür war, da zu wenig Chlor (34,3 und 34,9 pC.) und Schwefel (1,0 pC.) gefunden wurde.

Das Chlorbenzoylchlorür mit Phosphorchlorid dargestellt war dagegen eine wasserhelle, stark lichtbrechende, etwa 225° siedende Flüssigkeit. Diese wurde

analysirt und lieferten 0,49 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
Chlor	40,6	40,4

Das Chlorbenzoylchlorür $\left\{ \begin{array}{l} C_{14}H_4ClO_2 \\ H \\ H \end{array} \right.$ — Das Chlorbenzoylchlorür

mit concentrirtem Ammoniak unter starker Wärmebehandlung Abscheidung gelber, blättriger Krystalle Chlorbenzoylchlorür, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Ammoniakgeist reinigt. — Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, sublimiren bei 220° und sublimiren bei dieser Temperatur in

analysirt und lieferten 0,582 Grm. CO₂ u. 0,1175 Grm. HO
 „ 0,549 „ „ „ 0,107 „ „
 „ 0,01369 „ Stickstoff.

	berechnet	1.
C ₁₄	53,8	54,8
H ₆	3,9	4,5
Cl	23,0	—
N	9,0	—
O ₂	10,3	—
	100,0.	

Eine Chlorbenzoësäure ist schon bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphor setzen des Destillats mit Wasser dargestellt. Dieser giebt an, dass sie mit der Salicylsäure Löslichkeit besitze; unsere Chlorbenzoësäure lässt sich in unseren Nadeln erhalten werden. Einige Versuche zeigten uns, dass beide Chlorbenzoësäuren in Salicylsäure und Sulfobenzoësäure dargestellt werden können.

Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure dargestellt; die aus Sulfobenzoësäure bei etwa 140° dargestellt.

Chlorbenzoësaurer Baryt aus Sulfobenzoësäure dargestellt; 3 Aequivalente Krystallwasser; dasselbe aus Salicylsäure dargestellt enthält kein Krystallwasser.

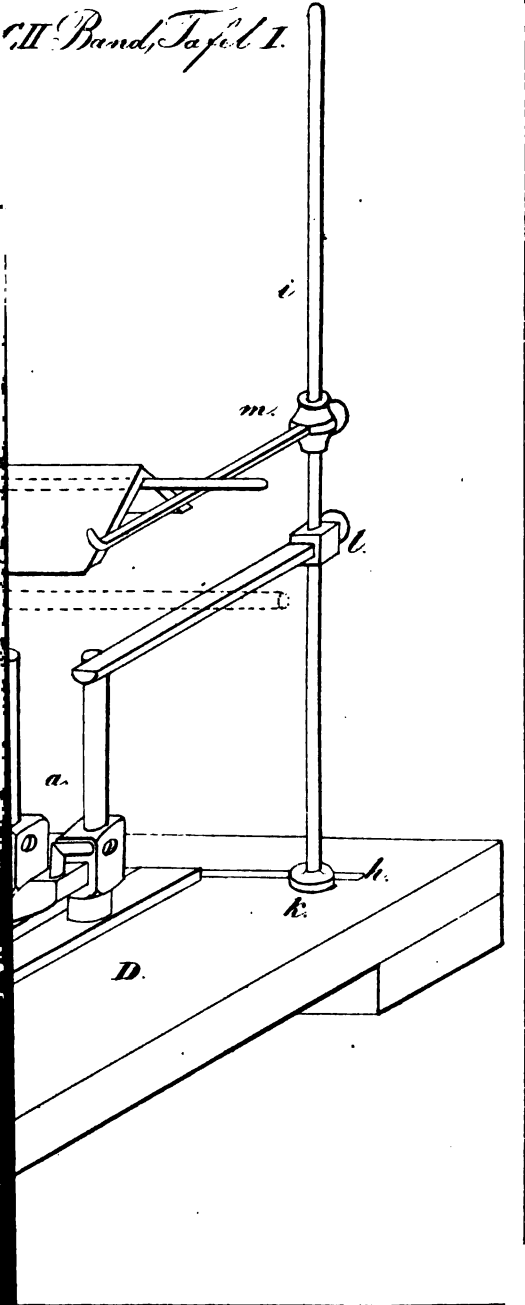
Chlorbenzoësaurer Kalk aus Sulfobenzoësäure dargestellt; 2 Aequivalent Krystallwasser; dasselbe aus Salicylsäure dargestellt enthält nur 2 Aequivalent Krystallwasser. Letztere lieferte bei der Analyse:

0,5666 Grm. über Schwefelsäure getrocknet bei 100° 0,053 Grm. Wasser.

0,27 Grm. bei 100° getrocknet lieferte 0,027 Grm. schwefelsauren Kalk. Für C₁₄H₂CaClO₄

	berechnet
Wasser	9,3
Calcium	11,3

III Band, Tafel 1.





ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CII. Bandes drittes Heft.

electrische Verhalten des Aluminiums;
von *H. Buff*.

halten des Aluminiums als Glied einer electri-
t vor ungefähr anderthalb Jahren von *Wheat-*
ersucht worden. Aus seinen Beobachtungen
dafs die Stellung dieses Metalles in der Span-
ine unveränderliche, sondern von der Natur der
in welche es während der Berührung mit einem
eingetaucht wurde, wesentlich abhängige ist.
Wiederholung dieser Versuche fand ich bestätigt,
**) aus allgemeinen Gründen schon früher
hatte, dafs das Aluminium das erwähnte wech-
en einer Eigenschaft verdankt, welche man in
der Weise bis jetzt nur noch bei dem Eisen
hat und die unter dem Namen *Passivität*

ant man nach dem electrischen Sprachgebrauche
anntlich dann, wenn es unter der Einwirkung
it, in die man es eintaucht, sich entweder mit
löslichen Oxydschicht überzieht, oder auch,
htbare Oxydecke zu erhalten, durch Polari-

[4] X, 143; Arch. ph. nat. XXIX, 350.

es Gewerbevereins für Hannover, Jahrg. 1855, S. 342.

sirung mit Sauerstoff den weiteren chemischen Veränderungen in der Flüssigkeit mehr oder weniger vollständig vorbeizubringen scheinen Eisen, Blei, Kupfer und einige andere Metalle bei gewöhnlicher Temperatur und in dem gewöhnlichen Zustande keine sehr energische Verwandlungen zu erleiden, stoff besitzen, in concentrirter Salpetersäure in dem gewöhnlichen Gew. passiv und werden dadurch dem negativen Ende der Spannungsreihe scheinbar näher gerückt. Aluminium, wie man weiß, schon in gewöhnlicher Salpetersäure, und somit in erhöhtem Grade negativ werden. Das Aluminium gewinnt diese Eigenschaft, beim Eintauchen in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentrationsgrade.

Weniger wirksam in dieser Beziehung ist das Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Bildet man dabei eine galvanische Kette aus Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure, Aluminium, so geht die Richtung des Stroms umgekehrt, die Schwefelsäure eingetauchten Metallende ist die positive zu der Salpetersäure und dem andern Metallende. Die electromotorische Kraft dieser Kette, wenn man ein Gewicht von 1,4 spec. Gewicht nimmt, beträgt 0,56 Volt eines Bunsen'schen Paares, während die electromotorische Kraft der gebildeten Eisenkette nicht 0,56 übersteigt, sondern nur 0,45, aber beständiger, weil das in die Schwefelsäure eingetauchte Aluminium sehr bald einen dunkelgrauen, in der Luft liegenden Ueberzug annimmt, durch dessen Bildung die Einwirkung auf die Säure gestoppt wird. Der Ueberzug ist Silicium, wovon, bald in größerer, bald in geringerer Menge, alle von mir untersuchten Metalle enthalten.

In alkalischen Lösungen ist das Aluminium sehr wirksam. d. h. es behauptet bei fortdauernder Einwirkung seine Auflöslichkeit in der Flüssigkeit; au

Aetzkali und Aluminium eine Kette von ziem-
ständigkeit, deren electromotorische Kraft die
einen Paares erreicht und sogar übertrifft.
Bemerkenswerth, dafs diese aus Aluminium und
Zink gebildete Kette eine gröfsere Kraft besitzt,
als die Kette: Aluminium, Salpetersäure, Aetzkali,
Zink. Gerade das Umgekehrte stattfindet, wenn das
Aluminium durch verdünnte Schwefelsäure vertreten ist. Der
Zink, dafs das Zink sich gegen Aluminium in
einer negativ electricisch verhält, sobald beide Me-
talle in Aetzkali tauchen, dagegen ziemlich
positiv electricisch, wenn sich beide Metalle zugleich in
Schwefelsäure befinden. Die galvanische Com-
bination (des Handels), Salpetersäure, Schwefel-
zink, bildet eine Kette, die, obwohl nicht vollkommen
gleich sehr gut geeignet ist, auch starke Ströme
zu erhalten, um z. B. dünne Drähte zum Glühen
zu bringen oder um Wasser zu zersetzen. Ihre electro-
motorische Kraft schwankt zwischen 0,7 und 0,85 eines con-
zinkpaares. Vertauscht man das Zink dieser
Kette durch Eisen, Kupfer oder Silber, so vermindert sich
deutlich die electromotorische Kraft, jedoch ohne
Veränderung der Stromesrichtung. Nur Platin, in Schwefel-
säure, verhält sich electronegativer zu dem in Salpe-
tersäure gebrauchten Aluminium.

Aluminium in Schwefelsäure oder in Brunnen-
wasser, habe ich dasselbe, bei reiner Oberfläche,
gegen Eisen, Kupfer, Silber oder Platin, stets positiv
verhalten; d. h. die Richtung des Stroms ging vom
Aluminium durch die Flüssigkeit zum andern Metalle. Dieses
Verhalten wird aber durch Polarisation bedeutende Verände-

Das Platin mit anderen Metallen in verdünnter Schwefelsäure gebracht, bildet, wie man weiß, hauptsächlich unbeständige Ketten, weil es sich in geschlossenen leitenden Kreise rasch mit Wasserstoff verbindet. In der Platin-Aluminiumkette wird gleichzeitig das Platin electronegativer polarisirt. Man kann die Erscheinung sehr leicht dadurch auffallend machen, wenn man das Platin-Aluminium-Paar vor der unmittelbaren Verbindung in den Kreis von zweien oder mehreren anderen Paaren in der Art einschaltet, daß das Platin tauchende Aluminium die Rolle des Sauerstoffentwickelers spielt. Man bemerkt sogleich an der Oberfläche des Platins eine Gasentwicklung, die unter den Umständen 6 bis 8 Paaren anfangs ziemlich lebhaft ist, aber bis auf einen kleinen Rest verschwindet. Der Wasserstoff gesammelt und eudiometrisch geprüft verhielt sich wie Wasserstoffgas, stand aber nicht im Verhältnisse zum am andern Pole auftretenden Wasserstoffgas. Die Gasentwicklung war zugleich ein Theil des Aluminiums aufgeworfen.

Wenn nun die zwischen Platin und Aluminium bestehende electromotorische Thätigkeit zuerst gemessen wurde, dann, nachdem sich Sauerstoff entwickelt hatte, von Neuem gemessen wird, so zeigt sich in jedem Falle eine Verminderung der Stromstärke von beträchtlichem Betrage, als durch die Polarisation des Platins hervorgeführt werden kann; ja es läßt sich durch die Ablesung der Galvanometernadel eine kurze Zeit und die Ablesung der Nadel weicht, d. h. daß das Aluminium einige Minuten lang Platin gegenüber negativ electricisch erscheint. Wenn man geht die Nadel durch ihre Nulllage sehr rasch auf die andern Seite zurück.

Wheatstone, der das Aluminium, in verdünnter Schwefelsäure getaucht, negativ electricisch

ein solches, durch vorhergehende Versuche
 tes Metallstück der Prüfung unterworfen.
 negative Polarisation des Aluminiums in ver-
 elsäure, so weit sie von einem Sauerstoffab-
 ist, läßt sich durch Umkehrung der Stromes-
 auch Abwaschen mit reinem Wasser leicht
 ch verschwindet sie in der offenen Kette nach
 selbst. Das Metall überzieht sich aber zugleich
 umdecke, die sehr fest anhängt und um so
 länger der Strom im Gange geblieben war.
 g) verhält sich nicht nur in hohem Grade elec-
 dern besitzt auch die Eigenschaft eines sehr
 ers, wodurch der Circulation des Stromes ein
 emnifs entgegengesetzt wird.

Einliches Bunsen'sches Paar, zu dessen Schlie-
 s sehr lange Gewinde einer Tangentenbussole
 mehrere Widerstandsrollen verwendet worden
 e einen Ausschlag der Nadel von $29^{\circ},2$ (Mittel
 nd westlichen Ablenkung). Nachdem man das
 s mit einer Aluminium-Barre mit ganz reiner
 auscht hatte, betrug die, übrigens ziemlich
 enkung $23^{\circ},15$. Die electromotorische Kraft
 uminium-Kette (die der Kohlen-Zink-Kette
 ommen) war demnach $\frac{\text{tng } 23,15}{\text{tng } 29,20} = 0,765$.

nd einer Kraft von dieser Gröfse hätte die
 bei unmittelbarer Schließung durch eine
 angentenbussole (zwei Centimeter Durchmesser
 e Ablenkung wenigstens von 77° bewirken
 r That nahm aber die Nadel nach einer ersten
 tragenden Oscillation in der Nähe von 0° eine
 Selbst mit Hülfe von 9 Bunsen'schen Paaren,
 nach in dieselbe Kette eingeschaltet wurden,

konnte keine stärkere Ablenkung, als die werden. Verschiedene Sorten Aluminium von dieser Beziehung so ziemlich auf gleiche Weise aus der Pariser Fabrik bezogenen Barren, vom reinen Metall gezogenen Drähte und selbst das reducirte Aluminium, welches außer Siliciumartiges enthält und wovon mir Wöhler mehrere Form von Blechen und Draht geliehen hatten. Siliciumgehalt ist daher das Aluminium unbrauchbar als positives Glied electricischer Kette.

Das beschriebene Verhalten des Aluminiumdieses Metall als Sauerstoffpol in verdünnter taucht, ist nicht ohne Analogieen. Aehnlich merkt man z. B. in auffallendem Grade bei dem man den Strom von 2 bis 9 Kohlenzinkpaarschmalen Streifen reinen Kupferblechs in verdünnte Säure eindringen, so hat man anfangs gewöhnlich Gasentwicklung am negativen Pole, so wie die Ablenkung der Galvanometernadel. Bald aber bedeckt die Kupferfläche mit Oxyd, durch dessen Aufwuchs zuweilen plötzlich, größtentheils unterbrochen, der dunkle Oxydüberzug verschwindet zwar momentan, der Strom nimmt wieder zu, immer jedoch in einer geringeren Stärke weit zurückbleibend. Zugleich tritt eine anfangs schwache, dann etwas lebhaftere Gasentwicklung und Bindung von Sauerstoffgas an allen Punkten ein. Das auf diesem Wege negativ polarisirte Kupferblech, wenn es negativ electricisch sogar dem Platin gegenüber, so wie die Polarisation und der sie begleitende, wahrscheinlich von Anfluge von Kupferoxydul abhängige Leitungswiderstand verschwindet bei geöffneter Kette nach wenigen Minuten, wird aber nach erneuertem Schließen fast unverändert wieder erhalten, so daß bei dieser Kette,

bliefsen die Bedingung zur Erzielung einer Wirkung ist.

verdünnte Schwefelsäure sich erwärmt hat, electriche Kette aus einer zu großen Anzahl Licht, so wird der Leitungswiderstand des postreifens dauernd überwunden. Ein Gemenge und Kupferoxydul löst sich von dem Blech erfüllt bald die ganze Flüssigkeit mit einer ng. Nur ein verhältnißmäßig kleiner Theil d unter dem Einflusse des Stroms in dersel h aufgelöst.

isen, wenn es in Schwefelsäure eingetaucht dem des Aluminiums sehr ähnliches electri. Ein reiner Eisendraht in der Säure einem gegenübergestellt, gab in gewöhnlicher Weise der Richtung durch die Flüssigkeit zum Platin; ener Kette schwache Auflösung des Eisens, ung von Wasserstoffgas. Diese Entbindung gas am Eisen hörte sogleich auf, als der Kette ar in gleicher Richtung eingeschaltet wurde; sstrom trat jetzt am Platin auf, während das htbarer theilweiser Auflösung sich mit einer unnen Hülle bedeckte. Plötzlich erlosch der lich, und die Nadel der Bussole mit einfachem bei geöffneter Kette auf Null. Der Oxyd- ch jetzt rasch und vollständig auf und liefs glänzende Oberfläche des Drahtes zurück. ren von Gasentwicklung am Platin erinner- etrische Strömung nicht ganz und gar auf- ter Kette erschien das Eisen jetzt unlöslich Dem (mit Wasserstoff noch bedeckten) Platin elt es sich stark negativ polarisirt. Jedoch

war dieser Zustand nicht dauernd. Nach der Eisendraht wieder, wie anfangs, unterlung sich aufzulösen, und dann wieder neuerter Schließung mit dem Bunsen'scher beschriebenen Vorgänge. Eine kurze Kette hatte jedesmal die Wiederholung zur Folge. Oft konnte aber auch das vergangenes Oeffnen, durch bloße Erschütterung. Ja ohne jede andere sichtbare Ursache der circulirende Stromrest unter eine gewöhnlich gedrückt worden war, erneuerte sich vor bei dauernd geschlossener Kette, jener

Der auf diesem Wege polarisirte Eisen in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wurde durch einen in dieser Salpetersäure Draht, wenn man denselben nachgehends Salpetersäure brachte und der so gebildeten galvanischen Element einschaltete, die Entfaltung des Stroms unmittelbar gehindert.

Wurden zwei oder mehrere constanten so konnte eine kräftige Stromentwicklung gehindert werden, ungeachtet der Eisen-Üebergänge, wie vorher, in den Zustand eintrat. Er behauptete von diesem metallisch-glänzende Oberfläche, löste sich unter gleichzeitiger reichlicher Entwicklung an seiner Oberfläche, allmählig auf.

Das im höchsten Grade passiv gewordene tronegativer, als das im Maximum seiner Polarisation befindliche Aluminium. Da es wohl nicht, ähnlich dem letzteren, den galvanischen Paare aufzuhalten vermag, kann weil die polarisirende Hülle des Eisens

Salpetersäure erhält das Aluminium seine stärkste
ve Polarisation ebenfalls nicht unmittelbar, son-
durch Berührung mit Platin oder Kohle, oder
, indem man es als positives Ende einer noch
Kette verwendet, so dafs sich, während es
ersäure eintauchte, an seiner Oberfläche Sauer-
eln mußte. Der hierdurch zum Maximum ge-
ctronegative Zustand verliert sich in der ge-
auch durch einen sehr langen Draht geschlos-
von selbst wieder. In Folge dieses bei gut lei-
efung rasch zunehmenden Polarisationseffectes
nium unfähig, mit Kohle oder Platin in Salpeter-
ht Ströme von hinlänglicher Kraft zu erzeugen,
Nadel der Weber'schen Tangentenbussole mehr
übergehende Schwankung hervorzubringen; wäh-
ohl dieselbe Kette, durch einen langen Multi-
geschlossen, eine dauernde Ablenkung bewirkt,
motorischen Kraft entsprechend, welche der Hälfte
en eines Bunsen'schen Paares gleich kommt. —
um als positiver Pol einer Kette löst sich in der
auf, als negativer Pol wird es nicht im gering-
ten.

Vermögen des Aluminiums. — Das Leitungsver-
aluminiums ist von St. Claire-Deville*) und
ndorff**) bestimmt worden. Die Angaben
a Physiker sind aber so abweichend von einan-
e erneuerte Prüfung und Vergleichung mit dem
derer Metalle mir nicht überflüssig schienen.

Widerstandsmessungen wurden auf die bekannte
führt, indem mit Hülfe eines Wheatstone'-

n. phys. [3] XLIII, 10.

n. XCIX, 643.

schen Stromregulators die Anzahl Drahtwindungen, welche, an die Stelle des untersuchten electricischen Kette eingeschaltet, deren Stroms dert liefen, also einen demjenigen des ausgeters genau gleichen Widerstand aufserten. Zu der Stromstärke diente eine Weber'sche Tangenten Ring zwei Decimeter Durchmesser hat. Centimeter lange Nadel oscillirt zwar um ein besitzt aber gleichwohl einen sehr hohen Grad ekeit, weil sie an einem Coconfaden hängt, dessen einem auf und nieder verschiebbaren Messingprismen Ende mittelst einer Schraube so weit gehoben bis das ganze Gewicht der Nadel von der Spinnen ist. Drei Stellschrauben, die gegen die dPrisma's pressen, gestatten, den Aufhängepunkt senkrecht über die Stahlspitze zu richten. Um nachtheiligen Einfluß der Torsion des Fadens kleinsten Werth zurückführen zu können, ist Sdafs der Faden vor dem Einhängen der Nadel den kann. Bei diesen Vorkehrungen war es verhältnißmäfsig schwere und darum, ungeachtet stark magnetische und kräftig schwingende Maß zuwählen. Ein auf dieser Nadel befestigter Glühwie gewöhnlich, als Zeiger. Der Ablenkungswinkel desmal 30° . Diese Ablenkung wurde aus dem gezogen, weil bei der entsprechenden Stromstärke einander entgegengesetzten Kräfte starke Drehungen hatten, ohne dafs gleichwohl die geprüften Drähte wärmen konnten. Wenn die Nadel eingestellt und der Loupe beobachtet wurde, liefen sich Aenderungen der Stromstärke, dadurch bewirkt, dafs man den Widerstand um $\frac{1}{10}$ Regulatorwindung vergrößerte oder mit vollkommener Sicherheit erkennen. Um d

Dauer eines Versuchs möglichst unveränderlich können, wurden gute Kohlen-Zink-Elemente Stunden vorher mit frischer Salpetersäure und Schwefelsäure zusammengesetzt. Ein Paar genügte zur Erreichung der nöthigen Stromstärke. Damit sich die Elemente nicht bedeutend erwärmen oder zu rasch erschöpfen, wurden immer zwei Elemente als ein Paar verbunden. Die Stromstärke, so weit möglich, unveränderlich wurden die Versuche ausgeführt. Bei aller Vorsicht zu verhindern, daß Aenderungen der Stromstärke einen Einfluß bis zu zwei und selbst bis zu drei Umdrehungen der Regulatorwindung äußerten, zuweilen ganz eintreten. Im letzten Falle wurde das erhaltene Element beachtet gelassen. Die aus solchen Aenderungen, eintretenden, entspringenden Fehler ließen sich durch die Dauer der Versuche verbessern und oft ganz aus-

schließen. Ich benutzte mir zwei Stücke Aluminiumdraht zur Verfertigung eines, welches dem hiesigen chemischen Laboratorium entnommen, ist aus Paris bezogen und nicht ganz rein. Dieses Silicium in bedeutender Menge und wahrscheinlich Dieser Draht, obwohl spröde, ist sehr gut und rein; sein äußeres Ansehen fast stahlgrau und glänzend.

Das zweite Drahtstück, aus einem Aluminium gebildet, welches aus Kryolith reducirte, ist nach seiner Anwendung ebenfalls nicht frei von Silicium, enthält aber keine anderen Bestandtheile. Es zeigte eine rein metallische Oberfläche, war ziemlich biegsam und wurde jedoch an einigen Stellen etwas eingerissen. Die Unregelmäßigkeit konnte auf das Maß des Leidens keinen Einfluß äußern, weil die mittlere

Dicke der Drähte jedesmal aus dem Rauminhalte und Länge der ganzen Drahtmasse abgeleitet wurde.

Jeder Draht wurde zu diesem Zwecke zuerst in der Luft, dann in luftfreiem Wasser abgewogen, nachdem durch Behandlung unter der Luftpumpe alle Luft von der unter Wasser getauchten Metalloberfläche entfernt worden war. Die Drahtmasse hing unter Wasser an einem sehr feinen Platindrahte, der selbst nur $\frac{3}{10}$ Milligramme Wasser verdrängte. Die Unsicherheit der Wägung, weil die Waage, so lange der Draht in das Wasser eingesenkt war, etwas träger oscillirte, erreichte nicht die Hälfte eines Milligramms.

Der aus *Paris stammende Aluminiumdraht* war 251 Centimeter lang und wog in der Luft 2,090 Grm. Sein Gewichtverlust in Wasser von 6° C. betrug 0,784 Gramme.

Der Leitungswiderstand einer Drahtlänge von 250 Centimeter entsprach dem von 3,06 Regulatorwindungen (eine Windung gleich $\frac{3}{4}$ Meter eines Neusilberdrahts von 0,5 Millimeter Dicke).

Nach diesen Daten wurde berechnet: das wahre spec. Gewicht der Drahtmasse, 0,785 CC.; ihr spec. Gewicht, 2,663; die mittlere Drahtdicke, 0,6308 Millimeter; der Leitungswiderstand von 1 Meter Drahtlänge: bei 1^{mm} Dicke 0,4858 Regulatorwindungen; bei 1 Gramm Gewicht 1,0185 Regulatorwindungen.

Der aus dem *reineren Aluminium* gezogene Draht war 76,2 Centimeter lang. Sein Gewicht in der Luft betrug 1,205 Grm., der Gewichtsverlust in Wasser 0,451 Grm. Die Wägungen wurden bei 9° Lufttemperatur vorgenommen.

Der Leitungswiderstand von 74 Centimeter Draht war nach drei ganz übereinstimmenden Messungen gleich dem von 0,450 Regulatorwindungen.

Nach diesen Erfahrungen sind die folgenden Zahlen für die Rechnung gefunden worden:

C. für das wahre Volum der Drahtmasse.
 Form. für ihr Gewicht, reducirt auf den luftleeren
 Raum.
 für ihr spec. Gewicht.
 für den Leitungswiderstand von 1 Meter Länge
 bei 1^{mm} Dicke.
 für den Leitungswiderstand von 1 Meter Draht-
 länge bei 1 Grm. Gewicht.
 den Leitungswiderstand dieser Drähte gefundenen
 und ihre rechte Bedeutung natürlich erst durch
 Vergleichung mit den Leitungswiderständen anderer Me-
 talle. Ich wählte hierzu : Silber, Kupfer und Eisen.
 Der Silberdraht, dessen ich mich bediente, ist
 aus reinem Metalle gezogen, welches ich zum Zwecke
 der Messung seines Leitungswiderstandes schon vor 10
 Jahren in Gebrauch erhalten hatte. Dieser Draht war damals
 nicht gebildet worden, daß man durch rechtzeiti-
 gen Gebrauch während wiederholter Behandlung vor dem
 Zerbröckeln Sprödigkeit nie überhandnehmen liefs. Nach-
 dem bis zu einem Durchmesser von ungefähr 0,8^{mm}
 abgedreht war, wurde er zum letztenmal über Kohlen-
 gebläse geführt, dann mehrere Stunden lang, um etwa an-
 hängende Theile abzulösen, in verdünnte Schwefelsäure
 eingeweicht, über der Spiritusflamme getrocknet, und
 um ihn gerade zu strecken, noch einmal durch
 Wasser gezogen, durch welche er zum letztenmale
 gereinigt wurde. Er war durch diese letzte Operation merk-
 lich gewachsen, wiewohl immer noch sehr weich.
 Von dem so beschaffenen Drahte war ein
 100 Meter Länge abgeschnitten, der Rest von genau
 100 Grm. gewogen und dann um eine mit Schrauben-
 ersehene Walze von Holz gewickelt worden.
 Die Resultate für den Leitungswiderstand von 13,96 Meter

dieses Drahts hatte ich damals die Zahl von 5,67 meines Neusilber - Regulators gefunden. Einige erhielt Langsdorf*) aus einer grossen Anzahl deren Resultate sämmtlich unter der von mir Zahl blieben, den Mittelwerth 5,626. Eine erneu desselben Drahtes bei 15° C. Zimmertemperatur aus mehreren übereinstimmenden Versuchen jetzt d

Die unmittelbaren Beobachtungsergebnisse, welche letzten Bestimmung führten, mögen beispielsweise an dieser Stelle finden. Um die Nadel auf 30° zu stellen und in dieser Lage zu erhalten, wurden erfordert :

Regulatorwindungen bei		Unterschiede	
Ausschluss	Einschluss		
des Silberdrahts			
10,235		} .	
	4,645		5,593
10,240			5,597
	4,640		5,590
10,220			5,583
	4,635		5,590
10,230		5,593	
	4,640		

Die Abweichung des so bestimmten Mittelwerts von den Ergebnissen der beiden früheren Beobachtungen ist zu gross, um nur auf Beobachtungsfehlern beruhen zu können. Ueberdies habe ich ähnliche Differenzen anlässlich einer neueren Prüfung eines aufbewahrten Kupferdrahts bemerkt.

Viel wahrscheinlicher ist es daher, dass der Draht des Stromregulators mit der durch den Gebrauch und nach zunehmenden Sprödigkeit zugleich seine Widerstand etwas vermehrt hat, dass folglich die beobachteten und gegenwärtigen Angaben unter einander nicht

*) Diese Annalen LXXXV, 160.

Ein ähnliches Anwachsen des Leitungser Elasticität und Sprödigkeit des Drahtes in langer Zeit bei Kupferdrähten bemerkt, dasselbe für Silberdrähte nachgewiesen. Es zeigt, daß eine Vergleichung der Leitungseigenschaften verschiedener Stoffe, um auf Genauigkeit Ankommen, gleichzeitige Beobachtungsgrund-

Das Gewicht eines Silberdrahts ist nicht direct gemessen, sondern spec. Gewichte abgeleitet worden. Zur letzteren wurde das wie vorher erwähnt in gleicher langer Drahtstück in kleinere Stücke zerlegt, um von einem Gläschen mit eingeschlifienem Boden abgemessen werden zu können. Dieses Silber wog 0,4675 Grm. und verdrängte 0,4675 Grm. Wasser

Das Gewicht eines Körpers in der Luft, w , δ das Gewicht von 1 CC. Luft bei der Temperatur, so ist sein spec. Gewicht, reducirt

$$m, s = \frac{A + V \cdot \delta}{V} \quad \dots (I).$$

Das beobachtete Gewicht des ausgeflossenen Silbers war gefunden worden, indem man die Gewichte des mit Wasser gefüllten Gläschen der Luft gewogenen Körpers abzog: das Gewicht des Gläschens, nachdem das Silber hinein- und also mit seinem ganzen Gewichte an der Waage seinem ganzen Gewichte ausgeflossenen war. Das letztere ist folglich um $V \cdot \delta$ kleiner, oder das wahre Volum des verdrängten Wassers ist dasjenige der Körpermasse A beträgt

$$\text{Es ist daher } V = \frac{w}{1 - \delta} \quad \dots (II).$$

Wird dieser Werth an die Stelle von V in die
 (I) gesetzt, so erhält man $s = \frac{A - (A - \omega) \delta}{\omega}$;

in welcher A die erste Wägung, $A - \omega$ die zweite
 und ω ihren Unterschied bedeutet.

Das spec. Gewicht meines Silberdrahts, in die
 berechnet, ist : $s = 10,4890$.

Die ganze Drahtlänge von 14 Meter wiegt 69,
 Es ist folglich ihr Gewicht im leeren Raum 69,0
 ihr Volum 6,5848 CC., die mittlere Drahtdicke 0,7
 meter.

Der Leitungswiderstand von 1 Meter bei 1^{mm} I
 ser 0,2399 Windungen.

Widerstand von 1 Meter bei 1 Grm. Gewic
 Windungen.

Kupfer. Bereits im Jahre 1847 habe ich den
 widerstand verschiedener Sorten Kupferdraht unter
 mit dem des reinen Silbers verglichen, aber nur ge
 einige der Hauptresultate mitgetheilt*). Das rein
 hatte ich mir selbst aus ziemlich reinem Kupfervitri
 nisch dargestellt. Es war dann umgeschmolzen und
 davon unter der gewöhnlichen Vorsicht in Draht v
 worden. Nach dem letzten Ausglühen über Kohlenf
 man diesen Draht nur noch ein einziges Mal durch
 eisen gehen, um das anhängende Oxyd abzustre
 hatte dadurch nur wenig von seiner Weichheit
 schmeidigkeit eingebüßt. Sein Leitungswiderstand
 sich zu dem des Silbers bei gleicher Länge und I
 104,3 zu 100. Nach einer chemischen Analyse, wel
 big die Güte hatte in seinem Laboratorium ausf

*) Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 286.

ser Draht aufser Kupfer nur noch
 rftedemnach wohl als rein angesehen

grofser Theil dieser Kupfermasse übrig
 s sich einen neuen Draht daraus ziehen,
 h von der des früheren nur dadurch
 n ihn nach dem letzten Glühen nicht
 sen gehen liefs, sondern denselben in
 ure von 50 bis 60° C. so lange dige-
 yd abgelöst und seine Oberfläche die
 Kupfers angenommen hatte. Er wurde
 n Wasser gewaschen und unter der

e 780,4 Centimeter Länge und wog bei

Sein Gewichtsverlust in reinem, luft-
 6°,1 C. betrug 4,8476 Grm. Der Lei-
 53,6 Centimeter Drahtlänge entsprach
 stimmenden Versuchen dem von 2,33
 Durch Rechnung wurde hieraus ge-

lum der ganzen Drahtmasse;

Gewicht, reducirt auf den leeren

Gewicht;

htdicke;

r den Leitungswiderstand von 1 Meter
 Dicke des Drahts;

r den Leitungswiderstand von 1 Meter
 rm. Gewicht.

ögen des Kupfers ist sehr abhängig

von seiner Reinheit und wird durch die gemengungen, welche man im Kupfer des Har und oft sehr bedeutend vergrößert. Ein Har ganz gleicher Behandlung wie das vorher Metall in Draht verwandelt, gab einen Draht äußerem Ansehen und anscheinend eben so heit und Geschmeidigkeit. Er war gleichw sich schon aus seinem geringen, nur 8,729 b Gewichte ergab. Der Leitungswiderstand 1 Meter Drahtlänge betrug bei 1^{mm} Durchm 1 Grm. Gewicht 2,1044.

Draht von derselben Kupfermasse, der nicht geglüht worden war und sich daher s verhältnismäßig hart zeigte, hatte einen me Leitungswiderstand; derselbe entsprach für bei 1^{mm} Durchmesser dem von 0,3131, bei dem von 2,1430 Regulatorwindungen.

Noch verschiedene andere Kupferdrähte schon vor längerer Zeit, theils jetzt un sämtlich einen größeren Leitungswiderstar Metall. Bei einem stieg derselbe sogar bis Dieser Draht enthielt etwas Blei und Nickel, nicht $\frac{1}{4}$ pC. vom Gewichte der Drahtmasse.

Eisen. — Das untersuchte Drahtstück v chemischer Beschaffenheit war ziemlich w elastisch. Es wog bei 102,2 Centimeter L In Wasser von 6° verlor es 0,362 Grm. messer 0,6722^{mm}. Der Leitungswiderstand v sprach dem von 3,45 Regulatorwindungen.

achteten Leitungswiderstände mit dem Maximum der Leitfähigkeit *).

Spec. Gewicht	Leitungswiderstand		
	von 1 M. Drahtlänge bei 1 Grm. Gewicht	bei 1 ^{mm} Dicke	bei gleicher Länge u. Dicke
10,420	1,884	0,2303	100
10,489	1,976	0,2399	104,16
8,922	1,717	0,2452	106,46
8,729	2,104	0,3071	133,34
	2,143	0,3131	135,94
2,670	0,962	0,4598	199,63
2,664	1,019	0,4858	210,92
7,740	9,471	1,5587	676,71

ist die Vergleichung der Leitungswiderlänge bei gleichem Gewichte. Das er Weise betrachtet, der beste Leiter, ist erst als der Dritte in der Reihe, Widerstand mehr als das Doppelte von beträgt. Der des Eisens erreicht fast m des Aluminiums.

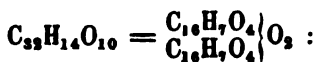
die Vergleichung nach gleicher Länge im Sinne glaubte Deville gefunden zu ium achtmal leitender sei als das Eisen. dessen durch die vorstehenden Beobachtet. Dagegen führen die Zahlen 106,46 und 210,92 des in Paris käuflichen Alu-

in diesen Annalen LXXXV, 155.

miniums fast genau zu dem von Poggendorff. Resultate, wonach die Leitfähigkeit des Aluminiums wenn die des Kupfers zu 100 angenommen wird, der reinsten von den beiden von mir untersuchten Silicium enthielt, welches unter den Leitern die besten ist, so wäre es immerhin möglich, dass ein cium ganz freies Aluminium bedeutend besser

Ueber wasserfreie Anissäure nach F. Pisani**).

Wasserfreie Anissäure bildet sich bei der getrockneten anissaurem Natron mit Phosphor beendeter Einwirkung zieht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, presst die auf dem Filter bleibende Säure zwischen Fließpapier und läßt sie ausdunsten. Die wasserfreie Anissäure krystallisiert in seidartigen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, nicht in wässrigem Kali oder Ammoniak und wird durch die Wirkung dieser Alkalien erst beim Erhitzen in Anissäure umgewandelt; dieselbe Umwandlung erfolgt durch längeres Kochen der wasserfreien Säure mit Wasser wirkt. Die wasserfreie Anissäure schmilzt bei 100° C. und destillirt bei stärkerem Erhitzen; ihre Zusammen-



*) Pogg. Ann. XCVII, 643.

***) Compt. rend. XLIV, 837.

gefunden	berechnet
66,95	67,13
5,17	4,89.

h, daß das anissaure Ammoniak sich geradezu zu Ammoniak und gewöhnlicher

neue Klasse von Alkoholen;

Chouros und *A. W. Hofmann*.

(of the Royal Society of London.)

Es verdankt Professor Redtenbacher
höchst bemerkenswerthen Körpers, der
in der Destillation des Glycerins erzeugt
ausgezeichnete Chemiker unter dem Na-
men hat. Diese Substanz besitzt alle
Eigenschaften Aldehyds und steht in ihren Eigen-
sammensetzung namentlich dem Aldehyd
nahe; unter dem Einfluß von Oxydations-
mittel Silberoxyds, geht sie in eine Säure,
welche zu dem Acrolein in derselben
die Essigsäure zum Aldehyd.

In Zusammenhang mit diesen Forschungen stehen
die von Will und von Wertheim über
das schwarze Senf und des Knoblauchs,
obwohl scheinbar einem ganz verschiede-
nen, nichtsdestoweniger auf eine unzwei-
deutige Weise Oele zu den Körpern der Acrylreihe
in Beziehung ist durch neuere Untersuchungen
von de Luca in ein klareres Licht ge-
bracht worden der Einwirkung des Jodphosphors auf

Glycerin erhielten diese Chemiker eine Jodpropylen, dem Chlor- und Brompropylen, welche schon vor einigen Jahren einerseits von Cahours und andererseits von Reynolds und Hofmann als gasförmigen Producten dargestellt wurden. Die Einwirkung der Wärme auf den Amylen, die Valeriansäure und ihre Homologen in diesen Verbindungen bilden.

Es bedarf nur eines vergleichenden Experiments zwischen den Propylenverbindungen und dem Knoblauchöl :

Chlorpropylen	C_6H_5Cl
Brompropylen	C_6H_5Br
Jodpropylen	C_6H_5J
Knoblauchöl	C_6H_5S
Senföl	$C_6H_5C_2N$

um zu sehen, daß sich in allen diesen Verbindungen ein gemeinschaftliches Radical — C_6H_5 , Allylradical, findet. Diese Beziehung ist in der That Herrn Berthelot entgangen und er führt in seiner schon oben erwähnten veröffentlichten Abhandlung namentlich an, daß man wahrscheinlich das Knoblauchöl und das Senföl aus dem Schwefelcyankalium und Schwefelpropylen erhalten können.

Die experimentelle Verwirklichung dieser Beziehung hat dessen den Herren Berthelot und de Senneville vorbehalten. Diese Chemiker haben gezeigt, daß sich bei der Einwirkung des Schwefelcyankalium ein Körper erzeugt, in dessen Eigenschaften mit dem Oele identisch, das sich bei der Einwirkung des schwarzen Senfs mit Wasser bildet.

*) Journal of the Chemical Society (Vol. III, 11th Series) Band LXXVII, 125.

Die Annahme eines Allylradicals, in seinen Verbindungs-
Verhältnissen dem Aethyl entsprechend, stellt die Analogie
Verbindungen, welche sich von dem Propylen und dem
Aethyl ableiten, mit den Gliedern der Aethylreihe in ein
helleres Licht :

Aethylreihe :		Allylreihe :
C_2H_5Cl	Chlorverbindung	C_3H_5Cl
C_2H_5Br	Bromverbindung	C_3H_5Br
C_2H_5J	Jodverbindung	C_3H_5J
C_2H_5S	Schwefelverbindung	C_3H_5S
$C_2H_5C_2NS_2$	Schwefelcyanverbindung	$C_3H_5C_2NS_2$
C_2H_5O, HO	Alkohol	
$C_2H_4O_2$	Aldehyd	$C_3H_4O_2$
$C_2H_4O_4$	Säure	$C_3H_4O_4$

Es blieb nunmehr nur noch übrig, diesem Gebäude den
Felsstein einzusetzen, in andern Worten, es war der
Alkohol aufzufinden, der den Mittelpunkt der Allylkörper
ist, wie der Weinalkohol der Mittelpunkt der zahllosen
Aethylverbindungen ist, welche die letzten Jahrzehnte ins
Licht gerufen haben. Aus diesem Alkohol mußte sich also
die ganze Reihe von Aetherverbindungen erzeugen lassen,
in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften
den Abkömmlingen des Weinalkohols entsprechend.

Nach vielen Versuchen, welche der leichten Zersetzbarkeit
dieser Verbindungen halber lange ohne Erfolg blieben,
es uns gelungen, den Alkohol und den Aether dieser
Reihe, welche wir mit dem Namen Allylreihe bezeichnen
wollen, darzustellen *).

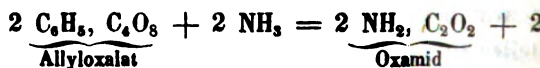
*) In einer vorläufigen Notiz über die Resultate dieser Arbeit, welche
der Royal Society (Proceedings Vol. VIII, Nr. 19) und dem Institute
(Compt. rend. XLII, 217) schon vor einem Jahre mitgeteilt wurde,
hatten wir die fraglichen Körper unter der Bezeichnung Acrylreihe
zusammengefaßt. Da indess der Name Acryl dem abgeleiteten

Um zu diesem Ziele zu gelangen haben wir von Silbersalzen der Einwirkung des Jodpropyljodids — unterworfen. Fast alle Silbersalze werden vom Jodallyl leicht angegriffen. Es sind aber verhältnißmäßig wenige der in dieser Reaction gebildeten Verbindungen, die sich für die Darstellung des Alkohols eignen; von diesen ist das Allyloxalat die erwünschtesten Resultate geliefertes Silber wirkt äußerst heftig auf das Allyljodid ein. Nach stündiger Digestion der trockenen Verbindungen bei 200° C. man am besten in Gegenwart von trockenem Aether, bis die Einwirkung vollendet. Das Allyloxalat, welches hierbei bildet, kann leicht rein erhalten werden. Die wässrige Lösung von dem Jodsilber getrennt und durch Destillation unterworfen liefert, nachdem der Aether über dem Rückstand eine ölige Flüssigkeit, welche bei der Rectification bei 206° C. wird und zwischen 206 und 207° C. siedet.

Nach unserer weiter unten mitzutheilenden Analyse enthält das Allyloxalat



Leitet man in diese Flüssigkeit einen Strom von Ammoniak, so erstarrt sie alsbald zu einer festen Masse von Oxamid, welche den freien Allylalkohol mit sich eingeschlossen hält. Durch Destillation in einem Wasserbad erhält man den Alkohol, den man durch Destillation über schwefelsaurem Kupfer von Spuren von Ammoniak und Wassers trennt.



Das Radical zukünftig, welches man in dem Aldehyd des Acrolein, annehmen kann, so ziehen wir vor, die Nomenclatur von Will und Worthcim vorgeschlagene Nomenclatur zu adoptiren. Der Name Allyl ist auch bereits in mehreren andern Sprachen, welche seit der Veröffentlichung der gedachten Nomenclatur sind, angewendet worden.

Alkohol ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit stechendem, doch nicht unangenehmem Geruch, entfernt an den des Weinalkohols und des Senföls. Sein Geschmack ist geistig und brennend. Alkohol und Aether läßt sich dieser Körper in jedem Verhältniß mischen. Der Siedepunkt des Allylalkohols (30° C.*). Er ist sehr brennbar, seine Flamme unterscheidet sich von der des Weinalkohols.

Die Analyse des Allylalkohols hat folgende Resultate ergeben:

100 Theile Substanz gaben 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,586 Grm. Wasser.

Die Zahlen entsprechenden Procente fallen mit der Formel $C_3H_6O_2$ zusammen, welche die Formel $C_3H_6O_2$ erheischt.

Die Beobachtung Platz finden, die ich vor Kurzem gemacht, noch nicht weiter verfolgt habe. Auf den Wunsch des Herrn Kopp, dem es im Interesse seiner speciellen Untersuchungen die genaue Ermittlung der physikalischen Eigenschaften des Allylalkohols zu thun war, habe ich diesen Körper in größerer Menge und mit besonderer Sorgfalt dargestellt. Bei dieser Darstellung aus reinem, bei 207° siedendem Allylalkohol erhaltene Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Allylalkohols zeigte, fing schon bei 90° an zu sieden; bei 93° zeigte der Siedepunkt am constantesten, bei 100° war die ganze Flüssigkeit überdestillirt. Ich würde diese Abweichung von dem erwarteten Siedepunkt ohne Weiteres einem Beobachtungsfehler zuschreiben, der sich bei der ersten Bestimmung hätte einfinden können, wenn nicht die zwischen den Aethyl- und Allylalkoholen im Allgemeinen stattfindende, allerdings noch nicht genau präcisirte, Siedepunktdifferenz den Siedepunkt des neuen Allylalkohols höher als 103° hätte erwarten lassen. Sollte hier eine Zersetzung oder Umsetzung eingetreten sein? Ähnliche Umsetzungen von Allylverbindungen haben wir mehrfach beobachtet und insbesondere bei den Zersetzungsproducten des Allyls. Es bedarf weiterer Forschungen, um diesen Sachverhalt zu klären.

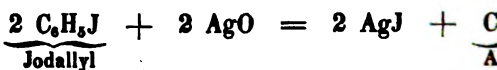
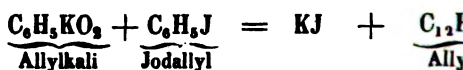
Mai 1857.

A. W. H.

		Theorie
6 Aeq. Kohlenstoff . . .	36	62,07
6 „ Wasserstoff . . .	6	10,34
2 „ Sauerstoff . . .	16	27,59
1 Aeq. Allylkohol . . .	58	100,00.

Die neue Verbindung ist dem Aceton und aldehyd isomer, unterscheidet sich aber durch schaften vollkommen von diesen beiden Substanzen.

Der Allylkohol wird von Kalium und Natrium angegriffen, besonders beim Erwärmen; er verflüchtigt sich hierbei unter reichlicher Wasserstoffentwicklung zu einer ölartigen Masse, welche dem Aetherkali entspricht und ein Salz $C_6H_5KO_2$ enthält. Diese Masse mit Jodallyl erhitzt, scheidet sich unter Ausscheidung von Jodkalium ein sehr bewegliches, farbloses, flüchtiges Körper ab, welcher leichter als Wasser und unlöslich in dieser Flüssigkeit ist und in seiner Constitution und in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Aether entspricht. Dieser Körper wird durch die Einwirkung des Jodallyls auf Quecksilberoxyd und Silberoxyd in Aether übergeführt. Folgende Gleichungen veranschaulichen die Bildung des Aethers.



Indem man das Weinätherkali mit Jodallyl erhitzt, erhält man eine Kaliumverbindung des Allylkohols mit Jodäther. Durch Erhitzen erhält man ebenfalls Jodkalium und gleichzeitig eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 60° siedet und offenbar der Aethermischung der Aethyl- und Allyl-äther entspricht.

Die Kaliumverbindungen des Methyl-, Amyl- und Allylkohols liefern bei Behandlung mit Jodallyl analoge Verbindungen.

Destillirt man den Allylkohol mit Chlor-,

erhält man mit der größten Leichtigkeit und Jodverbindungen des Allyls.

Weise dargestellte Jodid besitzt alle Eigenschaften, welches man durch die Einwirkung auf das Glycerin erhält. In gleicher Weise und Bromallyl mit dem Chlor- und Brompro-

ol löst sich ohne Schwärzung in concen-
trirter, indem sich eine Sulfosäure bildet,
Strontian und Bleioxyd lösliche und kry-
stallin liefert.

Die Phosphorsäure greift den Allylalkohol bei
heftig an; es entwickelt sich ein farbloses
hellleuchtender Flamme brennt. Wir haben
analysirt, allem Anscheine nach ist dasselbe
Stoff C_6H_4 .

Allylalkohol verändert sich mit der größten Leich-
tigkeit unter dem Einfluß oxydirender Agentien. Eine Mi-
schungsäure und chromsaurem Kalium wirkt mit
Leichtigkeit. Die Producte dieser Reaction sind
Chromsäure. Platinschwarz bewirkt dieselbe

Bei der Behandlung des Allylalkohols mit Kali-
umkohlenstoff erzeugt sich ein Körper, der
in Nadeln krystallisirt, den Krystallen des
Kaliums sehr ähnlich, und deren Analyse
auf einer analogen Formel führen wird.

Knoblauchöl. — Läßt man Jodallyl tropfen-
centrirte alkoholische Lösung von *Einfach-*
alkoholen, so tritt eine sehr heftige Reaction ein,
erhitzt sich und liefert einen reichlichen Kry-
stall von Jodkalium. Allmäliger Zusatz des Jod-
alkohols, man sonst durch stofsweises Aufwallen

leicht einen Theil des Products einbüßen könnte. Reaction nachgelassen hat, fügt man einen kleinen Zusatz von Schwefelkalium zu und versetzt die Mischung mit Wasser. Als bald scheidet sich ein leichtes, dünnflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel auf der Oberfläche ab, welches aus, welches in hohem Grade den Geruch des Knoblauchs besitzt. Bei der Rectification wird dieses Oel abdestillirt, siedet alsdann bei 140°. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen krystallinischen Niederschlag, der sich bei Zusatz von verdünntem Weingeist löst und beim Erkalten wieder in feinen weissen Nadeln krystallisirt, in jeder Beziehung vollkommen mit den Krystallen, welche das natürliche Knoblauchöl unter denselben Bedingungen liefert. Auch mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid zeigt die künstliche Verbindung ein Verhalten, wie das in der Natur vorkommende.

Bei der Analyse hat das Schwefelallyl folgende Eigenschaften geliefert :

0,420 Grm. Oel gaben 0,975 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

Der Formel $C_{12}H_{10}S_2 = 2 C_6H_5S$ entsprechen

		Theorie
12 Aeq. Kohlenstoff . . .	72	63,16
10 „ Wasserstoff . . .	10	8,78
2 „ Schwefel . . .	32	28,06
1 Aeq. Schwefelallyl . . .	114	100,00

Allylmercaptan. — Läßt man das Jodallyl mit einem Ueberschuß von einfach-Schwefelkalium auf eine Lösung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium wirken, so bildet sich eine neue Verbindung von analogem, aber mehr ätherischem Charakter, welche energisch auf Quecksilberoxyd einwirkt. Nach dieser Reaction löst sich in siedendem Alkohol ein Oel ab, welches sich beim Erkalten in Schuppen von starkem Knoblauchgeruch wieder aus. Das flüchtige Oel siedet bei 90°.

enschaften dem Aethylmercaptan sehr nahe. Es hat, wie die Analyse zeigt, das Mercaptan der $C_6H_6S_2$.

0 Grm. Allylmercaptan gaben 0,896 Grm. Kohlenstoff und 0,371 Grm. Wasser.

0 Grm. Allylmercaptan gaben 0,536 Grm. Kohlenstoff und 0,226 Grm. Wasser.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Kohlenstoff	36	48,86	48,71
Sauerstoff	6	8,23	8,30
Schwefel	32	—	—
Allylmercaptan	74	100,00.	

Allylmercaptan wird von concentrirter Salpetersäure leicht angegriffen; unter reichlicher Stickoxydentheilnahme löseth sich die Flüssigkeit gerade wie das Aethylmercaptan bei ähnlicher Behandlung. Es entsteht hierbei eine weisse Säure, welche der Sulfäthylsäure analog ist, und in weissen glänzenden Nadeln krystallisirt. Die Mutterlauge liefert eine weisse Verbindung.

Säure. — Versetzt man den Allylalkohol tropfenweise mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so löseth sich die Mischung ohne Schwärzung.

Die Flüssigkeit mit 7- bis 8-fachen Volumen Wasser vermischt und mit weissem Baryum neutralisirt liefert diese Flüssigkeit weisse glänzende Krystalle von sulfallylmercaptan.

0,1 Grm. Substanz gaben 0,087 Grm. schwefelsaures Baryum entsprechend 33,11 pC. Baryum.

Das Salz $C_6H_6BaS_2O_6$ erheischt folgende Werthe :

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	36	17,54
Sauerstoff	5	2,43
Baryum	68,5	33,33
Schwefel	32	15,55
Sauerstoff	64	31,15
Allylsäures Baryum	205,5	100,00.

Allyloxalat und Allyloxamethan.

oxalsauren Allyls ist bereits im Vorhergehenden worden. Durch eine einfache Rectification wird diese Verbindung eine farblose, ölige Flüssigkeit constant zwischen 206 und 207° (Barometer bei 15°,5 ein spezifisches Gewicht von 0,875). Allyloxalat hat einen dem gewöhnlichen Oxalaldehyd ähnlichen Geruch, mit einer leichten Beimischung von Oxalaldehyd. Diefs gilt in der That von fast sämmtlichen Oxalaldehyden; sie riechen wie die entsprechenden Amide, sind aber etwas stechend senfartig. Mit Wasser wird das Allyloxalat nach und nach, durch Erwärmen löslich. Mit Ammoniaklösung bildet es einen Allylalkohol.

Versetzt man das Allyloxalat mit Wasser in einer alkoholischen Lösung von Ammoniak, so tritt keine Spur von Oxamidbildung ein, welche dem Oxamethan entspricht; es bildet sich Oxamethan. Dieser Körper scheidet sich in Krystallen aus, wenn man die Alkohollösung durch Abdampfung überläßt.

Das Allyloxalat wird bei gelinder Erwärzung lebhaft angegriffen. Es entwickelt sich ein Gas, bei der Destillation geht ein farbloses Oel über, welches leichter als Wasser ist, welches das Allylcarbonat.

Die Analyse des Allyloxalats hat folgende Resultate gegeben :

I. 0,179 Grm. Substanz von einm. Wasser gaben 0,3695 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

II. 0,320 Grm. Substanz von einm. Wasser gaben 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

Der Formel $C_{16}H_{10}O_8 = 2 C_8H_5O_4$

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
Carbonstoff . . .	96	56,47	56,31	56,40
Sauerstoff . . .	10	5,88	5,92	5,89
Schwefelstoff . . .	64	37,65	—	—
Alloxalat . . .	170	100,00.		

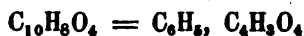
Analysel einer Probe von Allyloxamethan gaben :
 n. Substanz 0,903 Grm. Kohlensäure und 0,266

el $C_{10}H_7NO_6 = C_6H_5C_4NH_2O_6$ verlangt :

	Theorie	Versuch
Carbonstoff . . .	60	46,51
Sauerstoff . . .	7	5,42
Stickstoff . . .	14	10,84
Schwefelstoff . . .	48	37,23
Allyloxamethan . .	129	100,00.

f. — Das Jodallyl erhitzt sich heftig mit essig-
 , indem sich Jodsilber und eine aromatische
 det, deren Geruch an den des Essigäthers er-
 to gewonnene Product ist nicht rein, es enthält
 risse Menge Jodallyl, von dem es durch mehr-
 ation über essigsauerm Silber befreit werden
 halten stellt das essigsauere Allyl eine farblose
 , welche leichter als Wasser ist, einen stechend
 Geruch besitzt und zwischen 98° und 100° sie-
 chen mit Kali wird essigsaueres Kalium gebildet
 ol regenerirt.

yse dieser Verbindung führt zu der Formel :



Grm. Substanz gaben 1,100 Grm. Kohlensäure
 n. Wasser.

Grm. Substanz gaben 0,988 Grm. Kohlensäure
 n. Wasser.

	Theorie
10 Aeq. Kohlenstoff . . .	60
8 „ Wasserstoff . . .	8
4 „ Sauerstoff . . .	32
<hr/>	
1 Aeq. Allylacetat . . .	100.

Allylbutyrat. — Das buttersaure Silber fällt bei Jodallyl in der Destillation des Gemenges erhält eine Flüssigkeit, welche bei der Rectification eine Flüssigkeit ist ölig, leichter als Wasser bei 140°; ihr Geruch erinnert an Aethyls. Beim Erwärmen mit Kali zerfällt in Alkali und Allylalkohol.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,400 Grm. Substanz gaben 0,345 Grm. Wasser.

II. 0,450 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5, C_8H_7, O_4$

	Theorie
14 Aeq. Kohlenstoff . . .	84 65,
12 „ Wasserstoff . . .	12 9,
4 „ Sauerstoff . . .	32 25,
<hr/>	
1 Aeq. Allylbutyrat . . .	128 100,

Allylvalerat. — Das Jodallyl verhält sich gegen silbernes Silber gerade wie gegen buttersaures Silber. Lebhaftere Einwirkung, Bildung von Jodallyl, einer ätherischen Flüssigkeit, welche über neue Mengen Silbervalerat, Wasser und Digestion mit Chlorcalcium zerfällt.

Auf diese Weise erhalten stellt man eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 140° siedet.

Geruch an den des Aethylvalerats erinnert. Es löst sich in Wasser, worin es unlöslich ist, während es leicht in Alkohol und Aether leicht auflöst. Sein Dampf verbrennt mit blauer Flamme.

0,949 Grm. Substanz gaben 0,949 Grm. Kohlensäure und 0,949 Grm. Wasser.



	Theorie		Versuch
Kohlenstoff . . .	96	67,60	67,40
Wasserstoff . . .	14	9,86	10,12
Sauerstoff . . .	32	22,54	—
Allylvalerat . . .	142	100,00.	

Herstellung. — Man erhält es sowohl durch die Einwirkung von Chlorbenzoyls auf Allylalkohol, als auch durch die Einwirkung von benzoësaurem Silber mit Jodallyl.

Das Product ist eine gelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, dem Aether ähnlich riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. Siedepunkt 228°. Mit Wasser mischt es sich. Siedet in benzoësaures Kalium und Allylalkohol.

0,9970 Grm. Substanz gaben 0,9970 Grm. Kohlensäure und 0,9970 Grm. Wasser.

Das Elementarverhältniß $C_{20}H_{10}O_4 = C_6H_5, C_{14}H_5O_4$ erheischt :

	Theorie		Versuch
Kohlenstoff . . .	120	74,07	73,10
Wasserstoff . . .	10	6,17	6,24
Sauerstoff . . .	32	19,76	—
Allylbenzoat . . .	162	100,00.	

Herstellung. — Das cyansaure Silber wird von dem Jodallyl bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Heftigkeit zerlegt. Die Wärmeentwicklung, welche bei dieser Zerlegung stattfindet, ist hinreichend, um das Product der Zerlegung in die Luft hinaufzutreiben. Das so erhaltene Allyl ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, welche bei 82° siedet und einen stechenden, dem

Aethylcyanat ähnlichen Geruch besitzt, der auch zu Thränen reizt. Es löst sich, unter Wärme leicht in Ammoniak. Die Lösung liefert bei einer prachtvoll krystallisirte Substanz, welche als der Harnstoff der Allylreihe ist. Gegenüber dem Allylcyanat ein ähnliches Verhalten, bei krystallisiren Prismen von Aethylallylharnstoff.

Die Analyse des Allylcyanats hat folgende Resultate geliefert :

I. 0,438 Grm. Substanz gaben 0,927 Grm. Wasser und 0,244 Grm. Wasser.

II. 0,335 Grm. Substanz von einer zweiten Analyse gaben 0,926 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

III. 0,381 Grm. Substanz gaben 53 CC. Gas bei einer Temperatur von 10° und einem Druck von 760 mm.

Der Formel $C_3H_5NO_2 = C_3H_5, C_2NO_2$ entsprechende Werthe :

	Theorie		I.
8 Aeq. Kohlenstoff . . .	48	57,83	57,72
5 „ Wasserstoff . . .	5	6,02	6,18
1 „ Stickstoff . . .	14	16,86	—
2 „ Sauerstoff . . .	16	19,29	—
	<hr/>	<hr/>	
	83	100,00.	

Eine Bestimmung der Dampfdichte des Allylcyanats wurde gestattet, die obige Formel zu controliren.

Der Versuch ergab :

Lufttemperatur	
Temperatur des Dampfes	
Gewichtsüberschufs des dampferfüllten über den luftgefüllten Ballon	
Capacität des Ballons	
Barometer	
Zurückbleibende Luft	

es Liters Dampf 3,961

alles spec. Gewicht des Dampfes 3,045.

n mit der gefundenen Dichte in das durch die
 O_2 repräsentirte Gewicht dividirt, erhält man

$$\frac{83}{3,045} = 27,25.$$

Condensation auf 4 Volume hätten 28,92 er-
 sollen. Es kann demnach kein Zweifel ob-
 die bei den meisten organischen Verbindungen
 condensation auf 4 Volume auch für das Allyl-
 ist.

retische specifische Gewicht des Allylcyanat-

$$\frac{83}{28,92} = 2,87.$$

stoff. — Dieser Körper, dessen Darstellung
 vorhergehenden Abschnitt erwähnt worden ist,
 ist großer Leichtigkeit aus Wasser sowohl, wie
 Bildungsweise und Verhalten characterisiren
 Harnstoff, dessen Zusammensetzung durch
 $H_2N_2O_2 = C_6H_8, C_2NO_2, NH_2$ ausgedrückt wird.
 Namin, dessen Schwefel durch eine äquivalente
 Stoff vertreten ist.

Grm. Substanz gaben 0,561 Grm. Kohlensäure
 n. Wasser.

Grm. Substanz gaben 66 CC. Stickstoff bei
 tur von 17° und einem Druck von 0,759 M.

	Theorie	Versuch	
		I	II
lenstoff	48	47,81	—
sserstoff	8	8,11	—
ckstoff	28	—	27,86
erstoff	16	—	—
ylharnstoff . . .	100.		

Aethylallylharnstoff. — Löst man Aethylamin auf das Allylcyanat ein, so erhält man vollkommen analoge Erscheinungen. Man erhält krystallisirende Aethylallylharnstoff = $C_6H_9, C_6H_9, C_2NO_2, NH_2$.

0,500 Grm. Substanz gaben 1,020 Grm. Wasser.
0,417 Grm. Wasser.

12 Aeq. Kohlenstoff	72
12 „ Wasserstoff	144
2 „ Stickstoff	28
2 „ Sauerstoff	32
1 „ Aethylallylharnstoff	120

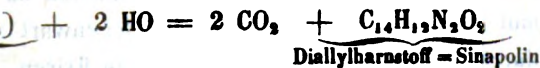
Die Einwirkung des Methylamins auf das Allylcyanat hat uns ebenfalls die besten Resultate geliefert. Wir haben diese Verbindungen allein ihre Eigenschaften, denen der Aethylallylharnstoff vollkommen ähnlich, und ihre Bildung und Zusammensetzung keinen Zweifel lassen. Diese Verbindungen gehören zu den zusammengefügten, welche besonders von Herrn Wurtz studirt worden sind.

Diallylharnstoff (Sinapolin). — Löst man das Allylcyanat mit Wasser, so wird es allmählich in Diallylharnstoff endlich vollkommen. Das unter dieser Verbindung Product besitzt alle Eigenschaften der Aethylallylharnstoffe, wie man weiß, durch die Einwirkung des Aethylaminshydrats auf Senföl bildet und nichts anderes als Diallylharnstoff ($C_{14}H_{12}N_2O_2 = 2 C_6H_9, C_2NO_2$) darstellt. Die Eigenschaften der aus dem cyansauren Aethylallylharnstoff Verbindung stimmen so vollständig mit denen der Aethylallylharnstoffe ein, ihre Bildungsweise ist der des Aethylallylharnstoffes haltener Dimethyl- und Diäthylharnstoffes.

cht für nöthig gehalten haben, eine Analyse
len.

ylharnstoff bildet sich gleichfalls stets in be-
nge, wenn man das Allylcyanat mit wässeriger
andelt, um dasselbe in ähnlicher Weise wie
nat in eine Aminbase zu verwandeln. Wenn
ction nicht zu weit gehen läßt, so erstarrt die
ösung schwimmende ölige Schichte beim Er-
r festen Krystallmasse, welche nach dem Wa-
sser und Umkrystallisiren reines Sinapolin dar-
man weiter, so verschwindet das Sinapolin
und man behält zuletzt nichts als einen Rück-
hlensäurem Kalium und ein stark alkalisches
hes verschiedene Basen enthält.

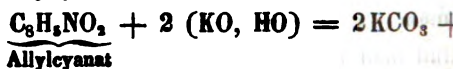
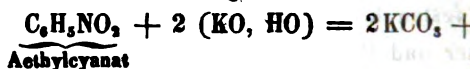
ng des Sinapolins durch Einwirkung des Was-
Allylcyanat veranschaulicht sich durch folgende



— Allylcyanat mit concentrirter Kalilauge
gekocht verwandelt sich wie gesagt zuletzt voll-
lensäure, welche durch das Kali fixirt wird,
menge flüchtiger Basen, welche man zweck-
m Ballon, der etwas Chlorwasserstoffsäure ent-
t.

lt eine Salzlösung, welche beim Abdampfen kry-
se Krystallmasse ist stets ein Gemenge, dessen
ihrem Gewichte und ihrer Natur nach verän-
Kali scheidet daraus in Wasser lösliche Basen
e basische Oele, deren Siedepunkt bis über 180°
Destillation der in Freiheit gesetzten Basen
weitere Umbildung zu veranlassen.

Wir sind nicht im Stande gewesen, die N
 menges mit Schärfe zu ermitteln, allein wir h
 dafs es, wie zu erwarten stand, stets eine Ba
 licher Menge enthält, welche zu dem Ally
 selben Beziehung steht, wie das Aethylamin z
 lichen Alkohol. Die Bildungsweise dieser Bas
 Allylamin nennen, ist der des Aethylamins a
 cyanat vollkommen analog :



Allein, wie bereits erwähnt, die Umbild
 cyanats erfolgt nicht mit derselben Präcision,
 der Zersetzung der entsprechenden Verbind
 Aethyl- und Methylreihe beobachtet. Da es un
 das Gemenge durch fractionirte Destillation zu
 mußten wir uns begnügen, die Gegenwart
 durch die Analyse des Platinsalzes zu fixiren.

Allylamin. — Versetzt man die chlorwasse
 sung der durch Zersetzung des Allylcyanats er
 mit Platinchlorid, so fällt meist ein blafsgelb
 und das Filtrat liefert beim Abdampfen prach
 nadeln eines tief orangerothern Platinsalzes.
 Niederschlag*) wechselt in Menge und Zus

*) Dieser Niederschlag scheint ein veränderliches
 monium- und Methylammonium-Platinchlorid zu s
 wurden folgende Platinprocente erhalten :

L.	0,3405 Grm. Platinsalz	gaben	0,1485 Grm.
II.	0,26375 "	" "	0,115 "
III.	0,2945 "	" "	0,125 "
IV.	0,3210 "	" "	0,1357 "
V.	0,3345 "	" "	0,1412 "

ngerother Salz ist ein wohl characterisirter Körper von bestimmter Zusammensetzung. Die Analyse dieses Salzes in Wasser löslich ist und sich umkrystallisiren läßt, folgende Resultate gegeben :

0,216 Grm. Platinsalz gaben 0,216 Grm. Kohlensäure
129 Grm. Wasser.

0,082 Grm. Platinsalz gaben 0,082 Grm. Platin.

0,102 Grm. Platinsalz gaben 0,102 Grm. Platin.

0,1155 Grm. Platinsalz gaben 0,1155 Grm. Platin.

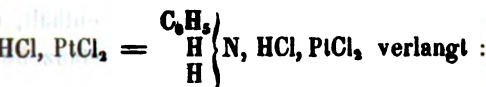
0,1025 Grm. Platinsalz gaben 0,1025 Grm. Platin.

0,03725 Grm. Platinsalz gaben 0,03725 Grm. Platin.

welche diesen Versuchszahlen entsprechen :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
12,61	—	—	—	—	—
3,07	—	—	—	—	—
—	37,44	37,5	37,5	37,61	37,62.

Formel des Allylamin-Platinchlorids :



	Theorie	
Kohlenstoff	36	13,68
Wasserstoff	8	3,05
Stickstoff	14	5,31
Chlor	106,5	40,46
Platin	98,7	37,50
Allylamin-Platinchlorid	263,2	100,00.

0,0927 Grm. Platinsalz gaben 0,0927 Grm. Platin.

0,1240 " " " 0,1240 " "

Procente :

II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
43,60	42,44	42,27	42,21	42,06	41,75.

Ammonium-Platinchlorid enthält 44,22 pC. Platin. Das

Ammoniumsalz 41,68 pC.

Derselbe Körper bildet sich auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Jodallyl. Destillirt man diese Mischung unter dieser Einwirkung mit Kali, so entwickelt sich ein Oel. Am Ende der Operation geht eine alkalische Flüssigkeit über, auf welcher klare basische Oeltröpfchen schwimmen, welche aber kein Ammoniak mehr enthält. Sättigt man diese Flüssigkeit mit Wasser sammt dem Oel mit Chlorwasserstoffsäure, so setzt die Lösung mit Platinchlorid, so erhält man nach dem Abdampfen tiefgelbe Krystallnadeln, welche nicht anders als Allylamin-Platinchlorid sind.

0,183 Grm. Platinsalz gaben 0,0685 Grm. Platin.

Diallylamin. — Unreines Allylamin, auf dem oben beschriebenen Wege erhalten, mit einer neuen Portion Allyl digerirt, verwandelt sich von Neuem in ein Oel, eine Gemenge von Jodwasserstoffsäure-Salzen.

Man kann mit Sicherheit annehmen, daß diese Masse eine Masse jodwasserstoffsaures Diallylamin enthält, und daß eine außerordentlicher Quantitäten von Substanz bei der Bildung von Diallylamin aus diesem complexen Gemenge zu Grunde gegangen haben uns daher begnügt, experimentell die Bildung von Triallylamins und des Tetrallylamins nachzuweisen.

Triallylamin. — Das Tetrallylammoniumoxyd, welches wir sogleich erwähnen werden, zerlegt sich, dem Siedepunkt bei Wärme ausgesetzt, unter Entwicklung eines basischen Oels. Der Versuch wurde nicht in hinreichendem Maße durchgeführt, stellt, um die complementären Producte zu bestimmen. Die vollkommene Analogie der Tetrallylverbindung mit den entsprechenden Körper der Aethylreihe konnte über die Bildung ihres basischen Zersetzungsproducts keinen Zweifel lassen. Das basische Oel mußte in der That das Triallylamin sein, und der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und

zt liefert dieses Oel ein blaßgelbes Platinsalz,
 e zu folgenden Resultaten geführt hat.
 e Platinsalz gaben 0,0515 Grm. Platin.
 el des Triallylammonium-Platinchlorid :



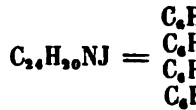
	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	108	31,47	—
Wasserstoff	16	4,66	—
Stickstoff	14	4,08	—
Chlor	106,5	31,03	—
Platin	98,7	28,76	28,37
Platinsalz	343,2	100,00.	

Ammoniumoxyd. — Das Hauptproduct der Ein-
 Ammoniaks auf das Jodallyl ist eine prachtvoll
 substanz, welche sich aus der Lösung beim Ab-
 scheidet.

diese Reaction Anfangs in zugeschmolzenen
 genommen, allein es ist dies nicht nöthig, denn
 wird selbst von einer wässerigen Ammoniak-
 wöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit ange-
 mehrtägigem Contact hat sich eine beträcht-
 elöst und die rückständige Schichte ist nicht
 nisch erstarrt. Hat die wässerige Lösung nichts
 braucht man nur concentrirte Kalilauge zuzu-
 sich alsbald eine Oelschichte ausscheidet, die
 Augenblicken zur festen Krystallmasse wird.
 stalle sind das Tetrallylammoniumjodid, welches
 enden Gliedern der Methyl- und Aethylreihe
 rker Kalilauge unlöslich ist. Man erhält diesen
 wenn man ihn der Luft aussetzt, bis sich das
 ali in Carbonat verwandelt hat, und alsdann
 Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Analyse haben 0,3805
0,2905 Grm. Jodsilber gegeben.

Der Formel :



entsprechen folgende Werthe :

24 Aeq. Kohlenstoff	144
20 „ Wasserstoff	20
1 „ Stickstoff	14
1 „ Jod	127
1 „ Tetrallylammoniumjodid	381

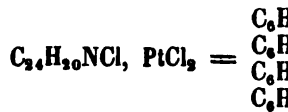
Das Jodid verwandelt sich bei
beroxyd leicht in das entsprechende
stark alkalische Flüssigkeit, welche
der Teträthylbase besitzt.

Mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt
versetzt liefert diese Flüssigkeit ein
dessen Analyse folgende Resultate ergeben.

I. 0,21 Grm. Platinsalz gaben
und 0,0987 Grm. Wasser.

II. 0,311 Grm. Platinsalz gaben

Formel :



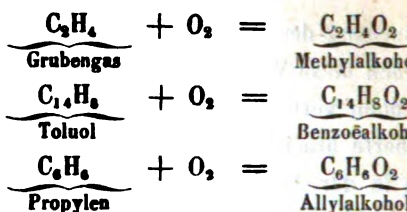
24 Aeq. Kohlenstoff	144
20 „ Wasserstoff	20
1 „ Stickstoff	14
3 „ Chlor	106
1 „ Platin	98
1 „ Tetrallylammonium- Platinchlorid	383

ersuchung der Allylamine läßt viel zu wünschen haben diese Verbindungen nicht hinreichend von rennen vermocht, um ihre physikalischen Eigenschaften präcisiren zu können. Unsere Versuche in der Allylreihe die Existenz von vier Verbindungen den der Aethylreihe entsprechen.

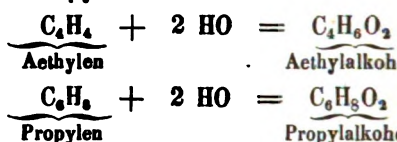
arseniumjodid. — Das Jodallyl wirkt auf das allein mit geringerer Heftigkeit als das Jodäthyl. verschiedene flüssige, äußerst übelriechende allmähig steigendem Siedepunkt, so daß wir die Verbindung verzichten mußten. Außerdem erhält man eine Krystallmasse, welche offenbar nichts anderes als Allylammoniumjodid, in dem der Stickstoff durch Wasserstoff ist : $(C_3H_5)_4AsJ$.

Man kann die in vorstehender Abhandlung niedergelegten Thatsachen, so ergibt sich, daß das dem ölbildenden Gas Propylen einen einsäurigen Alkohol liefert, diesem Kohlenwasserstoffe in derselben Beziehung wie Methylalkohol zu dem Grubengas, und der Toluol zu dem Toluol.

Kohlenwasserstoffe, welche dem Grubengas homolog sind, die Homologen des ölbildenden Gases und sehr viele andere Kohlenwasserstoffe lassen sich als Ausgangspunkte von einsäurigen Alkoholen betrachten. Alle diese Alkohole entstehen durch Fixirung von 2 Aeq. Sauerstoff, welche sich nicht direct, sondern nur durch eine Reihe von Processen bewerkstelligen läßt :



Das ölbildende Gas und seine Homologe durch eine andere Reaction in Alkohole über die Homologen des Grubengases noch nicht an den ist. Man weiß in der That durch die Scheidung des Herrn Berthelot, daß sich das Aethyl- und die Homologen durch Fixirung von 2 Aeq. Wasser in einsäurige Alkohole verwandeln. Das Aethylgas wird diesen Bedingungen den gewöhnlichen Weinalkohol, Propylen den Propylalkohol.



Dem ölbildenden Gase, so wie jedem seiner Homologen entsprechen demnach zwei einsäurige Alkohole, hauptsächlichen Beziehungen einander ähnlich, durch abweichende Neigungen von einander. Die Alkohole, welche durch Wasserfixirung aus dem Aethylgas, der gewöhnliche Weinalkohol, sind seit langem bekannt und die gründliche Erforschung ihrer Eigenschaften kömmlinge, welche das letzte Vierteljahrhundert ist von dem glücklichsten Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie gewesen. Fast unbekannt sind die Alkohole, welche sich aus Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoffixirung bilden. Die Geschichte derselben, welche wir auf den vorstehenden Blättern verfolgen, und zu welcher auch von anderer Seite, name

elot und de Luca und von Herrn Zinin in wichtige Beiträge geliefert worden sind, beginnt zweite Alkoholgruppe Licht zu verbreiten und aus diesem Grunde das Interesse der Chemiker selbst wenn sie nicht die Stellung einiger sehr Naturproducte, des Senf- und des Knoblauchöls, in der organischen Verbindungen präcisirt hätte, bis jetzt nicht im Stande war, um einen ähnlichen Punkt zu gruppieren.

Wahrscheinlich, dass man durch geeignete Behandlung Propylen homologen Kohlenwasserstoffe eine Aethylalkohol homologer Alkohole erzeugen wird. In anderem gefunden, dass das Bromamylen Silbersäurem Silber destillirt eine Flüssigkeit von dem Geruch liefert, welche sich, dem Aethylammoniak ähnlich, mit Ammoniak zu einem krystallinischen Stoff verbindet. Dieser letztere endlich zerfällt in die Flüsse der Alkalien in ein Basengemenge, worin man $C_{10}H_{11}N$ erkennen lässt.

Die Eigenschaften und Beziehungen der Alkohole zu zeigen versucht haben, ist das dritte Glied der Alkoholreihe, welche durch die allgemeine Formel dargestellt werden kann.

Es ist in der That eine Reihe homologer Säuren, die Essigsäure und ihren Homologen in demselben Verhältniss stehen, wie die Glieder der Alkoholreihe zu den Alkoholen, welche mit dem Aethylalkohol beginnen. Die Angelicasäure und die Acrylsäure sind aufser der Acrylsäure bis jetzt die bester dieser Reihe. Das Allylcyanür, das sich unter der einseitigen Einwirkung des Jodallyls und des Natriumcyanids bildet, welches wir indess noch nicht im Zustande der Reinheit gewonnen haben, um es analysiren zu

können, könnte sich mit Kalihydrat Acrylsäure homologe Säure verwan Cyanpropyl in Buttersäure übergeht.

Wir schliessen diese Abhandlung der beiden Alkoholreihen und der zu

<i>Alkoholgruppe</i>		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	
Methylalkohol.		An
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	
Aethylalkohol.		E
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$	
Propylalkohol.	<i>Allylalkohol.</i>	Pro
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$	
Butylalkohol.		B
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2$	
Amylalkohol.		Va
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2$	
Caproylalkohol.		Ca
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2$	
		Oen
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$	
Caprylalkohol.		Ca
—	—	
—	—	
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}_2$	
		St

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, Repräsentanten der Alkohole $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n-2}\text{O}_2$ $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n-3}\text{O}_2$ sind. Der Fortschritt der zahlreichen Lücken schnell ausfüllen.

Wir sind überdies bereits mit Verbindungen bekannt, welche mit den Klassen in engster Beziehung stehen. die Zimmtsäure gehören in der That zu den aromatischen Alkoholen und

ungsverhältnifs stehen, wie der Allylalkohol säure mit ihren Homologen zu den Alkoholen der fetten Körper :

Alkohole	Säuren	
$C_{14}H_{18}O_2$	$C_{14}H_{16}O_4$ Benzoësäure.	$C_{14}H_{14}O_4$
$C_{16}H_{20}O_2$	$C_{16}H_{18}O_4$ Toluylsäure.	$C_{16}H_{16}O_4$
$C_{18}H_{22}O_2$ Zimmtalkohol.	$C_{18}H_{20}O_4$	$C_{18}H_{18}O_4$ Zimmtsäure.
$C_{20}H_{24}O_2$	$C_{20}H_{22}O_4$	$C_{20}H_{20}O_4$

menstellung zeigt, wie viele Körper auch in g noch aufzufinden sind. Die Zimmtsäure ent- Wasserstoff weniger als die noch unbekannte , welche man zwischen der Toluylsäure und rdecken wird; sie nimmt dieser Säure gegen- n Rang ein, welche der Acrylsäure im Ver- Propionsäure zukommt.

n, welche der Acrylgruppe angehören, haben ftliche Eigenschaft, 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. ixiren und sich in Essigsäure und eine ho- zu verwandeln :



m Einflusse des Kalihydrats bei einer Tem- wa 200° verwandeln sich die Acrylsäure, die und die Oelsäure einerseits in Essigsäure und Ameisensäure, Propionsäure und Aethalsäure. e erleidet unter dem Einfluss des schmelzenden z analoge Umbildung; indem sie 2 Aeq. Wasser erstoff assimiliert, spaltet sie sich in Essigsäure re.

asse sei Herrn A. Church für die werthvolle , welche er uns bei der Ausführung dieser t.



Ueber das Tricapronyl

von Dr. T. Peter

Vor Kurzem haben Dr. Göfsman aus dem sauren schwefligsauren Oer Erhitzen mit Kalkhydrat erhaltene flü welche wir als Tricapronylamin bezeichn Mittheilungen wird hier noch Einiges

Das saure schwefligsaure Oenanthe vortheilhaftesten in kleinen Portionen 3 Theilen Aetzkalk und 1 Theil Kalkh Temperatur möglichst schnell zur geeig die mit Lehm beschlagene Retorte w glühenden Kohlen umgeben. Wird in halt an Aetzkalk vermehrt, so wird vie und harzige Kohlenwasserstoffe gehen aber zu viel Kalkhydrat angewandt, und Zersetzung des Aldehyds nicht voll, vielmehr noch Oenanthol und auch Sobald braune harzige Tropfen im Desti die Destillation unterbrochen. Das über braune Oel wurde mehrmals im Wasse so lange es noch eine hellere Farbe a

Die Analyse lieferte folgende Resu

I.	0,147 Grm.	gaben	0,4435 Grm.
II.	0,163	" "	0,484 "
III.	0,082	" "	0,244 "
IV.	0,1265	" "	0,1015 " Pl

Grm. Platin.

*) Diefs und das Folgende aus der Inaug 1857.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
10,3	81,49	80,98	81,196	—
4,49	13,33	14,177	13,956	—
5,21	—	—	—	5,022
10,00.				

Die Darstellung der Base ist aber noch auf einem anderen Wege gelungen, nämlich durch Erhitzen des sauren Oenantholammoniaks in einer zugeschmolzenen Röhre. Als die Temperatur des Oelbades einige Zeit über 200 Grad betragen hatte, war die Verbindung gänzlich zerfallen. Schwefelsaures Ammoniak war gebildet und abgeschieden worden, ein Theil der schwefeligen Säure war zerlegt geblieben und etwas Kohlensäure entwich. Nebenher war eine ölige Flüssigkeit vorhanden, die nach dem Abwaschen mit wenig Aetzkali der Destillation unterworfen wurde. Die erhaltene blafgelbe Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften der beschriebenen Base.

Die Darstellungsweise bleibt ein Theil des Aldehyds, eine größere Menge Ammoniak verbindet sich mit der vorhandenen Säure; jedoch wird bei vorsichtiger Erhitzen zu langem Erhitzen sogleich ein reineres Ammoniak erhalten, als bei der Behandlung mit Kalk.

Äthylammoniumjodür $C_{10}H_{21}N$, C_4H_9 , N, I. —
 Die Darstellung mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals ist durch die Formel der Base entscheiden. Zu dem Ende wurden kleine Portionen reiner Base mit überschüssigem Jodäthyl, worin der Körper mit der größten Löslichkeit ist, eingeschlossen und im Wasserbade destillirt. Am zweiten Tage der Einwirkung hatte sich die Base eine dunkelrothe Farbe angenommen und dieselbe nicht weiter verändert. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte die Einwirkung allmählig statt und es waren

mehrere Wochen zu deren Vollend schüssige Jodäthyl wurde unter der gedunstet und die rückständige Masse linde erwärmt, bis sich kein Jodäthyl

Die Verbindung, welche neut gewöhnlicher Temperatur eine dick dar, welche, auf 30 bis 40° erwär wurde, sich in Alkohol und Aether l wärmen über 120° langsam Joddämp

Durch Wegnahme des Jods und und Platinchlorid konnte nur ein zur Harz erhalten werden.

Die Analyse der Jodverbindung

I. 0,2135 Grm. gaben 0,4515 Grm

II. 0,291 Grm., in Alkohol gelö

salpetersaurem Silberoxyd gef

Jodsilber, entsprechend 0,085

	Berechnet	
C ₂₀	56,52	57,
H ₂₄	10,35	9,
N	3,29	-
I	29,84	-
	<hr/>	
	100,00.	

Durch die Behandlung mit Jod dung der Ammoniumbase



entstanden und somit bewiesen, da

Nitrilbase, dafs sie als $\left. \begin{array}{l} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{array} \right\} N$,

zu betrachten ist.

ungen des Tricapronylamins sind zerfließlich
re oder syrupförmige Massen, welche theils
schwerer wie Wasser sind.

Tricapronylamin $C_{36}H_{70}N$, HCl. — Wird die
ung der Base mit Salzsäure versetzt, so trübt
keit, nimmt eine rothe Farbe an und setzt an
ölige Tropfen ab, welche sich allmählig in ein
Harz verwandeln. Dieser Körper, das salz-
ylamin, ist in Wasser wenig löslich, leicht in
ether, konnte aber auf keine Weise fest er-

Um eine möglichst reine Verbindung zu
rde die im Wasserstoffstrome rectificirte Base
ig'schen Kugelapparate aufgefangen und so-
trome wohlgetrockneten Salzsäuregases aus-
tretende Luft wurde hierbei durch ein Chlor-
rocknet. Die Einwirkung des salzsauren Gases
e Masse wurde bedeutend erwärmt und nahm
e Farbe an. Das überschüssige salzsaure Gas
urch Wasserstoffgas verdrängt, wobei zuletzt
inde erwärmt wurde, so lange, bis sich keine
mehr zu erkennen gab.

e der so erhaltenen Verbindung ergab :
m. lieferten 0,139 Grm. Platinsalmiak und
rm. Platin.

m., in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem
d gefällt, lieferten 0,115 Grm. AgCl, entsprechend
rm. Cl.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
70,70	—	—
13,09	—	—
4,58	4,33	—
11,63	—	11,12
<hr/> 100,00.		

Salzsaures Tricapronylamin - Platinchlorid

PtCl_2 . — Mischt man eine alkoholische Platinsalzlösung zur Lösung der salzsauren Base in Alkohol, so tritt im ersten Augenblick ein dicker gelber Niederschlag ein, welcher allmählig wieder verschwindet, während die Flüssigkeit eine dunklere Farbe annimmt und ein Harz sich abscheidet. Die Lösungen wurden daher stärker mit Alkohol verdünnt, bei Hinzufügung des Platinchlorids nicht so stark verdünnt, die Lösung eintrat; darauf wurde unter dem Recipienten durch eine Pumpe oder in einem vor Zutritt der Luft geschützten Apparat über Schwefelsäure abgedunstet. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit gelbe, durch ein braunes Harz verunreinigt, welches massen ausgeschieden. Dieselben wurden nur durch Verdünnen erhalten, da sie nach Entfernung der Mutterlauge durch einen wasserfreien Aether, welcher die Unreinigkeiten abzuscheiden lassen, gossen wurden. So blieben gelbe Blättchen zurück, welche mit Aether gewaschen und getrocknet wurden.

Das reine Platindoppelsalz bildet seidig glänzende oder orangerothe Blättchen. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders in heissem, ebenso in Alkohol, schwerer in absolutem, dagegen fast unlöslich in Aether. Das unreine Salz, welches sich namentlich bei der Lösung harzförmig abscheidet, wird viel leichter in Wasser aufgenommen. Die Lösungen besitzen eine schöne violette Farbe. Werden die Krystalle durch Erhitzen erhitzt, so schwärzen sie sich und werden zerfallen. In wässrigen Zustände bleiben sie unverändert, doch tritt bei Erhitzen eine Harzbildung derselben ein, wenn sie mit Aether gewaschen waren.

Die Resultate der Analysen waren folgendes:

- I. 0,107 Grm. gaben 0,178 Grm. C und 0,107 Grm. H
- II. 0,118 „ „ 0,1935 „ C „ 0,118 „ H

Grm. gaben 0,029 Grm. Pt.

„ „ 0,036 „ Pt.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
45,46	45,07	44,72	—	—
8,41	8,18	8,051	—	—
2,95	—	—	—	—
22,41	—	—	—	—
20,77	—	—	21,01	20,81
100,00.				

Tricapronylamin. — Schwefelsäure scheidet bei alkoholischer Lösung der Base ölige Tropfen ab, welche sinken und das schwefelsaure Salz darstellen.

Chloridverbindung. — Alkoholische Sublimatbildung in der salzsauren Lösung der Base ein Oel, welches wie Wasser. Es löst sich leicht in Alkohol und in der ätherischen Lösung bilden sich weißliche, an der Luft zerfließende Massen.



Ueber das *Bimethylamin*;

von *Demselben*.

Bei der Bildung des *Tricapronylamins* erfolgte Zersetzung einfach die gewesen, daß 2 Atome Kohlenstoff sich zu Kohlensäure oxydirt und 3 Atome Capronylradicals mit 1 Atom Ammoniak fertig hatten. Wenn auch andere Aldehyde unter ähnlichen Bedingungen sich so verhielten, so mußte diese Erscheinung bedeutend an Interesse gewinnen.

Göfsmann hat bekanntlich aus dem sauren Aldehydammoniak eine flüchtige Aminbase von welcher blofs die salzsaure Verbindung und die Base, welche die Zusammensetzung des salzsauren Bimethylamins besafs. Da nun Aethylamin und Bimethylamin empirische Zusammensetzung besitzen, so konnte durch den Weg der Substitution Aufschlufs über die Formel der Base auch auf Veranlassung von Dr. Göfsmann erhalten werden. Die Verbindung hat sich nun bei der neuerlichen Untersuchung als Bimethylamin erwiesen. Göfsmann leitete die Base beim Erhitzen des sauren schwefligsauren Ammoniak mit dem Vierfachen eines Gemenges von Kalkhydrat *) (er leitete das entwickelte Gas durch verdünnte Salzsäure und trennte den Salmiak von der Base durch ein Gemisch von Alkohol und Wasser ab) haben in Gemeinschaft noch in zwei Versuchen die Bildung aus dem sauren schwefligsauren Aldehydammoniak beobachtet und eine zugleich stattfindende Schwefelabscheidung und die Entstehung einer eigenthümlichen Verbindung, welche wir für Zweifach-Schwefelaldehyd näher untersucht.

Das schwefligsaure Doppelsalz wurde in einer horizontalen Glasröhre auf 140 bis 150° im Oelbade erhitzt. Die braun gewordene Masse wurde mit Wasser befeuchtet und mit wenig zugesetzter Salzsäure gekocht, bis sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefel gut filtriren liefs. Während der Operation gingen nicht unbedeutende Mengen von Aldehyd weg, auch wurde dadurch ein wenig Ammoniak in Freiheit gesetzt. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Alkali erwärmt und das Gas in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

*) Diese Annalen XCI, 122.

lichen Flüssigkeit fand sich essigsäures Salz, geht, daß ein Theil des Aldehyds in Essigsäure worden war. Die salzsaure Lösung wurde ein- mittelst einer Mischung von absolutem Alkohol die salzsaure Base ausgezogen. Ein Theil der salzsauren Lösung wurde sogleich mit Platin- zt, um aus dem gefällten Salze die Menge der se bestimmen zu können.

rm. Platinsalz hinterließen 0,1855 Grm. Pt, ent- 768 pC. Platinsalmiak enthält 44,2 pC. Pt, das ethylamin-Platinchlorid 39,3 pC. Also war etwa Platinsalmiak gewesen.

die Menge des abgeschiedenen Schwefels und Schwefelsäure bestimmt worden.

saures schwefligsaures Aldehydammoniak hatten Schwefel abgeschieden. Durch Chlorbaryum wur- 255 Grm. schwefelsaurer Baryt, entsprechend Schwefelsäure und 0,1723 Grm. Schwefel. Da in lten 2,5 Grm. 0,64 Grm. Schwefel enthalten chend 1,28 Grm. schwefliger Säure, so waren schweflige Säure unzersetzt geblieben. Oder es Atomen schwefliger Säure ungefähr 1 Atom tome schweflige Säure und 2 Atome Schwefel- worden.

saure schwefligsaure Ammoniak scheidet bei sowohl bei gewöhnlicher Temperatur allmähig andb., 5. Aufl. (I, 879), als auch beim Erhitzen 50° sehr rasch Schwefel aus. Die Bildung von er Säure, welche neuerdings hierbei hervor- daher sehr erklärlich.

er Darstellung der Base auf diese Art ein gro- Aldehyds der Zersetzung entgeht, so ist sie eniger vortheilhaft.

Das Bimethylamin wurde nun in der wässerigen Lösung des sauren ammoniaks in der Wärme erhalten. Zersetzung gewinnt in diesem Falle gleichzeitig der Aldehyd in die Schwefelalkoholradical regenerirt wird, sodass die Schwefelsäureentwicklung die Methylverbindungen

Die wässerige Lösung des sauren ammoniaks wurde einige Zeit der Destillation unterworfen. Im Anfang eine alkalische Flüssigkeit über, und in der Folge eine Abscheidung von Schwefel, welche mit steigendem Siedepunkt wurde ein heftiger Geruch immer stärker. Zwischen 12 und 15° C. einzelne ölige Tropfen in das Destillat übergingen, die nicht dem des Wassers etwa gleich waren, denn sie durch Säuren nicht verändert wurden. Die Schwefelabscheidung langsam dadurch nach Knoblauch und Zwiebeln war charakteristisch. In der beträchtlichen Menge dieser Körper, welcher durch seine Analyse als Zweifach-Schwefeläthyl erhalten, wenn der Inhalt der Retorte in der Wärme zur Trockne gebracht, dann abgedunstet und stärker erhitzt wurde.

0,113 Grm. über Chlorcalcium reiner Substanz, entsprechend 0,056

	berechnet
C ₄	39,34
H ₈	8,20
S ₂	52,46
	<hr/> 100,00.

dem Zweifach-Schwefeläthyl enthielt das Destillat saures und essigsaures Ammoniak, sowie Mehrfach-Ammonium.

Der Geruch des Zweifach-Schwefeläthyls allmählich und der Retorteninhalt dick geworden war, um in stärker ammoniakalischer Geruch zu erkennen, einer flüchtigen Aminbase. Daher wurde wieder in Salzsäure aufgefangen, die salzsaure Lösung einmald mit Aether und Alkohol ausgezogen. Eine von organischen salzsauren Salze mit Platinchlorid gefällte die Zusammensetzung des salzsauren Bimethylchlorids. Bemerkenswert zu werden verdient noch die Abgabe von Kohlensäure während der ganzen Destillation, welche jedoch während der Bildung der Aminbase. Die Entwicklung derselben aufhörte, war auch die Zersetzung des Aldehyds beendet. Der zum Theil etwas verbleibende Rückstand in der Retorte enthielt Schwefel, saures Bimethylamin, schwefelsaures und schwefligsaures und kohlenensaures Ammoniak.

Die Ausführung des Substitutionsversuches wurde einmald mit sauren Salze benutzt.

Bimethyläthylammoniumjodür $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} \right\}$ N, J. — Die salz-

saure in wenig Wasser gelöst, wurde durch Kalihydrat und das getrocknete Gas in Jodäthyl geleitet, von welchem lebhaft absorbiert wurde. Die Flüssigkeit wurde geschüttelt und im Wasserbade längere Zeit aufbewahrt, wonach sie eine röthliche Farbe angenommen hatte. Dieselben tafelförmigen Krystallen der vorliegenden Substanz erfüllt war. Dieselben waren in Wasser und Alkohol unlöslich.

Bimethylbiäthylammoniumchlorür - Platinchlorid
 PtCl_2 . — Das überschüssige Jodäthyl wurde im
 abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und
 oxydhydrat einige Zeit gelinde erwärmt. Nach
 des Jodsilbers und des überschüssigen Silberoxyd
 chem letzteren ein wenig gelöst worden, wurde
 neutralisirt und Platinchlorid hinzugefügt. Aus
 selben entstand in der verdünnten Lösung nur
 nach der Concentration schieden sich jedoch
 tafelförmige gelbliche Krystalle des Platinchlorid
 aus, ziemlich leicht in Wasser löslich, schwer
 und Aether. In concentrirten Lösungen ist das
 chlorid erzeugte Niederschlag orangegelb.

Die Analyse dieses Salzes ergab :

I. 0,105 Grm. Substanz lieferten 0,0902
 0,0502 Grm. Wasser.

II. 0,127 Grm. hinterließen 0,041 Grm. Plat

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C_{12} 23,43	23,428	—
H_{16} 5,22	5,31	—
N 4,55	—	—
Cl_2 34,67	—	—
Pt 32,13	—	32,2
100,00.		

Das Bimethylamin, dargestellt durch Kali a
 sauren Salze, ist brennbar, besitzt einen sehr st
 niakalischen Geruch und ist bei gewöhnlicher Tem
 förmig. Der Siedepunkt derselben scheint zw
 bis 15° zu liegen.

Salzsaures Bimethylamin $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, HCl . — D
 als salzsaures Aethylamin betrachtete Körper
 blätterig-krystallinische Massen, welche sehr

schmelzbar sind. Er ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, dagegen weit weniger in

lyse von Göfsmann*) hatte ergeben :
 m., längere Zeit bei + 100° getrocknet, gaben
 blorsilber,

	berechnet	gefunden
C ₄	29,45	—
H ₈	9,82	—
N	17,18	—
Cl	43,55	43,0
	<u>100,00.</u>	

es Bimethylamin-Platinchlorid C₄H₈N, HCl, PtCl₂,
 orid bewirkt in den Lösungen des salzsauren
 s einen gelben Niederschlag, welcher ziemlich
 Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether lös-

lyse ergab :

15 Grm. hinterließen 0,064 Grm. Platin.

3 Grm. hinterließen 0,072 Grm. Platin.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
9,57	—	—
3,19	—	—
5,58	—	—
42,35	—	—
39,31	39,628	39,344
<u>100,00.</u>		

n die Doppelverbindungen des Oenanthylaldehyds
 tylaldehyds mit dem zweifach - schwefligsauren
 lie eine Nitrilbase und die andere eine
 liefert, und, obgleich beide Aldehyde ziemlich

nnalen a. a. O.

entfernt von einander stehenden Gliedern angehören, eine übereinstimmende Zusammensetzung in jedem Falle aus dem Aldehyd und der Base gebildet wurde, in welcher das Aldehyd der niedrigeren Fettsäuregruppe nachgewiesen wurde, hieraus den Schluss ziehen, daß auch die höhere Gruppe sich ähnlich verhalten werden wird.

Mit der Untersuchung des Caprylsäureammoniums beschäftigt.

Ueber eine Modification des sauren Aldehydammoniums von Denselben

Die von Redtenbacher dargestellte Modification des Aldehydammoniums mit schwefeliger Säure krystallisiert nicht umkrystallisiren, und die Krystalle des Salzes scheiden nur wenig Krystalle aus, obgleich der Menge des angelegten Salzes noch viel Salz darin vorhanden sein mag. Die Darstellung eines anderen Salzes gelingt folgendermaßen:

Leitet man Ammoniakgas in die wässrige Auflösung des Aldehyds, so wird das Aldehydammoniak ausgeschieden, welches liegen gelassen, bald wieder zerfließt. Nach der Lösung kein Salz mehr aus, am Boden sich aber eine gelbe Schicht ab, die als Aldehydammoniak.

Diese ganze Flüssigkeit wurde zuerst mit dem besten Alkohols und Aethers in einem Kolben

Säure und Essigäther in geringer Menge enthalten. Die braun gewordene Lösung wurde dar-
effliger Säure gesättigt, wobei sie wieder eine
annahm, aber keine feste Verbindung sich aus-
de nun aber ganz vorsichtig abgedampft, so
krystallkrusten eines etwas gelb gefärbten Salzes,
in Auswaschen mit Alkohol weiß erhalten wurde.
bindung schied sich allmählig aus, wenn die Lö-
Zeit hingestellt wurde. Dieser Körper besitzt
nsetzung des sauren schwefligsauren Aldehyd-

chieden sich beim Einleiten der schwefligen
rmige Krystalle aus, welche sich leicht verflücht-
unter den von Liebig für den Metaldehyd an-
erscheinungen; eine nähere Untersuchung war
zu geringer Menge nicht möglich.

ene Verbindung bildete krystallinische Krusten,
dem Mikroskop als Haufwerk kleiner Nadeln
nd konnte umkrystallisirt werden. Bei der Be-
einer Säure in der Wärme wurde Aldehyd und
ure entwickelt.

itate der Analysen waren :

5 Grm. gaben 0,163 Grm. C und 0,126 Grm. H.

Grm. gaben 0,225 Grm. C.

Grm. gaben 0,595 Grm. BaS, entsprechend

7 Grm. Schwefel.

5 Grm. gaben 0,6645 Grm. BaS, entsprechend

2823 Grm. Schwefel.

Grm. gaben 0,6205 Grm. Platinsalmiak und

5 Grm. Pt.

5 Grm. gaben 1,16 Grm. Platinsalmiak und

3 Grm. Pt.

VII. 0,4025 Grm. gaben 0,705 Grm. Platin
0,3055 Grm. Pt.

VIII. 0,1985 Grm. gaben 0,224832 Grm. NH_3 d

Berechnet	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_4 19,2	18,561	19,1	—	—	—	—
H_7 5,6	5,845	—	—	—	—	—
N 11,2	—	—	—	—	11,214	11,2
O_8 38,4	—	—	—	—	—	—
S_2 25,6	—	—	25,935	25,7	—	—
	100,00.					

Dieses Salz bleibt bei gewöhnlicher Temp beim Erhitzen auf 100° unverändert; es zersetzt wenn es über 150° erhitzt wird. In Wasser ist es löslich in der Kälte, weit schwerer als das Redten Salz löslich. Diese Eigenschaften, verbunden mit dem verschiedenen äußeren Ansehen und der Umkrystallisirung des neuen Salzes, stellen eine Reihe von Merkmalen dar, durch welche sich die beiden Verbindungen unterscheiden lassen.

Ueber reducirtes Mangan, Nickel, Kobalt, C nach *H. Sainte-Claire Deville, Brunner* u

*H. Sainte-Claire Deville**) hat die Verfahrungsart beschrieben, mittelst deren er größere Massen von reducirtem Eisen bei sehr hohen Temperaturen aussetzen kann. In dieser Richtung, für deren specielleres Verständniß ich seiner Abhandlung beigegebenen Zeichnungen

*) *Ann. chim. phys.* [3] XLVI, 182.

einer Gebläse-Lampe, in welcher Terpentinöl-
annt wird, und namentlich in einem Gebläse-Ofen,
zerkleinerte Coaksstückchen als Brennmaterial
rden und welcher dadurch, daß die Oberfläche
aterials möglichst vergrößert und die Verbrennung
erhältnismäßig kleinen Raum beschränkt wird,
hohe Temperaturen hervorbringen läßt. Es war
h nöthig, neue Materialien zur Verfertigung der
wenden, welche diese Temperaturen aushalten
e besten gewöhnlichen Schmelztiegel wurden in
en Ofen flüssig wie Glas**). Deville verwon-
die aus Aetzkalk gefertigt waren; ferner Tiegel,
er Mischung von Thonerdehydrat und geglühter
der Thonerde und Kalk angefertigt waren; oder
Böhren aus der dichten Kohle, die sich in Gas-
etzt, welche Gerüthschaften aus Kohle sich durch
iner Chloratmosphäre von Schwefel, Eisen, Kiesel-
nonerde befreien ließen.

elst solcher Gerüthschaften hat Deville mehrere
melzbare Substanzen geschmolzen und in diesem
nauer untersucht.

in einem Kalktiegel geschmolzen, ist viel weicher
er als das gewöhnliche, durch Zusammenschwei-
ne Platin. Es ist auch in dünnen Schichten un-

e schreibt die Schmelzbarkeit der irdenen Tiegel auf Rech-
r Verunreinigungen, die in ihnen dem reinen Thon bei-
e sind. Reine Silicate von Thonerde, namentlich mit vor-
er Basis, sind weit strengflüssiger. Auch reine Kieselerde
schwer schmelzbar. Quarzsand liefs sich in dem von De-
eschriebenen Ofen in einem Graphittiegel schmelzen, auch
n einem (in einen Kalktiegel eingesetzten) Kohletiegel, ohne
eigentlich zusammenzuzuliefern. — Porcellan läßt sich in
elchen Ofen vollständig zu einer emailartigen Masse schmelzen.

durchdringlich für Säuren und kann zur Dichtung inwendig platin-plattirten Gefäßen verwendet werden, welchen mit Salpetersäure gearbeitet werden kann, als dünnes Blech die Vereinigung von Wasser und Sauerstoffgas nicht zu bewirken. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt sich das Platin sehr leicht, der Tiegel schmilzt das Platin sehr leicht, aber der Kohlenstoff und Silicium und ist sehr spröde.

Mangan stellte Deville in folgender Weise dar: Das Eisen wurde mit der Hälfte seines Gewichts an Kohlenstoff mengt zum Rothglühen erhitzt, die Masse in Wasser, die dabei erhaltene, oft farblose Lösung mit Salpetersäure versetzt, in einer Porcellanschale abgedampft und der Rückstand in einem Platintiegel bei 200° erhitzt, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr kommen. Das so erhaltene Manganhypoxyd war nach dem Digeriren mit heisser Salpetersäure und Auswaschen rein. Es wurde zum Rothglühen erhitzt, der Rückstand mit einer zur vollständigen Reduction nicht genügenden Menge Zuckerkohle gemischt und in einem Kieselgefäß erhitzt; das Mangan war zu einer Masse zusammengefallen, welche von einer violettrothen krystallinischen Masse, vielleicht CaO , Mn_2O_3 , umgeben war. Das so erhaltene Mangan hat einen röthlichen Schimmer, wie Chrom, ist leicht zerbrechlich, obgleich sehr hart; gepulvert zerfällt es wie Regnault schon früher beobachtete, das Mangan bei einer Temperatur, welche die gewöhnliche Schmelztemperatur steigt.

Reines Chromoxyd wurde mit einer zur vollständigen Reduction unzureichenden Menge Kohle sehr rasch bei hoher Temperatur ausgesetzt. Das **Chrom** schmolz, ohne sich zu einer einzigen Masse zusammenzufliessen, obgleich die Temperatur hoch genug war, um Platin zu schmelzen.

en; das von Silicium und Kohle ganz reine Chrom schwerer schmelzbar zu sein, als das Platin. Das aus erhaltenem Chrom geschneidene Glas, wie Diamant die Härte des Corunds; es wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure sehr leicht, durch verdünnte Schwefelsäure kaum, und durch verdünnte oder concentrirte Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Die Darstellung von reinem Nickel löst Deville das in der Natur vorkommende Nickel in Salpetersäure und dampft die überschüssige Salpetersäure ab, wobei ein Ueberschuss von Metall ein, wobei Eisen niedergedrückt wird. Den Abdampfückstand löst er in verdünnter Salpetersäure; er leitet Schwefelwasserstoff in grosser Ueberschuss in verdünnter Lösung; er filtrirt die Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne den letzteren auszuwaschen, das Filtrat durch Einkochen, beseitigt den etwa vorhandenen Schwefel, und fügt zu der concentrirten Lösung eine heisse bereitete Lösung von reiner Oxalsäure. Die Lösung ist vollständig, wenn man während einiger Augenblicke im Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit muss stark mit Oxalsäure angesäuert sein, und doch ist die Lösung grünlich-gelb gefärbt, so unlöslich ist dieses Nickel in überschüssiger Säure. Dieses Salz wurde in der Luft geglüht und erkalten gelassen, und der Rückstand im Kalktiegel stark erhitzt. Das Nickel wird zu einer homogenen Masse zusammen, welche sich beim Erhitzen erheblich zu oxydiren schmelzen lässt; der Schlag dieses Metalls ist dunkelgrün. Es ist unzerlegbar und lässt sich zu den feinsten Drähten ausziehen. Die Festigkeit ist grösser als die des Eisens. (Ein Draht erst unter dem Gewicht von 90 Kilogramm, ein gleich dicker Eisendraht bei Belastung mit 60 Kilogramm.) In concentrirter Salpetersäure verhält es sich wie Eisen, passiv. Das von Deville dargestellte

Nickel enthielt nur 0,4 pC. Verunreinigungen (Silicium und 0,1 Kupfer); 100 Theile diesen, in Uebereinstimmung mit dem von Berzelius dasselbe ermittelten Atomgewicht, 262 Th. wasserstoffschwefelsaures Nickeloxydul.

In derselben Weise, wie das Nickel, wurde auch ein kohlentliches Kobaltoxyd reines geschmolzenes Kobalt dargestellt. Dieses Metall ist in seinen Eigenschaften mit Nickel übereinstimmend. Es ist eben so dehnbar, besitzt aber noch grössere Festigkeit. (Während ein Eisendraht von gewisser Dicke durch 60, ein Nickeldraht von derselben durch 90 Kilogramm zerrissen wurde, erforderte ein dicker Kobaltdraht zum Zerreißen 115 Kilogramm Gewicht.) Deville dargestellte metallische Kobalt war reines Kobalt, nur Spuren von Nickel enthalten, welche sich durch Analyse nachweisen lassen.

C. Brunner*) hat das *Mangan* aus Fluormangan nach der Weise, wie das Aluminium reducirt wird, durch die Einwirkung von Natrium reducirt. Er bringt ein Gemenge von Mangan und das Natrium (auf 2 Th. Fluormangan) in abwechselnden dünnen Schichten in einen Schmelztiegel, drückt das Gemenge gut zusammen und bedeckt es mit einer Schichte wasserfreien Chlornatrium bis zur halben Höhe des Gemenges und bringt darüber ein eisengroßes Flussspathstück, um das Herausstreten der eintretenden Einwirkung zu verhindern. Der Deckel verschlossene Tiegel wird in einer Feuerzuerst gelinde erhitzt, wo noch vor dem Glühwerden das Eintreten der Einwirkung durch Zischen im Tiegel zu steigen einer gelben Flamme bemerkbar macht.

*) Compt. rend. XLIV, 630.

flühen erhitzt; nach einer Viertelstunde, vom Erhitzen an, verschließt man alle Oeffnungen, läßt erkalten; nach dem Erkalten des Tiegels Mangan (doch nur etwas über die Hälfte der erwartenden Menge) zu Einer Masse geschmolzen des Tiegels; ist es nicht zusammengeflossen, so erhitzt man es nochmals unter einer Decke von Chlor-Chlorkalium, welches mit $\frac{1}{10}$ Salpeter gemengt Borax wird das Mangan beim Erhitzen stark anzuheben so erhaltene geschmolzene Mangan hat die Eigenschaften des Eisens, ist sehr spröde, sehr hart, so daß es gehärteten Stahl ritzt und Glas wie ein Diamant durch seinen hohen Politur fähig, verändert sich auch an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, läuft auf dem Feuer erhitzt fast mit derselben Farbenfolge wie Eisen überzieht sich dann mit einer braunen Oxydschicht, ergab das spec. Gewicht 7,138 bis 7,206; es wird durch den Magnet angezogen und übt keine Einwirkung auf die Magnethöhle aus. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entwickelt sich nur wenig scheinend Wasserstoffgas; bei dem Erhitzen löst sich die Säure unter Entwicklung von Wasserstoffgas; in verdünnter Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. In Salpetersäure löst es sich leicht, ebenso in selbst stark verdünnter Salpetersäure in Essigsäure.

Man erhält das Mangan und das Chrom durch Einwirkung von Natrium auf Chlormangan und Chlorchrom reines Natrium in Dampfform, welches durch einen Strom von Wasserstoffgas abgeführt wurde, auf die Chlormetalle einzuwirken.

wirken, die in kleinen Schiffchen in Rothglühen erhitzt waren; in beiden reducirten Zustände sich ausscheiden in Form an. Genaueres giebt Fremy an. Es bildet Krystalle, welche, anhängenden Chlornatrium befreit, so Senarmont's Bestimmung dem cubischen. Diese Krystalle sind sehr hart; sie widerstehen der Wirkung der stärksten Säuren, selbst der härteren Legirungen des Chroms mit an der Härte des ersteren und widerstehen den Säuren. Eine Legirung von Chrom und Eisen halten durch Reduction des Chroms und auch durch Einwirkung von Eisen im Gebläseofen; diese Legirung bilden lange Nadeln; sie gleicht dem Gußeisen, dem härtesten Körper, selbst den gehärteten. Chromoxyd schmilzt im Gebläseofen zu einer schwarze krystallinische Masse, die nach Wöhler's Verfahren krystallinisch oxyds zeigt; es ritzt mit Leichtigkeit gehärteten Stahl.

H. Sainte-Claire Deville* an seine oben mitgetheilten früheren hingewiesen, das die von Brunne Mangan gewählte Methode vielleicht giebt, sofern das Natrium meistens den Poren Steinöl enthält, und der Masse der irdenen Schmelztiegel, das sich dem reducirten Meta

*) Compt. rend. XLIV, 673.

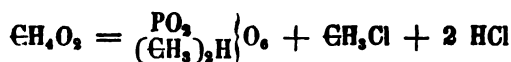
die Unterschiede des von ihm und des von
ersuchten Mangans, dafs das letztere weniger
t und das Wasser weniger leicht zu zersetzen
das Porcellan wird durch Natrium bei Roth-
r Freiwerden von Silicium angegriffen, und
der Ansicht, dafs darauf, dafs Fremy das
orchrom in Porcellanschiffchen durch Natrium-
e, die beobachteten Verschiedenheiten beruhen
von Deville aus Chromoxyd im Kalkiegel
educirte Chrom löste sich, wie auch das von
rolytisch reducirte Chrom, leicht schon in kalter
rend das von Fremy dargestellte selbst der
s Königswassers widerstand; verdünnte Schwe-
alpetersäure wirkten allerdings auch auf das
reducirte Chrom nicht ein. Deville bespricht
eiten, bei der Reduction solcher Metalle Ver-
zu vermeiden. Er hebt hervor, welche Vor-
duction der mit einer unzureichenden Menge
en Oxyde im Kalkiegel bietet, wo der Kalk
ig vorhandene Oxyd aufnimmt. Die Anwendung
ur Reduction findet er nur dann vortheilhaft,
zu reducirende Substanz krystallisirt erhalten
Natrium auf ein flüchtiges Chlorür oder auf
eines Chlorürs mit Chlornatrium einwirken
dann bis zur Verflüchtigung des Chlornatriums,
einzelne unzerlegbare Substanzen krystallisirt
n mufs man dann mit den oben (S. 327) er-
sen von Thonerde arbeiten, um Verunreinigun-
den.

Zur Kenntnifs der Methylphosphorsäure von Dr. *Hugo Schiff*.

Aus der organischen Chemie ist uns bei Einwirkung der Chloride der Säureradikale die entsprechenden zusammengesetzten Radicale bekannt. Dafs es sich mit den Chloriden anorganischer Radicale, wenn anders wir die als solche betrachten, eben so verhält, habe ich bei Chloriden der Borsäure, Kieselsäure, Schwefelphorigen Säure u. a. m. zu bemerken Gelegenheit habe bereits früher angegeben, dafs auch von Phosphorylchlorid PO_2Cl_2 und Thionylchlorid Alkohol, Aether gebildet werden. Die saure Phosphorsäure, die sog. Aetherphosphorsäure, wird jetzt nur durch Einwirkung auf die Säure selbst erhalten. Ich stellte mir daher die Frage, ob dieselbe Reaction des Phosphorylchlorids zu erhalten sei, und zu diesem Versuche die noch nicht bekannten Methylphosphorsäuren.

Giebt man PO_2Cl_2 zu gewöhnlichem Methylalkohol, tritt starke Erhitzung ein, es entweichen Dämpfe von Säure und Chlormethyl und man erhält eine doppelte Flüssigkeit, welche aus Mono- und Bimethylphosphorsäure besteht, zwar größtentheils aus ersterer, besteht.

Stellt man das am unteren Ende eines Kolbchens festigte Kölbchen mit PO_2Cl_2 in kaltes Wasser, so fließt vom oberen Ende aus den Holzgeist nur tropfenweise fließen und wartet man vor jeden neuen Zug nach der jetzt nur schwachen Reaction ab, so erhält man fast nur Bimethylphosphorsäure. Die Einwirkung ist nach der Gleichung :



Methylphosphorsäure bleibt, nachdem man die rothe Substanz durch ein mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade mit Holzgeist befreit hat, als Syrup zurück, welcher durch längerem Erhitzen im Wasserbade allmählig in Methylphosphorsäure zerfällt. Bei der trockenen Destillation erhält man ebenfalls Holzgeist, neben vielen brennlichen Substanzen. Zuletzt erfolgt starkes Aufschäumen und es bleibt ein Rückstand zurück. Sie ist stark sauer, greift Zink an, bewirkt die Zersetzung von Kohlenstoff und die Entwicklung von Kohlenstoffgas an und zersetzt die Kohlenstoffverbindungen mit Leichtigkeit. Die wässrige Lösung der Säure zersetzt sich beim Kochen leicht. (Hierbei scheint Dimethylphosphorsäure zu bilden.) In Alkohol und Aether unlöslich.

Methylphosphorsäuren Salze sind meist ungefärbt, sind ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Aus concentrirter wässriger Lösung lassen sie sich daher durch ein Gemisch von Alkohol und Aether niederschlagen. Bei der Destillation geben sie ein Destillat wie die Säure und hinterlassen phosphorsäurehaltigen Rückstand. In der Darstellung der Säure wird eine frisch bereitete Lösung der Säure mit dem entsprechenden Kohlenstoffgas gesättigt. Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass die Methylphosphorsäuren Salze in Wasser weit weniger löslich sind als sich beim Eindampfen abscheiden. Hierdurch ist es möglich, die dimethylphosphorsäuren Salze fast rein durch Fällung darzustellen. Ihre Lösungen dürfen nicht über die Wärme eingedampft werden, da sonst Zersetzung eintritt. Die Salze enthalten fast alle mehrere Aequivalente Wasser.

Das *Baryumsalz* besteht aus glimmerglänzend, die in Weingeist fast unlöslich sind. 0,43160° getrockneten Salzes gaben 0,256 schwefelsaure Baryt = 0,151 Ba = 35,0 pC. und 0,241 pyrophosphorsäure Baryt = 0,068 P = 15,6 pC.

Die Formel $\text{PO}_3 \cdot 2 \text{GH}_3\text{O}_6$ verlangt 35,16,2 pC. P.

Das *Strontiumsals* ist in Alkohol etwas unlöslich, in Wasser löslich. Das Baryumsalz und bleibt bei dessen allmäliger Verdünnung seideglänzenden, strahlig gruppirten Krystallen.

0,477 Grm. ergaben 0,046 Grm. Wasser (das Salz war über Schwefelsäure getrocknet). Schwefelsauren Strontian = 0,108 Grm. Sr, pyrophosphorsaure Magnesia = 0,080 Grm.

	berechnet	
P	31,4	16,7
2 GH ₃	30,0	16,0
Sr	43,8	23,4
8 O	64,0	34,2
2 aq.	18,0	9,7
	187,2	100,0.

Das *Calciumsals* scheidet sich in warmem Wasser und ist in Wasser sehr leicht löslich. 0,491 getrockneten Salzes gaben 0,168 Grm. kohlenstoffsauren Calcium = 0,067 Ca = 13,54 pC. und 0,365 Grm. pyrophosphorsäure Calcium = 0,103 P = 20,8 pC.

$\text{PO}_3 \cdot 2 \text{GH}_3\text{O}_6$ verlangt in 100 : 13,7 Ca

Das *Magnesiumsals* ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

als fiel aus concentrirter Lösung durch Zusatz
Flocken nieder, wovon 0,416 Grm. bei 150°
274 Grm. schwefelsaures Blei = 0,1875 Pb
ergaben. Aus der Formel berechnet sich 45,34

als ist weifs und ziemlich leicht löslich. Auch
Kupfersalz scheint leicht löslich, da in einer
Kalksalzes hierdurch keine Fällung erfolgt.
tersauren Salze von Silber, Quecksilber und
den weisse Niederschläge.

yse wurden die Salze theils durch Kalilauge,
Salpetersäure und chloresaures Kali zersetzt.
ode fand ich zweckmässiger.

o-) Methylphosphorsäure entsteht, wie oben an-
reich bei Darstellung der Bimethylphosphorsäure
sind ohne Schwierigkeit von einander trennbar.
ampfen niedergefallenes Kalksalz stellte glän-
n dar, die an der Luft matt wurden.

n. ergaben 0,094 kohlen-sauren Kalk = 0,0376
und 0,106 Magnesiasalz = 0,029 P = 16,7 pC.,
ormel $\text{PO}_2 \frac{\text{GH}_3\text{O}_6}{\text{Ca}_2} + 4 \text{ aq. } 21,5 \text{ pC. Ca und}$

fordert.

ylphosphorsäure entsteht auch bei Zersetzung
uperchlorid durch Methylalkohol, und zwar ist
Einwirkung sehr energisch. Die Bildung der
hier eine Folge secundärer Reaction zu sein,
erster Phase : $\text{PCl}_5 + \text{GH}_4\text{O}_2 = \text{PO}_2\text{Cl}_2 + \text{GH}_2\text{Cl}$
te Phosphorylchlorid sich mit einem weiteren
in erhitzten Holzgeistes umsetzt.

msalz zeigt, wie das entsprechende Aethyl-
genthümlichkeit, in Wasser von 100° weniger
, als in gelinde erwärmtem. Es scheidet sich

daher, sobald man die Lösung ins Wasserbad s
glänzenden Blättern ab. Das Salz verliert den g
des Krystallwassers schon an der Luft, einen v
über Schwefelsäure und verliert dabei seinen
Erhitzen für sich oder mit Kali giebt es brennb
1,617 Grm. verloren bei 150° 0,239 HO
0,893 Grm. gaben 0,740 schwefelsauren Ba
Ba = 48,8 pC.

Die Formel $\text{PO}_2\text{Ba}_2\text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$ verlangt
Ba und 12,7 HO.

Ich reihe hier noch einige Notizen über
einiger anderen Chloride zu Weingeist und Hol

Dafs Arsenchlorür und Weingeist sich o
mischen und durch Destillation theilweise wiede
sind, wissen wir bereits durch Kuhlmann's Ve
Annalen XXXIII, 204). Ein Gemisch beider
welches ich am unteren Ende eines Kühlappa
Stunden sieden liess, entwickelte Chloräthyl und
keit liess beim Erkalten arsenige Säure auskrysta
Zersetzung erfolgte also einfach nach der Gleich



Den bereits gemachten verschiedenen V
Bildung zusammengesetzter Molybdän- und W
Aether fügte ich denjenigen an, dafs ich die er
Chloride (Oxychloride) mit Weingeist zusammen
Zersetzung ist indessen der beim Arsenchlorür
ganz analog. Die gebildete Säure besitzt meist n
des Chlorids.

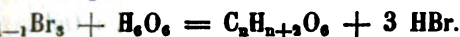
Mit Sulfophosphorylchlorid PS_2Cl , bildet
eine Aethersäure, deren Baryumsalz löslich ist, v
 $\text{PS}_2\text{H}_2\text{O}_6$. Beim Kochen ihrer Lösung bildet
mercaptan oder Sulfuret.

aus Phosphorchlorür und Holzgeist entsteht eine
über welche ich später Weiteres mittheilen

die künstliche Bildung des Glycerins;

von A. Wurts *).

Mittheilung über das Acetal und die Glycole **)
die Ansicht aus, dafs die zur Bildung der Glycole
artigen Alkohole geeigneten Verfahrungsweisen
stlichen Bildung der Glycerine oder dreisäurigen
aren müssen. Von der Bromverbindung eines
stoffs $C_nH_{n-1}Br_3$ leitet sich nämlich ein Glycerin
an jedes Aequivalent Brom durch 1 Aequivalent
d 1 Aequivalent Wasser ersetzt :



Bromverbindungen $C_nH_{n-1}Br_3$ lassen sich auf
Weise darstellen, und jene Ersetzung läfst sich
bewerkstelligen, wenn man die grofse Verwandt-
roms zum Silber zu Hülfe zieht. Die Verbindung
sich u. a. in der Weise bereiten, dafs man das
l (Jodallyl) C_3H_5J mit Brom behandelt; man
Flüssigkeit in einen durch eine Kältemischung
langhalsigen Kolben, und setzt in kleinen Por-
anderthalbfache Gewicht an Brom zu; das Jod
scheidet sich in der erkalteten Flüssigkeit kry-
s, während 3 Aequivalente Brom mit der Atom-
in Verbindung treten. Die so entstehende Ver-

end. XLIV, 780.

nalen C, 119.

bindung bildet, angemessen gereinigt, eine schmelzbare Flüssigkeit, welche bei einem kleinen Gehalt an Jod gehaltenem Jod schwach rosenroth gefärbt ist; bei unter $+10^{\circ}$ liegenden Temperatur krystallisirt sie zu farblosen, bei $+16^{\circ}$ schmelzenden Prismen; ohne Zersetzung bei 217° über. 205 Gramm Silber wurden mit 115 Gramm dieser Bromverbindung in dem 5- bis 6fachen Volum krystallisirbarer Ethylalkohol gelöst waren, behandelt; der durch Mischung dieser Lösung erhaltene Brei wurde während 8 Tagen in einem Wasserbade bei 120 bis 125° erhitzt gehalten. Nach beendigte wurde der Inhalt des Gefäßes auf ein Filter filtrirt, das Bromsilber mit Aether ausgewaschen. Das Filtrat wurde in einem Destillationsapparat erhitzt, bis ein Thermometer 140° zeigte; der Rückstand wurde mit Aether behandelt. Die farblose ätherische Destillat lief nach dem Verdunsten des Aethers 15,5 Gramm eines gelblichen neutralen Oels, welches der Destillation unterworfen wurde. Unter 250° gingen wenige Tropfen über; der größte Theil der Flüssigkeit stillirte erst bei 268° . Das Destillat war ganz neutral, schwach an Essigsäure erinnernd riechend, schwerer als Wasser, unter welchem es eine Schicht bildete; mit einem großen Ueberschuss von Wasser geschüttelt löste es sich darin auf; es löste sich in den Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Es er-

		berechnete
		($C_{18}H_{14}O_2$)
Kohlenstoff	49,12	49,5
Wasserstoff	6,60	6,4

Die Formel $C_{18}H_{14}O_2$ ist die des Triacetin. Das destillirte Product enthielt in der That 3 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Glycerin. 0,647 Grm. des in der oben

lich dargestellten Triacetins wurden mittelst zersetzt; die von dem überschüssigen Baryt durch Lösen mit Kohlensäure und Kochen befreite Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt 0,974 Grm. schwefelhaltig; dieses Resultat entspricht 2,8 oder in runder Zahl Essigsäure.

In diesem Triacetin enthaltene Glycerin darzustellen, zerlegte ich das erste mittelst Barytwasser zersetzt und die überschüssigen Baryt befreite Flüssigkeit zur Trockne abgedunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol gelöst, dem eine kleine Menge Aether zugesetzt war. Diese Lösung hinterließ bei dem Abdampfen im Wasserbad das Glycerin, welches im leeren Raume destillirt bei 200° ging eine sehr dicke, ganz farblose, reinliche, nach allen Verhältnissen in Wasser und Aether lösliche, in Aether unlösliche Flüssigkeit über, welche C. Kohlenstoff und 8,6 Wasserstoff ergab; die Formel verlangt 39,1 pC. Kohlenstoff und 8,6 Wasserstoff. Die Identität dieser Substanz mit dem Glycerin noch näher darzuthun, behandelte ich die erstere mit PJ_2 ; eine lebhaftere Einwirkung hatte statt, und ein Öl wurde erhalten.

Um später die theoretischen Folgerungen entgegenzusetzen, habe ich mich an die hier dargelegten Thatsachen angelehnt. Zunächst will ich nur bemerken, daß die schmelzende und bei 217° siedende Verbindung identisch mit dem Tribromhydrin ist. Letzteres ist ein Thelot eine farblose, an der Luft schwach lösliche und bei der Destillation gegen 180° übergehende Verbindung. Wenn jene feste Verbindung doch bei Einwirkung eines silbernen Salzes eine Glycerinverbindung geben würde, müßte dies ohne Zweifel auf einer im Moment der Einwirkung vor sich gehenden molecularen Umwandlung.

Einwirkung des Schwefelw

Salpetersäure

von Dr. R. Ke

Behandelt man käufliche chloretwa 1,20 spec. Gewicht, welche Kalium und Stärke stets stark bläuetemperatur und selbst bei 0° mit Schwefel folgt eine energische Zersetzung; verschieden, Schwefelsäure und Ammonoxydgas entweicht.

Der Zweck nachfolgender Versuche ob diese Zersetzung auch bei solchen Salzen, welche frei ist von niederen Oxydationen. Unter den Reagentien, welche als Nachweis dienen, die Anwesenheit von NO^4 oder NO^2 darzuthun, verdient wohl die mit Jodkaliumlösung den Vorzug. Nach (Destillation der Salpetersäure mit Kali) gelang es mir wenigstens, es rein zu erhalten, dafs durch eben NO^4 mehr angezeigt wurde.

1½ Unzen dieser Säure, von 1 den in einem hohen schmalen Cylinderkorkes zwei Glasröhren mündeten, mit Schwefelwasserstoffgase behandelt. Das Zweck, den Schwefelwasserstoff oder Ammonoxydgas zu entfernen. Nachdem das Gas geleitet war, entstand ein leichtes Oxyd doch nahm dieses selbst nach 5- bis 10 Minuten des Gases nicht zu. Wurde darauf directes Sonnenlicht gebracht, so ver

enig, doch wurde selbst nach mehrstündigem
 Gases die Zersetzung der Salpetersäure nicht
 Es scheint mir hiernach unzweifelhaft, daß
 welche ganz frei von NO^4 ist, nicht durch
 stoff zersetzt wird; das geringe Opalisiren
 von einer Spur noch vorhandener oder nach
 n wieder gebildeter NO^4 her, deren Menge
 inreichte, die Zersetzung der Salpetersäure be-
 en.

nen, welchen Einfluß Luftzutritt auf den Gang
 ausübe, wurde der Cylinder, in welchem sich
 felwasserstoff gesättigte Salpetersäure befand,
 ese bedeckt 12 Stunden lang an einen mäsig
 stellt. Nach dem Umschütteln vermehrte sich
 bung sogleich und neben dem Geruche des
 stoffs wurde der von niederen Oxydationsstufen
 bemerkbar. Bei abermaligem Hineinleiten von
 stoff bewirkten die ersten Blasen sogleich
 e Abscheidung von rasch zusammenballendem
 Gasblasen nahmen, sobald sie in die Flüssig-
 ine gelbrothe Färbung an, verloren dieselbe
 aufsteigen, so daß, nachdem die atmosphäri-
 getrieben war, der obere Theil des Cylinders
 efärbten Gase erfüllt war, während am äußern
 leitungsrohres wieder gelbrothe Dämpfe er-
 blieb nun noch zu untersuchen, ob die Sal-
 st und vollständig zerlegt wird, oder (was der
 geschiedenen Schwefels wegen nicht wahr-
) ob sich die Zersetzung unter den gegebenen
 die beim Stehen an der Luft gebildete NO^4
 s wurde demnach das Einleiten von Schwefel-
 lange fortgesetzt, bis derselbe unzersetzt ent-
 wurde der Inhalt des Cylinders, so wie der

in den Gasleitungsröhren abgeschiedene Schwefelschälchen gesammelt; zur Verjagung des Schwefels gelinde erwärmt, dann der Schwefel abfiltrirt und getrocknet. Die Menge desselben betrug 0,766 Grm. Die erhaltene Flüssigkeit wurde bis auf neun CC. abgedunstet und eine Probe derselben mit schwefelsaurem Ammoniak und eine andere mit Kochsalz und Indiglösung gemacht, sich, daß keine Spur Salpetersäure mehr in derselben zugegen war.

In einer Unze dieser Lösung wurde durch Zersetzung die Schwefelsäure bestimmt; es wurden 2,2 Unzen erhalten, entsprechend 0,766 SO^2 . Im Ganzen $0,766 \times 9 = 6,894$ Grm. SO^2 gebildet.

Zur Ammoniakbestimmung wurden anderthalb Unzen KHO^2 destillirt; von 10 CC. einer vorgeschlagene Lösung (1 Atom im Liter) waren 6 CC. durch Oxalsäure gesättigt; mithin war in der ganzen Flüssigkeit 0,36 Grm. Ammoniak enthalten, als 36 CC. Oxalsäurelösung zugegeben. 0,936 Grm. NH^4O .

Es sind demnach bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff erhalten :

4,847 Grm. S	=	3,03	Atom
6,894 „ SO^2	=	1,72	„
0,936 „ NH^4O	=	0,36	„

Ohne Berücksichtigung des gebildeten Ammoniak spricht dieses nahezu dem Verhältniß von 2 At. SO^2 .

	Berechnet	Gefunden
SO^2	6,894	6,894
S	4,136	4,847.

Nachdem durch obige Versuche festgesetzt wurde, daß eine nach Millon's Verfahren gereinigte Salpetersäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff anfangs

unter Umständen eine Zersetzung erleidet, so zu erfahren, ob diese der reducirenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs zuzuschreiben sei, und wie diese Versuche in folgender Weise.

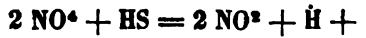
Ein Gefäß mit einer Säure (26,46 pC. NHO° haltend) wurden bei gewöhnlichem Tageslichte und im Sonnenschein Schwefelwasserstoff mehrere Stunden behandelt, ohne irgend erhebliche Schwefelabscheidung stattzufinden. Wurde das Gefäß mit der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Säure 16 Stunden vor Luftzutritt gut geschützt hingestellt; beim erneuerten Einleiten des Gases wurde so wenig, wie später, als das Gefäß mit einer Säure bedeckt bei derselben Temperatur 24 Stunden lang behandelt, eine vermehrte Schwefelabscheidung beobachtet. Auch wenn man nicht ein, als die (mit HS gesättigte) Säure vor dem Einleiten längere Zeit einer Temperatur von $+20^{\circ}\text{R}$. aussetzt; wurde aber der Cylinder lose bedeckt bei derselben Temperatur grade hingestellt, so fand sofort bei wiederholtem Einleiten des Gases die Zersetzung in der oben beschriebenen Weise statt.

Die Zersetzung, die vor sich ging, wurde zu veranlassen, indem man das entweichende Gas gesammelt; es wurde in einem Gefäß aufgefangen und enthielt keinen HS, bildete an der Luft eine schwarze Pulvermasse und wurde von einer schwefelsauren Eisenlösung etwa zu $\frac{1}{3}$ verschluckt. Der nicht absorbirte Theil wurde durch Erhitzen nicht brennbar (also kein H von etwa unverändertem FeS herrührend) und konnte daher wohl als FeO sein.

Es lässt sich aus diesen Versuchen der Schluss ziehen, dass die Reduction nicht durch Schwefelwasserstoff bewirkt wird, sondern dass die zur Einleiten des Gases nothwendige Menge NO° beim Stehen ohne irgend ein Hindernis dem Luftzutritt bei mäßiger Temperatur

gebildet wird. Ist die Zersetzung ein durch das resultirende NO^2 stets ein NO^4 verwandelt.

Wollte man versuchen, den V wäre also von NO^4 und nicht von N wird die Erklärung dadurch erschwe nicht allein NO^2 ist. Es würden w berücksichtigen sein :



Wenn gleich es möglich wäre, verschiedenen Gleichungen eine Form mit den durch die Analyse erhalten übereinstimmte, so würde dieselbe d suchung der entweichenden Gasarten

Ilixanthin und Ilexsäure in de aquifolium ; von Dr. F. Molde

Zieht man die Blätter von Ilex von 80 pC. aus, destillirt den Alkohol ab, läßt erkalten, filtrirt den Reto das Filtrat mehrere Tage bei Seite, selben ein körniges Sediment von u Beim Zerdrücken zerfallen die einz Menge von mikroskopischen blafsgelb verschiedene fremdartige Materien

Dieses krystallinischen Stoffes trocknete man das sauren Brühe getrennte Sediment; behandelte mit das anhängende Chlorophyll zu beseitigen, löste Alkohol und schied durch Abdampfen des Alkohols Wasserzusatz den gelben Stoff ab; endlich krystallisierte aus heissem Wasser um und versicherte sich nun des Mikroskops bei starker Vergrößerung der Form und der Gleichförmigkeit des Präparates. Auf diese Weise erhaltet man aus den oben genannten Blättern eine Verbindung, welche die allgemeinen Eigenschaften des Ilixanthins besitzt und welche ich in Folge mit

Ilixanthin

will. Die Darstellung desselben konnte aus Mangel an Blättern nur einmal vorgenommen werden, und zwar wurden zwei Pfund derselben. Blätter, welche im Winter geerntet worden waren, lieferten nur Spuren von diesem Ilixanthin, die im Monat August geernteten enthalten den Ilixanthin in reichlicher Menge, liefern aber auf oben besprochene Weise noch nicht die ganze Quantität des in den Blättern enthaltenen Ilixanthins. Man erhielt den Rest, wenn man eine Brühe, an welcher sich letzteres abgesetzt hatte, syrupdicke eindampfte, in absolutem Alkohol aufgelöst, gelbbraune Lösung wieder abdampfte, dann in Wasser löste und endlich mit Bleiessig ausfällte. Der schönweiße Niederschlag wurde gewaschen, in Wasser vertheilt, mit Wasserstoff zersetzt, hierauf zum Sieden erhitzt und abfiltrirt. Das Filtrat setzte beim Erkalten noch kein Ilixanthin ab, wohl aber wenn man zur Consistenz eines Syrups abdampfte und etwa 8 Tage bei Seite stellte. Man erhielt dann die darin zerstreuten gelben Körnchen auf diese Weise von der dicken Flüssigkeit, wusch mit kaltem Wasser und krystallisirte aus heissem Wasser um.

Das Ilixanthin characterisirt sich durch seine Eigenschaften und sein Verhalten wie folgt :

Es ist eine stickstofffreie, in mikroskopischen Krystallen sich abscheidende Verbindung von rother Farbe. In einem Röhrchen eingeschlossen trat bei 185° eine Farbenveränderung ein, bei welcher es sich mit einer glänzenden Oberfläche umgab, als dem das Thermometer auf 198° gestiegen, erschienen sichtigen rothgelben Tropfen zusammengeschrumpft, nach dem Erkalten äußerlich ganz gleich blieb. Bei 215° erhitzt geräth es ins Kochen, was in der Lösung zu geschehen scheint. Es gelang nicht, es auf einem Porcellantiegel, noch zwischen zwei Platten zu sublimiren; man bemerkte statt dessen eine Menge Wasser, der allerdings gelblich gefärbt war, und ein unzersetzter sublimirter Farbstoff dabei unter dem Mikroskop konnte. In Aether ist das Ilixanthin unlöslich, in Alkohol. Kaltes Wasser nimmt so wenig davon auf, heißes Wasser aber löst es ziemlich leicht; setzt den Farbstoff beim Erkalten vollkommen wieder ab. Die heißes wässerige Lösung ist mit caustischen oder kohleensauren Alkalien löslich, neutrales und basisch-essigsaurer Blei fällt ein schön gelbes, in Essigsäure zu fast farblosener Flüssigkeit Lacke. Kupfersalze geben damit keine Niederschläge, so wenig Eisenoxydulsalze; Eisenchlorid aber in wässriger Lösung eine chlorophyllgrüne Färbung hervorruft, die durch Niederschlag zu erzeugen. Mit alkalischer wässriger Lösung gekocht zeigte sich selbst nach einiger Zeit keine Abscheidung von Kupferoxydul. Die Lösung mit Schwefelsäure versetzt verliert die rothe Farbe; kocht man diese saure Lösung einige Minuten im Erkalten, so scheidet sich der Farbstoff allemal

krystallinisch wieder ab. Concentrirte Salzsäure, warme, löst den Farbstoff leicht mit gelber Farbe. Färben der mit Thonerde oder Eisen gebeitzten Tinte mit dieser Farbstoff sehr gut und steht dem Verhalten unter ähnlichen Umständen wenig nach. Der Absud liefert ganz genügende Resultate hinsichtlich der Eigenschaften, so daß es vielleicht der Mühe werth wäre, Versuche im Großen damit anzustellen und die Dauerhaftigkeit zu prüfen.

Material, als wie zu einer Analyse nöthig, stand zu Gebote. Ich verbrannte mit chromsaurem Blei. Der Absud wurde im warmen Sande unter der Luftpumpe vollständig ohne eine Spur von Veränderung erlitten zu trocknen. Die Ergebnisse sind :

0,2641 Grm Substanz lieferte :
 0,4880 CO₂ = 0,1331 C = 50,39 pC. C.
 0,1340 HO = 0,0149 H = 5,64 pC. H.

Man sieht, man sich, auf diese Zahlen hin eine Formel aufstellen würde dieselbe in einfachster Form C₁₇H₁₁O₁₁, in einlichere C₂₄H₂₂O₂₂ sein.

	berechnet	gefunden
C ₂₄	50,75	50,39
H ₂₂	5,47	5,64
O ₂₂	43,78	43,97
	100,00	100,00.

Es wäre mir allerdings erwünscht gewesen, diesen Farbstoff gründlicher bearbeitet geben zu können, und deshalb wohl den Sommer wieder abgewartet, das Material zu sammeln; allein kürzlich eingetretene Umstände haben mir die Aussicht auf Wiederaufnahme der Untersuchung die extractiven Substanzen der Blätter von Ilex abgerückt in die Ferne gerückt.

Auch ein wässriges Decoct von Blättern, welche zur Zeit ihrer vollen August gesammelt worden waren, hohlung eines Versuchs gemacht, we house angestellt worden war, um Es wurde also das Decoct mit Bleies das Filtrat mit Schwefelwasserstoff bei blei abfiltrirt und zur Syrupconsist 24 Stunden lang in die Kälte gest dieser Zeit aus dem sehr dunkel gefe stallinisches ab. Zur Entfernung der dünnte ich wieder mit Wasser und hydrat. Davon abfiltrirt, die geringe Menge Blei mit Schwefelwasserstoff au lieferte einen honiggelben Syrup, w enthielt. Letzterer kam seinem Ver säure und gegen alkalische weinsaur men dem Traubenzucker gleich. Au ich mehrere Tage sich selbst; diese stallisation entstanden und der Syrup stallinisch gewordenen Honig. Unte kannte man eine Masse kleiner Krystallblättchen, welche entschieden wurden durch Abfiltriren, Auspressen, fällen mit Alkohol, Behandeln mit Th lisiren farblos und immer in ähnli erhalten. Im Platinschälchen erhitzt stanz stark auf und verbrannte mit H dendweisen, nur aus Kalk bestehend sich bald heraus, dafs diese Verbin organischen Säure war. 0,1511 Grm (100° vollständig getrocknet) hinterlie felsäure gebunden 0,0660 Grm. wog

Bestimmung kostete mich die grössere Hälfte des Salzes, da ich auf die Ausführung einer Verbrennung aufste. An dem kleinen Reste wurden die Hauptbestandtheile des Salzes und der Säure studirt. Das in Rede stehende Kalksalz war sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Weder mit den neutralen Salzen von Kupfer, Eisen, Mangan noch Zink erhielt ich Niederschläge oder Spuren von Bildung eines schwerlöslichen Salzes. Ich machte Zinnchlorür und neutrales wie basisches Blei-Niederschläge hervor. Die Blei-Niederschläge wurden in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels hergestellt, in wurde das Bleisalz mit SH zerlegt, das Filtrat abgedampft und eine syrupartige farblose Säure, etwa wie Citronensäure erhalten, in welcher sich nach einiger Zeit kleine Krystalle bildeten, die im polarisirten Lichte in Farben zerfielen. Sie schienen mir viel Aehnlichkeit mit dem Kalksalz zu haben; es wurde auf Kalk reagirt und wirklich gelöst. Da ich bedauern mußte, keine vollkommen reinen Krystalle zu erhalten. Uebrigens bestand der grösste Theil aus Citronensäure und konnte durch Sättigen mit kohlensaurem Ammonium unter Aufbrausen vor sich ging, in das Berytsalz übergeführt werden. Das entstandene Salz war noch leichter löslich als das Kalksalz; ich konnte dasselbe nicht zum Krystallisiren bringen, es trocknete stets zu einer dem arabischen Gummi ähnlichen Masse ein. So weit über diese angeschmeckende Säure, welche ich vor der Hand nicht untersuchen kann, bis man genauer wissen wird, was

Niederschlag, welchen Bleiessig in dem wässerigen Extracte vorgebracht hatte, zersetzte ich in Wasser vertheilt mit SH. Das über dem Schwefelblei stehende Extract wurde sich stark braun und hinterliess nach dem Einsäuern ein sauerschmeckendes Extract. Darin fand sich

reichlich Phosphorsäure, etwas Schwefelsäure
Hexsäure. Die beiden letzteren Stoffe lief
auch nur in sehr kleiner Menge und Hexsä
bunden, rein aus diesem Extract abscheiden.

Blätter, im Januar dieses Jahres gesamt
Ilixanthin als auf Hexsäure verarbeitet, liefer
von Ilixanthin; Hexsäure findet sich in größ
von so viel gummiartigen Stoffen begleitet
Säure verzweifelnd ähnlich verhalten, das
nicht gelingen wollte, dieselbe daraus im
für sich oder in Verbindung abzuscheiden.
wählt man zur Untersuchung Blätter, welche
gesammelt worden. Aus dem weingeistige
selben löst sich auch der bis jetzt noch sehr
Stoff, das Ilicin, mehr oder weniger rein
man die braune Brühe, welche man nach
des Alkohols und Filtriren des Rückstandes
essig fällt, den gelben Niederschlag ausw
Wasser vertheilt mit SH zersetzt, auskocht,
das auf dem Filter gebliebene Schwefelblei
zieht. Der Alkohol löst eine dunkelgelbbraun
Substanz von sehr bitterem Geschmack au
wenig, aber doch hinreichend in Wasser lös
terem den bitteren Geschmack zu verleihen.
heute über diesen eigenthümlichen Bitter
theilen.

Zürich, den 26. März 1857.

Zersetzbarkeit der natürlichen Silicate
 durch Ammoniaksalze;
 von *Feichtinger*.

liche Silicate wurden zu den Versuchen auf das Pulvert angewendet und waren mit den wässerigen Lösungen von Ammoniaksalzen 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren in Berührung. Hierauf die Flüssigkeit abfiltrirt und der Analyse unterworfen. (Blätterzeolith, aus Kieselerde, Thonerde und Kalk) *Blätterzeolith* (aus Kieselerde, Bittererde, Eisenoxydul und Kalk) wurden mit einer Lösung von *salpetersaurem Ammonium* (1 Theil Salz auf 20 Theile Wasser) behandelt. Die Menge des angewendeten *Stilbits* betrug 0,690 Grm. In der Ammoniaklösung wurden 0,011 Grm. Kalk gefunden. Die Menge der angewendeten *Hornblende* betrug 2,860 Grm. Die *Magnesia* wurde als pyrophosphorsaure *Magnesia* bestimmt; die Menge derselben war 0,008; berechnet sich die Menge der *Magnesia*.

(aus Kieselerde, Thonerde, Bittererde, Eisenoxyd und *Granaten* (Kieselerde, Kalk und Eisenoxyd) wurden mit einer Lösung von *Chlorammonium* in Berührung

Die Menge des angewendeten *Chlorits* betrug 2,996. Durch die Analyse als pyrophosphorsaure *Magnesia* 0,014 = 0,0051

Die Lösung von *Chlorammonium*, welche mit den *Granaten* in Berührung war, zeigte durch oxalsaures Ammoniak deutlich die Gegenwart von Kalk, die Menge desselben war aber zu gering, eine quantitative Bestimmung desselben machen

Analcim (aus Kieselerde, Thonerde, *Spath* (aus Kieselerde, Thonerde, Kalk) Lösung von kohlensaurem Ammonium

Bei beiden wurde die überstehende Flüssigkeit vorsichtig eingedampft und erhielt ein Ammoniaksalz.

Beide hinterließen einen Rückstand, der sich auf geröthetes Lackmuspapier

Der Rückstand von der Behandlung mit einigen Tropfen Salzsäure übergossen in ein Glas eingedampft, hinterließ einen Rückstand.

Die Lösung des geglühten Rückstandes mit *Feldspath* hinterließ nach Zugabe von Salzsäure und Platinchloridlösung auf dem Eindampfen und Auswaschen mit Wasser ein gelbes krystallinisches Pulver, das deutlich die Krystallisation des Kaliumoxides zeigte und dessen Menge 54 Milligramm Kali.

Ueber eine neue Reihe künstlicher Basen ; nach S. Cloës *

Bei der Einwirkung der aus Alkoholen bestehenden Verbindung (des s. g. Aethers) auf Chlorverbindungen negativer Radicale

* Compt. rend. XLIV, 482.

n; so bei Einwirkung auf Chlorbenzoyl benzoethyl:



Einwirkung auf Phosphorsulfochlorid der neutrale Aetherphosphorsäure:



Einwirkung auf Phosphoroxychlorid der neutrale Aethersischen Phosphorsäure:



Es wirkt aber das Chlorcyan auf die Verbindung ein; es bildet sich hierbei nicht cyansaures sondern eine damit isomere Base. Läßt man gasförmiges Chlorcyan langsam zu einer Lösung der Verbindung in wasserfreiem Alkohol treten, so wird das Gas aufgesaugt und es scheidet sich, unter beträchtlicher Temperatur, Chlornatrium aus. Wird nach beendigter Aufnahme die vom Chlornatrium getrennte Flüssigkeit der Destillation im Wasserbade unterworfen, so gehen Alkohol und überschüssige Chlorcyan über und es bleibt eine kleine Flüssigkeit als Rückstand, welche durch Waschen mit Wasser von noch beigemischem Chlornatrium befreit werden kann. Diese Flüssigkeit hat die Zusammensetzung des Aethyls $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$, aber andere Eigenschaften; Chlorcyan öz sie als *Cyanätholin*. Das Cyanätholin ist unlöslich in Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht ist = 1,1271 bei 15°. Es schmeckt etwas bitter und nachhaltig unangenehm; es riecht nach Mandelöl, an s. g. süßes Weinöl erinnernd. Bei dem Erhitzen wird es zu einer überdestillirenden Flüssigkeit und hinterläßt einen schwarzen kohligen Rückstand zersetzt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es bei dem Erhitzen, unter Entwicklung von Stickstoff (es bildet sich hierbei kein Aethylamin). Es wird von den meisten Säuren unter Bildung krystallisirbarer

Salze. Die schwefelsaure Verbindung krystallisiert beim willigem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in langen Prismen; das salzsaure Salz giebt mit Platin ein gelbes Doppelsalz; das salpetersaure Salz bildet mit silber saurem Silber ein in großen Krystallen anschießendes Doppelsalz. Bei dem Einleiten von Stickoxyd in die Lösung des Cyanätholins wird dieses unter Stickoxyd zu einer noch nicht genauer untersuchten Substanz zersetzt. Die durch Einwirkung von Alkoholen auf andere Alkohole entstehenden Verbindungen geben bei der Einwirkung von Chlorcyan eine Reihe von homologen Basen, welche der das Glycocoll und Leucin einschließenden Reihe parallel gehen.

Untersuchungen aus dem akademischen Institut in Göttingen;

Abtheilung des Prof. H. Limpricht

(Fortsetzung zu S. 234 dieses Bandes.)

8) Untersuchung des Chlorbenzols von C. Wicke.

Zu den Theorien, welche am meisten Anhänger haben, die organische Chemie in neue Bahnen zu führen, gehört ohne Zweifel die *Substitutionstheorie*. Sie trat zuerst mit Erfolg der electrochemischen Theorie entgegen, indem sie die Widersprüche aufdeckte, welche das starre Festhalten an den Forderungen dieser

der übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften führen muß. In der Form, wie sie vor Jahren zuerst von Dumas gegeben wurde, genügt dem heutigen Standpunkte der Chemie nicht mehr in dem langen Kampfe, den sie mit der electrochemischen Theorie führte, hat sie sich nach allen Richtungen durchgesetzt, und ihr Sieg war in dem Augenblicke entschieden und allgemein anerkannt wurde, daß die chemische Natur der Verbindung nicht allein von der Natur der darin enthaltenen Elemente bedingt werde, sondern vorzugsweise von der Art ihrer Stellung.

Die Substitutionstheorie lehrt, daß in organischen Verbindungen ein Element (oder Complex von Elementen) durch ein anderes Element (oder Complex von Elementen) vertreten werden kann, ohne daß die Fundamenteigenschaften der Verbindung dadurch verändert werden. Wollte man eine unbeschränkte Vertretung durch alle möglichen Elemente annehmen, so würde die unbeschränkte Durchführung dieser Theorie zu Absurditäten führen. Die Vertretung geht jedoch nach bestimmten Gesetzen vor sich, deren Auffindung wir Laurent und Gerhardt verdanken, und dann nur, wenn gegen diese nicht gefehlt wird, man Gleichheit der Fundamenteigenschaften in der natürlichen und davon durch Substitution abgeleiteten Verbindung. Diesen Gesetzen zufolge kann der Kohlenstoff durch ein anderes Element ersetzt werden, der Sauerstoff durch Schwefel, Selen oder Tellur, der Wasserstoff nur durch Wasserstoff, Brom, Jod, Untersalpetersäure u. s. w.; dagegen kann Chlor, überhaupt die den Wasserstoff ersetzende Atomgruppe nie den Sauerstoff substituieren. In Verbindungen, deren Entstehung und Formel eine Beziehung zuläßt, werden immer in ihren Fundamenteigenschaften wesentlich verschieden, mithin nicht Sub-

stitutionsproducte von einander sein. Unter hundert derselben wird man kaum ein einziges finden, bei welchem nicht die Richtigkeit der obigen Gesetze auf den ersten Blick einleuchtet. Wäre aber auch nur ein Beispiel bekannt, das die Sicherheit die Substitution des Sauerstoffs durch Chlor bewirkt hätte und dieselben Fundamenteigenschaften in beiden Verbindungen nachwies, so würden diese Gesetze zu sehr anwendbaren Regeln herabsinken.

Einen solchen zweifelhaften Fall bieten die aus einigen Aldehyden mit Phosphorchlorid sich bildenden Verbindungen, das Chlorbenzol und Chlorcuminol, die Gerhardt als Chloride der Aldehyde betrachtet, letztere aber vom Typus Weinsäure ableitet :



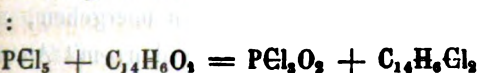
Die Untersuchung des Chlorbenzols hat gezeigt, dass dasselbe zum Bittermandelöl nicht im Verhältniss eines Substitutionsproductes steht und hat mehrere interessante Beziehungen zwischen den Aldehyden und Alkoholen ans Licht gebracht, die überhaupt zur richtigen Würdigung vieler in neuerer Zeit gemachten Entdeckungen wesentlich beigetragen.

Darstellung des Chlorbenzols. — Das Bittermandelöl wird zuerst nach der Bertagnini'schen Methode mit saurem schwefligsaurem Alkali gereinigt und vollständig getrocknet werden. Die Anwendung des rohen Bittermandelöls ist äußerst lästig wegen des Auftretens von flüchtigem Cyan beim Zusammenbringen mit Phosphorchlorid, und liefert außerdem weit geringere Ausbeute, weil bei der Destillation sehr bald Verkohlungen eintritt. Den Apparat, welchen ich zur Darstellung des Chlorbenzols angewandt, kann ich zu denselben Operationen sehr empfehlen, indem er vollständig

lichen Salzsäure- und Phosphorchloriddämpfen schützt. t aus einer tubulirten Retorte, die luftdicht in eine Vorlage gefügt ist, aus deren Tubulus ein zweimal s Rohr in ein Glas mit Wasser oder Weingeist führt. as der Retorte ist eine Vorrichtung, deren Con- wie die einer Mohr'schen Bürette ist, mittelst ks befestigt. Durch diesen wird nämlich ein Glas- teckt, mit dem dicht über dem Kork durch ein crohr ein weiteres, unten sich verengendes und en Halter senkrecht gehaltenes Glasrohr verbunden um das Caoutchoucrohr gelegter Quetschhahn ge- lie Verbindung der Retorte mit dem weiten Rohr erzustellen.

ie Retorte bringt man eine gewogene Menge Phos- id, setzt dann den Apparat zusammen, füllt das rohr mit der nöthigen Menge Bittermandelöl und urch Oeffnen des Quetschhahns in kleinen Portionen hosphorchlorid fließen. Wenn alles Bittermandelöl n ist, vertauscht man die Bürettenvorrichtung mit ermometer und trennt durch fractionirte Destillation 10° siedende Phosphoroxychlorid von dem erst bei enden Chlorbenzol.

Gleichung, welche die Zersetzung des Bittermandelöls



Aequivalent Phosphorchlorid auf 1 Aequivalent Bit- öl genügend erscheinen. Wendet man aber die n in diesen Gewichtsverhältnissen an, so verkohlt ung schon bei 160 bis 170° und die Ausbeute an ol ist äußerst gering. Man vermeidet diesen Uebel- ch Anwendung eines Ueberschusses von Phosphor- wa $\frac{1}{2}$ Aequivalent, wobei bis auf den letzten Tropfen gkeit klar überdestillirt.

Béchamp hat zur Darstellung von Chlorbenzol empfohlen, und in der Praxis bei gleichen Verhältnissen vorzuziehen, es selbst weit leichter als die des Phosphorchlorürs. Im Versuch, es zur Bereitung des Chlorbenzols zu verwenden, mißglückte, indem beim Vermischen von Benzol mit Mandelöl schon in der Kälte braune Färbung entstand. Erhitzen eine schwarze theerartige Masse bildete, die in Benzol gelöst wurde.

Die Angaben von Cahours über Chlorbenzol sind ein farbloses, stark lichtbrechendes, in der Wärme stark reizend riechendes Liquidum, bei 206° siedet, kann ich bestätigen. Die Angabe, daß es von Kali selbst in der Wärme gelöst werden soll, findet in dem unten Angeführten keine Bestätigung.

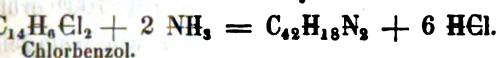
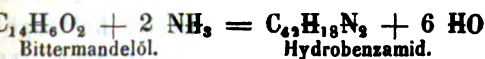
Meine Versuche waren zunächst dahin gerichtet, die Frage zu entscheiden, ob das Chlorbenzol das Product des Bittermandelöls ist, ob es die Eigenschaften wie dieses besitzt. Die so wohl characterisirte Gruppe organischer Verbindungen, die die Antwort hierauf nicht schwierig machen, sind die indifferenten Liquida, ausgezeichnet durch die leichte Sauerstoffaufnahme leicht in Säuren löslich, die in der Wärme Metall abscheiden, die mit den sauren schwefligsauren Alkalien lösliche Verbindungen bilden.

Das Chlorbenzol verhält sich gegen Kali indifferent; es wird von demselben nicht gelöst, oxydirt.

Aus Silberlösung scheidet es nicht Silber ab, sondern von weingeistiger Silberlösung wird alles Chlor als Chlorsilber gefällt und

indem es sich wieder in Bittermandelöl verwandelt. Die Anwesenheit des Chlors durch Silber benimmt der Ansicht, Chlorbenzol als Substitutionsproduct zu betrachten, viel Wahrscheinlichkeit, denn bekanntlich läßt sich in der Regel das Chlor erst nach Zersetzung der organischen Substanz nachweisen.

Im reinem Ammoniak läßt sich das Chlorbenzol nicht destilliren. Wässriges oder weingeistiges Ammoniak wirkt bei der Kälte ohne Wirkung auf das Chlorbenzol. Man kann es damit im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit erhitzen, so werden Salmiak und Bittermandelöl gebildet. Diese Reaction ist wesentlich von der des Bittermandelöls verschieden. Wäre es ein Substitutionsproduct, so hätten sich Salzsäure und Hydrobenzamid bilden



schweflige saure Alkalien endlich verbinden sich im Verhältniß mit dem Chlorbenzol; sie bieten im Allgemeinen ein sehr bequemes Mittel, Chlorbenzol vom Bittermandelöl zu befreien.

Die Reactionen für die Aldehyde im Allgemeinen characteristischen Reactionen lieferten also ein negatives Resultat und die bei den hervorgerufenen Reactionen ließen das Chlorbenzol als Aldehyd betrachten.

Chlorbenzol mußte in eine andere Gruppe gebracht werden, die die größte Wahrscheinlichkeit schien mir für Chlorbenzol zu sein, es als ein dem Benzylchlorür entsprechendes Chlorür eines Kohlenwasserstoffs anzusehen. Wichtig ist die Gegenwart dieser Chlorüre gegen Kali, wodurch sie sich zersetzen und das Chlorür eines anderen Kohlenwasserstoffs bilden. Wie aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ und HCl entsteht,

konnte möglicherweise das Chlorbenzol und HCl zerfallen.

Das Chlorbenzol wurde mit concentrirter Kalilösung einige Stunden im Wasserbad es schied sich Chlorkalium ab und bei dem Sieden war Bittermandelöl deutlich durch den Geruch. Der Inhalt wurde in Wasser geschüttelt, das Oel mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation mit Bittermandelöl durch den Siedepunkt getrennt. Die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kalium in Benzoësäure beim Stehen an der Luft war also wie bei Behandlung mit Ammoniak. Das Chlorbenzol tauscht alles Chlor gegen Sauerstoff ausgetauscht. Die Aehnlichkeit in der Constitution zwischen Chlorbenzol und Benzol findet statt, so übt Kali doch auf beide dieselbe Wirkung aus. — Concentrirte wässrige Kalilösung in Chlorbenzol im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbad dieselbe Umwandlung, nur langsamer hervor; zugleich wird benzoësaures Kalium gebildet.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die Umwandlung des Chlorürs eines zweisäurigen Alkohols in Benzol zu untersuchen. Es fallen allerdings zusammen mit den Kohlenwasserstoffen, zu welchen das Benzol erst durch die neuesten Entdeckungen über Licht verbreitet, und zur Zeit, als Benzol die darauf bezüglichen Versuche Relationen noch unbekannt.

Meine Versuche zielten darauf hin, die Umwandlung aus dem Chlorbenzol ätherisch darzustellen, was vollkommen glückte.

Ich schlage für den Alkohol, dessen Chlorbenzol ist, den Namen *Benzolalkohol* vor, und für die Namen der übrigen Verbindungen

Radical des Chlorbenzols $C_{14}H_8$ oder $C_{28}H_{12}$, hätte
 eiche Weise bilden können, wie z. B. das Aethyl
 Aethyljodür durch Behandlung mit Metallen. Es
 über Natrium und Kalium mit dem Chlorbenzol ge-
 o auf 206° erhitzt werden, ohne dafs das Metall
 en seinen Glanz einbüfste und sich die geringste
 es Chlormetalls abschied.

Doppeläther wurden nach der Williamson'schen
 urch doppelte Zersetzung mit den Natriumverbin-
 r übrigen Alkohole dargestellt.

Benzoläther $\left. \begin{matrix} C_{14}H_8 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$. — In vollkommen reinem
 nem Holzgeist wurde eine gewogene Menge Na-
 q.) aufgelöst, darauf Chlorbenzol zugefügt (1 Aeq.)

Stunden gekocht, wobei viel Chlornatrium sich
 Den überschüssigen Holzgeist entfernte ich gröfs-
 urch Destillation aus dem Wasserbade, vermischte
 and mit Wasser, nahm die sich erhebende Flüssig-
 ethylbenzoläther, mit der Pipette ab und destillirte
 em Trocknen mit eingesenktem Thermometer.

wasserhell, in Wasser nicht, in Holzgeist, Wein-
 Aether leicht löslich, riecht dem Aethylbenzoläther
 schwerer als Wasser und siedet bei 206° , wobei
 jedesmal bleibender brauner Rückstand eine Zer-
 dentet. Die Bestimmung des Siedepunktes wurde
 diesem als auch den übrigen Doppeläthern in
 sgeführt, wie Kopp*) sie beschrieben hat, und
 ion für den aus dem Siedegefäfs herausragenden
 Quecksilberfadens nach der von ihm gegebenen
 rechnet. In der Flüssigkeit befand sich frisch aus-
 latinblech und die Thermometerkugel befand sich
 im Dampf.

Stelle des Thermometers im Kork	= 70°
Unmittelbar abgelesener Siedepunkt	= 205°
Temperatur des zweiten Thermometers	= 41°.

Hieraus berechnet sich :

$$N = 205 - 70 = 135$$

$$T - t = 205 - 41 = 164$$

und die anzubringende Correction = 3°,36. Oben ist die runde Zahl 208 gegeben.

Aethylbenzoläther $\left. \begin{matrix} C_{14}H_{18} \\ (C_8H_{10})_2 \end{matrix} \right\} O_4$. — Bei der Darstellung desselben wurde genau wie beim Methylbenzoläther verfahren nur wurde natürlich statt Holzgeist absoluter Weingeist angewandt.

Er ist eine wasserhelle, sehr angenehm nach Geruch riechende Flüssigkeit, besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylbenzoläther, siedet unter nur geringer Zersetzung bei 222° und ist schwerer als Wasser.

Stelle des Thermometers im Kork	= 22°
---------------------------------	-------

Unmittelbar abgelesener Siedepunkt	= 217°
------------------------------------	--------

Temperatur des zweiten Thermometers	= 33°.
-------------------------------------	--------

$$N = 217 - 22 = 195$$

$$T - t = 217 - 33 = 184.$$

Die Correction berechnet sich daraus zu 5°,44; hierfür ist wieder die runde Zahl 5 addirt. — Bei der Verbrennung lieferten :

0,189 Grm. Substanz 0,506 CO₂ und 0,1534 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	73,33	73,01
H	8,88	9,01
O	17,79	—
	<hr/>	
	100,00.	

Amylbenzoläther $\left. \begin{matrix} C_{16}H_{22} \\ (C_{10}H_{14})_2 \end{matrix} \right\} O_4$. — Die Abscheidung des Aethers mit Wasser ist nicht anwendbar, weil auch

g löslich darin ist; man muß daher beide
e Destillation trennen.

enzoläther ist ein schwach gelblich gefärbtes
en an Fuselöl erinnernden Geruch, ist leichter
siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung

Thermometers im Kork = - 40°
r abgelesener Siedepunkt = 280°
r des zweiten Thermometers = 32°.

$$N = 280 + 40 = 320$$

$$T - t = 280 - 32 = 248.$$

ion beträgt hier 12°; der wahre Siedepunkt
sein. Auf diese Bestimmung lege ich jedoch
Werth, denn die Zersetzung des Amylbenzol-
deutend, daß das Thermometer allmählig bis
; der dann noch in der Retorte bleibende
efähr $\frac{1}{8}$ der angewandten Flüssigkeit, war
rte nicht mehr ungefärbt über.

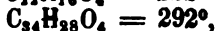
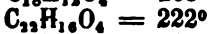
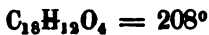
alyse wurden folgende Zahlen erhalten :

Substanz gaben 0,746 CO₂ und 0,2445 HO.

Formel verlangt folgende Werthe :

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	76,90
H	10,60	10,37
O	12,13	—
	<hr/>	
	100,00.	

man die an den drei Doppeläthern beobach-
te :



gleich, daß sie dem am häufigsten beobach-
nach welchem der Zusammensetzungsdifferenz
punktsdifferenz von 19° entspricht, sich nicht
bei Vergleichung der ersten beiden Aether

findet man für C_2H_2 die Siedepunktdifferenz 7° und bei beiden letzteren für C_2H_4 die Differenz $11,4^\circ$.

Die Siedepunktdifferenz 19° für C_2H_2 Zusammensetzungsdifferenz findet sich ebenfalls nicht bei den Aethern und Diäthern der einsäurigen Alkohole, bei dem Methyläther, Aethyläther, Methyl-Aethyläther u. s. w. Bei den Diäthern der zweisäurigen Alkohole, die mit den von mir beschriebenen Benzoläthern in noch viel näherer Beziehung stehen kann eben so wenig eine Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung bis jetzt nachgewiesen werden :

Methylal	=	C_2H_2	} $O_4 = 42^\circ$	} Differenz 13	
		$(C_2H_2)_2$			
Methyl-Glycoläther	=	C_2H_4	} $O_4 = 55^\circ$		} Differenz 30
		$(C_2H_4)_2$			
Aethyl-Methyl-Glycoläther	=	C_4H_8	} $O_4 = 85^\circ$	} Differenz 20	
		$(C_2H_5)(C_4H_9)$			
Aethyl-Glycoläther (Acetal)	=	C_4H_8	} $O_4 = 105^\circ$		
		$(C_4H_8)_2$			

In den ersten Gliedern entspricht der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 die Siedepunktdifferenz 13° , in den beiden folgenden 30° , in den beiden letzten dagegen nur 20° .

Es ist bemerkenswerth, daß bei vielen Verbindungen der Radicalen, die 2 H äquivalent sind, die Siedepunktdifferenz 19° nicht zutrifft, z. B. auch nicht bei den Aetherarten Kohlensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Die *zusammengesetzten Aether* des Benzolalkohols entstehen meistens leicht aus dem Chlorbenzol und den Silberoxyden der Säuren. Vollkommen rein habe ich bis jetzt nur den Essigsäure-Benzoläther erhalten können, weil er krystallisirt; die übrigen sind dickflüssig und nicht unzersetzt destillirbar. Aus diesem Grunde habe ich mich vorzugsweise auf das Studium des Essigsäure-Benzoläthers beschränkt.

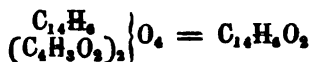
Essigsäure-Benzoläther $\left. \begin{array}{l} C_2H_4O_2 \\ (C_2H_5O_2)_2 \end{array} \right\} O_4$. — Vollkommen reines essigsäures Silberoxyd (etwas mehr als 2 Aeq

iner Reibschale mit Chlorbenzol (1 Aeq.) zusammen und das kaum feuchte Gemenge in ein Kölbchen. Sobald man gelinde erwärmt, tritt eine heftige unter Entwicklung weißer Dämpfe ein, und es ist thsam, um zu große Erhitzung und dadurch Besetzung zu vermeiden, nicht mehr als 10 Grm. des s zu einem Versuche anzuwenden; die Ausbeute n doch noch weit unter der berechneten Menge. erkalten, übergießt die Masse mit Aether, gießt h einiger Zeit ab und wieder neuen Aether auf and, so lange noch etwas von demselben ausge- l. Von den vereinigten ätherischen Auszügen wird e im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Del mit verdünnter Sodalösung von anhängender (Essigsäure) befreit, mit Wasser gewaschen, endlich n wenig Aether gelöst und die filtrirte Lösung der Verdunstung überlassen. Der Essigsäure-Benzol- t zuerst als dickflüssiges Oel zurück, in welchem a schon nach 24 Stunden kleine Zwillingkrystalle haben. Man trennt dieselben von dem Flüssigen, ngerem Stehen vollständig erstarrt. ssigsäure-Benzoläther krystallisirt in vollkommen änzenden kleinen Krystallen, die viele Aehnlichkeit im Gypse vorkommenden sog. Schwalbenschwanz- besitzen und dem klinorhombischen Systeme anzu- cheinen. Er scheidet sich aus Aether und Wein- welchen er sehr leicht löslich ist, beim Verdunsten g aus und wird auch aus der weingeistigen Lösung ser nur als Oel gefällt. Oft ereignet es sich, das sehr lange flüssig bleibt, dann aber bei der Be- mit einem eckigen Körper oder beim Schütteln erstarrt. Er schmilzt bei 36° und erstarrt beim krystallinisch.

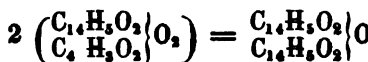
Bei der Verbrennung lieferten
und 0,1505 HO.

	Berechnet	
C_{22}	132	63,5
H_{12}	12	5,8
O_8	64	30,7
	208	100,0.

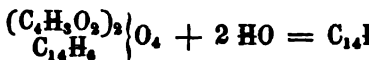
Der Essigsäure-Benzoläther ist
Wird er in einer Retorte mit ein
erhitzt, so beginnt das Sieden schon
mometer steigt allmählig auf 240°. D
feuchtes Lackmuspapier sauer, riech
und Bittermandelöl und wird von ko
Aufbrausen und Abscheidung von Bit
Essigsäure-Benzoläther hat sich zerle
und Bittermandelöl :



Es hat folglich eine ganz ähnlich
den, wie bei der Destillation des Ber



Von wässrigem Kali wird der
beim Erhitzen im zugeschmolzenen R
das Volumen des Oels nimmt bedeut
nicht mehr beim Erkalten; am Geru
saure schweflige Alkalien wurde
kannt und aus der Kalilauge durch S
entwickelt. Ich hoffte bei diesem
zu erhalten, erhielt statt seiner aber



Wässriges Ammoniak mit dem
wieder im zugeschmolzenen Rohre e

Es bewirkte eine Zersetzung desselben in Acetamid und Hydrobenzamid. Die wässrige Lösung hinterließ beim Verdampfen das Acetamid, während das Hydrobenzamid sich als feste Masse ausgeschieden hatte. Es wurde von Salzsäure, Bittermandelöl und Ammoniak zerlegt, krystallisirte aus Aether in gut ausgebildeten Krystallen, von welchen 0,2385 Grm. lieferten 0,7395 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C _{4,2}	84,5	84,5
H _{1,8}	6,0	6,2
N ₂	9,5	—
	<hr/> 100,0.	

Wird der Essigsäure-Benzoläther mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich wieder Bittermandelöl.

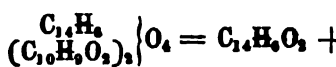
Zwei andere Benzoläther mit einbasischen Säureradicalen sind dargestellt, ihre Eigenschaften jedoch nicht ausführlich untersucht, weil sie dazu nicht rein genug waren; es sind der Valeriansäure- und Benzoëssäure-Benzoläther.

Valeriansäure-Benzoläther. — Die Bildung desselben aus Chlorbenzol und valeriansaurem Silberoxyd geht unter denselben Erscheinungen vor sich, wie beim Essigsäure-Benzoläther. Die Masse ist aber bei beendeter Einwirkung nicht fest, sondern dickflüssig und tritt an Aether ein Oel ab, das beim Verdunsten des Lösungsmittels gelb gefärbt und dickflüssig zurückbleibt und unter allen Verhältnissen nicht krystallisiren wollte. Obgleich ein Ueberschuss von valeriansaurem Silberoxyd angewandt war, enthielt es noch Chlorbenzol, weshalb auch die Analyse schlecht stimmende Zahlen gab.

0,250 Grm. lieferten 0,6245 Grm. CO₂ und 0,1730 HO.

Berechnet nach der Formel	$C_{14}H_8$	
	$(C_{10}H_6O_2)_3$	
C_{34}	204	69
H_{24}	24	8
O_6	64	22
	292	100

Durch Destillation wurde dieser A
scheinlich auf gleiche Weise, wie der
denn das Destillationsproduct trat a
langsam Valeriansäure ab und Bitterm



Benzoësaure-Benzoläther. — Scho
des Chlorbenzols mit benzoësaurem S
die Mischung, wird knetbar und mu
Kolben mit aufgestecktem Glasrohr ge
heftig reizenden Dämpfe von Chlor
nach dem Erkalten bereitete ätherisch
färbt und liefert beim Verdunsten ei
Masse, die nicht krystallisirt. Der ei
diesem zur Analyse untauglichen Pro
betraf das Verhalten gegen weinge
Vermischen damit erstarrte die Masse
benzoësaurem Kali, ohne dafs Erwärm
war; durch Zusatz von Wasser wurde
ein Oel abgeschieden, welches wegen
mit saurem schwefligsaurem Natron
konnte.

Noch weit schlechtere Resultate
die zusammengesetzten Benzoläther m
radical darzustellen. Die Zusammense
sagen; so wird die Formel des C



wurde in der Form erhalten, daß eine Analysebare Zahlen liefern können.

Oxalsäure-Benzoläther, wie die schon beschriebenen Chlorbenzol und schwefelsaurem Silberoxyd bein rothbraunes, nicht krystallisirendes Oel.

Oxalsäure-Benzoläther läßt sich nach der Methode, übrigen Aether lieferte, nicht bereiten. Die Einwirkung des Chlorbenzols auf oxalsaures Silberoxyd ist so, daß die organische Substanz fast vollständig zerstört wurde, die Reaction zu mäfsigen, indem ich das Silberoxyd in eine Kältemischung stellte, das gekühlte Chlorbenzol hinzugofs und nun durch ein wenig Körnchen heissen Sandes die Reaction nicht, oder indem ich eine kleine Menge des Silberoxyds mit viel Sand und dann mit dem Chlorbenzol versetzte, war alles vergeblich: sobald an einem Punkte die Reaction vor sich ging, pflanzte sie sich schnell unter starker Hitze durch die Masse fort. Mit Aether lieferte nur etwas Chlorbenzol, das der Zersetzung entzogen, ausgezogen werden.

Oxalsäure-Benzoläther bietet nicht die Schwierigkeiten der vorhergehende; wenigstens läßt sich das Silberoxyd mit dem Chlorbenzol ohne Auftreten aller Kältemischungen spottenden Erhitzung verdünnter Aether zieht auch ein Product aus, welches den gewünschten Aether enthält. Jedoch beim Verdünnen mit verdünnter Sodalösung zerlegt es sich allmählich in Bernsteinsäure und Bittermandelöl, und unterläßt eine Asche mit der alkalischen Flüssigkeit und setzt die Lösung der Luft zur Verdunstung aus, so daß nach der Zeit dieselbe Zersetzung statt, die an der herauskrystallisirenden Bernsteinsäure zu er-

Noch einen Versuch will ich aufholung in größerem Mafsstabe, wozu gewifs ein interessantes Resultat genämlich Chlorbenzol mit weingeistig längere Zeit im verschlossenen Gefäß werden Chlorkalium und ein Oel geben den des Senföls erinnert. Auf trocken wirkt das Chlorbenzol bei 100 Verhalten bei Gegenwart von Weingeist untersucht.

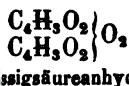
Ich schliesse hiermit meine Mittheilungen des Benzolalkohols, eine Gruppe von Verbindungen, von welchen das erste von Wurtz beschrieben säurige Alkohole geben müsse, ließe System voraussehen; man kannte bisher die Wege, auf welchen sie zu erreichen.

Die vom Typus Wasser sich ableitenden bilden Reihen, die ihre positiven, intermediären Glieder besitzen. Während schon lange vollständig bekannt waren die den zweibasischen Säuren entsprechenden welche Lücke jetzt durch die zwei gefüllt ist :

Typus	Positive Seite
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_6 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$ Weingeist
$\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_6 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right.$ Benzolalkohol
$\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \text{O}_6 \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \text{O}_6 \right.$ Glycerin

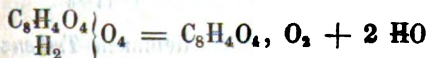
Anschauungsweise, daß zweisäurige Alkohole und die Säuren eine Reihe bilden, gestattet mit ziemlicher Sicherheit, viele Eigenschaften jener vorauszusagen; werden zu diesen in demselben Verhältniß stehen, zweisäurigen Alkohole zu den einbasischen Säuren.

Die Aether der einsäurigen Alkohole entsprechen den Aethern der einbasischen Säuren :



Die Bildung, sowohl dieser Aether als Anhydride sind 1 Aeq. des Alkohol- oder Säureradicals erforderlich; die gleiche Wasserabgabe entstehen sie nie aus dem zweisäurigen Alkohol oder der zugehörigen Säure.

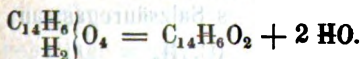
Das Verhalten ist es mit den zweibasischen Säuren; nur wenige, wie Oxalsäure, Salicylsäure, sind unzersetzt flüchtig und wenn geringe Mengen sehr vorsichtig erhitzt werden. Nach dieser Regel muß man das Zerfallen derselben bei der Destillation in das Anhydrid und in Wasser ansehen :



Bernsteinsäure

Bernsteinsäureanhydrid.

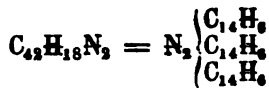
Nach dieser Regel wird sich auf die zweisäurigen Alkohole anwenden lassen; die meisten derselben werden wahrscheinlich bei der Destillation in Wasser und in das Anhydrid, die Aether des Alkohols zerfallen :



Das Verhalten der Aethern der zweisäurigen Alkohole ist hiernach ganz verschieden von den Aethern der zweibasischen Säuren nur 1 Aeq. des Alkohols, ein wichtiger Unterschied von den einsäurigen Alkoholen und einbasischen Verbindungen.

Diesem Verhalten liegt auch wohl die Erklärung des Verhaltens, daß alle meine Versuche zur Darstellung des

Benzolalkohols vergeblich waren; statt seiner trat im Bittermandelöl auf. Der bei den Zersetzungen, z. B. Essigsäure-Benzoläthers mit Kali zuerst abgeschiedene Benzolalkohol zerfiel sogleich in Wasser und den Benzolalkohol dieser ist aber isomerisch mit dem Bittermandelöl und geht sehr leicht in dieses über. Identisch sind beide Verbindungen gewiss nicht, weil Aldehyde und Aether ein ganz verschiedenes spezifisches Volumen besitzen. Das Verhalten des Essigsäure-Benzoläthers und des Bittermandelöls gegen Ammoniak wird gleichfalls dadurch erklärt, daß das Bittermandelöl sich unter noch nicht erforschten Umständen in den isomerischen Aether des Benzolalkohols umsetzt. Wie aus den Anhydriden der Säure durch Einwirkung des Ammoniaks eine amidartige Verbindung entsteht, so auch aus den Aethern der zweisäurigen Alkohole; eine solche Verbindung ist das Hydrobenzamid:



Der rationelle Name wäre demnach *Tribenzolamin*. Man hat sich daran zu erinnern, daß das Benzol zweibasisch ist, die Aminbase also vom Typus $2NH_2$ abgeleitet werden muß. In der That ist das Hydrobenzamid auch eine Aminbase, freilich so leicht zersetzbar, daß sie, mit wässriger Säure behandelt, wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zerfällt. wendet man aber trockenes Salzsäuregas an, so werden

3 Aeq. aufgenommen und $N_2 \begin{cases} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{cases}$, 3 HCl entsteht.

Das Auftreten der Hydramide bei Behandlung der übrigen Aldehyde mit Ammoniak beweist, daß auch diese leicht in die Aether zweisäuriger Alkohole übergehen, was am Cuminaldehyd schon durch Versuche bewiesen ist.

setzung der Elemente des Bittermandelöls in eine
 aber verschieden constituirte Verbindung, den
 Benzolalkohols, oder umgekehrt, würde als sehr
 speculation angesehen werden müssen, wenn nicht
 andere Beispiele ähnlicher Umsetzungen beobachtet
 nach Hofmann's und Cahours' ausgezeichnete
 sind wir mit den Verbindungen des Allyl-
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ bekannt geworden; alle seine Versuche, aus
 zusammengesetzten Aethern den Alkohol selbst abzu-
 scheiterten anfangs, da Kali nicht den Allylalkohol,
 sondern isomerischen Propylaldehyd in Freiheit setzte;
 Propylalkohol wurde aus dem Oxalsäure-Allyläther Allyl-
 aldehyd erhalten. Also fast dieselbe Umsetzung, die ich beim
 Benzoläther beobachtete:



son stellte durch Erhitzen des Elaylchlorürs mit
 eine Basis dar, die er unpassend Acetylammonium
 nannte, sie enthält nicht das Radical Acetyl der Essig-
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, sondern das Radical des Vinylalkohols C_2H_3 ,
 dem Allylalkohol homolog ist. Salpetrige Säure
 dieser Basis den Alkohol, oder den Salpetrig-
 es Alkohols abscheiden, wie es bei dem Aethyl-
 amin u. s. w. der Fall ist; statt dessen tritt
 isomerische Aldehyd der Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ auf,
 und dieselbe Umsetzung der Elemente, wie sie beim
 beobachtet wurde.

beiden Punkte, Zerlegbarkeit der zweisäurigen
 Wasser und ihre Aether durch Destillation und
 Umsetzung der Aether in die isomerischen Aldehyde,
 nach den Untersuchungen von Wurtz über den
 nicht für alle diese Verbindungen annehmen.

Das Glycol $\begin{matrix} C_4H_8 \\ H_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4H_8 \\ H_2 \end{matrix}} \right\} O_4$ destillirt bei sich nicht in $C_4H_8O_2$ und $2 HO$; der Fettsäurereihe, während der der aromatischen Säuren angehört 4 Atome Kohlenstoff, während d selben zählt und bekanntlich Ver Kohlenstoffgehalt leichter unzersetz

Den Glycoläther hat Wurtz n einer Abhandlung von ihm über d auf Aldehyd (Ann. de Chim. et d spricht er die Vermuthung aus, durch Einfluss der Zeit sich hä

$C_8H_8O_4$ der Aether des Glycols $\begin{matrix} C_8 \\ C_8 \end{matrix}$ also in demselben wie in den Ae kohole 2 Atome des Alkoholradica es wahrscheinlicher, dafs der A gesetzt ist, und bei den Versuchen, in den isomerischen Aldehyd der E

Es sei mir erlaubt, in der Beziehungen der Kohlenwasserstoff zu einander aufmerksam zu machen in der Zukunft nicht vollständig vielleicht das Gute haben, einige n

Als Grundsatz nehme ich an, bindung nur *eine* Rolle spielen kan Säure nie zugleich als zweibasis also die Salicylsäure bald sich wie eine zweibasische Säure verhält, so es zwei ganz verschiedene, aber übergehende Salicylsäuren giebt. V lich, eine Wandelbarkeit der Typen

Gerhardt im letzten Bande seiner organischen Chemie ist; so lange aber die Kopp'schen Untersuchungen über das spezifische Volum nicht anders gehen können, müssen wir an einer Unwandelbarkeit festhalten.

Man findet eine Umsetzung der Elemente einer Verbindung in eine andere isomerische weit häufiger statt, als geglaubt hat. Die Umsetzung des Allylkohols in Acrylaldehyd ist hierfür ein sehr in die Augen fallendes Beispiel, und wahrscheinlich sind die meisten Fälle dieser Art in der organischen Chemie, die man mit dem Namen „andere Verbindung“ oder „allotropischer Zustand“ bezeichnet, hierher zu rechnen.

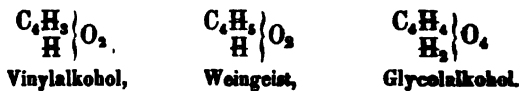
Wir gehen von den Kohlenwasserstoffen aus, die mit den Alkoholen homolog sind, so sind diese zweibasisch, oder zweifach, und drückt C_4H_4 ist äquivalent $2H$. Sie sind in der Classification die Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen als Elayl also $\left. \begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix} \right\}$, d. h. Vinylwasserstoff (Vinylwasserstoff $C_4H_3O_2$ homolog dem Allylkohol $C_4H_7O_2$); in der Classification enthalten sie ein untheilbares Radical, welches dem eines zweisäurigen Alkohols C_4H_4 . In der Classification befindet sich das Elayl im freien Zustande; es verbindet sich direct mit 2 Atom Chlor, Brom, Jod, und kann durch wechselseitige Zersetzung, wie aus dem Chloräther, Bromäthern, Jodäthern aller Alkoholradicale, die man darstellen kann, dargestellt werden (Wurtz' Darstellung des Glycolalkohols).

Die Darstellung, der Vinylwasserstoff, in freiem Zustande darstellen kann, muß man dahin gestellt sein lassen; die Verbindungen sind aus dem Elayl leicht zu erhalten. Elaylchlorür mit Kali behandelt, geht in Vinyl-

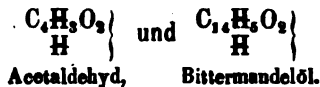
chlortür $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \right\}$, mit Ammoniak in Vinylammoniumhydrat über.

Ob für die mit dem Benzin $C_{12}H_6$ homologen Kohlenwasserstoffe die eben erwähnten Beziehungen gelten, ist erst nach genauerem Studium derselben entschieden werden.

Führt man noch ein drittes Verhalten des Elayls auf, durch Schwefelsäure in gewöhnlichen Weingeist verwandelt zu werden, so kann man nicht weniger als 3 Alkohole aus dem Elayl (und damit homologen Kohlenwasserstoffen) erhalten :



Die *Aldehyde* sind äquivalent 2 H. Im freien Zustande enthalten sie ein einbasisches Radical :



Mit ihnen isomerisch, aber nur selten im freien Zustande beobachtet, sind die dem Vinylalkohol homologen einsäurigen Alkohole und die zu den zweisäurigen Alkoholen gehörigen Aether :

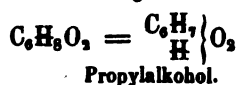
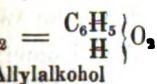
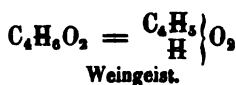
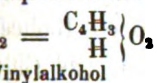
Der Allylalkohol, isomerisch mit dem Propylaldehyd, im freien Zustande beobachtet, verwandelt sich aber leicht in Propylaldehyd. Der Benzoläther, isomerisch mit dem Bittermandelöl, setzt sich im Entstehungsmomente in diese Verbindung um.

Aus den Aldehyden können Verbindungen der zweisäurigen Alkohole dargestellt werden : Bittermandelöl, Cuminol mit Phosphorchlorid zusammengebracht geben Chlorbenzol $\left. \begin{matrix} C_{14}H_9 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$ und Chlorcuminol $\left. \begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$. Wahrscheinlich ist das Verhalten der übrigen, mit dem Acetaldehyd homologen

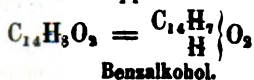
egen Phosphorchlorid dasselbe, denn Oenanthol
t $C_{14}H_{14}Cl_2$. Ob dieses das Chlorür des zwei-
nanthylalkohols, also $C_{14}H_{14} \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl_2 \end{array} \right\}$ ist, muß noch ge-
n; wäre dieses der Fall, so wäre es identisch mit
des Oenanthylens ($C_{14}H_{14}$) und damit eine Brücke
n von den Aldehyden zu den Kohlenwasserstoffen
angen; auch aus den Aldehyden wäre dann die
der drei oben bei den Kohlenwasserstoffen ge-
ohole möglich.

n *Alkoholen* berücksichtige ich hier nur die ein-
d zweisäurigen.

ige *Alkohole* kennt man in der Fettsäurereihe
iedene Gruppen, mit den Radicalen C_nH_{n-1} und
ispiele dafür sind:



Reihe der aromatischen Säuren ist nur die dem
entsprechende Gruppe bekannt, z. B.



m Elayl homologen Kohlenwasserstoffe sind die
verbindungen der Radicale der ersten Alkohol-

B. C_6H_6 , Propylen, ist $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$, Propylenwasserstoff.

r weniger directen Beziehung stehen sie zu der
ppe der Alkohole, können aber leicht daraus er-
en, z. B. Elayl aus Weingeist.

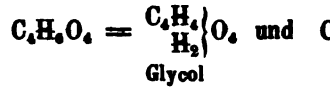
n Benzin homologen Kohlenwasserstoffe verhalten
dritten Gruppe der Alkohole wie das Propylen zum

z. B. Toluol $C_{14}H_9$ ist der Benzilwasserstoff $C_{14}H_7 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$.

Die Aldehyde, homolog mit d
merisch mit den Alkoholen der er
sehr leicht aus diesen (Propylaldehyd
der zweiten Alkoholgruppe werden
Substanzen, welche 2 Aeq. H weg

Die Aldehyde der aromatischen
aromatischen Alkoholen ebenfalls d
Wasserstoff, aber umgekehrt die A
dehyden beim Behandeln mit wein

Zweischwinge Alkohole sind gleich
familien der organischen Verbind
freilich nur näher untersucht :



Die Kohlenwasserstoffe C_nH_n s
colalkohole, und ihre Jodüre, Bro
sich direct aus Jod, Brom, Chlor un
Die Aldehyde $C_nH_nO_2$ sind wahrsch
Aethern der Glycolalkohole, und m
statt der Aether bei dem Versuche,
Ferner ist es wahrscheinlich, dafs
handlung mit Phosphorchlorid die C
liefern werden.

Der Benzolalkohol, noch nicht
kann, zerfällt leicht in Wasser un
merisch mit dem Bittermandelöl ist
teres aber mit Phosphorchlorid zus
dem Chlortür des Benzolalkohols (C
wasserstoffen sind noch keine Verh
aufgefunden.

Die Zusammensetzung des chlorsauren Baryts und Strontians;

von *Aug. Souchoy*.

Chlorsaurer Baryt. — Chlorsaurer Baryt, nach der von Böttger dargestellt, in schönen großen Kry-
halten, hatte die Zusammensetzung $\text{BaO}, \text{ClO}_3 + \text{aq.}$,
Wächter schon angiebt.

7 Grm. lufttrockenes Salz gaben 1,2417 BaO, SO_3 ,
und 47,18 pC. BaO. Obige Formel verlangt 47,42

Chlorsaurer Strontian. — Chlorsaurer Baryt wurde
berechneten Menge Schwefelsäure so zersetzt, daß
Schwefelsäure schwach vorwaltete. Die so bereitete reine
Lösung wurde mit kohlensaurem Strontian im Ueberschuß
filtrirt und die Lösung des chlorsauren Strontians
bei niedriger Temperatur, über Schwefelsäure, unter dem
Vordunsten verdunstet. — Es wurden körnige kleine Krystalle
erhalten, die an der Luft rasch zerflossen. — Ein Theil der-
selben zwischen Fließpapier geprefst ergab die folgende
Zusammensetzung: 0,5685 Grm. in Wasser gelöst, mit Ammon-
iumkohlen-saurem Ammon gefällt, gaben 0,2424 Grm. SrO, CO_2 ,
und 47,18 pC. SrO. Die Formel $\text{SrO}, \text{ClO}_3 + 5 \text{ aq.}$ verlangt
47,42 pC. SrO. Es stimmt dieß nicht mit der Angabe von
Wächter, der das Salz wasserfrei fand; Chenevix fand
das Salz wasser im chlorsauren Strontian.

Das Salz löste sich leicht in Wasser, etwas schwieriger
in Weingeist.

Die wässerige Lösung gab mit Kieselflußsäure und Al-
uminiumsalzen keinen Niederschlag. Mit arseniger Säure und
Zinnchlorid zersetzt ebenfalls nicht; also war das Präparat von Baryt
frei.

Verbesserte Darstellung des kryst

Nach dem früher von mir ange-
schmilzt man Aluminium mit dem 20-
Fluorkieselnatrium bei guter Glühhitze
aber, wie ich später fand, das letztere
und seine umständliche Bereitung umge-
Aluminium mit dem 5fachen Gewicht
10fachen Gewicht Kryolith in einem
sammenschmilzt und die Masse etwa ein
im Flufs erhält. Ich wende dazu das
Wasserglas aus der Fabrik des Herrn
an. Man pulvert dasselbe, mengt es
Kryolith, füllt mit dem Gemenge den Tiegel
ein Stück Aluminium darauf und bedeckt
deren Hälfte des Pulvers. Man erhält so
mit Silicium ganz gesättigte Reguli, deren
Regel mit glänzenden 3- und 6seitigen
bedeckt ist.

Es ist sonderbar, dafs diese alumin-
massen nicht wieder schmelzbar sind
bei der sie sich gebildet haben. Eine
in einem offenen Tiegel lange in starke
ohne zu schmelzen und ohne sich zu
sie glühend in kaltes Wasser, so fliefs
Volumen Aluminium als eine zusammenhän-
minutenlang unter dem Wasser glühend
aber bleibt in der Form der Kugel als
men erfüllte, zackig krystallinische Ma-
Darstellung des Siliciums ist es dahe

*) Diese Annalen XCVII, 266.

der Auflösung in Salzsäure auf diese Weise zu
indem man dadurch viel Aluminium, wenn auch
ig, wieder gewinnt und zu neuen Darstellungen
kann.

W.

Vanadium im Gelbbleierz.

Arbeitsarbeiten mit Gelbbleierz, welches ich von
Erben zu Bleiberg in Kärnten als sandförmiges
halten hatte, wurde die Molybdänsäure auch nach
aren von Elbers *) daraus dargestellt. Es wurde
erte Erz mit schwefelsäurefreiem kohlenurem
d Kohle zusammenschmolzen, die Masse mit
sgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure übersättigt
rockne verdunstet. Die trockene Masse war roth-
als sie zur Abscheidung der Molybdänsäure mit
ergossen wurde, entstand eine tief gelbe Lösung,
viel Molybdänsäure enthielt. Um die Ursache der
be, die auf Vanadin zu deuten schien, auszu-
d das viele salpetersaure Natron zu entfernen,
Lösung mit Schwefelkalium gekocht und das
n durch Salzsäure als Schwefelmetall gefällt. Nach
schen und Trocknen wurde es vollständig geröstet
ückstand in Ammoniak gelöst. In diese Lösung
Stück Salmiak gestellt. In dem Mafse, wie er sich

auflöste, schied sich ein weißes Pulver ab, welches nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung sich als vanadinsaures Ammoniak erwies. Beim Erhitzen an der Luft hinterließ es dunkelbraune Vanadinsäure, die beim stärkeren Erhitzen schmolz und beim Erkalten zu einer dunkelrothen, sehr krystallinischen Masse erstarrte.

Es bleibt nun noch übrig, ein Verfahren zu finden, wodurch auf einfachere Weise der ganze Vanadinegehalt von dem Molybdän getrennt werden kann, so wie auch zu entscheiden, ob die Vanadinsäure ein bloß zufälliger Bestandtheil dieses Gelbbleierzes ist, oder ob mit letzterem vanadinsaures Bleioxyd als selbstständiges Mineral zusammen vorkommt.

W.

Berichtigungen.

Seite 68 dieses Bandes, Zeile 16 von unten lies: „ein ein Paar Zoll langes“ statt „ein ein Pariser Zoll langes“.
 Dasselbst, Zeile 9 von unten lies „Pohl“ statt „Vohl“.

Ausgegeben den 24. Juni 1857.

ANNALEN
DER
HEMIE
UND
PHARMACIE.


HERAUSGEGEBEN

VON

DRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)



LEIPZIG UND HEIDELBERG.
WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.



31 1

311

3111

ANNALEN
DER
HEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
EDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.
1857.

Inhaltsanzeige des CIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Destillationsproducte fossiler und anderer Substanzen als Reinigungsmittel, und Untersuchung der Destillationsproducte mineralischen Sandes von Heide in Holstein; von Dr. Theodor Engelbach	1
Umwandlung des kohlen-sauren Manganoxyduls in höherer Oxidstufe; von Dr. W. Reifsig	27
Bildungsweise der Capronsäure und Buttersäure; von Dr. H. Kraut	29
Neue Trennung des Cadmiumoxyds vom Zinkoxyd; von Dr. H. Reibisch und G. Ramdohr in Marburg	33
Verfahren aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; von Dr. H. Limpricht :	
Ueber gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure; von O. Mendius	39
Darstellung des Oenanthylens aus dem Oenanthol; von Dr. H. Limpricht	80
Verfahren über die Aminsäuren der einbasischen Säuren; von Dr. H. Reibisch	87
Darstellung farbloser Thonerdekrystalle; nach A. Gaudin	92
Verfahren des Thialdins; von A. W. Hofmann	93
Verfahren über flüchtige Basen und Säuren im peruanischen Thale; von Eugen Lucius aus Erfurt	105

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

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

- Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen
Charakter; von E. Lemsen
Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns; von Dr. Wilhelm
Müller
Ueber den Nachweis des Strychnins; von Richard Hagen . . .
Ueber methylphosphorige Säure; von Dr. Hugo Schiff
Zur Kenntniss der Phosphorsäure-Amide; von Demselben . . .
Notiz über idiochemische Induction; von Adolf Baeyer . . .
Ueber das Methylchlorür; von Demselben
Ueber einige Zersetzungsproducte des fettsauren Kalks; von Dr. I.
Petersen
Ueber den Kupferglimmer von Altenau; von G. Ramdohr . . .
Beiträge zur chemischen Kenntniss des Fötuslebens; von J. Schlof-
berger in Tübingen
Ueber einige neue Zersetzungsweisen von Körpern aus der Ham-
säuregruppe; von Dr. H. Hlasiwetz
Ueber eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff; von F. Wöh-
ler und H. Buff
Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan; von H. Sainte-
Claire Deville und F. Wöhler
Ueber den Fichtelit; von T. Edwards Clark aus Cambridge in
Massachusetts
Notiz über das weinsaure Nickeloxyd-Kali; von C. Fabian . .

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

	Seite
Physiologische Verhalten des Guanins; von Dr. G. Kerner	249
Verbindungen des Guanins mit Brom- und Jodwasserstoff- von Demselben	268
Reactionen des Morphioms; von Apotheker Ludwig in Gottmadingen	271
Produkte der trockenen Destillation des rheinischen Blät- s (Schiste bitumineux), der sächsischen so wie der Braunkohle, und die Anwendung derselben als Brennstoffmaterialien; von Dr. Hermann Vohl in Bonn	283
Salze der schweren Metalloxyde; von A. Souchay in Genève	308
Verbindungen und Verwandlungen des Acetamids; von Strecker	321
Acetylchlorid; von F. Guthrie	335
aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London; von Dr. A. W. Hofmann :	
über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Anisin- säure; von Louis Zervas	338
über das Nitrophenol; von Dr. A. W. Hofmann . .	347
über eine neue Bildungsweise des Triäthylamins; von Demselben	352
Bildungsweise der krystallinischen Verbindung der Jod- wasserstoffsäure mit dem Phosphorwasserstoff; von Demselben	355
Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige Platin- und Goldbasen; von Demselben	357
Chloräthyläther; von L. O. Erdmann	359
über Borsäure im Pflanzenreiche; von Dr. Wittstein in Gießen	362
über die Form; von L. Schischkoff	364
Bestimmung des Glycols und die Formel der Kohlensäure; von Wurtz	366





179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CIII. Bandes erstes Heft.

Destillationsproducte fossiler und anderer
als Beleuchtungsmittel, und Untersuchungs-
producte des bituminösen Sandes von
Heide in Holstein;

von Dr. *Theophil Engelbach.*

den Unternehmungen, die in der neuesten Zeit
und industrieller Thätigkeit geworden sind, ist
eine mit so lebhaftem Interesse aufgenommen und
s die Gewinnung fester und flüssiger Beleuch-
tus Fossilien. Von menschenfreundlichen For-
der Absicht in Anregung gebracht, durch die
er todten Schätze, die die Erdoberfläche birgt,
r Hebung des Nationalwohlstandes zu gewinnen,
speculationsgeist geweckt und verspricht insofern
llschaftlichen Zustände wichtig zu werden, als
hlich die Anwendung vegetabilischer Oele und
ette zur Beleuchtung allmählig verdrängen und
en Landes, bisher dem Oelbau gewidmet, zu an-
Cultur disponibel machen wird.

setzung, welche viele organische Körper in hö-
ratur erleiden, ist die Quelle leuchtfähiger gas-
ässiger und fester Stoffe. Die vegetabilischen
der gegenwärtigen und früherer geologischer
e Torfmoore, die Lager von Ligniten und Stein-

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

Die Anwendung mineralischer Leuchtstoffe ist nicht neu, sie fand schon längst in den Gegenden statt, in denen die Natur selbst die Mühe der Darstellung übernahm. Flüssige Kohlenwasserstoffe (Naphte) sammeln sich an vielen Orten (Baku am caspischen Meer; Amiano, Monte Ciaro in Italien) als das Product der trockenen Destillation unterirdischer Kohlenlager in höheren Schichten, oder treten an die Oberfläche des Bodens. Dem Paraffin ähnliche oder mit ihm identische Körper, wie Ozokerit (Borystow in Galizien), Fichtelit, Hatchetin finden sich als Endproduct eines Verwesungsprocesses in der Natur und wurden zum Theil schon längst als Kerzen benutzt. — Die künstliche Gewinnung ähnlicher Verbindungen bildete sich allmählig aus, seitdem man den Producten der trockenen Destillation eine größere Aufmerksamkeit schenkte. Vor Reichenbach's denkwürdigen Untersuchungen war die Kenntniss über die Natur derselben sehr beschränkt, man wufste, dafs die dabei auftretenden Gase theilweise brennbar waren, dafs der wässerige Theil des Destillates sauerstoffhaltigen Verbindungen vorwiegend freie Säure, stickstoffreichen Ammoniak enthielt; man kannte die antiseptische Eigenschaft des Theers; seine dickflüssige Consistenz leitete man von Brandharzen ab, die riechenden Bestandtheile bezeichnete man als Brandöle. — Faraday erkannte (1801) die Natur der flüchtigen Kohlenwasserstoffe, die sich aus comprimirtem Leuchtgas abscheiden, sowie den wesentlichen Antheil, den dieselben an der Leuchtkraft des Gases haben, in dem sie in Dampfform enthalten sind.

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

Steinkohlentheers Licht verbreitet. Die Destillate der Harze wurden von Pelletier und Walter, chemischen Materien von Unverdorben und Andersucht.

Das Ergebniss dieser Untersuchungen läßt sich in dem Ausdruck zusammenfassen, dafs der Theer neben leicht oxydirbaren Stoffen, deren Natur noch nicht, immer feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe, bestimmter Zusammensetzung, enthält, häufig mit sauren Verbindungen gemengt. — Diese Kohlenwasserstoffe sind Leuchtstoffe.

Die schon früher versuchte Anwendung solcher Stoffe, die bei der Bereitung des Leuchtgases in so geringe erhaltenen Theer gewonnen wurden, eine bessere Vorbereitung nicht fand, so ist dies ihrer Flüchtigkeit wegen wegen ihres hohen Kohlenstoffgehalte, der den gewöhnlichen Kohlenstoff übersteigt und einen starken Luftzug nothwendig macht, wenn die Flamme nicht rufen soll, zuzuführen. Es fehlte an zweckmäfsig construirten Lampen. Erst nach Schick's Entdeckung des Paraffins im Buchenholze wurde eine Empfehlung desselben als Material zu Kerzen gegeben. Es ist dies an einer vortheilhaften Gewinnungsmethode für Paraffin, die in Vergessenheit und ging erst dann an ihre Wichtigkeit heran, als die Darstellung desselben aus fossilen Kohlenstoff aufgefunden wurde und die neueren Verbesserungen der Lampenconstruction die allgemeinere Verwendung des Paraffins immer gleichzeitig gewonnenen Paraffin machte. So trat (zuerst in Manchester 1850 durch James Young) die technische Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe ins Leben. Man hat bei derselben, neben der Gewinnung von Paraffin, keineswegs die Darstellung bestimmter Verbindungen, sondern nur die solcher Kohlenwasserstoffen im Auge, die mit leuchtender

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

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

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

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

Stickstoffhaltige organische Verbindungen geben im Theil Stickstoff zum Theil in der Form von Ammoniak oder salzsaurem Ammoniak, zum Theil als Cyan oder Cyanwasserstoff ab; der gleichzeitig stattfindenden Bildung von Ammoniak

Wasserstoffen verdanken die zahlreichen, dem analogen stickstoffhaltigen Basen ihre Entstehung. Die gebildeten Producte stehen mit der chemischen Natur der Verbindung in nothwendigem Zusammenhange und gelten nur für eine bestimmte Temperatur; sie erleiden häufig neue Veränderungen, wenn sie der gleichzeitigen Einwirkung dritter Körper ausgesetzt sind. Das Naphthalin wird bei schwacher Rothglühhitze gebildet, bei starker Hitze dagegen wieder in flüssige Kohlenwasserstoffe zerlegt. Umgekehrt entsteht das sehr beständige Naphthalin bei sehr hoher Temperatur.

Die Gegenwart von Schwefel kann die Bildung von schwefeligen Verbindungen von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium veranlassen. Schwefelsäure bildet mit glühender Kohle Kohlenoxyd; Wasserstoff bildet mit Kohlenoxyd und Wasserstoff u. s. w.

Bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, Ligniten, Steinkohlenschiefer und Harzen entwickeln sich also allgemein eine wässrige Flüssigkeit und ein zäher dunkler Theer; eine wasserstoff- oder kohlenstoffhaltige Kohle bleibt nebst den Aschenbestandtheilen zurück. Es vereinigen sich hierbei zwei Umstände, die eine große Mannichfaltigkeit der Producte zur Folge haben: sind dies:

1) Die complexe Zusammensetzung dieser Stoffe; 2) Die in den verschiedenen Theilen des Destillirgeräths herrschende hohe Temperatur, in deren Folge schon gebildete Verbindungen eine weitere Zersetzung erleiden. Das Destillat enthält somit nicht bloß Zersetzungsproducte des ursprünglichen Materials, sondern auch Zersetzungsproducte der Destillationsproducte.

Das wässrige Destillat, aus den oben angegebenen Stoffen erhalten, enthält, abgesehen von Verbindungen, die

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

	Holz von Fagus sylvatica	Torf von Long nach Regnault	Braunkohle v. Schönigen nach Varren- trapp	Steinkohle v. Cauzon nach Regnault	Pinne C ₂₀ H ₁₆
Kohlenstoff	48,53	60,89	69,57	84,88	79,4
Wasserstoff	6,30	6,22	5,53	5,75	9,2
Sauerstoff	45,17	32,89	24,90	8,37	10,0
Stickstoff					—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die gebildeten sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen sind je nach dem angewandten Material verschieden und für dieses oft charakteristisch. So weit die Bestimmungen jetzt reichen, liefert Holz (und Torf) neben Essigsäure, die sich auch in den Producten der folgenden findet Methylalkohol, essigsäures Methoxyd, Aceton und einige wenig bekannte sauerstoffhaltige Verbindungen; Kressylalkohol, Oxypensäure in geringer Menge, einige Glieder der Benzolreihe C₂H_{2n-6}, aber nur wenig Benzol; ferner Paraffin und einige weniger bekannte Kohlenwasserstoffe. Im Steinkohlentheer findet sich neben den anderen Gliedern der Benzolreihe auch reichlich Benzol, Phenylalkohol, die öligen Basen Anilin, Chinolin, Picolin und Pyrrhol, und je nach der Temperatur Paraffin, Naphtalin und Paranaphtalin.

en Fichtenharztheer sind die Kohlenwasserstoffe (naphthe), Retinyl isomer mit Cumol, Retinol $C_{64}H_{92}$, naphthalin characteristisch. Das Destillat der Bi- nach Völckel Kohlenwasserstoffe der Formel s der bituminösen Schiefer nach Laurent solche, ölbildenden Gase polymer sind.

man auf den Grund dieser Verhältnisse die neueren gestellte Frage beantworten will, ob ein Fossil le oder als bituminöser Schiefer u. s. w. zu be-, so darf man dabei nicht außer Augen lassen, Vergleichung solcher Producte entscheiden kann, enselben Umständen gewonnen sind; es erscheint aus dem Umstande, dafs ein Fossil beim Erhitzen sretorte kein Naphtalin lieferte, irgend eine An-eine Natur abzuleiten.

entwickelten Gase sind im Wesentlichen immer die- die stattfindenden Verschiedenheiten nur quanti- l Beginn der Destillation entweicht Kohlensäure, bei gesteigerter Hitze bald abnimmt, Kohlenoxyd des Gas wiegen dann vor; bei noch höherer treten Grubengas und Wasserstoff an die Stelle den Gases; in dem letzten Stadium endlich, in Rothglühhitze entweicht nur Wasserstoff, von Gru- wenig Kohlenoxyd begleitet. Ein Theil der gleich- eten flüchtigen Stoffe mischt sich in Dampfform i; dies Gemenge von Gasen und Dämpfen dient, enstoffreich genug ist, um mit leuchtender Flamme als Leuchtgas.

setzungstemperatur ist für verschiedene Verbind- chieden. Holz und Torf werden bei einer ver- g niedrigen Temperatur unter Entwicklung von , Kohlenoxyd und wenig ölbildendem Gase ver- bei höherer Temperatur entwickelten brennbaren

Gase finden folglich keine leuchtende Wirkung, daher die alte Erfahrung, daß Gas sich zur Beleuchtung nicht eignet.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß man verschiedene Wege einzuschlagen hat, je nach der Natur des gasförmigen, oder die flüssigeren, zu untersuchen zweckt.

Im ersten Falle sucht man die durch die zu wandte hohe Temperatur die Bildung des Gases zu beschränken; die Harzgasbereitung nach White'sche Hydrocarbonprocessus ist eine gute Darstellung eines guten Leuchtgas. Die verschiedenen Methoden ruhen auf dem Princip, daß feste Stoffe bei wiederholtem Erhitzen eine Zersetzung in einfachere leuchtende Stoffe erleiden, in einem brennbaren, nicht leuchtenden Gas, welches man selbst leuchtfähig machen.

Bei der Gewinnung flüssigerer Gase sucht man umgekehrt durch eine vorsichtige Erhaltung der Temperatur die Zersetzung derselben zu vermeiden.

Zur Gewinnung des Paraffins eignen sich Torf, Braunkohle, Steinkohle und Holz nicht in gleichem Grade. Bei dem Erhitzen der gewonnene Coak ein werthvolles Leuchtgas, dessen Gehalt nicht zu bedeutend ist; der Schiefer ist zur Alaunfabrikation anzuwenden, die Scheiden örtliche und andere Rückstände zu untersuchen.

Die Destillation der Rohstoffe wird in Öfen oder in Retorten ausgeführt. Theil des Materials im Ofen durch die Destillation erforderliche Hitze zu erhalten, sind sie von Kane und anderen beschrieben, in der Bearbeitung des Torfes in Irland ein

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

Bei der Destillation aus Retorten dienen den Gasretorten gewöhnlich eiserne Halbcylinder, bei denen aber das Abzugsloch die Dämpfe an der dem Roste gegenüberliegenden Seite abführt. Die Abzugsröhren mehrerer Retorten vereinigen sich in einem Sammelrohre, das zu den Condensationsapparaten führt.

Wichtig ist bei jeder Art von Einrichtung, daß die Dämpfe leicht abfließen können, weil sie bei Verweilen im Heizraume theilweise zerlegt werden. Die Destillation wird im lufttrockenen Zustande angewandt; der (noch vorhandene) Wassergehalt desselben scheint nicht so schädlich als nachtheilig zu sein. Brown liefs während der Destillation einen Strom von überhitztem Wasserdampf durch die Retorte gehen, um die gebildeten Dämpfen möglichst abzuführen; allein dieses Verfahren ist wieder zu vermeiden.

Die Ableitungsröhren müssen, abgelagerte feste oder dickflüssige weit sein und zugleich eine große um die verdampften Stoffe, die sich sam abscheiden, möglichst zu verd Gase werden zweckmäßig zur He betriebenen Reinigung der Oele v

Die erhaltenen Destillationspro hältern, deren Temperatur man ni läßt. Die ölige Flüssigkeit, die leicht von dem wässerigen Theile stillirblase gepumpt.

In einer ersten Rectification s Oele von drei verschiedenen Dicht lich in der Vorlage orstartt und a wird. Der in der Blase bleibende F

Die weitere Reinigung der erhe sie von sauren, basischen und von zu befreien und wird durch Bel Säure, Oxydationsmitteln und all stelltigt. — Die zu reinigenden Oel apparaten versehenen Ständern zu mengt, wobei sie ihre Farbe zum beinahe ganz verlieren; dann f (2 bis 8 pC.) concentrirter Schwe gelegten Fässern. Ein Zusatz vo Braunstein und Salzsäure ist dabe wieder geklärte Oel wird sodann Lauge entsäuert und einer neuen

Jede der vorhergewonnenen d wieder ein leichtflüssiges und ein nach ihrem specifischen Gewicht t stillation der Paraffinmasse bleib

Temperatur der Krystallisation überlassen und das reine Paraffin vom dicken Oele durch die Presse

Die Reinigung des rohen Paraffins geschieht indem man die noch gefärbten Kuchen mit einem Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei einer 100° steigenden Temperatur erhitzt und zuletzt in alkalischer Flüssigkeit umschmilzt, oder indem man es wiederholt mit wässriger Schwefelsäure umschmilzt und aus dem gewonnenen farblosen Oele umkrystallisirt und auswascht. Die Anwendung von heißer Schwefelsäure beruht darauf, daß sie noch zurückgehaltene flüssige Stoffe und feste Körper entweder löst, oder unter Abscheidung von Wasser zersetzt, während sie auf Paraffin nicht einwirkt.

Die gewonnene Paraffin zeigt die allgemeinen Eigenschaften unter diesem Namen zusammengefaßten Kohlenwasserstoffe, auf die ich später zurückzukommen habe. Um den Schmelzpunkt etwas zu erhöhen, setzt man beim Einschmelzen zur Kerzenfabrikation eine geringe Menge Stearinsäure zu. — Die erhaltenden öligen Proben sind wie schon erwähnt, immer Gemenge mehrerer verschiedenen nach den Rohstoffen, aus denen sie erhalten wurden; sie stimmen in ihrem allgemeinen physikalischen Verhalten und in dem Character überein, mit glänzendem Oele zu verbrennen. Ihre Scheidung nach dem specifischen Gewichte ist eine Sache der Empirie, und nur durch die Anwendungen, zu denen sie bestimmt sind, kann man sie voneinander abgrenzen. In diesem Sinne gegebene Eintheilung ist folgende.

Leuchtendes Oel (Photogen, Mineralöl, Eupione oil), dessen specifisches Gewichte 0,815 bis 0,835; aus dem bei der Erhaltung Oelen vom specifischen Gewichte 0,760 zusammengesetzt. In besonders construirten Lampen liegendem Reservoir und starkem Luftzuge brennend eine blendend weiße Flamme gebend.

2. *Solar-Oel*, vom specifischen Aus den bei der Destillation erhaltenen 0,920 specifischem Gewicht gemischt. Brennen in Carcel'schen Lampe. Zwecke die vegetabilischen Oele v

Gas- oder Schmier-Oel. Alle specifisches Gewicht als 0,920 haben. gewöhnlich dunkler gefärbte und vortreffliches Material zur Leucht. Wallrath versetzt dient es zum theilen.

Wenn es sich um die Quantität von Destillationsproducten handelt, material liefern kann, so hat man Weg einzuschlagen und den Vers selben Bedingungen auszuführen, u im Großen stattfindet. Als Destillirweder eine eiserne Röhre mit gut schmiedeeiserne Flasche mit luftdichtem Flintenlauf. Ich habe letztern Apparat sehr zweckmäfsig gefunden; eine Röhre ist jedoch unzureichend. Der Flintenlauf ist um eine Ablagerung des gebildeten Theers steht an seinem abwärts gebogenen Ansatz mit einer geräumigen Vorlage abgekühlt wird und durch weite Röhren mit zwei, wenig Wasser abgekühlten Vorlagen communicirt. Die Gase hinterlassen in diesen noch abgekühlt und können dann beliebig in einen Feuerraum geleitet werden. Die Menge der Theerbestandtheile aus dem Kleinen so wenig als im Großen.

erdichtung der Dämpfe angewandt worden ist, ver-
leicht, wenn sie gut gekühlt wird, und bleibt
im Inneren mit Theer überzogen, welcher der Wä-
eht.

ewichtszunahme der gewogenen Vorlagen giebt die
enge des Destillates; der Theer wird sodann im
hter möglichst von der wässerigen Flüssigkeit ge-
fs wird erleichtert, wenn die Flüssigkeit gelinde
ar) und für sich gewogen. — Ein Theil des Theer-
rd zur qualitativen Prüfung, ein anderer gewogener
ativen Bestimmung des Ammoniaks verwandt. Das
rfahren ist in der Folge ausführlicher entwickelt;
e nur noch, dafs die Reinigung der destillirten
erleichtert wird, wenn man dieselben zuerst mit
etzlaugelauge behandelt.

ußerordentlich verschieden die Ausbeute sein kann,
eichnamigem Material geliefert wird, geht aus der
Zusammenstellung einiger Bestimmungen von Fre-
Vagenmann und Vohl hervor. Vohl's Angaben
ich auf ganz reine Producte; die von Fresenius
nge der rohen, bei der ersten Destillation erhal-
nten und schweren Oele, in denen das Paraffin noch
st und deren Reinigung nach Fresenius mit
luste von 30 pC. verbunden ist. Wagenmann
nfalls das Gewicht des reinen Photogens und des
Oeles, P. M. bezeichnet dagegen butterartige
se, mit einem ungefähren Gehalte von 14 pC.

100 Theile liefern	Oleanderl. gelber Klee- loef nach Vohl.	Stachlerf nach Wagen- manns.	Baggerloef nach Wagen- manns.	von Erdenalch nach Vohl.	von Steer- helm nach Vohl.	Mirthele nach Wagenmann.	Glücklerke nach Wagenmann.	der Grube Melan nach Pressen.	Lignite der Or Nassan und Oratian nach Pressen.	von Gerweid nach Wagenmann.
Wasser	40,00	50,01	58,03	50,17	49,58	48,41	49,85	43,07	43,87	32,09
Theer	9,08	4,89	5,19	4,37	4,94	4,02	9,51	3,96	5,01	25,11
Coaks	88,21	87,70	86,87	81,40	36,28	80,45	87,86	81,88	11,21	25,09
Gase und Verlust:	18,63	17,40	11,11	14,06	9,39	17,14	13,28	32,85	17,83	7,11
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

100 Theile Theer liefern :

Photogen	18,46	5,90	7,38	10,65	17,50	9,10	8,01	37,31	51,39	32,50
Behwres Oel	19,04	12,82	22,56	21,66	21,76	26,43	41,48	46,34	19,80	6,33
Paraffin	8,38	39,73	46,08	3,31	3,36	39,43	41,10	9,10	51,95	90,08
		F. M.	F. M.			F. M.	F. M.		F. M.	F. M.
Asphalt	17,19	Kohle 29,80	Kohle 18,77	17,38	16,90	9,30 Kohle	5,55 Kohle	17,78	19,80	8,92 Kohle
Verlust (n. Kerosol).	40,49	6,21	13,22	48,96	35,71	3,24	3,36	35,91	9,11	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

100 Theile des angewandten Materials geben folglich :

Photogen	1,78	0,435	0,389	0,485	0,741	0,386	0,810	1,06	3,01	3,180
Behwres Oel	1,77	1,103	1,133	1,103	1,138	1,055	3,340	0,36	1,16	1,580
Paraffin	0,90	1,943	1,938	0,144	0,188	1,055	3,910	0,36	1,16	15,870
		F. M.	F. M.			F. M.	F. M.			F. M.
Asphalt	1,86			0,757	0,715			0,51	1,16	

Lager des bituminösen Sandes, dessen Untersuchung
Nachstehenden mittheile, ist vor einiger Zeit bei
Holstein neu aufgefunden worden. Das Vorkom-
men ist, nach einer gefälligen Mittheilung des
Leyn, ganz entsprechend dem in der Lüneburger
Mächtigkeit des Lagers beträgt 20 Fufs. — Es
geht bei der Untersuchung zunächst um die Beant-
wortung der Frage, ob und in welcher Menge sich flüssige
Leuchtstoffe daraus würden gewinnen lassen.

Die bituminöse Masse, aus einem feinkörnigen, von einer
Flüssigkeit durchtränkten Sande bestehend, hat die Consis-
tenz eines festen Teiges, dunkelbraune Farbe und starken,
unangenehmen Geruch. Beim Zerdrücken klebt
sie an den Fingern. Längere Zeit in einem Retörtchen
erhitzt giebt sie ein ölfreies, schwach riechendes
Destillat. Kaltes Wasser wirkt auf die Substanz nicht ein;
erwärmt sie, klebt, ohne förmlich zu schmelzen,
an den Wänden des Gefäßes und giebt auch bei stunden-
langen Erhitzen nur einen dünnen öligen Ueberzug an der
Oberfläche. Im Destillate sind einzelne Oeltropfen.

Die Lösung löst aus der bituminösen Masse einen kleinen
Antheil, der Rückstand hat seinen Zusammenhang nicht
verloren. Die gelbe alkoholische Lösung ist neutral und hin-
terläßt beim Verdampfen und anhaltendem Trocknen bei
50° ein syrupdickes rothgelbes, klares Harz, vom Geruch
des bituminösen Sandes, unlöslich in Kali und Ammoniak, leichtlöslich in
Petroleum.

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

färbt er dieselbe gelb; aus dem Filtrat fallen dunkle Flocken gefällt, nach dem Abgießen ein bleich ohne merklichen Rückstand. Ein mit Aether getränkter Zettel schwärzt sich der mit Aether bei Entwicklung brenzlicher Dämpfe, während er beim Glühen bei Luftzutritt ein weißes Pulver abgibt. Er wird ferner von rauchender Salpetersäure gelöst. Er ist von kohlensauren und phosphorsauren Salzen frei und wesentlich quarzig. — In Wasser ist derselbe demnach mit Wasserstoff verbunden von verschiedener Löslichkeit, an Wasserstoff gebunden ist, und einer in Weingeist unlöslichen in Kali löslichen Substanz begleitenden Gemengtheiles ist ganz analog. (Bechelbronn) und anderer Bitumen. Die Existenz fester Harze (Asphalthe) und Kohlenwasserstoffe (Petrolène) nach dem Destillat.

Die Masse ist in ihrer Mischung homogen; ich habe in zwei verschiedenen Proben in gleicher Quantität den Gehalt an Wasser bestimmt. Er stimmt.

Erste Portion

1. 7,7554 Grm. der Masse, zuerst gelinde, dann allmählig bis zum Sieden bei Luftzutritt sodann entkocht, verlorenes Gewicht organische Materie und Wasser.

2. 12,5876 Grm. bei + 100° C. bis zum Sieden des Gewichtes getrocknet, verlorenes Gewicht Wasser (und flüchtige Stoffe).

Der Rückstand, mit Aether verdunstet, durch Verdunsten des Auszugs zurückgelassen 1,302 Grm. Harz = 10,34 pC.

Rückständige, bei 100° getrocknete Sand betrug 10,369.
 Regel bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle
 verloren 10,209 Grm. = 81,10 pC.

Durch Aether nicht ausgezogene organische Materie
 nach 0,160 = 1,35 pC.

Zweite Portion.

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

10 Grm. derselben Portion wurden wiederholt mit
 reinen Alkohol, dann mit Aether extrahirt. Beide
 wurden verdunstet und bei + 100° getrocknet.
 Alkoholextract betrug 2,240 Grm.

Aetherextract betrug 10,300 Grm.

Rückständige Sand wog bei 100° getrocknet 82,07 Grm.
 0,1226 Grm. dieses Rückstandes verloren, im offenen
 destillirt, 0,1226 Grm.

Dies ergibt sich für die Zusammensetzung

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

Bei dem Destillationsabschlufs einer höheren Temperatur ausgesetzt,
 der bituminöse Sand zuerst Wasserdämpfe, denen
 unter der Hitze bald ein schwachgefärbtes, dünnflüssiges
 Destillat folgt. Bei verstärktem Feuer destillirt ein brauner Theer;
 die Destillation ist sehr bald von einer Gasentwicklung be-

endet. Die erste Destillation in einer eisernen Röhre

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

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

2000 Grm. des bituminösen Sandes lieferten :

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
240	235	255	267	253	264	284 Grm
im Ganzen 14000 Grm. also 1798 Grm. flüssigen Destillates						
12,84 pC.						

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

2000 Grm. lieferten flüssiges Destillat :

1.	2.	3.	4.
230	260	265	284 Grm
an Gasen : 46 Liter 31 Liter — 30 Liter			
im Ganzen 8000 Grm. also 1035 Grm. flüssigen Destillates			
12,93 pC.			

kohlehaltige Rückstand der vierten Destillation be-
 liehst sorgfältig gesammelt, 1690 Grm. 100 Theile
 nösen Sandes hatten in dieser Destillation mithin

84,5 kohlehaltigen Rückstand,

14,0 Destillat,

1,5 Gase und Verlust,

100,0.

erhaltenen flüssigen Producte sind von höchst unan-
 nehme, durchdringendem Geruch und scheiden sich nur
 in eine wässerige, durch eine schwarze flockige
 untere unreinigte, und eine obere dickliche ölige Schicht.
 Die wässerige Antheil, schwach gelb gefärbt, ist neutral.
 Sie giebt mit Silberlösung
 einen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit schon
 wieder, in der Wärme augenblicklich schwärzt. Durch
 Zusatz von Blei wird er weiß gefällt. Im Wasserbade ver-
 daut er einen sehr geringen dunkeln, in Wasser
 unlöslichen theilweise mit brauner Farbe löslichen Rückstand.
 Dieser besteht aus leicht oxydirbaren organischen Materie liefert
 im Abdampfrückstande von 250 Grm. desselben,
 mit Salzsäure angesäuert waren, Ammoniak in ge-
 richtiger Menge nachweisen, das auf einen im Sande enthaltenen
 stickstoffhaltigen Körper deutet; in einer eben so großen,
 mit Zusatz von kohlensaurem Natron verdampften Menge
 Essigsäure (oder Buttersäure?) erkannt.

Die ölige Theil des Destillates wurde mit verdünnter
 Salzsäure erwärmt, wobei er seinen Geruch sogleich
 vollständig verliert, sodann mit Wasser gewaschen,
 im Scheidetrichter nach längerer Ruhe getrennt und ge-

1690 Grm. Destillat gaben in dieser Weise 1407 Grm. Oel.

625

2*

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

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

1407 Grm. des gewaschenen Oeles lieferten :

1299 Grm. leichte und schwere Oele,

103 „ Asphalt,

5 „ Verlust.

Zur weiteren Reinigung wurden die Oele mit $\frac{1}{4}$ des Gewichtes concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln in Berührung gelassen, dann mit alkalischer Lösung gewaschen, die Behandlung mit $\frac{1}{4}$ Schwefelsäure und Lösung

und die zuletzt mit Wasser abgewaschenen Oele senktem Thermometer destillirt. Das Product wurde fractionen gesondert, deren erste von $+ 90^{\circ}$ bis $+ 250^{\circ}$, die zweite von $+ 250^{\circ}$ bis $+ 300^{\circ}$, die dritte über $+ 300^{\circ}$. Als Rückstand hinterblieb abermals eine kleine phaltähnlichen Pechs. Auch bei dieser Destillation erstarrendes Product auf; aber die über $+ 300^{\circ}$ Portion, von dicklicher Consistenz, schied, auf einige Grade abgekühlt, Krystallfitter ab, die gesammelt, zwischen Papier von anhängendem Oel getrennt und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurden. In chemischem Wasser umgeschmolzen, hatte die so gewonnene Menge noch einen Stich ins Gelbe, war aber unlöslich. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, lag der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation bei $+ 59^{\circ}$, der zweiten, kleineren Menge bei $+ 63^{\circ}$. Weitere Versuche damit nicht anstellen können und muß deshalb darauf sein lassen, ob diese Substanz den unter dem Namen Paraffin beschriebenen Kohlenwasserstoffen, deren Schmelzpunkte zwischen $+ 33^{\circ}$ und $+ 65,5^{\circ}$ liegen, zuzu-

rechnen. In beiden ersten Portionen der rectificirten Oele wurde durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure und Absorption von saurem chromsaurem Kali von einem anhängenden Geruch und der dunkeln Färbung, die durch Luftzutritt angenommen, befreit, mit verdünnter Schwefelsäure zuletzt mit Wasser gewaschen und wiederholt destillirt. In dem unter $+ 250^{\circ}$ siedenden Oele suchte ich verfrühen durch fractionirte Destillation Producte von constanten Schmelzpunkte zu erhalten. Das Sieden beginnt schon bei $+ 90^{\circ}$; die unter beständigem Steigen des Thermometers bis $+ 150^{\circ}$ übergehende Portion ist sehr unbedeutend. Von $+ 150^{\circ}$ geht die Destillation ziemlich rasch;

über $+ 200^{\circ}$ färbt sich das Destillat theilweisen Zersetzung, schwach und hinterläßt einen dunkeln Rückstand. Die er

I. leichten Oele zeigen folgen
von $+ 90^{\circ}$ bis $+ 230^{\circ}$ de
ganz farblos, ist von aromati
flüssig, vom spec. Gewicht
leichtlöslich in Alkohol und
darin seinen Glanz. Jod lö
mit purpurrother Farbe. Un
petersäure bildet damit, un
eine gelbe Lösung, aus der
ein schweres Oel von Bitte
worin sich aber Nitrobenzol

b. Der von $+ 230^{\circ}$ bis
ist schwach gelblich; sein
 $+ 8^{\circ}$. Verhält sich dem Vo
sich aber nur in starkem A
Menge; sein Geruch ist etw

II. Das von $+ 250^{\circ}$ bis $+ 300^{\circ}$
ist hellgelb, von der Cons
spec. Gewicht bei $+ 8^{\circ}$ 0,8

III. Der letzte Antheil, woraus
scheiden hatte, ist braungel
flüssig und vom spec. Gewic

Wie bedeutend der Verlust ist
Oele mit sich führt, wenn man im
der folgenden Zusammenstellung
hervor. Namentlich schließt der p
bei der Einwirkung der concentrir
Oele bildet, bedeutende Mengen O
längerem Stehen zum Theil wieder
arbeitung im Großen dient dieser R

en, zur Bereitung von schwefelsaurem Ammoniak ammoniakalischen Wassern der Gasanstalten. Die heidende Theermasse wird, wenn sie sich angesam- für sich destillirt.

000 Grm. des Sandes gaben 1798 Grm. Destillat 1034 gewaschenes Oel und 764 Grm. wässrige Flüssigkeit.

000 Grm. des Sandes gaben 1035 Grm. Destillat = 5 gewaschenes Oel und 410 Grm. wässrige Flüssigkeit.

anzen gaben 22,000 Grm. des Sandes 2833 Grm. oder 12,87 pC. = 1659 gewaschenes Oel oder 1174 Grm. wässrige Flüssigkeit oder 5,33 pC. der weiteren Reinigung lieferten 1407 Grm. Oel (aus 18,660 Grm. des Sandes zu 7,54 pC.) :

- 1299 destillierte Oele,
- 103 Asphalt,
- 5 Verlust.

destillierte Oele lieferten : 100 Theile Sand geben folglich :

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

bei der Destillation des Sandes auftretende Gas Wasser gewaschen, den Geruch der Destillations- enthält nur wenig Kohlensäure, ist von schwefel- erbindungen ganz frei und brennt mit schön leuch- tige. Die bei drei Destillationen der zweiten Reihe

erhaltenen, nur mit Wasser gewaschenen Gase wurden
 einigt. Da nach jeder einzelnen Destillation der Appa-
 auseinander genommen wurde, um das Gewicht der Vor-
 lagen zu bestimmen, so waren diese beim Beginn des
 genden Versuchs mit Luft gefüllt. Die gebrauchte Vorsich-
 den ersten, der Capacität der Vorlagen entsprechenden
 gemessenen Antheil des aufgefundenen Gases wegzugeben,
 wie die folgende Analyse zeigt, unzureichend, alle atmosphä-
 rische Luft auszutreiben.

A. Absorptionsrohr.

	Temp. °C.	Druck	Quecksil- ber über d. Niveau	Corr. Volum	Vol. n. 100
1 Feuchtes Gas	7,65	741,04 ^{mm}	33,10 ^{mm}	174,85	119,0
2 Nach der Absorption der Kohlensäure, trocken	7,60	739,91	38,90	168,93	115,2
3 Nach d. Behandlung mit Schwefelsäure u. Kali, trocken	8,00	742,62	54,85	152,95	102,1
4 Nach d. Behandlung mit Pyrogallussäure und Kali, trocken	7,40	750,96	61,00	146,75	98,5

B. Eudiometer.

5 Feuchtes Gas	8,70	750,06	563,50	116,27	20,0
6 Nach Zusatz von Luft, feucht	9,0	749,84	445,60	232,43	60,0
7 Nach Zusatz von Sauer- stoff, feucht	8,9	749,84	378,05	299,24	105,0
8 Nach der Verpuffung, feucht	7,7	749,84	430,70	247,22	74,0
9 Nach d. Absorption der Kohlensäure, trocken	8,3	749,16	457,85	220,49	62,0
10 Nach Zusatz von Was- serstoff, trocken . .	7,6	749,16	350,60	326,16	126,0
11 Nach der Verpuffung, feucht	8,6	748,03	461,30	217,07	56,0

Die procentische Zusammensetzung des Gases ist mithin :

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

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

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

Ueber die an einigen Orten Frankreichs und der Schweiz
 vorkommende Darstellung dieses als Bitum oder Mineral-
 asphalt gangbaren Productes folgende, einer Privatmittheilung
 entnommene Notiz.

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

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

die Umwandlung des kohlen-sauren Mangan-
oxyduls in höherer Temperatur ;

von Dr. *W. Reifsig*,

Assistenten am chemischen Laboratorium in Heidelberg.

ehhammer hat die interessante Beobachtung ge-
laßt, das kohlen-saure Manganoxydul bis auf 260°
ch in Manganhyperoxyd verwandelt, dem man das
gemengte kohlen-saure Manganoxydul durch sehr
kalte Salzsäure entziehen kann.

Die sehr beträchtliche Menge von Rückständen der
Eitung im Großen verwerthen zu können, schien es
interessant, diesen Vorgang nochmals einer näheren
Untersuchung zu unterziehen, und namentlich die Bedingun-
gen zu erforschen, unter denen eine möglichst große
Menge an Manganhyperoxyd erzielt wird.

Ich stellte mir daher, durch Fällen chemisch reinen
Manganchlorürs mit reinem kohlen-saurem Natron, ganz reines
kohlen-saures Manganoxydul dar, erhitze dasselbe längere
Zeit bei constanten höheren Temperaturgraden und analysirte
die erhaltenen Präparate nach der jodometrischen Me-
thode von Prof. Bunsen.

Die gefundenen Resultate ergaben, daß, wenn man —
währendem Luftwechsel — das kohlen-saure Mangan-
oxydul bei höheren Temperaturen aussetzt und dieselben nach
Abkühlung bis zu 300° C. steigen läßt, eine um so größere
Menge an Manganhyperoxyd gebildet wird, je höher in jedem
einzelnen Falle die Temperatur war. Bei dreistündigem Er-

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



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

Eine weitere Steigerung der Temperatur hat die Forderung, dass nun die gebildete Verbindung Sauerstoff ausgiebt, bis sich endlich, bei schwacher Rothglühhitze, in Manganoxydul Mn_2O_3 verwandelt.

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

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

Zur besseren Uebersicht gebe ich die erhaltenen Resultate :

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

Delberg, im April 1857.

eine Bildungsweise der Capronsäure und
Buttersäure;

von Dr. C. Kraut,

Assistent am Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover.

Sommer 1856 wurde ich als Assistent am Laboratorium der Königl. Hannöverschen Landwirtschaftsgesellschaft in Hannover, behufs Erörterung einer localen Frage das Wasser

eines kleinen Baches, des Hahnbachs südlichen Theil der Geest des Landes. Das Dorf Moordorf berührend in die Erde entspringt in einer bruchigen, moosigen Quelle. Das Wasser ist fast farblos, durch schwebende Theilchen weißlich enthält, wie die Untersuchung ergab. Die Analyse ergab als Hauptbestandtheile und eine diesen Theilchen anwesende organische Substanzen (0,1684 Grm. in 100 Grm. Wasser).

Als zufällig ein Theil des Ballons einige Monate stehen geblieben war, schon in der Kälte und stärker bei der Erwärmung Geruch nach Schwefelwasserstoff und Essigsäuren. Durch diese Beobachtung wurden folgende Versuche an.

5 Liter Wasser wurden auf dem Wasserbad dampft, der Kalk mit Kleesäure und das Filtrat mit Vitriolöl destillirt. Das Destillat mit aufschwimmenden Oel durch Sättigen mit Barytwasser, und Abdampfen des Filtrats die Barytsalze.

Das erhaltene Barytsalz war weißlich und zeigte alle die Eigenschaften, welche für die fetten Säuren eigenthümlich sind, es löste sich in Wasser, schied mit Schwefelkohlenstofftröpfchen ab und entwickelte den Geruch nach Essigsäure. In der Retorte erhitzt schmolz es, und hinterließ ein productes und als Rückstand kohlenstoffhaltiges Barytsalz.

0,7135 Grm. Barytsalz gaben 0,3375 Grm. Baryt = 47,32 pC. Baryt.

Die Bestimmung zeigt, daß das Salz ein Barytsalz war.

Ich isolirte nun die flüchtigen Säuren. Eine Portion Wasser, circa 20 Litern in

lat mit Soda und destillirte in vier Portionen ab, denen nach Zusatz von so viel Vitriolöl zur wässerigen, daß nur ein Theil der Säuren in Freiheit gehen konnte, die vierte und letzte mit überschüssigem Vitriolöl. Alle Destillate waren frei von Salzsäure; die geringe Menge, welche das Wasser überhaupt enthielt, wurde bei der Destillation der stark verdünnten Flüssigkeit im Rückstand geblieben.

Die wässerigen Lösungen der flüchtigen Säuren wurden durch Salze verwandelt und diese nach dem Trocknen bei 100° C. einzeln untersucht.

Erstes Destillat.

5 Grm. Barytsalz gaben durch Fällen mit Glaubersalz 4,453 pC. schwefelsauren Baryt = 44,53 pC. Baryt. Das erhaltene Salz war jedoch ein Gemenge von capron- und buttersaurem Baryt; es gab die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung des Natronsalzes bei erneuter Destillation mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Vitriolöl :

5 Grm. Barytsalz und dieses 0,0725 kohlensauren

Gefunden

41,71 pC. Baryt.

Capronsäurer Baryt

41,72 pC.

Zweites Destillat.

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

Das erhaltene Salz enthielt Capronsäure; wie beim ersten Destillat wurden erhalten :

5 Grm. Barytsalz und 0,1820 schwefelsaurer Baryt.

Gefunden

42,26 pC. Baryt.

Capronsäurer Baryt

41,72 pC.

Drittes Destillat.

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

a. Krystalle.

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

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

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

b. Mutterlauge zur Trockne verdampft.

0,561 Grm. Barytsalz gaben 0,3433 kohlen-sauren Baryt
= 47,52 pC. Baryt.

Der buttersaure Baryt enthält 49,19 pC. Baryt.

Viertes Destillat.

a. Ausgeschiedene krystallinische Masse.

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

Wurde wie im dritten Destillat a. in Silbersalz verwandelt.
0,2755 Grm. Silbersalz gaben 0,1345 Silber = 48,82 pC.
entsprechend dem capronsäuren Silber.

b. Mutterlauge von allen Krystallen getrennt
zur Trockne verdunstet.

1,704 Grm. Barytsalz gaben 1,089 kohlen-sauren Baryt

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

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

55 Grm. Barytsalz aus der Mutterlauge gaben 0,3878
ren Baryt = 49,65 pC. Baryt.

untersuchte Wasser enthielt also Buttersäure und
re, es enthielt keine Valeriansäure und keine der-
the angehörige Säure von niedrigerem Atomgewicht,
uttersäure.

ntlich hat Scherer*) im Wasser der Mineral-
on Brückenau die vier untersten Glieder aus der
r fetten Säuren aufgefunden. Dieselben Säuren
senius**) im Wasser von Weilbach. Im vorlie-
alle enthielt das Wasser im frischen Zustande nur
e Spuren von Capronsäure und Buttersäure, wie
esonderer Versuch zeigte; es war die überwiegend
er vielleicht die ganze Menge erst beim Faulen des
durch Zersetzung der organischen Substanzen ge-
s erhellt hieraus die Nothwendigkeit, die Prüfung
Säuren stets mit vollkommen frischem Wasser vor-

nover, den 26. März 1857.

ine neue Trennung des Cadmiumoxyds vom
Zinkoxyd;

C. Aabel und G. Ramdohr in Marburg.

Eigenschaft der Weinsteinsäure; die Fällbarkeit der
le durch fixe ätzende Alkalien zu verhindern, ist

Annalen XCIX, 257.

Centralbl. 1857, 49.

hem. u. Pharm. CIII. Bd. 1. Heft.

eine sehr allgemeine. Wir haben die am häufigsten vorkommenden Oxyde der das Wasser zersetzenden und der Wasser nicht zersetzenden Metalle in ihrem Verhalten gegen Aetzkali oder -Natron geprüft. Die Versuche geschahen der Weise, daß die möglichst neutrale Lösung der Oxyde mit HCl oder NO_2 mit einem Ueberschuß von gelöster Weinsäure und dann mit so viel Aetznatronlauge von 1, bis 1,191 spec. Gewicht (10 bis 12 pC. festes Aetznatron enthaltend) versetzt wurden, um eine deutlich alkalische Reaction zu erhalten. Mit Ausnahme nur einiger Metalloxyde kann man dieselben sämmtlich bei hinreichender Menge Weinsäure in alkalischer Lösung erhalten. Die Löslichkeit ist verschieden, es erfordern daher die Oxyde verschiedene Mengen von $\overline{\text{T}}$ und NaO, um in alkalische Lösung überzugehen. Es gelingt indess leicht, den richtigen Punkt zu treffen, um eine vollkommen klare, alkalische Lösung der meisten Metalloxyde zu erzielen.

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

ändiger werden die betreffenden Oxyde im Allge-
gefällt.

wurden durch das Verhalten des Cadmiumoxyds,
wart von \bar{T} in NaO löslich zu sein, zunächst dar-
t, den Gegenstand weiter zu verfolgen, und er-
bei folgende Resultate.

s metallisches Cadmium wurde in NO_2 gelöst, eine
de Menge \bar{T} zugesetzt, dann Natronlauge und zu-
ösung mit reinem Wasser verdünnt und gekocht.
iel in weissen Flocken, als CdO, HO nieder und
is 2 Stunden lang fortgesetztem Kochen war kein
xyd mehr in Lösung. Um Gewissheit zu haben,
iederschlag von CdO, HO frei von Alkali war, wurde
möglichst wenig NO_2 gelöst und die stark mit Was-
annte Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.
CdS abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdamp-
n Rückstand. Die quantitative Analyse ergab eben-
die alkalische Lösung des Cadmiumoxyds beim
llständig gefällt wird.

5 Grm. CdO wurden in HCl gelöst, 15 Grm. Wein-
ösung zugesetzt (sie enthielt 0,230 Grm. krystallisirte
säure im Gramm), dann mit 20 Grm. Natronlauge von
Gew. und 63 Grm. HO versetzt. Das nach mehr-
Kochen gefällte CdO, HO wog nach dem Glühen
n.

100 Theile berechnet ergeben sich folgende Zahlen :

angewandt	gefunden
100,000.	100,090.

nkoxyd in alkalischer Lösung (auch bei Gegenwart
teinsäure) durch Kochen nicht gefällt wird, so
wir CdO von ZnO mit Hülfe dieses Verhaltens
zu trennen, und erhielten durch die Analyse so
einstimmende Zahlen, dafs es hiernach vollständig

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

Wir erhielten durch die quantitative Analyse folgende Resultate :

- I. 0,2755 Grm. reines, frisch ausgeglühtes Zinkoxyd und 1,0193 reines geglühtes CdO wurden in möglichst wenig HCl gelöst, 15 Grm. Weinstein säurelösung, welche im Gramm 0,230 Grm. krystallisirte Weinstein säure gelöst enthielt, 35 Grm. Natronlauge von 1,04 spec. Gew. und 85 Grm. destillirtes Wasser zugefügt. Die Lösung wurde zwei Stunden anhaltend gekocht. Der entstandene Niederschlag von CdO , HO wurde auf einem Filter gesammelt, vollständig ausgewaschen, getrocknet und dann vom Filter herabgenommen. Der Porcellantiegel geglüht. Das Filter wurde für sich mit Platindrath verbrannt und die Asche dem geglühten CdO zugefügt.

Wir erhielten so 1,0191 CdO .

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

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

Wir erhielten 0,2733 ZnO.

I. 0,2490 Grm. ZnO und 0,5790 CdO wie vorhin in HCl gelöst, mit 20 Grm. Weinsteinsäurelösung von derselben Concentration, wie bei Analyse I., 45 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gew. und 100 Grm. HO versetzt, dann zwei Stunden gekocht, lieferten nach derselben Behandlung wie in Analyse I. 0,2550 ZnO und 0,5758 CdO.

II. 0,9795 Grm. ZnO und 1,2570 CdO in HCl gelöst, mit 30 Grm. Weinsteinsäurelösung (0,230 Grm. Weinsteinsäure im Gramm), 50 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gew. und 120 Grm. HO versetzt und zwei Stunden gekocht, lieferten 0,9743 ZnO und 1,2533 CdO.

III. 0,6280 Grm. ZnO und 0,8364 CdO in HCl gelöst, mit 20 Grm. Weinsteinsäurelösung (0,230 Grm. Weinsteinsäure im Gramm), 50 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gewicht und 200 Grm. HO versetzt, dann zwei Stunden gekocht, lieferten 0,8349 CdO und 0,6195 ZnO.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

InO ; CdO ; Ur_2O_3 (AuO_2 geht in Lösung, wird aber beim Kochen als schöner Metallspiegel, der sich an die Wände des Proberöhrchens setzt, reducirt).

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

MnO (es entsteht in der Kälte ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Kochen sich vermehrt und bald zu Boden setzt); HgO ; AgO (wird wie AuO_2 als Metallspiegel beim Kochen der Mischung reducirt, ohne vorher in Lösung zu gehen).

Versuchungen aus dem academischen Laboratorium
in Göttingen ;

Abtheilung des Prof. H. Limpricht.

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

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

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

ist, hat schon viele interessante erhaltenen Producte sind zum größten Theil organisirte Säuren, welche nicht allein wegen ihrer Eigenschaften und ihres ganz besonderen Interesse verdienen, sondern ganz besonders sie, wie ich später zu zeigen vermag, natürlich vorkommenden Säuren über deren innere Constitution und die Entstehung einiges Licht zu verbreiten. Die Kenntnissmäfsig wenig ist bis jetzt noch der Salicylsäure auf organische Säuren studirt worden, an je einem Glied der drei bekannten, an der Salicylsäure und an der Zimmtsäure. Unter diesen ist noch nicht hinsichtlich ihres Verhaltens näher untersuchten organischen Säuren, besonders die Salicylsäure des Studiums werth, in so mancher Beziehung räthselhaft. Aus der einzigen Notiz von Cahours über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure besitzen, erfahren wir nur, dass ein leicht lösliches Gummi entstehe, welches mit den meisten Basen lösliche Salze bildet.

Bekanntlich ist von Gerhardt*) die Classe der gepaarten Verbindungen der gepaarten Schwefelsäuren eine allgemeine bilden, das allgemeine Gesetz aufgestellt, dass die gepaarten Verbindungen gleiche Basicitäten der sie erzeugenden Stoffe besitzen, die Zahl der letzteren weniger 1^u, oder wenn B die Basicität der gepaarten

*) Compt. rend. XVI, 853 u. XIX, 41.

tät der einzelnen sich paarenden Stoffe und n die
erselben bedeutet :

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

ein paar Beispiele anzuführen, so ist :

Sulfophenylsäure oder Benzinschwefelsäure

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

Essigschwefelsäure

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

die Bernsteinschwefelsäure

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

den diesen Fällen stimmt das durch den Versuch
Sättigungsvermögen mit dem nach dem Gesetz be-
überein.

Rücksicht nun auf dieses allgemeine Gesetz war es
besonderem Interesse, die mit der Schwefelsäure
Salicylsäure auf ihre Basicität zu untersuchen, da
sich mehrfach so widersprechend verhält, daß dar-
sie als eine ein- oder zweibasische Säure zu be-
sich noch immer zweifeln läßt. Von der allge-
ültigkeit jenes Gesetzes ausgehend mußte die Unter-
der Sulfosalicylsäure einen wichtigen Beitrag zur
ng der ein- oder zweibasischen Natur der Salicyl-
ern; andererseits, wenn man die Frage über die
der Salicylsäure durch einige neuere Untersuchungen
nieden ansah, liefs sich ein neuer Beleg für die
t des Gerhard t'schen Gesetzes, oder das Beispiel
nahme davon erwarten.

Ich nun zur Beschreibung der Untersuchung selbst
sei es mir erlaubt, in der Kürze die Thatsachen
zu stellen, welche für die beiden entgegenstehen-
chten über die Basicität der Salicylsäure sich als
anführen lassen.

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

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

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

zweibasisch angenommenen Säure, $C_7H_4O_2$, auftritt, die Formeln $C_7H_4O_2$, Cl_2 und $C_7H_4O_4$ erfordern

es liefse sich noch die der Hippursäure entsprechende Salicylsäure anführen, als Beleg für die grosse Aehnlichkeit mit der einbasischen Benzoësäure.

Die Thatsachen gegenüber, welche entschieden auf die Acidität der Salicylsäure hindeuten, sind jedoch schon dieser Säure bekannt, und besonders in neuerer Zeit dargestellt und gründlich untersucht worden, welche eben solcher Entschiedenheit beweisen, dass die Salicylsäure sich als eine zweibasische Säure verhält; und dass diese Verbindungen, in denen sich die Natur einer zweibasischen Säure deutlich kund zu geben pflegt.

Die Aether der Salicylsäure. Einbasische Säure hat nur eine einzige Art, neutrale Aether; die zweibasische hingegen neutrale und saure, je nachdem beide Wasserstoffatome, oder nur eines durch Alkoholradical vertreten sind. Ausser dem länger bekannten Methylaether der Methylsalicylsäure im Gaultheriaöl sind nun künstlich noch die Aethyl- und Amylsalicylsäure, deren neutrale Aether mit zwei Alkoholradicalen dargestellt worden. Diese lassen keine andere Deutung zu, als dass die Salicylsäure zweibasisch. Denn wollte man auch annehmen, dass im Radical selbst 1 Aeq. H durch ein Alkaliradical vertreten sei, d. h. dass es neutrale Aether einer gepaarten Säure seien, so würde nach dem Berzelius'schen Gesetz diefs ebenfalls gerade beweisen, dass die Salicylsäure ein zweibasisches Radical enthalte;

Salicylsäure	Methyl	Salicyl
1 =	0 +	2 - (2 - 1)
B =	b +	b' - (n - 1).

Ferner hat Piria*) gezeigt, den früher nur bekannten Salzen, auf 1 Aeq. Säure enthalten, auch auf 1 Aeq. Säure bilde, welche während die früheren saure Salze diese Säure vorzugsweise Tendenz durch ihn nicht allein die neuen Calciums, Blei's, Kupfers, sondern Kupfer mit Kalium, Natrium und hauptsächlich nur bei zweibasischen pflegen, so spricht dieß sehr Salicylsäure.

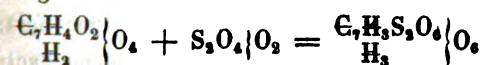
Endlich hat Limpricht**) Untersuchung dargethan, daß die bis haltene Verbindung, welche als einbasischen Natur der Salicylsäure wendig für Salicylaminsäure zu den basischen Körpern Salze, und von ihm dargestellten Verbindungen und Benzoylsalicylimid durch bloß Wasser aus dem sogenannten Salicylverbindungen, läßt sich nur unter, daß diese Verbindungen Salicylaminsäure sind. Da aber nach diesen nur zweibasische Säuren Imide nennen, so ist aus der Existenz dieser zu folgern, daß sich hier die einbasische Säure verhalte.

Von der Ansicht nun geleitet wärenten Thatsachen bei Beurtheilung

*) Diese Annalen XCIII, 262.

**) Ebendasselbst XCVIII, 286 u. XCIX

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



gehen.

Darstellung der erforderlichen Salicylsäure befolgte ich die von Cahours*) gegebene Methode. Gaultheriaöl wurde mit überschüssiger concentrirter Kalilauge so lange digerirt, bis noch Holzgeist entwich, und darauf der sehr concentrirte Rückstand von salicylsaurem Kali nach dem Verdampfen mit kaltem Wasser mit Salzsäure vollständig zersetzt. Man filtrirt den voluminösen Niederschlag von Salicylsäure durch einen Filter und wäscht ihn wiederholt mit wenig kaltem Wasser aus, so braucht man nur einmal aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um krystallisirte Salicylsäure in genügender Menge zu erhalten. Um daraus Sulfosalicylsäure zu erhalten, wurde sie vollständig, zuletzt über freiem Feuer, in einem geräumigen, mit Wasser abzukühlenden Gefaß den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt. Den Beginn der Reaction bemerkt man bald an der Bildung eines gelblichen durchsichtigen zähflüssigen Ueberzuges über den Krystallen, und allmählig verwandelt sich der Theil der Säure in eine bräunliche, gummiähnliche Masse, welche den übrigen unangegriffenen Theil einschließt. Bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure dermaßen

entzieht, dafs erst nach sehr langem Einleiten ihrer Dämpfe sämmtliche Salicylsäure in eine völlig gleichartige dichte Flüssigkeit verwandelt ist. Man hat dann den Uebelstand, dafs ein sehr grofser Ueberschufs von Schwefelsäure und Sulfosalicylsäure beigemengt ist, zu dessen Entfernung kohlen-saurer Baryt geopfert werden mufs. Es ist deshalb wohl rathsamer, mit dem Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure anzuhalten, sobald die Einwirkung auf die noch nicht zersetzte Salicylsäure nur noch sehr langsam fortschreitet, denn beim Verdünnen mit wenig Wasser bleibt nach völligem Erkalten letztere ungelöst und kann vollständig von der Sulfosalicylsäure getrennt und wieder gewonnen werden. Zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure wird die noch mehr verdünnte Lösung der rohen Sulfosalicylsäure mit der Wärme mit kohlen-saurem Baryt gesättigt und heifs mit wasser-schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Man erhält so eine gelblich gefärbte Lösung von sulfosalicylsaurem Baryt, welche vollkommen neutral reagirt. Beim Erkalten scheidet sich daraus ein Salz theilweise ab, und durch wiederholtes Eindampfen und Mutter-laugen und Erkaltenlassen läfst sich die grösste Menge desselben in Krystallen gewinnen, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser weiter gereinigt werden; indessen hält es sehr schwer, sie ganz farblos zu erhalten. Dagegen äufserlich verschiedene Barytsalze habe ich beobachtet, welche aber nach den Analysen weder in der chemischen Zusammensetzung, noch im Krystallwassergehalt abweichen, was rührt daher wohl diese äufsere Verschiedenheit nur von den verschiedenen Concentrations- und Reinheitsverhältnissen der Lösungen her, aus denen sie krystallisirten.

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

en Prismas aufgesetzt sind. Ich erhielt sie nur in der ersten Darstellung. Das heisse Filtrat von sulfosalicylsäurehaltigem Baryt gestand nämlich grösstentheils zu einer Gallerte, welche gesammelt und umkrystallisirt sehr schöne Nadeln lieferte. Da diese nach dem Trocknen dunkel gefärbt waren, sollten sie nochmals aus der geringen Menge Wasser umkrystallisirt werden; schon grösstentheils gelöst, schied sich jedoch beim Kochen plötzlich eine grössere Menge davon aus, zu deren Lösung noch Wasser zugefügt werden mußte. Beim Erhitzen der Lösung schieden sich jene harten Krystalle ab. Das zweite Barytsalz, welche sich von dem vorigen durch sein äusseres Ansehen wesentlich unterscheidet, erhielt ich durch das Eindampfen der von jener Gallerte abgepressten Flüssigkeit, so wie bei allen ferneren Darstellungen des sulfosalicylsauren Baryts als erste Krystallisation. Es bestand aus leichten weichen seidenglänzenden Nadeln, welche concentrisch vereinigt sind, oder auch bei sehr langsamer Krystallisation grössere büschel- oder garbenförmige Gruppen bilden.

Ich erhielt ich sulfosalicylsauren Baryt in Gestalt zahlreicher weicher Warzen, welche nur unter dem Mikroskop deutlich als aus kleinen concentrisch zusammengesetzten Nadeln bestehend wahrzunehmen sind. Sie waren das Product der Krystallisation nach wiederholtem Einleiten der Mutterlaugen.

Die äussere Verschiedenheit der erhaltenen Salze mußte durch die Analyse derselben einzeln der Analyse zu unterliegen, um die empirische Zusammensetzung der Sulfosalicylsäure zu ermitteln. Diese konnte nach Analogie mit anderen Sulfosäuren nicht bestimmt werden, sondern nur über ihre rationelle, d. h. über ihre Basicität: ob sie der oben gemachten Voraus-

setzung gemäß $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_6 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \text{O}_6 \right.$ oder $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right.$ zusammengesetzt sei.

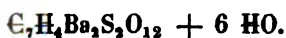
Wollte ich nun aus der neutralen Reaction der dargestellten Barytsalze schliessen, dass es wirklich neutrale, Sättigungsvermögen der Säure entsprechende Verbindungen seien, so musste schon die bloße Barytbestimmung schluss bringen.

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

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

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

ferner der gefundenen Barytmengen, welche sich
 ckene Substanz im Mittel auf 38,82 pC. berechnen,
 s nicht ein- der dreibasisch angenommenen Sulfo-
 e entsprechendes neutrales Salz von der Formel
 $C_7H_4Ba_2S_2O_{12}$, welche 48,87 pC. Ba verlangt, erhalten wor-
 Vielmehr entsprechen die gefundenen Werthe be-
 genau einem Salze dieser Säure mit nur 2 Aeq.
 war von der Formel :



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

diesen Analysen konnte indess, trotz der neutralen
 es Salzes, keineswegs schon ein sicherer Schluss
 basicität der Sulfosalicylsäure gemacht und die
 Formel $C_7H_4S_2O_8 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ Ba_2 \end{matrix} \right.$ angenommen werden ; es war
 hr wahrscheinlich, das die Sulfosalicylsäure mit der
 e die Eigenschaft theile, nur schwierig neutrale Salze
 nd das daher obiger Verbindung die rationelle Formel

O_8 zu geben sei. Ich versuchte daher ein basi-
 rytsalz darzustellen und befolgte dazu den Weg,
 iria bei der Salicylsäure zum Ziele führte. Heiße
 te Lösungen des erhaltenen Barytsalzes und cau-
 ryts wurden zusammengegossen. Es schieden sich
 im Erkalten, selbst nach wiederholtem Einengen,
 stalle aus. Ich ließ defshalb die Lösung so lange
 t stehen, bis sich keine Krusten von kohlenurem
 r bildeten, fällte darauf das Filtrat mit Alkohol
 nete den ebenfalls mit Alkohol ausgewaschenen
 ag. Er stellte ein feines leichtes Pulver dar,

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

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

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

in den verschiedensten Concentrationsgraden nicht die Säure durch bloßes Erkaltenlassen der heißen Krystallisiren zu bringen, obgleich sie sehr kry- stalfähig ist. Um deutliche Krystalle zu erhalten, die concentrirte Lösung über Schwefelsäure stellen. scheidet sich dann ganz allmählig in langen, dün- glänzenden Nadeln aus, welche sehr regelmäsig gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen und unter dem irregulär sechsseitige Prismen darstellen, an denen gebildete Endflächen nicht wahrzunehmen sind. ung der Krystalle von der meist röthlich oder gefärbten zähen Mutterlauge (beim Eindampfen der nimmt nämlich diese stets mehr oder weniger einen Gelbe oder Rothe an) wurden sie auf einem Filter mit über absoluten Weingeist gestellt, dessen con- dampfe die Mutterlauge durchs Filter spülten.

Sulfosalicylsäure ist in jedem Verhältnifs in Wasser, und Aether löslich und zieht an der Luft Feuchtig- keit an. Sie ist eine sehr beständige starke Säure, deren Salz unter Wasserstoffentwicklung auflöst, und er- löst sich mit verdünnter, noch mit concentrirter Salzsäure in Wasser. *Sulfosalicylsäure* beim Erhitzen eine Zersetzung. Mit einem Wasserbad jedoch gekocht, trübt und röthet sich die Lösung und beim Erkalten scheiden sich leichte krystal- lische Krystalle eines gelben Körpers aus. Es spaltet sich *Sulfosalicylsäure* hierbei in ihre Bestandtheile, Schwefel- säure, und letztere erfährt ihrerseits die bekannte Umwandlung in Perchlorchinon oder Chloranil, als welches bei vorsichtigem Erhitzen jener gelbe Körper sich bildet. Bei vorsichtigem Erhitzen jener gelbe Körper den charakteristischen Geruch und das Aussehen des Chloranils erwies. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Sulfo- salicylsäure bei etwa 120° ohne Zersetzung und erstarrt zu einer strahligen Masse; in höherer Tem-

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

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

Die übrigen Salze der Sulfosalicylsäure lassen sich darstellen, entweder durch wechselseitige Zersetzung Barytsalzes mit den betreffenden Carbonaten oder Sulphaten oder ganz einfach durch Sättigung der freien Säure mit Oxiden oder kohlen-sauren Verbindungen.

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

1. 0,985 Grm. verloren bei 150° erhitzt 0,1575 H₂O, gaben 0,4435 NaOSO₃.
2. 0,8825 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,1505 H₂O.
3. 0,42 Grm. bei 200° getrocknet verloren 0,071 H₂O.

Diese Werthe entsprechen einem Salze von der Formel $C_7H_4Na_2S_2O_{11} + 6 \text{ aq.}$

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

folgen hier nun die vollständigen Analysen dieses Salzes, so wie des Barytsalzes. Die Substanzen wurden der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung mit chromsaurem Kalioxyd, dem etwas saures chromsaures Kali beigemengt, und mit Kupferoxyd verbrannt, die Schwefelbestimmung wurde beim Natronsalz durch Verbrennung mit saurem Natron und Salpeter, beim Barytsalz durch Verbrennung mit Königswasser (siehe oben Sulfosalicylsäure) bewirkt.

0,389 Grm. getrocknetes Natronsalz lieferten 0,4585 CO_2 und 0,0675 HO.

0,348 Grm. trockenes Natronsalz gaben 0,32 BaOSO_3 .

0,386 Grm. trockenes Barytsalz gaben 0,3375 CO_2 und 0,054 HO.

0,584 Grm. getrocknetes Barytsalz gaben 0,402 BaOSO_3 .

Vergleichung der gefundenen Werthe mit den berechneten stelle ich beide neben einander, wobei der Natriumgehalt aus den früher angeführten Analysen auf das trocknete Salz berechnet worden ist.

1. $\text{C}_7\text{H}_4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{12}$:		2. $\text{C}_7\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_{12}$:	
Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
32,13	32,06	C_7	23,85 23,80
1,93	1,53	H_4	1,55 1,13
17,59	17,56	Ba_2	38,82 38,8
12,6	12,21	S_2	9,4 9,1.

Die Analysen bestätigen nicht allein die Richtigkeit der beiden Salze angenommenen Formeln, sondern in-
 dem, daß der Sulfosalicylsäure die empirische Formel $\text{C}_7\text{H}_4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{12}$ zukommt; die rationelle ist erst nach weiteren Untersuchungen festzustellen.

Das *sulfosalicylsäure Kali*, $C_7H_4K_2S_2O_{11} + 4 aq.$, in dieselbe Weise wie das Natronsalz dargestellt, ist äußerst löslich in Wasser, so dafs es nicht durch blofses Abkühlen der heifsen concentrirten Lösung in Krystallen erhalten werden kann, in Alkohol und Aether dagegen ist es nur wenig löslich. Die zur Trockne gebrachte Masse wurde deshalb aus heifsem Weingeist umkrystallisirt und lieferte das Salz in Form kleiner, meist matter verästelter Krystallgruppen, unter denen zuweilen deutlich verschobene, ungleichwinkelig zugeschärfte Prismen zu unterscheiden sind. Die Lösung reagirt neutral und an der Luft hält sich das Salz unverändert.

1. 0,3435 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,036 Grm. und gaben 0,1765 $KOSO_2$.
2. 0,347 Grm. gaben bei 180° getrocknet 0,037 HO und 0,182 $KOSO_2$.

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

Das *Silbersalz*, $C_7H_4Ag_2S_2O_{11} + 2 aq.$, erhält man durch Eintragen von überschüssigem frischgefälltem Silberoxyd in die heifse Lösung der Sulfosalicylsäure, von der es schwer aufgenommen wird. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heifsem, nicht in Alkohol. Eine concentrirte heifse wässrige Lösung geseht beim Erkalten zu einer steifen Gallerte, welche erst nach längerer Zeit verschwindet, indem das Salz sich als schweres grobes Pulver zu Boden setzt. Dasselbe besteht aus lauter vollkommen runden kleinen Kugeln, welche zerquetscht unter dem Mikroskop Krystalle zeigen. Kocht man die Lösung längere Zeit, so scheidet sich etwas metallisches Silber aus. Beim Erhitzen beginnt das Salz zu schmelzen und bläht sich unter Zersetzung auf. — Da das Silber vorzüglich geneigt ist, vollkommen

Salze zu bilden, so war, zumal bei der erwähnten
 gart und da die Lösung neutral, Hoffnung vor-
 aß, wenn die Sulfosalicylsäure dreibasisch sei, sich
 Salz mit 3 Aeq. Silber gebildet hatte; indess zwei
 führten wiederum zu einer Formel mit nur 2 Aeq.
 nämlich $C_7H_4Ag_2S_2O_{12} + 2 aq.$

205 Grm. gaben bei 150° getrocknet 0,0125 HO
 53 Ag.

035 Grm. gaben 0,146 Ag.

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

Bleisalz, $C_7H_4Pb_2S_2O_{12}$, durch Sättigen der heißen
 g mit kohlen saurem Bleioxyd dargestellt, krystalli-
 undeutlich in kleinen runden Warzen. In kaltem
 t es wenig löslich, unlöslich in Alkohol, welcher
 aus verdünnten Lösungen in Flocken ausscheidet.
 tzen schmilzt es und bläht sich auf, läßt sich an-
 d glimmt fort.

96 Grm. gaben 0,213 $PbOSO_3$.

495 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,3215
 OSO_3 .

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

Das **Kupfersalz** zu bereiten digerirte ich eine Lösung
 mit einem Ueberschuß von frischgefälltem Kupfer-
 löste sich leicht mit intensiver olivengrüner Farbe,
 setzten sich aber auch nach weiterem Einengen
 wofshalb ich im Wasserbade eindampfte. Es
 ch dabei ein schweres lebhaft grünes Pulver ab,
 chem das Uebrige als zäher Firnis zurückblieb.
 andeln dieser Masse mit Weingeist wurde Nichts
 d Wasser liefs das grüne Pulver zurück, während

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

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

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

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

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

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

	Gefunden	Berechnet
2 Cu	22,42	22,69.

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

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

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

Magnesiumsalz, $C_7H_4Mg_2S_2O_{11} + 6 HO$, wie das reitet, krystallisirt in ziemlich langen, sich unregelmäßig ausbreitenden rechteckigen Prismen von geringem Gewicht, welche beim Liegen an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, es scheidet sich nur über Schwefelsäure aus concentrirten Lösungen absetzt; unlöslich in Alkohol. Von phosphorsalicylatron allein wird es sogleich gefällt, nach vorheriger Zersetzung von Ammoniak und Chlorammonium aber erst nach Erhitzen, und theilweise löst sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auf.

5 Grm. gaben bei 200° getrocknet 0,057 HO und 0,1495 CaOSO₃.

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

Bei der Bereitungsmethode der vier zuletzt beschriebenen Salze war wiederum die Möglichkeit geboten, daß sich die Salicylsäure vollständig, d. h. ihrer Basicität entsprechend sättigen konnte, indess stets fand die Analyse nur unvollständige Sättigung statt.

Zinksalz, $C_7H_4Zn_2S_2O_{11} + 6 HO$, bereitete ich durch doppelte Zersetzung der Barytverbindung mit Zinkcarbonat in der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen entsprechend. Das Verhalten an der Luft stimmt es ganz mit dem Calciumsalz überein. Es läßt sich anzünden und verglimmt in blauer Flamme an Lichte.

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

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

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

Das *saure Barytsalz*, $C_7H_5BaS_2O_{13} + 4HO$, wird leicht erhalten, indem man aus einem Theil des früher beschriebenen Barytsalzes durch Schwefelsäure den Baryt ausfällt und das Filtrat zum andern gleichen Theile mischt. Es krystallisirt in nett ausgebildeten schiefen, irregulär sechsseitigen Prismen von vollkommener Durchsichtigkeit und starkem Glanz. Sie sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, und unveränderlich an der Luft.

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

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

Das *saure Natronsalz*, $C_7H_5NaS_2O_{13} + 4HO$, erhält man durch Vermischen von einem Theil mit kohlensaurem Natron neutralisirter Sulfosalicylsäure mit einem andern gleichen Theil derselben. Es stellt sehr leichte rhombische

ältchen von seideartigem Glanz dar, welche leicht
r, schwer in Weingeist sich lösen. An der Luft
erlich.

2 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,05 Wasser
n 0,099 NaOSO₃.

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

saure Kalisalz, $C_7H_5KS_2O_{12} + 4 HO$, nach der
methode bereitet, wie das vorige Salz, schieft aus
n concentrirten Lösung in ziemlich grossen kugel-
Gruppen an, welche aus lauter sehr feinen Nadeln
gesetzt sind. Die Krystalle stellen gesammelt eine
te Masse von starkem Seideganz dar. In feuchtem
öthen sie sich leicht an der Luft, sind leicht in
nicht in Weingeist löslich.

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

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

anderes saures Kalisalz von der Formel $C_7H_4K_2S_2O_{12}$,
 $O_{12} + 2 HO$ erhielt ich als Krystallisation aus einer
von neutralem Salz mit weniger freier Säure, als
n enthalten. Die Krystallbildung ist schon äusserlich
n von der vorigen verschieden und so gleichmässig,
nmöglich für ein blofs zufälliges Gemenge des neu-
dem vorher beschriebenen sauren Kalisalz gehalten
arf; ausserdem stimmen zwei Analysen fast voll-
überein und genau zur obigen Formel. Die Ver-
krystallisirt in sehr dünnen leichten, stark seide-
n Strahlen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich
l.

1. 0,3445 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0115
und gaben 0,1575 KOSO_3 .
2. 0,307 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0105
und gaben 0,141 KOSO_3 .
3. 0,306 Grm. lieferten 0,2585 BaOSO_3 .

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

Diese Verbindung schien darauf hinzudeuten, daß Sulfosalicylsäure doch fähig sei, Salze mit 3 Aeq. Metall bilden, indem sie dann sich als das doppeltsaure Kali der dreibasischen Säure betrachten ließe, nämlich $\text{C}_7\text{H}_3\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_{12}$, $\text{C}_7\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_{12} + 2 \text{HO}$. Ich machte diesen Versuch, eine Verbindung mit 3 Aeq. Kalium darzustellen, indem ich trockené Sulfosalicylsäure in überschüssiger heißer concentrirter Kalilauge löste. Indefs weder an Luft beim Erkalten, noch nach längerem Stehen über Schwefelsäure schied sich etwas aus der Lösung aus.

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

Das *sulfosalicylsaure Kali - Natron* von der Formel $\text{C}_7\text{H}_4\text{KNaS}_2\text{O}_{12} + 8 \text{HO}$ wurde durch Neutralisation sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron erhalten. In der sehr concentrirten heißen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, stark seidenglänzenden, rechteckig gleichwinkelig zugeschärften Prismen. Es ist unlöslich

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

0,354 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0725 HO lieferten 0,161 schwefelsaures Kali-Natron. Daraus wurden erhalten 0,2375 BaOSO₃ = 0,081545 SO₃, woraus sich berechnen 0,07307 NaOSO₃ = 0,02367 Na = 6,8 pC. und 0,08793 KOSO₃ = 0,03953 K = 11,16 pC.

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

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

Ogleich nun aus dem Vorigen, da es nicht möglich gewesen war, eine Verbindung der Sulfosalicylsäure mit 1 Aeq. Metall darzustellen, dieselbe vielmehr stets, auch bei einem Ueberschufs von Basis, nur 2 Aeq. davon aufgenommen, schon mit Sicherheit hervorzugehen schien, daß diese Säure zweibasisch sich verhalte, so wollte ich mir doch noch einen bestimmten Aufschluß darüber verschaffen. Ich wählte dazu die Darstellung des Aethyläthers. Erhielt ich nämlich einen Aether mit 2 Aeq. Alkoholradical, welcher neutral reagirte, so bewies dieser die Bibasicität der Sulfosalicylsäure mit Bestimmtheit, da ja die dreibasische Säure damit eine saure Verbindung, eine sogenannte Aethersäure bilden mußte. Der

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

$$C_7H_4Ag_2S_2O_{12} + 2 C_2H_5J = 2 AgJ + C_7H_4(C_2H_5)_2S_2O_{12}$$

wozu folgende Analysen genügend stimmen.

1. 0,266 Grm. lieferten 0,125 HO und 0,464 CO_2 .
2. 0,299 Grm. lieferten 0,523 CO_2 und 0,144 HO.

1 Grm. gaben 0,268 BaOSO₃.

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

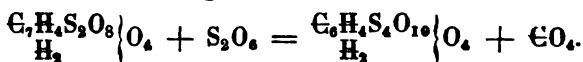
Sulfosalicylsäureäther von der gewünschten und durch die bestätigten Zusammensetzung, $C_{11}H_{14}(C_6H_5)_2S_2O_{11}$, löst sich in Alkohol und Aether, ist dagegen unlöslich in Wasser, wovon er aus der weingeistigen Lösung milchig getrübt wird. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt er bei der oben angegebenen Temperatur und kann unverändert überdestillirt werden. Die hier am meisten interessante Eigenschaft dieses Aethers ist aber, dass er eine neutrale Reaction zeigt, sowohl gegen Lackmus, als auch gegen kohlensaures Natron.

Das Verhalten eines Aethers der Sulfosalicylsäure mit Wasser und Alkoholradical entscheidet die Frage über die Zusammensetzung dieser Säure dahin, dass sie wirklich zweibasisch ist. Dies ist schon aus den zuvor beschriebenen Verbindungen hervorgehend.

Um den Aether der Sulfosalicylsäure hoffte ich das selbe darstellen zu können, dessen Zusammensetzung ebenfalls Aufschluss, resp. Bestätigung des bisherigen Ergebnisses gewähren musste. Ich brachte deshalb eine Lösung des Aethers in Weingeist mit solchem zusammen, der mit Kohlendioxid völlig gesättigt war. Als aber nach mehreren Stunden keine Einwirkung wahrzunehmen war, wurde die Mischung in Glasröhren eingeschlossen und im Wasserbade eine Stunde erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde der grössere Theil des Weingeistes vorsichtig abgedunstet und der Rückstand in ganz gelinder Wärme dem Wasserbade überlassen. Es blieb ein brauner Syrup zurück,

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

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



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

allmählig eine dunkelbraune Farbe an. Nur die
waren zu einer Barytbestimmung einigermaßen

2 Grm. bei 200° getrocknete Substanz lieferten
rm. BaOSO₃ = 37,05 pC. Ba.

Formel des disulfocarbolsauren Baryts, C₆H₄Ba₂S₂O₁₄,
nur 35,2 pC. und der gewöhnliche sulfosalicylsaure
8 pC., so daß aus dieser Analyse wenigstens her-
en scheint, daß dem Letzteren vielleicht vom Er-
igemischt gewesen ist. Jedenfalls war ein Baryt-
anden von viel größerer Löslichkeit, wie die des
lsauren Baryts ist.

er vorbeschriebenen Untersuchung hat sich, wie wir
die Sulfosalicylsäure sowohl positiv in den darge-
Verbindungen, als durch die negativen Resultate,
ei den Versuchen, einer dreibasischen Säure ent-
e Verbindungen zu erhalten, sich ergaben, als eine
che Säure erwiesen. Bevor ich jedoch eine Deu-
es Verhaltens versuche, welches meinen im Eingang
nen und, wie ich glaube, nicht ungegründeten Vor-
gen widerspricht, erlaube ich mir zunächst eine
achtung der sogenannten gepaarten Verbindungen
und insbesondere der gepaarten Säuren in Bezug
erhardt'sche Gesetz über ihre Basicität.

er mehreren natürlich vorkommenden Körpern,
ich wohl auch als gepaarte Verbindungen ansehen
ersteht man jedoch besonders nur darunter eine
the künstlich dargestellter, oder wenigstens auch
nachahmbarer Verbindungen, die durch Vereinigung
anischen Verbindung mit einer anderen organischen

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

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

den chemischen Verbindungen die einzelnen Elemente mit verschiedenem chemischem und physikalischem Verhalten enthalten sind, und das wirklich engere Elementen-Radicale, gesondert neben anderen Bestandtheilen angenommen werden müssen; und zwar, was ent- sprechend der Typentheorie spricht, entsprechend den Typen- so das man diese wenigstens bis zu einem gewissen Ausdrücke der inneren Constitution betrachten kann. Die Bestimmung des specifischen Volumens chemischer Ver- bindungen wird demnach in vielen Fällen die Richtschnur zur Aufstellung rationeller Formeln abgeben und oft allein die Entscheidung entscheiden, welches Radical in ihnen anzunehmen ist.

Nach der Typentheorie sind die Säuren von dem Typus $E_2\{O_2$, abzuleiten und zwar vom ein- oder mehr- basischen nachdem sie ein- oder mehrbasisch sind. Sie betrachten als Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradical vertreten ist, und es betrachten als gesonderte, verschiedenwerthige Bestand- theile unterscheiden: dieses Säureradical, die zweite Hälfte Wasserstoff, welche ganz oder theilweise durch Me- tallähnliche Verbindungen substituirt werden können, eine diesen beiden äquivalente Menge Sauerstoff des Radicals.

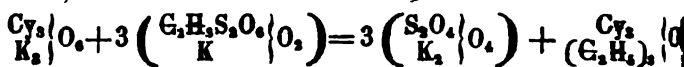
Nachdem hiernach durch Vereinigung einer organischen Verbindung mit einer andern organischen oder anorganischen Verbindung saurer Beschaffenheit, oder neutrale, welche dem Wasser angehören, so sind nach der Typentheorie nur zwei Fälle möglich: Entweder sind die Radicale der beiden Verbindenden Körper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

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

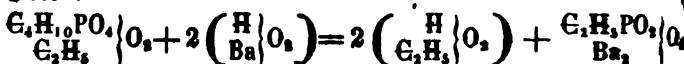
Mir will es scheinen, daß nach dieser Begriffsbestimmung von gepaarten Säuren und Verbindungen eine große Anzahl der bisher wohl dazu gerechneten davon getrennt und zu den sogenannten sauren und neutralen Salzen gezählt werden müssen: nämlich die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren, welche durch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

dafs auch diese im Dampfzustand nur 4 Volumen
Es kann sonach die Dampfdichte überhaupt
Entscheidung der vorliegenden Frage beitragen.
Hydrolyse des ätherschwefelsauren Kali's ferner
(diese Annalen XCIX, 64), wonach zum + Pol
Schwefelsäure, zum — Pol mit dem Kali kein Alkohol
entsteht, ist wohl auch als noch zu vereinzelter Beob-
achtung jetzt nicht zu viel Gewicht beizulegen. Es bleibt
zu hoffen, dafs die genannten Verbindungen als gepaarte
Verbindungen, kein anderer Grund übrig, als dafs die darin ent-
haltene Säure nicht ihre gewöhnliche Reaction zeigt, oder,
vielleicht dasselbe hinausläuft, dafs metallische Basen das Alkali
nicht durch einfache Zersetzung austreiben.
Die Erscheinung lässt sich aber, glaube ich, hinlänglich er-
klären und findet schon viele Analogieen. Was zunächst die
Verbindungen der einbasischen Säuren betrifft, so wäre schwer zu
erklären, dafs für dieselben zu halten, wenn nicht für salzartige
Verbindungen, und die neutralen Aether der mehrbasischen
Säuren Salze von einbasischen gepaarten Aetherarten zu
erklären insofern inconsequent, als nicht gut einzusehen,
dafs das zweite und dritte Aequivalent Alkoholradical,
welches doch meist in demselben Procefs in Verbindung tritt,
eine andere Rolle und Stelle einnehmen sollte, als das erste
und die beiden ersten. Dafs ferner sogenannte Aethersäuren
entstehen, welche die freie Säure fällen, lösliche Verbindungen
bilden, und dafs nicht durch einen Ueberschufs
schon unter gewöhnlichen Bedingungen das Alkohol-
radical getrieben wird, scheint nicht wunderbarer, als
dass Kupfer-, Antimon-, Kobalt-, Nickel-, Mangan-
oxyd u. s. w. aus weinsauren Lösungen nicht gefällt
werden, dafs Oxalsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd,
Chromoxyd durch Kalklösung nicht oder nur
wenig gefällt, dafs Manganoxydul und Magnesia bei Ge-

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



Oder :



Consequent müßten dann auch alle sauren Salze mehrbasischer Säuren als gepaarte Säuren betrachtet werden, als z. B. das saure schwefelsäure Kali als gepaarte Kalischwefelsäure, $\text{KS}_2\text{O}_6\left\{\text{O}_3\right\}_{\text{H}}$ u. s. w. Der Begriff der mehrbasischen Säuren wäre überhaupt ganz illusorisch, es gäbe keine mehr

Säuren mehr, sie gingen unter in dem Moment, sich als solche manifestiren sollten. — Ganz besondert mir aber noch gegen diese Ansicht zu sprechen, bei der Bildung der gepaarten Aethersäuren eine Veränderung der ganzen Constitution, des ganzen ursprünglichen Säure annehmen muß; denn nothwendig damit nicht allein eine Verminderung des basischen Radicals, wofür ein Alkoholradical zum Säureradical träte, sondern es müßte auch eine entsprechende Menge Wasserstoff, der sich auferhalb befunden, in das Radical treten. Gleich nun neuere Beobachtungen es außer Zweifel zu bringen scheinen, daß zuweilen solche Umgruppierungen vorkommen, verbunden mit einer völligen Umgestaltung des Radicals, so wird eine solche Annahme, so lange nicht direct bewiesen, doch immer nur den letzten Auswärtigen einer Erklärung bilden müssen, und bei so einfachen Processen, wie die Bildung dieser Aethersäuren, scheint sie unwahrscheinlich. — Die Bestimmung des specifischen Volumens könnte hier den sichersten Aufschluß geben, und bis zum directen Beweis aus diesen Säuren durch einfache Zersetzung Verbindungen, z. B. Nitro- und Amide dargestellt sind, in welche die bis jetzt synthetischen gepaarten Radicale übergeführt sind, aus den angegebenen Gründen alle diese Verbindungen lieber als saure und neutrale Aether zu betrachten, als in ihrem Ausschluss aus der Reihe der gepaarten Aethersäuren würden der oben aufgestellten Begriffsbestimmung noch folgende als solche übrig bleiben :

1) Nitro-, Chlor-, Brom- und Amidosäuren.

2) Säuren mit zwei organischen Säureradicalen, organische Doppelsäuren, deren es nur einzelne bis jetzt giebt.

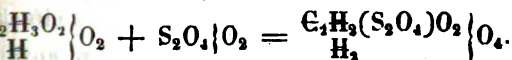
3. Diejenigen, welche aus ein
zweibasischen anorganischen
denen nur die mit Schwefel
sind.

4. Die durch Einwirkung der
wasserstoffe und Alkohole
vielleicht die Aminsäuren

Für die beiden ersten Arten
fachste und natürlichste Betrachtung
Säureradical durch Substitution
der einen constituirenden Säure
dern entsteht.

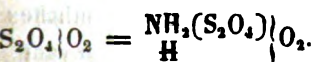
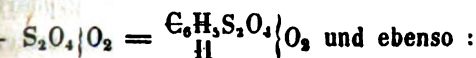
Was die beiden letzten Arten
lend und wohl zu bemerken, daß
wenigstens vorzugsweise leicht die
freien Schwefelsäure bilden. Es ver-
daß vor Allem Anhydride zweibasi-
die Bildung gepaarter Säuren zu
Unterschied der Wirkung der w-
des Hydrats besonders deutlich
ersterer entsteht Isäthionsäure, r
Aetherschwefelsäure; zwei Säure
zusammensetzung, aber ganz ver-
Isäthionsäure ist äußerst bestän-
Salzen, und durch kein Mittel läß-
neriren; bei der Aetherschwefelsä-
lich und dieselbe ist viel leichter
sich leicht, wenn man eben nur
gepaarte Säure hält; daß sie
Existenz und künstliche Darstellung
den directen Beweis. Nimmt man
basiische Säuren bei Bildung gepa-
in chemische Action treten, so g

ne der einzelnen Elemente sieht, im vollen Sinn des
eine Paarung vor sich, da die gepaarte Säure dann
ne der Elemente der constituirenden Verbindungen
Der *innere Vorgang* bei Bildung des gepaarten Ra-
aber auch hier als eine *Substitution* aufzufassen.
indefs dadurch ganz eigenthümlich, *dafs an die*
1 Aeq. H im Radical der organischen Verbindung
ical einer zweibasischen Säure tritt, welches 2 Atomen
ivalent ist, z. B. Sulfoessigsäure :



e Auffassung läfst sich eben so für die Kohlenwas-
durchführen, wenn man diese nicht als Wasserstoff-
ngen von Alkoholradicalen, sondern, wie es nach
ersten Untersuchungen von Wurtz über die zwei-
Alkohole zulässig ist, dieselben als *Radicale* be-
welche 2 Atomen Wasserstoff äquivalent sind; also
as Benzin nicht als $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \right.$, sondern als $\text{C}_6\text{H}_6 \left\{ \right.$

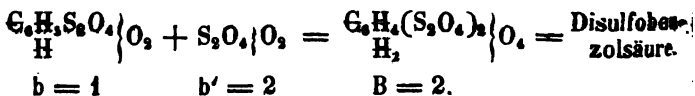
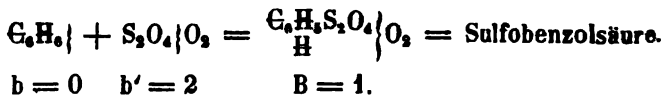
t 2 H. Es ist dann :



die Bildung der Isäthionsäure zu denken sei, dar-
ge ich keine zu begründende Vermuthung aufzu-

achtet man nun die Basicität der verschiedenen bis
anntes sogenannten gepaarten Säuren, so versteht
n der ausgeführten Ansicht über die Acthersäuren
die Richtigkeit des Gerhardt'schen Gesetzes ganz
st. Aber auch bei den übrigen, als wirklich gepaarte
ngen zu betrachtenden Säuren stimmt die experi-
fundene Basicität mit der danach berechneten in

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



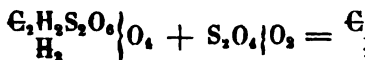
Es läßt sich das Gerhardt'sche Gesetz specieller auch so ausdrücken, daß durch Paarung einer organischen Säure,

ifferenten Verbindung mit einer andern zweibasischen, ität der ersteren doch nur um eins erhöht wird; und würde umgekehrt folgen, daß durch Austritt einer schen Säure aus einer gepaarten die Basicität doch 1 vermindert wird. Für die Richtigkeit dieses umdrehung erhaltenen Gesetzes bietet die Umwand- er zweibasischen Aethionsäure durch Austritt von zweibasischer Schwefelsäure in die einbasische äure ein Beispiel. Zahlreich finden sich diese aber e andere zweibasische Säure, die Kohlensäure. Auf denen Wegen läßt sich dieselbe aus organischen, n vorkommenden Säuren austreiben; stets aber ver- sich die Basicität des zurückbleibenden Productes Aeq. der zweibasischen Kohlensäure, welches aus- um 1. Von den vielen Beispielen nur folgende :

- (einbasische Essigsäure) — $\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$
 (einbasische Benzoësäure) — $\text{CO}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$
 (zweibasische Oxalsäure) — $\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (einbasi-
 sche Ameisensäure)
 (zweibasische Phtalsäure) — $2 \text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_6$
 (dreibasische Aconitsäure) — $\text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$ (zwei-
 basische Itakonsäure)
 (dreibasische Mekonsäure) — $\text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ (zwei-
 basische Komonsäure)
 (zweibasische Komonsäure) — $\text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ (ein-
 basische Pyromekonsäure).

e also durch die Sulfosäuren auf synthetischem Wege etzmäßige Aenderung der Basicität der Säuren dar- wird, eben so klar auf dem umgekehrten, ge- fassen analytischem Wege durch die Spaltungen der en organischen Säuren in Kohlensäure und andere

Bei ihrer vortrefflichen Untersäuren (diese Annalen C, 129) hat Buckton, als sie durch Einwirkung der Sulfoessigsäure die höher gepaarten Säuren versuchten, nicht diese, sondern die niedrigeren zu erhalten, welche unter Entwicklung



Diese Säure besitzt, obgleich sie sich von der Schwefelsäure in die Verbindung mit Wasser unterscheidet, eine höhere Basicität, wie die Sulfoessigsäure. Erwähnten ist dies natürlich: unter der Paarung mit Schwefelsäure erhöht sich die Basicität, so viel wurde sie durch den Austausch mit Wasser mindert. Betrachtet man diesen Vorgang als eine wirkliche Substitution der Kohlensäure durch die Schwefelsäure, so tritt hier noch deutlicher, wie bei der Kohlensäure, hervor, dass schon diesen beiden Säuren hervor

Nimmt man diese wirklich an, so kann man die Kohlensäure ebenso, wie der Schwefelsäure, gepaarte Säuren zu erzeugen, so kann man die Sulfosäuren, welche durch Hofmann und Buckton erhalten haben, für $\text{S}_2\text{O}_4\left\{\text{O}_2\right.$ nur auf den ersten Blick den interessanten diesen Sulfosäuren und eine Klasse von Sulfosäuren vorkommender zu entdecken. Diese Säuren sind von verschiedenen Classen von Sulfosäuren weiter zu dem Rückschluss, dass diese Säuren demselben Zusammenhang unterliegen, wie die Kohlensäure, zwischen den verschiedenen Arten von Sulfosäuren nachgewiesen ist.

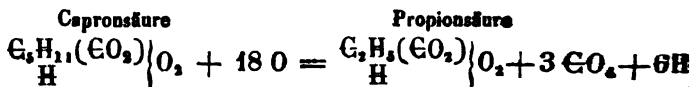
Ich stelle im Folgenden meh

in die auffallendsten Beziehungen hervorgehen. Ob- denselben noch viele Glieder fehlen, so ist dochifel, dafs eine grofse Anzahl derselben, da sie den mit ausgeprägten drei bekannten homologen Reihen n, noch künstlich hervorgerufen, oder auch in der gefunden werden. Jedenfalls reichen die bis jetzt n Glieder schon hin, um unverkennbar den Paralle- vischen den natürlichen Säuren und den Sulfosäuren ans Licht treten zu lassen.

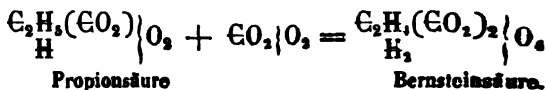
die Analogie consequent durchzuführen und zur ändigung der ganzen Uebersicht habe ich in der bei- en Tabelle zwei Columnen, die der Disulfocarbonyl- nd der Trisulfosäuren, mit aufgenommen, obgleich antanten derselben noch nicht sicher bekannt sind; man er daraus ersehen, welche Verbindungen es wohl en kann und vielleicht gelingen wird künstlich dar-

nöglich kann ich hier alle Beziehungen, die aus Zusammenstellung hervortreten, einzeln nachwei- en so wenig gestattet der Raum, die Uebereinstim- r experimentell gefundenen Zersetzungen der ver- n Säuren mit der hier angenommenen Betrachtungs- zeln zu begründen. Bei genauer Prüfung ergeben elben ziemlich leicht und ohne Zwang. Nur will erksam machen auf die vermittelnde Stellung, welche essigsäure und ihre Homologen zu den beiden reinen sen von Säuren, den Sulfo- und den natürlichen l-) Säuren, einnehmen; und auf die gesetzmäßige g in der Basicität, die ganz dem Gerhardt'schen tspricht. Auch tritt, glaube ich, das Verhältnifs er der Oxalsäurereihe zu denen der Fettsäurereihe, as dieser zu der Oelsäurereihe klarer, wie bisher,

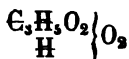
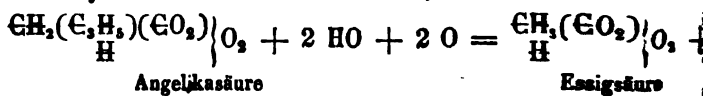
Bei der Bildung der zweibasischen Säuren, die zur Reihe der Oxalsäure gehören, durch Oxydation aus den höheren Fettsäuren, hat man nämlich sich nur zu denken, daß Ein- oder Mehrfache von C_2H_4 zu Wasser und Kohlenstoffoxydirt werde, und daß von dieser im Entstehungsmomente sich 1 Aeq. CO_2 mit dem Reste, der ja wieder ein, aber niedrigeres Glied der Fettsäurereihe (Monocarbonylsäure) ist, zu einer zweibasischen Dicarbonsäure verbindet; z.



Es bildet sich aber ferner aus :



Leitet man ferner die Säuren der Oelsäurereihe, wozu hier geschehen, als gepaarte Säuren von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ab, so treten schon in ihren Formeln, wenn man außerdem alle höheren Kohlenwasserstoffe als C_2H_4 betrachtet, in welchem 1 Aeq. H durch einen solchen wozu der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ substituirt ist, die Atomgruppen der Essigsäure und einer anderen fetten Säure deutlich hervor : der beiden Säuren, in welche sie bei Schmelzen mit Kalihydrat oder Behandeln mit Salpetersäure zerfallen. Der Vorgang ist eine einfache Spaltung, verbunden mit Oxydation und Wasseraufnahme; z. B.



Propionsäure.

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

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

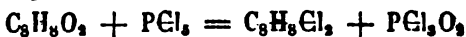
In dieser Abschweifung, welche der Gegenstand selbst nahelegen möge, komme ich auf die Sulfosalicylsäure

wie wir gesehen, hat sich das Gesetz von Gerhardt bestätigt und scheint auch tiefer in der Natur begründet zu sein, so daß das Resultat dieser Arbeit nicht so aufzufassen kann, als zeige es eine Ausnahme von diesem Gesetz. Es ist dies vielmehr wiederum ein Beispiel, welches das einbasische Verhalten der Salicylsäure zeugt. Ich darf aber wohl nicht zulässig, von den sonach vorliegenden Thatsachen für die Mono-, wie für die Bibasicität der Salicylsäure sprechenden Thatsachen den einen Beweiskraft zu-, und den andern sie abzusprechen, so scheint mir kein anderer Ausweg, als eine Aenderung in der Anordnung der Atome der Salicylsäure anzunehmen, unter Voraussetzung eintretend, die bis jetzt uns völlig unbekannt

sind. Mit kurzen Worten, es scheint eine ein
 Salicylsäure von der Formel $\left. \begin{matrix} C_7H_5O_4 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, und eine z
 sche von der Formel $\left. \begin{matrix} C_7H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ zu geben. Nicht al
 man nach den Untersuchungen von Kopp über das
 sche Volumen zugeben, dafs, wie Gerhardt glaubt, O_2
 Formel für ein und denselben Körper bald so, bald
 annehmen lasse, d. h. dafs ein und derselbe Körp
 verschiedene rationelle Formeln besitzen könne. Ue
 ist wahrscheinlich das verschiedene Verhalten der O_2
 säure schon tieferen Ursprungs; es wurzelt schon
 Phenylalkohol, welcher ja bekanntlich sowohl die Eige
 eines Alkohols, wie die einer Säure zeigt, und von we
 die Salicylsäure als gepaarte Carbonylsäure zu betrach

10) Darstellung des Oenanthylens aus dem Oen von *H. Linpricht*.

Die von C. Wicke ausgeführte Untersuchung des O_2
 benzols legte es nahe, das Verhalten der Aldehyde de
 säurereihe gegen Phosphorchlorid zu prüfen. So v
 bekannt, ist bis jetzt nur ein Aldehyd in dieser Ri
 untersucht, das Butyral von Chancel, der dabei ein
 bindung von der Zusammensetzung C_8H_7Cl erhielt; wie
 hardt schon bemerkt hat, ist sie mit dem Chlorbutyle
 merisch, scheint aber nicht das direct bei Einwirku
 Phosphorchlorids sich bildende Product zu sein, den
 der Gleichung

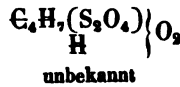
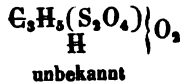
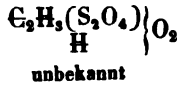


müßte erst Butylenchlorür entstehen, welches dann
 Kochen mit Kali in Salzsäure und Chlorbutylen zerfiel

Homologe
Reihe



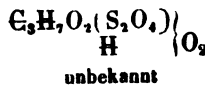
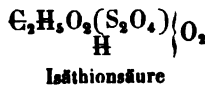
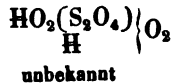
Monosulfosäuren,
einbasisch



Homologe
Alkoholreihe



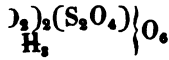
Monosulfosäuren,
einbasisch



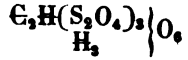
*) Es sprechen zwar zu
und ihr daher die Fo
sie, noch dazu bei so
ist, und das bei der
mit der Benzoësäure
auf $C_3 H_6 O_2$ halbiren,
ihre Zersetzungen führ
dann auch in diese

**Carbonsäuren,
tribasisch**

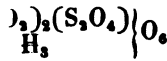
**Trisulfosäuren,
dreibasisch**



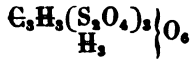
unbekannt



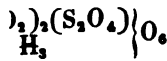
unbekannt



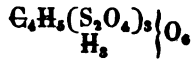
unbekannt



unbekannt



unbekannt



unbekannt

1

Einfügung in die Typen widerstreben, nach
Salze dieser Säure dar.

läßt sich in der Phenylreihe und in

Oenanthol ein leicht in großer Menge darstellbar ist, so wählte ich dieses zum Gegenstande der Untersuchung. — Auf 1 Aeq. Phosphorchlorid läßt sich nach 1 Aeq. Oenanthol fließen, indem man die Operation den bei der Darstellung des Chlorbenzols denselben Apparat anwendet. Es geschieht die Einwirkung ohne starker Wärmeentwicklung und Ueberdestilliren des Oxychlorids; sobald alles Phosphorchlorid verbraucht ist, destillirt man mit eingesenktem Thermometer das unter 150° Siedende von dem bei höherer Temperatur Destillirenden, das man, so lange es noch fließt, aufammelt; in der Retorte bleibt wenig zurück, dicken Flüssigkeit. Das letzte Destillat wird mit Wasser gewaschen, um anhängendes Oxychlorid zu entfernen und das auf dem Wasser schwimmende Oel zur Entfernung vielleicht noch unzersetztem Oenanthol mit flüchtigsaurem Natron geschüttelt; endlich trocknet man mit Calcium und rectificirt, wobei der zwischen 150° und 180° siedende Theil — fast reines Oenanthylenchlorid sich aufgefangen wird; bei nochmaliger Rectification nur das bei 187° Siedende als reines Oenanthylenchlorid gesammelt.

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

5 Grm. lieferten 0,597 Grm. Kohlensäure und 0,597 Grm. Wasser.

5 Grm. lieferten 0,5835 Grm. Kohlensäure und 0,5835 Grm. Wasser.

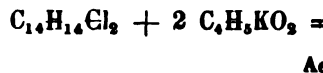
5 Grm. lieferten 0,5806 Grm. Chlorsilber.

	berechnet
C ₁₄	49,4
H ₁₄	8,2
Cl ₂	42,4
	<hr/>
	100,0.

Natrium wirkt bei gelinder
Bildung von Chlornatrium und
und weingeistige Kalilösung z
Kochen in Salzsäure, Chlorbr
wasserstoff. Essigsaures Silber
Oenanthylenchlorür gekocht u
auf 250° erhitzt werden, ohne

Chlorönanthylen C₁₄H₁₄Cl.

Verbindung in diese und Salz
geistige Kalilösung geht sehr
überschüssige, sehr concentrir
mindestens 8 Tage kochen, um
thylenchlorürs zu zersetzen. A
Operation in der Weise ausfüh
Mischung am Schnabel des L
festigt wird. Rascher, aber g
man durch Erhitzen des Oen
alkoholat auf 250° in zugeschn
erwartete hier die Bildung eine



erhielt aber genau dieselben P
des weingeistigen Kali's. —
genug erhitzten Mischungen mi
önanthylen abgeschieden, mit
mit eingesenktem Thermomete

100° zeigt, beginnt schon das Sieden; es steigt dann bis 150°, bleibt hier einige Zeit constant und endlich auf 190°. Durch diese drei Siedepunkte werden Verbindungen angezeigt: Ein bei etwa 100° siedender Wasserstoff, auf den ich unten zurückkomme, das Oenanthylen, das bei 152° (uncorrigirt) siedet und noch ein Oenanthylenchlorür. Die Trennung derselben wird mittelst sehr zeitraubender fractionirter Destillationen vorgenommen.

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

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

65 „ „ 0,2958 Chlorsilber.

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

Bei starker Kälte bleibt Natrium unverändert in dem Chloroform, beim Erwärmen findet plötzlich heftige Einwirkung unter Bildung von Chlornatrium und eines Kohlenwasserstoffs. Auch weingeistige Kalilösung scheint das Oenanthylen zu zersetzen; zwar habe ich der Einwirkung nicht die reine Verbindung ausgesetzt, schliesse aber aus dem Auftreten eines Kohlenwasserstoffs beim Sieden des Oenanthylenchlorürs mit weingeistigem Kaliumalkoholat. Schon vorhin erwähnte ich, dass das Chloroform bei 100° zu sieden anfing; ich trennte die flüchtige, welche den niedrigsten Siedepunkt besaß, von dem flüssigen, wobei die Menge desselben jedoch so schwand, daß auf eine vollständige Reinigung verzichten mußte. Die flüchtige war eine stark und sehr eigenthümlich riechende Flüssigkeit.

sigkeit, die bei ungefähr 100°
 dampfte. Die Verunreinigung
 sein und eine Analyse deshalb
 die gefundenen Zahlen sich
 liefen.

0,2585 Grm. lieferten 0,797
 dem wurde nach dem Glühen
 gewiesen. — Es sind gefunden

C 84,14 ;

nimmt man an, daß die fehl
 sind, herrührend von einer B
 | ens, und berechnet danach
 welche in dieser Verbindung 3,
 erhält man :

C 7,9 ; H 1

und zieht man dieses von den
 bleiben

C 76,3 ;

welches die Zusammensetzun
 $C_{14}H_{12}$ ist :

	berechnet
C_{14}	87,5
H_{12}	12,5
	100,0

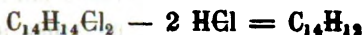
Bei Analyse derselben Verbi
 lieferten 0,29 Grm. 0,878 Grm.
 Wasser. Nimmt man die 5,7 p
 und führt dieselbe Rechnung a
 Kohlenwasserstoff die procentisc

C

H

die wieder zur Formel $C_{14}H_{12}$ f

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



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

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

und nur durch wiederholtes Reagieren mit Natrium entfernen. — Das Oenanthylenchlorür ist eigenthümlich lauchartig, aber mischbar mit Wasser und siedet bei 95°.

0,21 Grm. lieferten 0,662 C

	berechnet
C ₁₄	85,7
H ₁₄	14,3
	100,0

Das *Chlorönanthylen* bildet ein Salz mit Natrium und einen Kohlenwasserstoff. Die Leitfähigkeit der Reaction weit stärker als bei Oenanthylenchlorür. — Der Kohlenwasserstoff hat genau den Siedepunkt 95° und ist identisch mit Oenanthylen.

0,2674 Grm. lieferten 0,8435

	berechnet
C ₂₈ oder C ₁₄	86
H ₂₆ „ H ₁₃	13
	100

Die Bildung aus dem Chlorönanthylenchlorür. Die Zahlen lassen kaum eine andere Formel als C₂₈H₂₆; aber der Siedepunkt und die Dichte stimmen so genau mit dem Oenanthylenchlorür überein, dass ich mich jetzt schon für eine Formel C₁₄H₁₃ entscheide.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass die Alkohole des Bittermandelöls und Oenanthylenchlorid nach, beide werden in Alkohole übergeführt, welche Reaktionen mit Sicherheit bei den meisten Aldehyden beobachtet werden.

Die große Aehnlichkeit der Eigenschaften zwischen den Gliedern der Reihe der Oenanthylenchlorür und Oenanthylenchlorür

sind; sie wird sich aber gewiss auch auf die meisten
 ngen dieser Verbindungen erstrecken, und wir haben
 gegründete Hoffnung, alle von dem einen Gliede
 den Verbindungen auch aus dem andern entstehen

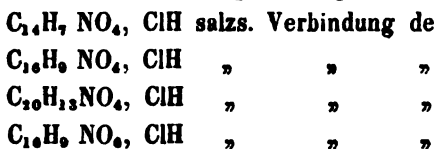
tersuchungen über die Aminsäuren der
 einbasischen Säuren;
 von *A. Cahours* *).

sich von der Benzoësäure, Toluylsäure, Anissäure
 ableitenden Aminsäuren, welche durch Reduction
 benzoësäure, Nitrotoluylsäure, Nitranissäure u. s. w.
 Schwefelammoniums oder essigsauren Eisenoxyduls
 und als Benzaminsäure, Toluaminsäure, Anisamin-
 s. w. bezeichnet werden, verhalten sich, wie aus
 hstehenden Angaben hervorgeht, wie wahre Basen,
 llen sich neben das Glycocoll, das Alanin und das

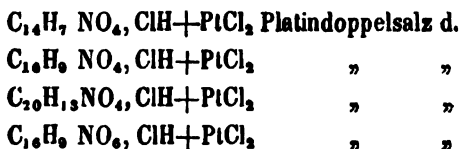
nach den neueren Untersuchungen Gerland's über
 zaminsäure diese Substanz die Eigenschaft besitzt,
 etersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Verbin-
 zu bilden, bot sich mir die Frage dar, ob sie nicht
 verschiedenen Säuren ähnliche Verbindungen wie
 ocoll eingehen könne, und ob die anderen, ihr nach
 und Zusammensetzung analogen Aminsäuren der ein-
 n Säuren sich nicht eben so verhalten.

Ich habe gefunden, daß die Benzol- bestimmte Verbindungen mit der Phosphor- Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure habe ähnliche Verbindungen der Toluol- säure, Anisaminsäure mit diesen verschaffen erhalten, Verbindungen, welche mit der Salzsäure krystallisiren.

Die Verbindungen der Salzsäure mit den Aminsäuren zeigen eine Ähnlichkeit wie die Verbindungen der Salzsäure mit den Säuren; diese Zusammensetzung ist ausgedrückt durch folgende Formeln:



Diese salzsauren Verbindungen vereinigen sich mit Platinchlorid und bilden krystallisirbare Verbindungen. Die Zusammensetzung ist:



Die beiden ersteren Verbindungen bilden goldgelbe Nadeln, die dritte in Wasser, die vierte endlich in bräunlich-rother Flüssigkeit, manchmal eine ziemliche Größe erreichend.

Diese Verbindungen werden sehr leicht durch Erhitzen mit Wasser zerlegt; man die Aminsäure mit einem schwachen Ueberschuß von concentrirter Salzsäure behandelt, so daß die entstehende salzsaure Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur wieder vollständig aufgelöst wird; ein Ueberschuß von Platinchlorid zusetzt; setzt sich die ganze Menge des Doppelsalzes wieder ab.

in derselben Weise mit salzsaurem Glycocoll ange-
 Versuch gab ähnliche Resultate. Man erhält ein
 pelsalz, welches in glänzenden, schön orangefarbenen
 krystallisirt und 35 pC. Platin enthält, und dessen
 nsetzung, $C_4H_5NO_4$, ClH , $PtCl_2$, ganz der der vor-
 den Verbindungen entspricht.

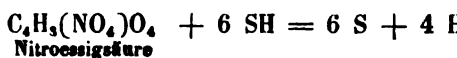
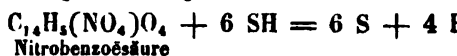
en Eigenschaften, welche diese Verbindungen auf
 lichste als zusammengehörige erkennen lassen, reiht
 n die weitere Bemerkung an, dafs alle entsprechen-
 wefelsauren Verbindungen einen charakteristischen
 igen Geschmack gemeinsam haben.

n so wie das Glycocoll, mit welchem mehrere Ver-
 n isomer sind, hat auch die Benzaminsäure zwei
 Substanzen: die Anthranilsäure und das Salicylamid.
 die Benzaminsäure zu dem Salicylamid in derselben
 g steht, wie das Glycocoll zum Glycolamid oder das
 um Lactamid, so liegt die Frage nahe, auf was
 n die Unterschiede beruhen, welche sich zwischen
 örpern zeigen, die dieselbe procentische Zusammen-
 und dasselbe Aequivalentgewicht haben.

Salicylsäure verliert bei ihrer Umwandlung zu Salicyl-
 und nimmt dafür NH auf, während die Benzoësäure
 Umwandlung zu Benzaminsäure NH aufnimmt, ohne
 n dem in ihr enthaltenen Sauerstoff zu verlieren.
 reift hiernach, dafs die relative Stellung der Atome
 n beiden Verbindungen sehr verschieden sein mufs,
 s erklärt genügend die Verschiedenheit der Eigen-
 die man an ihnen wahrnimmt.

das Glycolamid, ähnlich wie das Salicylamid, durch
 duction der Glycolsäure mittelst Ammoniak entsteht,
 man wohl hoffen, das Glycocoll durch ein ähnliches
 n zu erhalten, wie das ist, welches die Benzamin-
 efert, nämlich durch Reduction der Nitroessigsäure

mittelst Schwefelwasserstoff. Die beiden f
wären ganz analoge :



Chlorbenzoyl giebt bei Einwirkung
von Glycocoll und Zinkoxyd, nach Dess
Hippursäure. Ich habe gefunden, dafs Ch
anisyl bei ihrer Einwirkung auf die Verbin
und Silberoxyd analoge Producte geben
diese Art krystallisirbare Säuren, welche
sirbare Salze zu bilden, und die sich be
wirkung von Säuren und erhöhter Tempe
wie die Hippursäure, zu Glycocoll und Cu
säure spalten. Die Zusammensetzung die

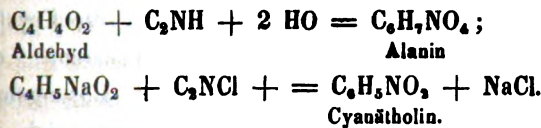


Es blieb noch übrig, zu zeigen, dafs die
derselben Radicale bei der Einwirkung auf
cuminsaures oder anisaminsaures Salz ähnl
Es ist dieß nach meinen Versuchen in d

Läfst man 'Chlorbenzoyl auf benz
oxyd einwirken, so erhitzt sich das
gegenseitigen Zersetzung der beiden Su
bildet sich Chlorsilber und eine neue Säur
Behandeln des Rückstands mit starkem
welcher gleichzeitig das überschüssig a
benzoyl zu benzoësaurem Aethyl umwa
alkoholische Lösung wird eingedampft un
behandelt, welches die neue Säure auf
benzoësauren Aethyl trennt. Diese Lösun
satz von Salzsäure die neue Säure ab; k
Waschen und Umkrystallisiren aus Alkoh

geht aus den hier dargelegten Thatsachen hervor, Glycocoll, Alanin und Leucin und die von den ein- Säuren sich ableitenden Aminsäuren sich sehr nahe welche nun auch die, jetzt noch nicht mit Sicherheit nennende rationelle Constitution dieser Verbindungen sei. haben auf jeder Seite Grenz-Verbindungen, welche, wie das Phenol, sich sowohl mit Säuren als mit Ba- inden, und die sich sogar mit Salzen vereinigen

ist wahrscheinlich, das man die hier besprochenen en auf sehr verschiedene Weise hervorbringen wird. u. a. interessant, zu untersuchen, ob die von kürzlich bei Einwirkung von Chlorcyan auf Aether- haltene, mit dem cyansauren Aethyl isomere Ver- sich nicht einfach durch Aufnahme der Elemente sers zu Alanin umwandeln kann, und ob sich nicht Homologen dieser Verbindung das Glycocoll, das s. w. darstellen lassen. Die Bildungsweise des lins zeigt unlegbar die deutlichsten Analogieen mit Alanins :



es gelänge, mit dem Molekül des Aldehyds das Molekül wasserstoffs ohne gleichzeitiges Zutreten von Wasser nigen, so dürfte sich wohl erwarten lassen, das lin entstehe; die Beziehung, welche zwischen diesen substanzten stattfindet, ist ganz vergleichbar derjeni- für ein Amid und das entsprechende Nitril, oder für kohol und den entsprechenden Kohlenwasserstoff

diese Annalen CII, 354.

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

Um farblose Thonerdekrystalle zu erhalten, wird in einen gewöhnlichen, mit Kienrufs ausgefütterten Tiegel ein Gemenge gleicher Theile von saurem Kali, welche Substanzen vorher gewaschen waren, und erhitzt den Tiegel während der Operation sehr stark im Gebläsefeuer. Nach dem Abkühlen findet man in der Höhlung des Kienruffs eine mit feinen Spitzen besetzte Masse, die aus Schwefelkalium und Thonerdekrystalle einschließt. Letztere haben die Form eines feinen Sandes, wenn man sie mit verdünntem Königswasser in der Wärme abwascht. Die Thonerdekrystalle, welche aus dieser Masse werden, sind farblos, da färbende Metalle durch die Kohle reducirt werden. Die Krystalle sind 1 Millimeter breit und $\frac{1}{2}$ Millimeter dick, und ganz durchsichtig. Nach Gaudin beruht die Bildung der Thonerde unter diesen Umständen auf der Wirkung des Schwefelkaliums auf trockenem Wege auf der Thonerde; dieselben Krystalle lassen sich auch erhalten durch Erhitzen von geglühter Thonerde mit Schwefelkalium in einem mit Kohle ausgeschlagenen Tiegel.

*) *Compt. rend.* XLIV, 716.

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

... über das Verhalten einer Reihe organischer
... gegen den Schwefelkohlenstoff, über welche ich später
... will, führten zu einigen Versuchen mit dem Thial-
... ren Ergebnisse, da sie mit dem Hauptgegenstande
... beit nur in losem Zusammenhang stehen, hier ab-
... rt Platz finden mögen.

... schien mir von Interesse, über die Constitution des
... s, als Prototypen einer Gattung, einige Anhaltspunkte
... nnen. Welcher Klasse von Alkaloiden gehört dieser
... an? Ist es eine primäre, secundäre oder tertiäre
... Auf Ammoniak bezogen, wie gestaltet sich seine

Die vielbeliebte Methode, mit Jodmethyl anzufra-
... sprach einige Auskunft über diesen Gegenstand.

... ldin in Jodmethyl gelöst (dem man zweckmäfsig sein
... Volum Aether zusetzt) verwandelt sich über Nacht
... feste Krystallmasse, welche man durch Waschen mit
... und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht von anhängen-
... Thialdin befreit. Man vermeide, zur Beschleunigung
... ction zu kochen, oder gar in zugeschmolzener Röhre
... erbade zu erhitzen; die Masse bräunt und verharzt
... diesem Falle in Folge tiefer greifender Umbildungen.
... en Jodäthyl verhält sich das Thialdin gerade so wie
... s Jodmethyl, nur bilden sich die Krystalle langsamer.
... bedarf es wochenlangen Contacts mit Jodamyl, um
... sprechende Amylverbindung zu erzeugen.

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



Bei der Analyse der Substanz erhalten :

0,3455 Grm. Substanz, mit 0,3407 Kohlensäure und

Die Formel :



verlangt folgende Werthe.

14	Aeq. Kohle
16	„ Wasserstoff
1	„ Stickstoff
4	„ Schwefel
1	„ Jod 1
1	„ Methylthialdinjodür	3

Das Verhalten der Jodverbindung Tetramethylammoniumjodürs und vor mehreren Jahren beschrieben. Aether, löslich in Alkohol, absetzt von Aether als Krystallpflanz endlich in Wasser, welches eine Substanz wieder absetzt, zeigt diese Eigenschaften, welche den Jodverbindungen zukommen. Indessen Abweichungen nicht unerwähnt bei Wasser ist etwas geringer, als die Verbindung erwarten sollte. Kaum allerdings unzersetzt, aber Siedewirkung eine Zersetzung, während Tetramethylammoniumjodür unzersetzt in siedendem Wasser umkrystallisiren läßt. Die Einwirkung

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

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

man die wässerige, noch so verdünnte Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein gelber Niederschlag von Jodsilber, der sich allmählich bräunt und endlich unter Sauerstoff ein schwarzes Pulver schwärzt; oft bekleidet sich das Silber mit einem silberglänzenden Metallspiegel, der sich in den Aldehyds.

Die beschriebenen Versuche bestätigen die Eigenschaften des Thialdins halbwegs, als ich gewünscht hätte, festzustellen, daß das Thialdin eine Aldehydbase ist.

Ammoniak

Thialdin

Dem Atomencomplex $C_{12}H_{12}$ zugeschrieben werden, 3 Aeq. Wasser ersetzen zu können. In welchem dieser drei Wasser in diesem Atomencomplex geordnet sind, mit einem sich auch in anderen Verbindungen, leicht veränderlichen dreibasischen oder ob für jedes der 3 Wasser besondere Moleküle eingefügt sind, diese Moleküle sind, darüber habe ich keine Angabe gestellt und mag deshalb jede weitere Bemerkung für den Augenblick

Die vorstehenden Versuche bestätigen die Beobachtungen geführt, welche mir über die Eigenschaften die ich mir gestellt hatte, nicht ganz, welche aber, da sie mir von Interesse wähnt bleiben sollen.

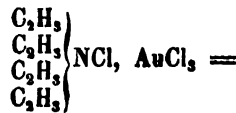
hrer Abhandlung über das Thialdin führen Liebig
hler an, daß bei der Zersetzung der Base mittelst
sauren Silbers der ganze Stickstoffgehalt in der Form
moniak austritt. Dieses Verhalten schien eine leichte
für die Formel des Methylthialdins anzudeuten. Bei
setzung dieses Körpers mittelst salpetersauren Silbers,
ch, mußte sich der Stickstoff als Methylamin in der
ge finden. Bei der Anstellung des Versuchs ergab
fs die rückständige Flüssigkeit eine beträchtliche
ammoniak, allein außerdem eine fixe Base enthielt.
nerwartete Verhalten erinnerte mich an vor einigen
eröffnete Versuche, nach denen sich das Thialdin
em Einfluß des Silberoxyds in *Leucin* verwandelt.
s Methylthialdin bei seiner Zersetzung ähnliche Um-
n erfahren, sollte sich in dem gedachten Versuch
ylirtes Leucin gebildet haben?

wiederholte daher den Versuch mit größerer Menge
und behandelte das Jodmethylthialdin statt mit sal-
tem Silber mit frisch gefälltem Silberoxyd. Um jede
e Zersetzung zu vermeiden, wurde die Reaction bei
icher Temperatur vorgenommen und endlich im Was-
vollendet. Die Erscheinungen blieben dieselben,
dung von Jodsilber und Schwefelsilber und reichliche
entbindung, welche die Bildung eines Spiegels von
hem Silber veranlafste. Die von dem Niederschlag
e Flüssigkeit enthielt viel Silber und entwickelte bei
ung dieses Metalles mit Chlorwasserstoffsäure sehr
den Geruch der Essigsäure. Die silberfreie Lösung
beim Abdampfen ein Salzgemenge, worin sich ohne
gkeit Salmiak entdecken liefs. Aber auch in diesem
b sich wieder die Gegenwart einer fixen Base zu
n. Auch das Verhalten mit Platinchlorid wiefs un-
ig auf die Anwesenheit einer zweiten Base. Ich habe

schon früher darauf hingewiesen
 valentbestimmung der organischen
 zweckmäßig durch Goldchlorid
 chlorid, welches vielfach in Anwendung
 besonders vortreffliche Dienste
 aus ammoniakalischer Lösung
 Goldchlorid-Chlorammonium aus
 also ganz für den vorliegenden
 auf Zusatz von Goldchlorid zu
 einen schön gelben krystallinen
 alles Ammoniak in Lösung bleibt
 sich ohne Zersetzung aus siedender
 Seine Analyse ergab folgendes

- I. 0,6685 Grm. des bei
 chromsaurem Blei verbrannt
 lensäure und 0,179 Grm.
 II. 0,265 Grm. Salz hinterließ
 Grm. Gold.

Diese Zahlen führen ungeachtet
 Goldverbindung des Tetramethyl-



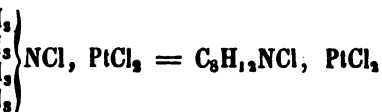
8 Aeq. Kohle	48
12 „ Wasserstoff	12
1 „ Stickstoff	14
4 „ Chlor	142
1 „ Gold	197
<hr/>	
1 Aeq. Goldsalz	413

Um die Bildung einer Tetramethyl-
 noch ferner zu bestätigen,

gemacht. Die mit Silberoxyd entschwefelte Lösung nethylthialdin entwickelte bei der Destillation fort-Ammoniak *). Der lange im Kochen erhaltene Restand setzte beim Erkalten ein krystallisirtes Silberwelches alle Eigenschaften des essigsauen Silbers Von diesem Salz abfiltrirt und zur Entfernung noch Silbers mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, lieferte die unter fortdauernder Entwicklung von Essigsäure ein nge, welches offenbar weit weniger Salmiak ent- fste, als die zur Darstellung des Goldsalzes benutzte Mit Platinchlorid entstand in der Lösung dieses n krystallinischer Niederschlag, welcher aus siedens- sser umkrystallisirt wurde. Die ersten Krystalle, sich beim Erkalten absetzten, waren prachtvolle, ebildete orangegelbe Octaëder. Diese Krystalle, die hwer als das Platinsalz des Tetramethylammoniums gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

Grm. hinterliessen 0,188 Grm. = 35,24 pC. Platin.

e Formel



35,35 pC. Platin.

Mutterlauge dieser Krystalle lieferte nach beträcht- indampfen eine zweite Krystallisation, gleichfalls in n. Der Versuch zeigte aber, dafs dieses Salz bei- reinem Ammonium-Platinchlorid bestand.

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

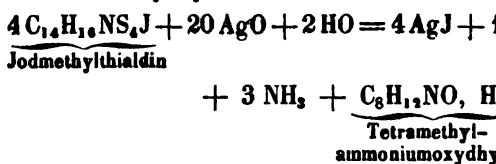
1. 0,1865 Platinsalz = 0,0815 Grm. = 43,7 pC. Platin.

2. 0,307 Platinsalz = 0,134 Grm. = 43,64 pC. Platin.

Das Ammoniaksalz enthält 44,22 pC. Platin.

0,257 Grm. Salz gaben 0,110 Grm. = 4

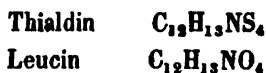
Aus den vorstehenden Versuchen erhob sich ein Stoff aus dem Jodmethylthialdin bei der Zersetzung mittelst Silbersalzen in der Form von Ammoniak, theils von Tetramethylammoniumoxyd, gleichzeitig Aldehyd ausgeschieden wird, die Anwendung von Silberoxyd theilweise in Essigsäure. Die Umsetzung läßt sich ohne Schwierigkeiten ausführen, obwohl man der Bildung einer bestimmten Verbindung halber eine verhältnißmäßig große Menge Aequivalenten in Beziehung setzen muß. 4 Aeq. Jodmethylthialdin, 20 Aeq. Silberoxyd und 2 Aeq. Ammoniak liefern die Elemente von 4 Aeq. Jodsilber, 16 Aeq. Ammoniumoxydhydrat, 12 Aeq. Aldehyd, 3 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Tetramethylammoniumoxydhydrat.



Die Essigsäure ist weiteres Oxydationsproduct des Aldehyds.

Die Abwesenheit jeder leucinartigen Verbindung in den Zersetzungsproducten des Jodmethylthialdins, den Versuch über die Einwirkung des Jods auf Thialdin selbst zu wiederholen.

Die vor einigen Jahren angekündigte Verwandtschaft zwischen Thialdins in Leucin, welche durch die Analyse beider Körper



leicht verständlich erschien, konnte nicht die Aufmerksamkeit der Chemiker zu fesseln. D

gen in aufsteigender Linie ist in den letzten Aufgabe der Chemiker gewesen und die Wissenschaft im Besitz höchst interessanter Beispiele. Der Übergang einer Acetylverbindung in ein Glied der Reihe als solches muß man wohl das Leucin betrachten. Die Ueberspringung aller Zwischenglieder, war eine Aufgabe, welcher bis jetzt wenige an die Seite genannt werden können. Das Außerordentliche dieser Reaction, das Verbleiben aller weiteren Nachricht über diese Reaction, theilte die Bildungsweise des Leucins hat bereits die Aufmerksamkeit erregt, ob die beobachtete Substanz wirklich Leucin sei. Allein es scheint sich bis jetzt keine Mühe gegeben zu haben, diese Zweifel aufzuklären.

Die Versuche, die ich zum Schluß kurz erwähnen werde, haben mich vollkommen überzeugt, *dafs die angebliche Bildung des Thialdins in Leucin auf einer Täuschung*

beruht. Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, daß dieersetzung des Thialdins mit salpetersaurem Ammoniumstoff wirklich als Ammoniak austritt. Die Lösung wird durch Platinchlorid versetzt, liefert ein Salz, welches genau wie Platinsalmiak, genau wie Liebig und Berzelius beschrieben worden ist.

Die Platinsalze gaben 0,1405 Grm. = 43,7 pC.

Die Analyse zeigt das Thialdin, wie zu erwarten war, ein bestimmtes Verhalten. Die von dem Schwefelsilber abgetrennte Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen glänzende Krystalle, allein diese waren nichts anderes als Silber, an dem Aussehen und durch die

Analyse *) leicht erkennbar. Die Bildung in einer concentrirten Lösung von Aldehydharz durch die Wirkung eines Körpers, der seinen Sauerstoff abgibt, wie Silberoxyd, ist verständig. Die Mutterlauge weiter eingeeengt gab eine zweite Mutterlauge, der die physikalischen Eigenschaften des Aldehydharzes durch die Gegenwart einer nicht krystallinischen Substanz (Aldehydharz) in der Lösung, selbst nach dem Abdampfen, etwas maskirt waren. Aber die Analyse allein maßgebend ist, identificirte diese Mutterlauge als essigsäures Silber.

Die Mutterlauge enthielt, neben essigsäurem Ammoniak mit einer kleinen Menge unlöslicher organischer Materie.

Da das Leucin eine wohl charakteristische stabile Verbindung ist, so suchte ich dieselbe nicht eher in meiner Ungeschicklichkeit, als in derjenigen Anderen. Die Operation wurde daher mit demselben Resultate wiederholt; alle Versuche nicht eher entschliessen, die Bildung des Leucins in Abrede zu stellen, bis der Versuchsweise entschieden zurückgewiesen wurde.

Zu dem Ende war es nöthig, darzutun, dass sich bei der Zerlegung des Thialdins über Ammoniak ausscheidet, sondern auch, dass der Stickstoffgehalt hierbei in Ammoniak ver-

*) 0,225 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Abdampfen
= 64,88 pC. Silber. Das essigsäure Silber.

***) 0,327 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Abdampfen
= 64,37 pC. Silber.

m. Thialdin wurden zu dem Ende bei Gegen-
sasser mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur
und die mit Chlorwasserstoffsäure entsilberte Flüs-
sigkeit zum Platinchlorid zur Trockne verdampft. Das gebil-
dete Platinchlorid nach dem Auswaschen mit Aether-
gas 2,792 Grm.; der Theorie nach hätten 2,828
erhalten werden sollen.

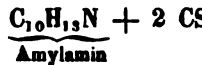
In dem zweiten Versuche wurden 0,317 Grm. Thialdin
mit einem Ueberschuss von Silberoxyd in eine
Lösung geschmolzen und vier Stunden lang in siedend-
erhitzt; sie lieferten auf dieselbe Weise, wie
im ersten Versuch behandelt, 0,430 Grm. Ammonium-Platin-
chlorid, 0,436 Grm. erhalten werden sollen. Diese
Ergebnisse lassen keinen Zweifel.

Ich mit diesem Gegenstand beschäftigt war,
sah ich in den Annalen die interessante Nachricht von
der Zersetzung des Leucins in Amylamin. Diese Zer-
setzung des Leucins veranlasste mich, zum Ueberflus-
sen einen Versuch anzustellen. Ein paar Gramme
des Leucins wurden mit Salpetersäure geschmolzen und
die endlich erhaltene salpetersaure Lösung zur Trockne
verdampft und mit Aether zur Destillation unterworfen.
In dem alkalischen Rückstande fand ich keine Spur von
Amylamin, das mir wohl wahrnehmen. Das durch Abdampfen
mit Platinchlorid erhaltene Platinsalz erwies sich als
reines Ammonium-

Platinsalz hinterließen 0,2909 Grm. = 44,01

Procente des Ammonium-Platinchlorids 44,22.
Thialdin mit Silberoxyd behandelt erleidet also,
wie man sieht, dieselbe Zersetzung, welche Liebig und
Berzelius bei salpetersauren Silbers bemerkten. Es bildet
sich ein Silberaldehyd, Essigsäure und Ammoniak, aber

Zum Schlufs dieser Notiz mit der vermeintlichen Leucin steht. Bald nach dieser Angabe dafs sich bei der Einwirkung das Amylamin eine krystallisirb Verbindung wurde nicht analys Vermuthung aus, dafs sie könne :



und knüpfte hieran die Bemerkung die Annahme bestätigte, hiermit ein Leucin, sondern auch alle Alanin u. s. w. aus den Homologen stellen. Eine nahe Beziehung dem Leucin und seinen Homologen durch die bereits oben erwähnte Amylamin und Kohlensäure, des herausgestellt.

Im Verlauf meiner Untersuchungen verschiedener organischer Basen habe ich auch die Verbindung mit Kohlenstoff untersucht. Es bedurfte einer Vergleichung, um zu erkennen, ob Thialdin ist. Wenn also eine Verbindung dem Amylamin Leucin darzustellen, weil der aus Amylamin und Schwefelkohlenstoff ein Körper mit dem Thialdin identisch ist, weil er mit dem Thialdin *nicht*

*) Journ. f. pract. Chemie LXI, 5

en über flüchtige Basen und Säuren
im peruanischen Guano ;

von *Eugen Lucius* aus Erfurt.

(Chemisches Laboratorium des Geh. Hofraths Professor
Dr. Fresenius zu Wiesbaden 1857.)

Darstellung von Guanin und Harnsäure aus
Guano von 14,9 pC. Stickstoffgehalt wurde die
Guano, gemischt mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Gewichts
Kupfer, in einer kupfernen Destillirblase vorge-
die entweichenden flüchtigen Basen in ClH
um die an mehreren Orten ausgesprochene
Geruch des Guano sei hauptsächlich durch
hervorgebracht, zu begründen.

bei der weiteren Behandlung der abgekoch-
dafs der characteristische Geruch beim Neu-
Fällen des Guanin) und Uebersättigen (zum
der Harnsäure) mit Salzsäure besonders stark
Vermuthung lag nahe, dafs diese Erscheinung
Säuren bedingt sei.

hiervon zu überzeugen, destillirte ich 50 Grm.
Guano mit 20 Grm. Schwefelsäure, die durch
C. Wasser verdünnt war, in einer Glasretorte.
t reagirte und roch sauer und schwammen
darauf herum; es ward mit Natronlauge neu-
gedampft. Die Salzmasse ergab bei der qua-
e unverkennbare Reactionen von Ameisensäure,
einer der Buttersäure ähnlichen Säure. Die
ber zu näherer Untersuchung zu gering. Es
b viermal je 3 Pfund mit $\frac{1}{2}$ Pfund Schwefel-
s 12 Pfund Wasser in einer kupfernen Blase

destillirt. Man erleichtert sich indem man den Guano mit der ein paar Stunden unter zuwe stehen läßt, die klare Flüssigkeit Cölatorium giebt, und so nur durch das lästige Uebersteigen

Das Destillat dieser vier Operationen neutralisirt und zur Trockne ein

Dieses das Material für die Säuren.

I. *Flüchtig*

Da aus 8 Pfund Guano auf durch den Geruch wahrnehmba amin ähnlichen Basen dargestellt ich viermal je 7 Pfund Guano Kalk und 6 bis 8 Pfund Wasser bereitung dienenden eisernen B Salzsäure aufgefangen, und all abgedampft. Das Abdampfen wrochen, um den beim Erkalten von der Mutterlauge zu trenn ward ganz eingedampft, mit 85 pC. ausgezogen, dieser von bleibende Masse mit absolutem dieser abgedunstet. Die Salzma Hauptsache nach aus Salmiak bestehen, wobei sie theilweise zer rückblieb. Diese Lösung ward mit Wasser filtrirt und mit Platin setzt, wobei sogleich eine bed salmiak entstand. Nachdem dies Lösung zur Krystallisation unter

bedeutenden Concentration schossen nun sehr kelrothe Krystalle von Platinsalmiak an, deren Platingehalt von 44,1 und 44,3 pC. Platin gab, berechnete Menge 44,36 pC. beträgt. Die dar-Krystallisationen, welche sich in kaltem Wasser olutem Alkohol fast gar nicht lösten, bildeten blättchen von undeutlichen Formen, von eigenirungsgeruch, mit einem aromatischen Beigeruch Die Krystalle schmolzen zwischen 170° bis er schwarzen Flüssigkeit, die, unter Ausstofsung Dämpfen von besagtem Geruch, metallisches iefs.

mmtmenge aller Krystalle der letzteren Krystalr, nachdem sie durch Umkrystallisiren, Pressen fspapier und Trocknen unter dem Exsiccator rein lyse geeignet erhalten wurde, im Verhältnifs den Guano sehr gering, denn 28 Pfund gaben 5 Grm. Platindoppelsalz, wofshalb ich auch nur he damit anstellen konnte.

ingehalt des Salzes ermittelte ich auf folgende Salz ward in einem Tiegel abgewogen, dieser g in einem Luftbad erwärmt, schliesslich ein eglüht und nach dem Erkalten unter dem Exsicn.

analysen gaben folgende Resultate :

Grm. Platinsalz gaben 0,0278 Grm. metallisches
= 39,48 pC.

Grm. Platinsalz gaben 0,0309 Grm. metallisches
= 39,21 pC.

rbestimmung ward eine kleine Portion in einem ogewogen, darüber etwas reines kohlen-saures üttet, mit Wasser befeuchtet, im Wasserbad ab-ann im Luftbade etwas stärker erhitzt, und

schliesslich ein wenig gegläht. — gelöst, die Lösung vom Platin salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, schliesslich gewogen.

Die Analyse gab folgendes
0,0502 Grm. Platinsalz gaben
0,02151 Chlor = 42,84 pC. Chlor

Diese Resultate würden dem Platin-Platinsalz des salzsauren Aethylammonium salzsauren Dimethylamins passen. Berücksichtigung der oben angeführten Zahlen für das Letztere.

Salzsaures Dimethylamin-Platinchlorid

	berechnet
Platingehalt	39,37
Chlorgehalt	42,32

Es scheint mir dies Factum meines Wissens das Dimethylamin-Platinchlorid dargestellt worden ist.

In jüngster Zeit veröffentlicht (für *pract. Chemie* LXX, 60) ein Chemiker, der sich nicht nennt, stand. Er hat aus 15 Pfund Guano erhalten, welche er nach dem Verfahren des Golddoppelsalzes für Monamin, exclusive Trimethylamin, hält. mir angewandten Guano nicht

*) Dieses etwas abweichende Resultat ist eine Substanz, und da das NaO, C₂H₅NO₂ genügend angesehen werden.

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

II. Flüchtige Säuren.

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

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

Wasserbestimmung. — 1) 1,783 Grm. ein wenig verwittertes Salz gaben bei dreistündigem Erhitzen bei 120 bis 130 pC. einen Verlust von 0,3036 Grm. Wasser = 17,02 pC. 2) 0,8401 Grm. frisch geprefstes Salz gaben 0,1488 Grm. Wasser = 17,71 pC. HO.

Krystallbestimmung. — 0,1531 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,01400 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,09196 Grm. Baryt = 60,06 pC. Baryt. Also war das Salz $BaO, \bar{A} + 3 aq.$, was aus folgenden Zusammenstellungen ergiebt.

Das wasserfreie Salz :

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

Das wasserhaltige Salz :

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

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

reduction und Ueberführung von
gab. Die Menge des ameisensauren
gering, um von dem essigsäurehaltigen
Die Mutterlauge ward deshalb
längere Zeit bei 100° C. getrocknet
bestimmung gemacht, endlich das
silberchlorid erwärmt und das
genem Filter gesammelt.

Barytbestimmung. — 0,5354
getrocknetes Salz gaben 0,491
0,3225 Grm. BaO = 60,43 pC.
Baryt 60,03 pC. verlangt.

Ameisensäurebestimmung. —
Salz gaben 0,0952 Hg_2Cl , en-
bindet 0,01497 BaO zu 0,022
= 0,4186 entspricht 0,25116
BaO, \bar{F} giebt 0,26613 BaO =
recht gut mit der gefundenen U-
so ein Gehalt von 5,04 pC. am
gedampften Mutterlauge.

2. Die in siedendem Alk-
masse ward zur Trockne im W-
sie zu einer gelblichen, gla-
Nachdem dieselbe in Wasser g-
Baryt vorsichtig durch Schw-
eine Hälfte der Flüssigkeit mit
dern gemischt und in einer Gl-

a. Der bei der Destillatio-
mit überschüssiger Schwefelsäu-
Destillat mit BaO neutralisirt u-
gere Zeit bei 100° bis 130° C.
der Gehalt an Baryt bestimmt
qualitativer Prüfung ersehen, d

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

Das erste Destillat wurde ebenfalls mit BaO neu- ein kleiner Theil durch Eindampfen concentrirt und Crystallisation befördert. Der gröfsere Theil ward zur Darstellung des Silbersalzes dieser Säure benutzt, indem er in einer Lösung von AgO, SO₃ versetzt wurde, wobei sich ein weisses Ag₂O, SO₃ eine reichliche Menge metallisches Ag niederlag. Die Lösung ward heifs filtrirt. Nach dem Erkalten schied sich ein weisses, in undeutlichen Nadeln kry- stallisirtes Salz nieder. Diefs ward abfiltrirt, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen, geprefst und einige Tage unter Luftzutritt in einem Desiccator getrocknet. — Im Licht dunkelte es wenig, beim Erwärmen ward es beim Erwärmen auf 100° ganz schwarz. Der Geruch war dem der Buttersäure ähnlich. Aus der Lösung, welche unter abermaliger Abscheidung von Silber, welches beim Erwärmen concentrirt wurde, krystallisirte dendritisch ein Theil des Salzes aus. Es wurden mehrere Silber- salze dieses Salzes gemacht, indem man es vor- her erhitzte. Hierbei schmolz es erst zu einer schwarzen Masse, die beim gelinden Glühen in reines weisses Silber überging. Die Analyse bestätigte die auf den angeführten Versuchs- sachen fußende Vermuthung, die Säure dieses Salzes Propionsäure.

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

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

Propionsaure Silberoxyd enthält :

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

Das Barytsalz derselben Säure, dem seine Lösung zu einem Niederschlag wurde. Da die Krystalle nicht gut durch Filterpapier von der Mutterlauge getrennt werden konnte, wurde auf eine Wasserbestimmung eine längere Zeit bei 130° C. getrocknet, die Bestimmung angewandt.

0,4352 Grm. BaO, Pr gab
entsprechend 0,2358 Grm. BaO

Der propionsaure Baryt er

berechnet

BaO 54,1 pC.

Dem Geruch nach schien Valeriansäure und Valeriansäure vorhanden zu sein.

Bei der Destillation des Guano trat eine ätherisch ölige Flüssigkeit auf, die bei 100° C. siedet und dabei moderartigen Geruch entwickelt. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, in Terebenthinöl löslich, schwamm. Dieselbe verharzte bei 100° C. zu einem bräunlichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Körper, der nicht destillirbar ist.

Die Menge dieser Substanz ist sehr gering. Weitere Versuche damit vorzunehmen, um dieselben ausführen zu können.

Ich glaube, durch diese Untersuchungen im Guano die Existenz von Spuren von sehr viel Ammoniak, beträchtliche Mengen von Propionsäure und Valeriansäure mit Sicherheit nachgewiesen zu sein.

Der eigenthümliche Geruch des Guano, dem mit etwas Dimethylamin, Valeriansäure und Ammoniaksalze der Propionsäure zugeschrieben werden können, ist

Hesse schreibt in oben erwähnter Notiz eben-
falls von einer Buttersäure ähnlichen Säure einen Hauptan-
theil zu.

Die neue, Salpetersäure und Essigsäure,
Barytsäure und Ameisensäure enthaltende
Doppelsalze;
von *Denselben*.

Im Fall wandte ich bei vorstehender Untersuchung
die Reaction des Destillats von Guano mit verdünnter
Salpetersäure einen salpetersauren Baryt enthaltenden Aetz-
wasser, der in der Concentration des in Wasser aufgelösten
Salzes, welches nach dem Ausziehen mit kochendem
Wasser und zum größten Theil aus essigsaurem Baryt
bestand, in salpetersaurer Baryt in kleinen
Kugeln, die in der Hitze zerknisterten, dann schmol-
zen, CO_2 u. s. w. abgaben. Aus der davon getrenn-
ten Mutterlauge schossen große, vollständig ausgebildete,
Kugeln mit zwei zugespitzten Endflächen an,
die in der Luft schnell verwitterten, in Wasser leicht,
in Alkohol gar nicht löslich waren, durch Umkry-
stallisiren in zwei Salze zerfielen, beim Erhitzen erst viel
weniger, und dann beim weiteren Erhitzen, aber
bei hoher Glühhitze, mit Feuererscheinung ziemlich ener-
gisch zerfielen. — Da die Mutterlauge essigsauren Baryt
enthielt, so wurde sie nachher in bekannter Form mit 3 Aeq.
Salpetersäure krystallisirt, so konnte diefs Salz nichts anderes
als ein Doppelsalz von salpetersaurem Baryt und essigsaurem

Die Analyse bestätigte diese Annahme.

1. *Wasserbestimmung.*

1,0283 Grm. Salz, bei 160° C. längere Zeit getrocknet,
0,2215 Grm. Verlust an Krystallwasser =

2. *Barytbestimmung.*

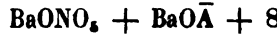
0,1098 Grm. bei 160° C. getrocknetes Salz,
Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0650239

3. *Elementaranalyse* des ebenfallig

trockneten Salzes.

0,3805 Grm. gaben 0,1304 Grm. Kohlenstoff,
9,34 pC. C; ferner 0,0535 HO = 0,00535

Hieraus berechnet sich ungezwungen



2 BaO	153,2
C ₃	24
H ₃	3
O ₃	24
NO ₅	54

BaO, NO₅ + BaO, $\bar{\text{A}}$ 258,2

+ 8 HO 72

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

Dieses Salz schien mir besonders interessant, weil einestheils überhaupt Doppel- und 2 Säuren selten, und meines Wissens einzigen artigen Doppelsalze der Salpetersäure darstellbar sind, und andernteils die Aussicht auf eine neue Klasse von Doppelsalzen sich erschloß. — Ehe ich die Darstellung darzustellen versuchte, studirte ich genau, unter welchen Umständen unter welchen das obige Salz entstanden ist. In einigen Versuchen dasselbe Salz von gleicher Zusammensetzung wieder, indem ich überschüssigen Baryt in concentrirter heißer Lösung v

dessen nicht heiss gesättigt) auflöste. Beim
d sich salpetersaurer Baryt ab, und aus der
ie bei 15° C. ein spec. Gewicht von 1,42 hatte,
über Nacht sehr schöne, zolllange, grade/
rismen aus, welche bei der Analyse einen
von 22,0 pC. HO und im trockenen Salze
gaben, was mir genügend schien, die Gleich-
Salze nachzuweisen.

nen, ob meine Voraussetzung richtig sei, dafs
lieder der Fettsäurereihe ähnliche Doppelsalze
re eingehen, wählte ich 'das schwerlösliche
Bleioxyd und das leichtlösliche salpetersaure
einer heissen, fast gesättigten Lösung von
de eine ziemlich bedeutende Quantität PbO, \bar{F}
langsamem Erkalten schossen grosse, helle,
luftbeständige Tafeln eines Doppelsalzes an,
0° C. Krystallwasser unter Beibehaltung seiner
beim langsamen Erhitzen zersetzte sich das Salz
ung von Untersalpetersäuredämpfen allmählig
bO zurück; dagegen beim schnellen Erhitzen
salz, allerdings weniger energisch, als das sal-
Barytsalz und ohne Feuererscheinung. Um-
annte dies in kaltem Wasser schwerlösliche
t werden.

se gab folgende Resultate :

erbestimmung. — 1,3494 Grm. Salz gaben beim
0° C. 0,0382 Grm. Wasserverlust = 2,83 pC.

cydbestimmung. — Zu dieser, wie zu allen
nungen, mit Ausnahme der Stickstoffbestim-
das wasserhaltige Salz angewandt. 1,404
3494 Grm. PbO, SO₃ = 0,9933 PbO = 70,75

3) *Elementaranalyse* (de
 1,6294 Grm. gaben : a) 0,3350 C
 b) 0,1228 F

4) *Stickstoffbestimmung* n
 1,3192 Grm. wasserfreie Sub
 Stickgas bei 18° C. und 690^{mm}
 und 760^{mm} und trockenen Z
 24,9 CC. Stickgas, welche wie
 Stickgas in der getrockneten,
 haltigen Substanz.

Aus den Resultaten diese
 trolbestimmung bestätigt wurd
 nicht so einfache Formel :

PbO, NO ₂	+ 3 (Pb	
		berec
4 PbO		446,28
6 C		36,00
5 H		5,00
1 N		14,00
16 O		128,00
		629,28

PbO, NO ₂	
+ 3 (PbO, C ₂ H ₃ O ₂)	611,28
2 HO	18,00
	629,28.

Mangel an Zeit erlaubte m
 Salze darzustellen, — außer
 aber, daß sich auf ähnliche V
 Essigsäure oder Ameisensäure
 anderen Basen darstellen lasse
 zeln Salze keine weitergehe
 üben; so würde es wohl s

oder Quecksilbersalze darzustellen. — Eben so glaube großer Wahrscheinlichkeit annehmen zu dürfen, daß Oxalonsäure, Buttersäure u. s. w., überhaupt die niedrigeren Glieder dieser Reihe ähnliche Verbindungen eingehen. Ich lasse die höheren Glieder der Fettsäurereihe verbleiben, lasse ich dahingestellt. Das Verhältniß dieser, und ob andere unorganische Säuren, z. B. Chlorsäure, ähnliche Verbindungen eingehen, behalte ich mir vor, später zu untersuchen.

ren um Substanzen mit Wasser über 100°
zu erhitzen.

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

Sie blieben jedes Mal 8 Tage lang in dem K...
 in demselben hatte täglich 2 bis 3 Stunden
 eine Temperatur von ungefähr 140°, wäh...
 ungefähr 100°. Die Oberfläche des Glases
 Mal stark angegriffen, aber nicht rauh, son...
 Der Inhalt erschien nach dieser Zeit mehr
 sah, wie auch Versuche im Kleinen gezeig...
 grosser Theil aufgelöst gewesen war und
 wieder abgeschieden hatte. Beim Oeffnen
 Luft aus, zum Beweise, daß sich ein Gas
 Dieses Gas war Kohlensäure, die in so gr...
 flüssigen Masse aufgelöst war, daß diese b...
 aufzuschäumen begann. Als einmal die Ge...
 im Dampfkessel gelassen wurden, fand m...
 wahrscheinlich weil, in Folge vollständiger...
 zu grosse Menge Kohlensäure frei gewor...
 die breiige Masse zum Sieden erhitzt, so lö...
 Theil auf. Die heifs filtrirte Lösung ist sch...
 Schiller in Grün; sie reagirt sauer und s...
 eine röthlichgelbe gelatinöse Masse ab.
 saurem harnsaurem Ammoniak, gefärbt du...
 bildeten Körper, der aber stets nur in seh...
 erhalten war. Er ist in heissem Wasser m...
 Farbe löslich, mit röthlichgelber selbst in ver...
 Wird aus der heissen Lösung des gefärbt...
 moniak durch Salzsäure die Harnsäure abg...
 sie als ein schön gelbes, krystallinisches
 intensiv gefärbt durch eine kleine Menge
 Saures harnsaurer Ammoniak, welches in...
 licher ist, als das neutrale und freie Harn...
 säure sind der Menge nach die Hauptprodu...
 wandlung. Sie sind vielleicht secundäre
 vorangehenden Bildung von Harnstoff.

**Zusammensetzung einiger amerikanischer
Felsarten ;**

von Dr. J. Schiel.

Sicht von Bunsen über die Entstehung der platonischen Felsarten aus zwei getrennten vulkanischen Heerden. Die Analyse einer großen Anzahl von Felsarten aus verschiedenen Theilen der Erde eine auffallende Übereinstimmung erhalten. Auch die Zusammensetzung der folgenden Felsarten stimmt ganz mit dieser Ansicht überein. Diese Felsarten sind basaltische Laven, aus denen die Felsarten der Sierra Nevada zwischen dem 38. und 41. Breitengrad bestehen, und von mir selbst an den oben genannten Orten gesammelt. Die Analyse ergab :

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

Die obigen Felsarten, deren Zusammensetzung sich mit der platonischen Bildungsweise nicht in Einklang bringen lässt, sind in Form und Beschaffenheit der Gebirge, welche sie bilden, auf einen plutonischen Ursprung hinzuweisen. Das folgende Gestein, dessen Analyse eine platonische Zusammensetzung von

Fluorwasserstoffsäure	73,07
Eisenoxyd u. Eisenoxyd nebst Spur Mangan	24,28
...	0,33
...	0,37
Natron	1,52
	99,57
Verlust	0,43

Das obige Gestein ist eine Granitart, welche aus Quarz, weißem und (also zweierlei) Glimmer besteht, und welche man wegen ihres perlmutterglänzenden Ansehens wegen *Nacritid* nennt. Fast das ganze Thal von Punched creek, welches von dem Bergstrom, der westlich von Pikes peak in den oben genannten Gebirgen fließt, durch dieses Nacritidgebirge fließt,

In dem wüsten, rauhen Ge-
 Hauptkette der Humboldtgebirge
 förmige Pics vor, welche häufig
 reichen — der Gipfel von mehr
 8000 Fufs über der Meeresfläch
 derben, fast agatähnlichen Quar
 das Aussehen haben, als wenn
 wären. Die Existenz dieser Pi
 Felsmassen, wie die oben erwä
 starke Zweifel an der allgemein
 Bunsen zu erregen, wenn nicht
 und fast in der unmittelbaren
 eine Felsart vorkäme, die einige
 zu werfen scheint. Diese Felsa
 nach dadurch entstanden, dafs
 gestein in beginnenden Fluß g
 auf der vollkommen glatten Br
 Achat, Calcedon, Jaspis und ver
 familie. Einer der Berge, welch
 berechnet sich aus dem Barome
 Mit den Quarzmassen der ange
 ein ähnlicher Procefs stattgefunde
 nicht bis zur Schmelzung gekom
 der Sierra St. Juan ein Quarzce
 Kieselsteine so fest zusammenge
 Festigkeit des Granits erreicht.

Zusammensetzung der Luft

von *Den*

Die Analyse wurde in 102
 nördlicher Breite in der Absicht
 wendbarkeit der Liebig'schen M
 unter den gegebenen Umständen
 drei Analysen, bei welchen da
 und aufserhalb der Röhre abge
 gleichen Druck und gleiche T
 erhielt ich

Stickstoff
 Sauerstoff

Die Höhe über der Meeres

Ausgegeben den

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CIII. Bandes zweites Heft.

die Gruppierung der Elemente nach ihrem
chemisch - physikalischen Character ;

von *E. Lenssen*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Wiesbaden.

bis jetzt bekannten Elemente können wir nach ihrem
en und chemischen Character in Gruppen vereinigen ;
e Gruppen können dann wiederum nach ihren Aehn-
n systematisch geordnet werden. — Was die Anzahl
mente betrifft, die sich zu einer Gruppe zusammen-
so scheinen immer drei derselben sich zu einer
nten Triade zu vereinen. Schon früher ist an anderen
rauf aufmerksam gemacht worden, dafs Chlor, Brom,
hosphor, Arsen, Antimon, — Kalium, Natrium, Lithium
nannte Triaden bilden, die nicht allein in ihrem
en Verhalten höchst ähnlich sind, sondern auch in
equivalentgewichten eine gewisse Beziehung zeigen,
ämlich das Aequivalent des einen Gliedes in einer
das arithmetische Mittel aus den Aequivalenten der
anderen Glieder darstellt.

se innige Beziehung der Elemente zu einander wurde
bis jetzt nur bei einigen Gliedern wahrgenommen ;
wir daher erlaubt, bei allen uns bekannten Elementen
nachzuweisen *).

Aequivalente der Halogene und des N, P, As, Sb, Bi, Au, wur-
halbirt, d. h. die s. g. Atomgewichte derselben angenommen.

1. Triade : Kalium, Natrium, Lithium

$$\frac{K + Li}{2} = Na = 23,03 \text{ statt } 23,00$$

2. Triade : Baryum, Strontium, Calcium

$$\frac{Ba + Ca}{2} = Sr = 44,29 \text{ statt } 43,67$$

3. Triade : Magnesium, Zink, Cadmium

$$\frac{Mg + Cd}{2} = Zn = 33,8 \text{ statt } 32,5$$

4. Triade : Mangan, Eisen, Kobalt

$$\frac{Mn + Co}{2} = Fe = 28,5 \text{ statt } 28$$

5. Triade : Cer, Lanthan, Didym

$$\frac{La + Di}{2} = Ce = 48,3 \text{ statt } 47,3$$

6. Triade : Yttrium, Erbium, Terbium

7. Triade : Thorium, Norium, Aluminium

8. Triade : Beryllium, Zirkonium, Uran

$$\frac{Be + Ur}{2} = Zr = 33,5 \text{ statt } 33,6$$

9. Triade : Chrom, Nickel, Kupfer

$$\frac{Cr + Cu}{2} = Ni = 29,3 \text{ statt } 29,6$$

10. Triade : Silber, Blei, Quecksilber

$$\frac{Ag + Hg}{2} = Pb = 104 \text{ statt } 103,6$$

11. Triade : Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff

$$\frac{O + C}{2} = N = 7 \text{ statt } 7$$

12. Triade : Silicium, Bor, Fluor

$$\frac{Si + Fl}{2} = Bo = 12,2 \text{ statt } 11$$

*) Kieselsäure = SiO_2 .**) Borsäure = BoO_2 .

†) Wenn man das Atomgewicht des Fluors diese Triade sehr genau ausdrücken :

$$\frac{Bo + Fl}{2} = Si = \frac{11 + 19}{2} =$$

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

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

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

Niobinsäure = Ta_2O_5 , Aequivalent des Ta von Berzelius = 92,3.

Unser Niobium enthält die Tabelle alle Elemente.

	H	
	Aeq. =	
XI.	$\left(\begin{array}{c} \text{O} - \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right)$	7
XII.	$\left(\begin{array}{c} \text{Si} - \text{B} \\ \text{Fl} \end{array} \right)$	12
XIII.	$\left(\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{Br} \\ \text{J} \end{array} \right)$	40
XIV.	$\left(\begin{array}{c} \text{S} - \text{Se} \\ \text{Te} \end{array} \right)$	40
XV.	$\left(\begin{array}{c} \text{P} - \text{As} \\ \text{Sb} \end{array} \right)$	38
XVI.	$\left(\begin{array}{c} \text{Ta} - \text{Sn} \\ \text{Ti} \end{array} \right)$	61
XVII.	$\left(\begin{array}{c} \text{W} - \text{V} \\ \text{Mo} \end{array} \right)$	69
XVIII.	$\left(\begin{array}{cc} \text{Pd} & \text{Ru} \\ \text{Rh} & \end{array} \right)$	52,1
XIX.	$\left(\begin{array}{cc} \text{Os} & \text{Pt} \\ \text{Ir} & \end{array} \right)$	99
XX.	$\left(\begin{array}{cc} \text{Bi} & \text{Au} \end{array} \right)$	101

Hg
Aeq. = 100

Vom Wasserstoff ausgehend f
je 10 Triaden, links die Metallo
Metalle, rechts die Metalle; das
Reihen findet sich im Quecksilber
silber stehen einander gegenübe
1 und 100.

In der 7. Triade ist das Aeq
nicht ermittelt. — Aus dem Aequ
Aluminiums ergibt sich, dafs das
Th = 60) $\frac{14 + 60}{2} = 37 = \text{No}$

Auch die Triaden unter sich
Beziehung. Stellt man die Aequiv
den Triaden zusammen, wie diefs
schehen ist, so vereinen sich wied
Enneade. Ein Mittelglied stellt da
aus den zwei anderen dar.

1. Triade =	23	$\frac{23 + 44}{2} = 33,5$	statt 33.
2. " =	44		
3. " =	33		
7. " =	37	$\frac{37 + 29,5}{2} = 33,3$	statt 33,5.
3. " =	33,5		
9. " =	29,5		
9. " =	104	$\frac{104 + 99}{2} = 101,5$	statt 101.
9. " =	101		
9. " =	99		
3. " =	52,1	$\frac{52,1 + 69}{2} = 60,6$	statt 61.
7. " =	69		
3. " =	61		
6. " =	38	$\frac{38 + 40}{2} = 39$	statt 40.
1. " =	40		
3. " =	40		
2. " =	12	$\frac{12 + 1}{2} = 6,5$	statt 7.
1. " =	7		
	= 1		

Triade 6, deren Glieder : Erbium und Terbium un-
sind, läßt sich durch diese Gesetzmäßigkeit berech-
stellt nämlich die Triade 4 und 5 getheilt durch 2
de 6 dar.

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

Y ist = 32,2 nach Mozander; Tb ist also = 42, denn
= Eb = $\frac{32,2 + 42}{2} = 37$.

1. Triade =	28	$\frac{28 + 47}{2} = 37,5$.
" =	47	
" =	37	

haben demnach 7 Enneaden. Die Mittelglieder der-
ind die folgenden :

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

ergibt sich hieraus, daß auch diese Zahlen in irgend
lation zu einander stehen, die ich aber nicht in ein
es Gesetz ausdrücken kann.

Die drei Elemente, die s
 gruppe vereinen, stehen nicht
 ander, in Betreff des chemisch
 z. B. die erste Triade, so ersie
 Kalium und Natrium näher zu
 thium. Bei der 2. Triade sin
 beiden verschwisterten Eleme
 ferner. — Man definirt die T
 in der Art, dafs man je zwe
 und das dritte Glied als Vermitt
 ansieht. — Man gelangt also
 sieht :

1. Kalium, Natrium
 2. Baryum, Strontium
 3. Magnesium, Zink
 4. Mangan, Eisen
 5. Cer, Lanthan
- u. s.

Für diese Anschauungswe
 Character der Elemente. Fern
 merkwürdige Gesetzmäßigkeit
 die sich bei den salzfähigen E
 neue Gesetz in folgenden Sät

Die Salze, welche eine
 Diade bildet, haben :

- a. Gleiche Anzahl Kry
 respective wasserfrei, — oder
- b. Das Salz hat einen hö
 Aequivalenten, dessen Base in
 valent besitzt.

Die Uebergangsglieder
 bilden in dieser Beziehung au

In der ersten Diade müs
 da sie das kleinere Aequivalent
 sergehalt, als die Kalisalze ha

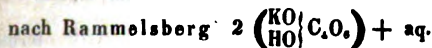
Die Strontiansalze den höheren Wassergehalt zeigen. Strontium zeigt in seinen Salzen einen Wassergehalt, der in der Mitte steht zwischen demjenigen der Salze der ersten und zweiten Diade.

In den folgenden Tabellen werden das Gesetz am besten dargestellt. Es befinden sich darin die Diaden, deren Glieder einfache Oxyde bilden und deren Salze uns genauer beschrieben sind *).

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

Säuren	Kali	Natron
arschweflige	wasserfrei	5 aq.
arschweflige	"	8 aq.
arschwefelsäure	"	2 aq.
arschwefelsäure	"	10 aq.
arsmetall	"	4 aq.
arssäure	"	2 aq.
arsmetall	"	4 aq.
arsor	"	4 aq.
arsorsäure	"	wasserfrei
arsrocyanmetalle	3 aq.	12 aq.

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



Säuren

Ferridcyanmetalle
Chromsäure
Malcinsäure
Essigsäure
Weinschwefelsäure
Fumarsäure
Bernsteinsäure
Weinsteinsäure
Citronensäure
Brenzweinsäure

Die einzigen Ausnahmen, die bei diesen finden, bilden die Traubensäure- und Oxalsäure, bei diesen bis jetzt noch kein Natriumsalz, als das Kalisalz, bekannt ist.

2. Baryum und Strontium. Aeq.

Säuren

Unterschweflige
Tetrathionsäure
Schweflige
Unterschwefelsäure
Jodmetalle
Jodsäure
Brommetalle
Bromsäure
Chlormetalle
Salpetersäure
Chlorsäure
Adipinsäure
Milchsäure
Brenzweinsäure
Amylschwefelsäure
Harnsäure
Traubensäure
Rhodanmetalle
Essigsäure
Oxalsäure

*) Croft fand 7 Aeq. Wasser in Krystallen enthalten.

Säuren	Baryt	Strontian
arsäure	6 aq.	6 aq.
steinsäure	wasserfrei	8 aq.
sensäure	"	4 aq.
cyanmetalle	6 aq.	15 aq.
nsäure	2 aq.	5 aq.
"	5 aq.	8 aq.
steinsäure	wasserfrei	wasserfrei
nsäure	8 aq.	10 aq.
elsäure	4 aq.	4 aq.
rsäure	wasserfrei	4 aq.

zigen Ausnahmen in dieser Gruppe bilden die Weinschwefel-
die Citronensäure-Salze.

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

Säuren	Zinkoxyd	Magnesia
efflige	2 aq.	6 aq.
schwefelsäure	6 aq.	6 aq.
efelsäure	7 aq.	7 aq.
ure	2 aq.	4 aq.
säure	6 aq.	6 aq.
metalle	1 aq.	6 aq.
säure	6 aq.	6 aq.
tersäure	6 aq.	6 aq.
cyanmetalle	3 aq.	12 aq.
an " "	wasserfrei	4 aq.
nsäure	2 aq.	3 aq.
schwefelsäure	2 aq.	4 aq.
äure	4 aq.	4 aq.
rsäure	8 aq.	8 aq.
steinsäure	wasserfrei	12 aq.
lsäure	6 aq.	10 aq.
ensäure	2 aq.	14 aq.
säure	6 aq.	6 aq.
schwefelsäure	2 aq.	4 aq.
rsäure	wasserfrei	5 aq.

Ausnahme in dieser Gruppe bilden die Ameisensäure-Salze.

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

Säuren	Eisenoxydul	Manganoxydul
efflige	2½ aq.	2½ aq.
efelsäure	7 aq.	7 aq.

Säuren				
Chlormetalle
Weinschwefelsäure
Oxalsäure
Milchsäure

5. Silber und Blei. Aeq. 10

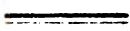
Säuren				
Unterschwefelsäure
Jodmetalle
Jodsäure
Brommetalle
Bromsäure
Chlormetalle
Chlorsäure
Salpetersäure
Essigsäure
Weinschwefelsäure
Oxalsäure
Fumarsäure
Bernsteinsäure
Alloxansäure
Äpfelsäure
Weinsteinsäure
Citronensäure
Brenzweinsäure
Amylschwefelsäure
Traubensäure
Buttersäure
Mellithsäure

Die einzige Ausnahme in dieser Gruppe, b
säure.

Die Salze der übrigen Gruppen untersucht, daß man keine Uebersicht — Die zweite oben angeführte Gruppe: eine eigene Gesetzmäßigkeit im Kry Strontiansalze haben nämlich mit dem Gehalt an Aequivalenten Krystallwasser, um 4 aq. höheren Wassergehalt.

Die folgenden Salze entsprechen diesem letzteren Gesetz.

	Baryt	Strontian	Differenz.
Schweflige Säure	1 aq.	5 aq.	4 aq.
Carbonationsäure	2 aq.	6 aq.	4 aq.
Metalle	2 aq.	6 aq.	4 aq.
Metalle	2 aq.	6 aq.	4 aq.
Metallsäure	—	4 aq.	4 aq.
Metallsäure	1 aq.	5 aq.	4 aq.
Metallsäure	1 aq.	5 aq.	4 aq.
Metallsäure	—	4 aq.	4 aq.
Metallsäure	—	4 aq.	4 aq.



die chemischen Bestandtheile des Gehirns;

von Dr. *Wilhelm Müller*.

Erste Abhandlung.



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

die älteren Forscher bei derartigen Untersuchungen, wobei man sich begnügte, die Menge des enthaltenen Eiweißes, Fettes, des Wassers, der sog. Extractivstoffe zu bestimmen, wo unter den letzteren die verschiedensten Stoffe zusammengefaßt werden, deren weitere Trennung und Reindarstellung nachlässigte, während gerade in ihnen eine Reihe wichtiger Vorgänge, wie sie im Verlauf des Lebens in den verschiedenen Organen auftreten, am deutlichsten ausgespiegelt; andererseits aber auch von den Schwierigkeiten, welche sich der Untersuchung dieser zusammengesetzten und namentlich so fettreichen Substanzen des Gehirns immer in den Weg stellten. Dieser letztere Umstand hauptsächlich der Grund war, weshalb die Forschung mit Vorliebe gerade den Fettbestandtheil der Aufmerksamkeit zuwandte, und die zum Theil schon erlangten Resultate, welche Vauquelin bei seiner Untersuchung des Gehirns erhielt, boten die Anhaltspunkte für die spätere Forscher die Kenntniss der fette Bestandtheile des Gehirns zu vervollständigen suchten.

Die epochemachende Arbeit Liebig's über die Eigenschaften des Fleisches war es, welche zuerst die wohlcharacterisirten Umsetzungsproducte aus dem wässerigen Auszug der Organe sich aufzuweisen ließ, doch schien es, als ob das Gehirn derartige Umsetzungsproducte ermangele, als ob es in seiner Zusammensetzung eigenthümliche Verhältnisse gegenüber den übrigen Organen böte. So gelang es Liebig*) selbst nicht, die fette Bestandtheile des Gehirns aufzufinden. Nicht glücklich

*) Diese Annalen LXII, 292.

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

iner vortrefflichen **Abhandlung** über die vergleichende des Gehirns der Menschen und Wirbelthiere den in löslichen Bestandtheilen desselben, welche uns zuzuschäftigen sollen, einen eigenen Abschnitt widmete. Methode, welche dieser Forscher befolgte, bestand darin, Gehirn, von seinen Häuten, Arterien und überhaupt so viel als möglich befreit, zerrieben und mit Wasser t wurde. Die sauer reagirende röthliche Emulsion 2 Stunden stehen gelassen, hierauf die oberhalb des en Gehirns stehende Flüssigkeit abgossen und . Das sauer reagirende klare Filtrat wurde durch ser gefällt und bei gelinder Wärme eingedampft, och ein geringer Theil der Albuminate sich abschied. igkeit, längere Zeit der Ruhe überlassen, schied keine ab, woraus Bibra auf die Abwesenheit von Kreatin Eben so wenig gelang es Bibra, trotz sorgfältiger hung, Inosinsäure, Inosit und Hypoxanthin im Gehirn schen nachzuweisen. Dagegen fanden sich flüchtige n Wasserauszug des Gehirns, unter denen sich die säure durch Reduction von Silberlösung characterisirte, ehsäure. Zugleich spricht Bibra die Vermuthung s neben Milchsäure noch eine andere nicht flüchtige n wässerigen Auszug des Gehirns vorhanden sein

Liebig spricht in seiner oben erwähnten Arbeit e Flüssigkeiten des Fleisches von der Anwesenheit säuren im Gehirn, und es scheint diese Angabe Bibra n zu sein. Es heifs daselbst *) : „Die Behandlung stanz des Gehirns und der Leber bot in der Unter- eine Menge Eigenthümlichkeiten dar, welche einem en Studium dankbare Resultate versprechen. So

z. B. erhält man, wenn die G zu einer dünnen Milch zerrieb geseiht und zum Sieden erhitzt alles Gehirnfett enthalten ist, un Flüssigkeit, welche, von den einen Strom Kohlensäure und salze enthält, von denen da Beide sind in Wasser löslich weissen flockigen Niederschlag

Diese Angabe Liebig's v weiterer Verfolgung Herr v. forderte; die Untersuchung w laboratorium geführt und ich d von Hrn. v. Gorup-Besanez stützt.

Es wurden Anfangs nur M nommen. Dieselben wurden m Milch unter Zusatz von destill 12 bis 18 Stunden durch ein gelaufene Flüssigkeit hierauf z ein Colatorium das Coagulum v keit getrennt. Die Flüssigkeit erhielt sie Anfangs immer mehr ging das Durchlaufen anfäng immer langsamer von Statten t trächtlicher Theil der Flüssigk Colatorium zurück. Auf den wurde der Flüssigkeit etwas zugesetzt; aber auch dadurch vollkommen klares Filtrat zu jedoch vollständig; es scheint eiweifsartigen Körper des Geh denn wurde die Flüssigkeit

fallen gelassen, so schied sich immer das Coagulum in groben Flocken ab, die Flüssigkeit lief klar und durch das Colatorium und konnte durch Pressen voll- vom Coagulum getrennt werden.

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

Die Flüssigkeit, welche nun die beiden von Liebig erhaltenen Barytsalze enthalten mußte, wurde bei gelinder Verdampft. Während des Verdampfens bildeten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit gelbliche weiche Massen und eben so am Boden der Schale ein körniger gelblicher Absatz, der um so mehr zunahm, je weiter die Flüssigkeit eingeeengt wurde. Dieser Absatz wurde von der Flüssigkeit durch das Filtrum geschieden; er wurde beim Erhitzen zu einer gelben hornartigen Masse, die auf dem Wasserbad mit Hörngeruch unter Zurücklassung von Ölbildungsteile und durch ihre Reactionen als ein eiweißartiger Niederschlag sich kund gab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf dem Wasserbad weiter eingedampft, bis sie zuletzt eine gelblichen, von grauen membranösen Flocken durchdrungenen Syrup darstellte. Dieser wurde, um die beiden Barytsalze zu trennen, mit starkem Weingeist versetzt, wobei sich ein membranös-flockiger weißer Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wurde mit 84procentigem Weingeist erschöpfend gewaschen; der Weingeist mußte das in Alkohol lösliche, der

Rückstand das in Wasser lösliche Salz gab jedoch an kaltes und kochendes W geringe Menge von löslicher Substanz dampfen in Form gelblicher drusiger v abschied. Beim Erhitzen auf Platinblech Horngeruch und Hinterlassung von seb Wasser lösten sie sich leicht wieder auf Lösung liefs sich durch Essigsäure und sowie durch Salpetersäure die Gegenwa thun. Eben so characterisirte sich der Theil des Rückstandes durch die violette felsäure und kochender Salzsäure, sowie auf dem Platinblech hinlänglich als zur artigen Körper gehörig.

Der alkoholische Auszug war gelb, stark alkalisch. Derselbe gab mit stark so fast mit allen Metallsalzen weifse flocc unlösliche Niederschläge. Beim langsamen die Flüssigkeit zahlreiche glänzende feine sich unter dem Mikroskop mit den bek Krystallen des Cholesterin zeigten. Als und weiter eingeengt wurde, schied sich Menge eines braungelben schmierigen F diesem wurde die Flüssigkeit durch Filtr Filtrat ging sehr schwer durch und zeig zigstündigem Stehen zahlreiche viereckig Chlornatrium und Kreatin waren und nach Stoff angegebenen Verfahren rein dargestellt Mutterlauge enthielt flüchtige Säuren, die nachweisen liefsen; andere wohlcharacter sich in ihr bei der geringen Masse, welche bote stand, nicht nachweisen. 25 Pfund ich nach derselben Methode in Angriff

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

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

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

Bei dem Versuch die von Städeler und Frerichs (Monatsh. Chem. u. Pharm. 1855, 10, 10) bei der Untersuchung der parenchymatösen Flüssigkeiten der Gewebe in Anwendung gebrachte Methode. Ich modificirte dieselbe wegen des großen Fettgehalts des Gehirns in der Art, daß letzteres mit destillirtem Wasser zu einer dünnen Milch zerrieben wurde. Der Emulsion wurde nun so viel Bleizuckerlösung zugesetzt, bis sie nach einiger Zeit in eine blutroth gefärbte obere und eine den Gehirnbrei enthaltende untere Schicht sich schied. Die Flüssigkeit wurde 12 bis 18 Stun-

den stehen gelassen, hierauf gleichmäßig vertheilt, durch durchgelaufene Flüssigkeit unterschied sich dabei in ein graues Coagulum und eine vollsaure Flüssigkeit, welche durch zuckerlösung zugesetzt worden nur unvollständig, das Durchfiltratorium ging schwer von sich schließlich, so daß ein Tuch zurückblieb. Ein weiteres und nochmaliges Aufkochen brachte vollständige Trennung der Flüssigkeit. Das Filtrat wurde seines Volumens eingedampft und schlag mehr hervorbrachte, und essigsaurem Bleioxyd versetzt, wässern, weißen, flockigen Niederschlag, überschüssige Blei im Filtrat durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, eine geistige Lösung des Rückstandes in Alkohol von essigsauren Salzen durch Schwefelsäure durch vorsichtige Abdampfung unlöslichen schwefelsauren Bleisulfates, sodann in der bei den einzelnen Substanzen weiter behandelt. Die Menge der Gehirne betrug 50 Pfund, sie wurden in der nachfolgenden aufgeführten Stoffe zerlegt, die erstere als Bestandtheile der Gehirne ergaben.

Harnsäure.

durch basisch-essigsäures Blei in der Flüssigkeit brachte weisse Niederschlag wurde in vielem Wasser theilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelblei wurde eingedampft und nahm nach eine bräunliche Farbe an. Auf der Oberfläche der schied sich eine glänzende Krystallhaut ab und Krystalle vermehrten sich noch beim Erkalten und dem Stehen. Als keine Zunahme mehr bemerklich wurden sie auf einem Filter gesammelt. Dieselben glänzende dunkelbraune Körner und Blättchen dar; chemisch untersucht zeigten sie theils die bekannten Tafeln der Harnsäure, theils dunkelbraune runde welche auf Zusatz von Essigsäure und Erwärmen kalt nicht veränderten. Auf dem Platinblech erhitzt en sie sich, schmolzen unter Harngeruch und Entg weisser, nach Cyan riechender Dämpfe, und ver zuletzt vollständig, ohne einen Rückstand zu hintern Wasser sind beide Körper so gut wie unlöslich, leicht löslich in Kalilauge. Die Murexidprobe gab Eesenheit von Harnsäure unzweifelhaft zu erkennen; erschwand die violette Färbung auf den Zusatz von llich rasch, um einer rothgelben Platz zu machen. ere Verhalten deutet auf die gleichzeitige Anwesen Xanthin oder Hypoxanthin neben Harnsäure; ich e, beide von Harnsäure zu trennen und für sich zu en; leider ging während dieses Versuchs das ge tur Disposition stehende Material, das ohnehin kaum betragen hatte, zu Grunde. Ich mus es daher un en lassen, ob jener in braunen Kugeln auftretende zur Gruppe von Xanthin und Hypoxanthin gehört,

oder ob er identisch ist mit
 schen Bleiniederschlag des
 gleichfalls in Kugeln sich zeig
 welchen der genannte Fors
 Materials wegen nicht weiter

In

Das Filtrat von den H
 etwas weiter eingedampft, bis
 sigkeit auf den Zusatz von Alk
 hierauf nach dem Vorgang von
 dem gleichen Volum' Alkohol
 die Trübung verschwand. E
 während mehrtägigen Stehens
 der Flüssigkeit zahlreiche, gl
 sternförmig gruppirte durchsi
 Diese wurden auf einem Filte
 Wasser wiederholt umkrystall
 Eigenschaften :

Rhombische glänzende Pr
 rosettenförmig gruppirt, von
 Wasser sehr leicht, in kaltem
 kochendem leichter löslich;
 Lösung beim Erkalten in Fo
 sich abscheidend. Auf dem K
 zend und unter Geruch nach
 stand verbrennend. Kupferlös
 reducirend. Mit Salpetersäure
 verdampft und hierauf mit C
 feuchtet beim nochmaligen V
 aber lebhaft rosenroth färben

*) Diese Annalen XCIX, 289.

es nach den physikalischen Eigenschaften der Kry-
d nach den angegebenen Reactionen von vornherein
rscheinlich, daß der Körper mit Inosit identisch sei,
e diese Vermuthung durch die Analyse noch be-

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

32 Grm. gaben bei 100° getrocknet und mit Kupfer-
yd verbrannt 0,196 Wasser und 0,461 Kohlen-
ure *).

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

e Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des
wie die Vergleichung der berechneten und gefunde-
the ergibt :

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

Inosit findet sich in beträchtlicher Menge im Ge-
den verarbeiteten 50 Pfund konnten gegen 10 Grm.
en krystallisirten Substanz gewonnen werden. Es
um so weniger zu verwundern, als dieser Körper,
ich von Scherer als Bestandtheil der Muskeln nach-
, in jüngster Zeit von Städeler und Cloëtta in
er Menge in den Säften der Lunge, Milz, Nieren
, und von Vohl**) sogar in den Früchten von

zu geringe Kohlenstoffgehalt scheint von einer unvollständigen
rennung in Folge der Anwendung von Kupferoxyd herzuführen.
e Annalen CI, 50.

Phaseolus communis aufgefunden worden. In allen diesen Organen eines der zahlreichen Umsetzungsproducten der eiweißartigen Substanzen darüber dürfte wohl Niemand ernstliche Zweifel haben, es sind keine Thatsachen bekannt, welche auf einer anderen Entstehungsweise von Inosit in diesen Organen hinführen könnten. Seine Bildung im Thierkörper scheint jedoch auch nach den Versuchen von Großen der Milchsäure im Zusammenhange mit der Inositbildung. Inosit ist bekanntlich der geistigen Gährung gegenüber zerfällt er in Berührung mit Fermenten in Essigsäure und Buttersäure. Es ist nicht unüblich, dass auch in den Geweben selbst eine solche Umwandlung im Verlauf des Stoffwechsels stattfindet. Bekanntlich hat Dupre-Besanez in einer Arbeit über die Zusammensetzung und Bestandtheile einiger Drüsensäfte auf eine Verbindung, welche der Milchsäurebildung im Organismus analog ist, nämlich durch Oxydation eines der höheren Leucinreihe. So wenig sich gegen die Möglichkeit eines solchen Vorganges einwenden lässt, so wenig ist die Gegenwart von Inosit als eine gewisse Quelle der Milchsäurebildung in den Geweben zu betrachten, um so mehr, als die höheren Leucinreihe bis jetzt nur in drüsigen Organen nachgewiesen werden konnten, und gewiss nicht in jenem, welchem die Milchsäure entsprechen würde. In Harnstoff ein Spaltungsproduct von Kreatin, welches sich nicht vorzufinden scheint.

Kreatin.

Der Rückstand des Filtrats von dem oben beschriebenen behandelten Menschenhirn wurde mit Wasser extrahirt, so lange dieser etwas aufnahm.

sich stets eine geringe Menge Cholesterin und ein
schmieriges Fett ab. Wurde die Flüssigkeit durch
von diesen Absätzen geschieden und mehrere Tage
stehen gelassen, so bildeten sich in dem Filtrat zahl-
Krystalle, theils in Form regelmässiger Tetraëder und
er, theils in Form viereckiger flacher Tafeln und feiner

Als keine Zunahme dieser Krystalle mehr bemerklich
wurden dieselben gesammelt und getrocknet. Wurden
rauf mit kochendem Weingeist behandelt, so lösten sie
r theilweise in demselben auf, ohne dafs sich beim
n etwas absetzte; wurde die Lösung verdampft, so
sehr regelmässige durchsichtige Tetraëder erhalten,
aus Kochsalz bestanden, vermischt mit einer sehr
utenden Quantität organischer Substanz. Der in ko-
m Weingeist ungelöst gebliebene Rückstand löste sich
in warmem Wasser und konnte durch wiederholtes
stallisiren aus demselben rein erhalten werden. Der
ese Weise gewonnene Körper zeigte nun folgende
schaften :

rblose, glänzende, durchsichtige Nadeln und flache
ige Tafeln, ohne Geruch und Geschmack, ohne Reac-
f Pflanzenfarben. In kaltem Wasser ziemlich schwer,
nem leichter löslich; sehr schwer löslich in kochendem
eist.

uf dem Platinblech erhitzt Anfangs durch Verlust des
lwassers matt und undurchsichtig werdend, hierauf sich
zend und unter Horngeruch ohne Rückstand ver-
nd.

t Kalkhydrat und etwas Wasser zusammengerieben
Spur von Ammoniak entwickelnd.

egen Reagentien vollkommen indifferent.

ird die Lösung der Krystalle mit Salzsäure oder Sal-
ure versetzt und rasch eingedampft, so bilden sich

feine rhombische Prismen; beim
bleibt ein krystallinischer Rück
untersucht aus einer Anhäufung
seitiger Tafeln besteht.

War es nach dem ganz
wahrscheinlich, daß dieselben
so wurde diese Vermuthung
gebnis der Krystallwasser- u
welcher das vorhandene Materi

0,186 Grm. der Krystalle

0,0235 Wasser = 12,63 pC.

0,1635 Grm. entwässertes

verbrannt 0,837 Platinsalmiak.

Daraus ergibt sich folgen
rechneten und gefundenen Wer

	bere
8 Kohlenstoff	48
4 Sauerstoff	32
3 Stickstoff	42
9 Wasserstoff	9
2 Wasser	18

Das Kreatin findet sich nu
Gehirne und zwar konnte ich
nachweisen. Während Liebig
einem mageren alten Pferd nah
Ochsenfleisch 30 Grm. und vor
72 Grm. erhielt, betrug die ges
schenhirnen dargestellten Krea
man das Gewicht eines menschl
zu 3 Pfund, so wurde aus 24
Gramm gewonnen. Diese hö
allerdings sehr begreiflich ersch
Nachforschungen mehrerer Che
konnte. Erst als ich so viel

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

Leucin.

ie bereits Eingangs erwähnt, gelang es mir nicht,
er beim Gehirn des Menschen befolgten Methode im
hirn Kreatin aufzufinden. Statt desselben wurde in dem
lischen Auszug des Rückstandes beim Verdunsten ein
linischer Körper in geringer Menge abgeschieden, der
mikroskopischen Verhalten nach mit Leucin identisch
chien und um so mehr für Leucin gehalten werden
, als Städeler und Frerichs*) in ihrem Aufsatz
ie Verbreitung dieses Körpers im Organismus angeben,
im Gehirn gefunden zu haben. Auch nach der an-
Methode gelang es nicht, in dem Filtrat der Bleinieder-
e Kreatin im Gehirn des Ochsen nachzuweisen; dafür
ich hier jener in seiner Gestalt dem Leucin täuschend
e Körper in etwas gröfserer Menge wieder vor.

u seiner Darstellung wurde das durch Schwefelwasser-
on überschüssigem Blei befreite Filtrat des basischen
derschlags zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Al-
aufgenommen, worin sich die Masse ohne Rückstand
er braunrothen klaren Flüssigkeit löste und hierauf die
lauren Salze durch schwefelsäurehaltigen Weingeist ge-
Das Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Baryt-
r von überschüssiger Schwefelsäure befreit und hierauf
asserbad bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Der
e, stark bratenartig riechende Rückstand wurde mit

Weingeist von 84 pC. versetzt, weisse Trübung bei jedem neuen Umrühren, nach kurzer Zeit aber den ganzen Rückstand wieder versetzen mit absolutem Alkohol, die Trübung sichtigkei stark und es schied sich ein flockiger Körper ab, welcher abfiltrirt wurde und zu einer dicken braunen Masse wurde hierauf mit dem gleichen Weingeist versetzt und stehen gelassen; nach 24 Stunden hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere schwarzbraune, und eine obere, weisse. Die untere wurde von dem Bodensatz abfiltrirt, vorsichtig bis zur Consistenz einer dicken Flüssigkeit und sodann zur Krystallisation in Wasser gelöst. Stehen hatten sich zahlreiche gelbliche Krystalle abgeschieden, welche, als keine Zinnkrystalle war, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Mikroskopisch untersucht zeigten sie eine radiär gestreifte runde Gestalt, welche Leucin täuschend ähnlich. Sie waren schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser gelöst. Sie schieden sich aus der kochenden Lösung in Form eines lockeren Niederschlages ab. Durch mehrmaliges Umrühren mit Weingeist wurden sie rein erhalten. Eigenschaften :

Weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver, ohne Geschmack, gegen Pflanzenfarbstoffe indifferent. In Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwerer, in absolutem leichter löslich, in absolutem Weingeist schwerer löslich, in heissen alkoholischen Lösung in Form eines lockeren Pulvers beim Erkalten sich absondernd.

auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzend und unter Geruch ohne Rückstand verbrennend.

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

Gegen Reagentien vollkommen indifferent.

Die mikroskopische Krystallform ist die concentrisch gestrichelte sehr feiner Nadeln.

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

Es ist sehr schwer zu bestimmen, worauf dieser hohe Stickstoffgehalt dieses dem Leucin so ähnlichen Körpers be-

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

Diese Annalen XCVIII, 15.

gehalt merkwürdigerweise mit dem für der Leucinreihe berechneten nahe überein mit dem Körper $C_8H_9NO_4$, für den die Ber verlangt. Es wäre dieses Vorkommen werther, als auch von der Gruppe der flü deren einzelne Glieder in ihren Eigensch nahe stehen, gewöhnlich mehrere neben men pflegen und das von Gorup-Besa speicheldrüse nachgewiesene gleichzeitig Leucin und einem seiner Homologen lä nicht ablängnen, dafs auch in anderen O selbst ohne die gleichzeitige Anwesenheit höher stehende Glieder derselben homolog finden *). Jedenfalls weisen die vorlie darauf hin, dafs es nicht genügt, die Ide terisirter Körper durch die blofse Krystal gemeines Verhalten festzustellen, sonder Forschung auch hier noch ein ziemlich w nutzung offen steht, und mancher bisher Körper bei genauerer Untersuchung als rerer nahe stehender sich ergeben dürfte

Physiologisch merkwürdiger erschein verschiedener Stoffe in den Gehirnen des Ochs. Es war mir nicht möglich, im G Leucin oder einen ihm nahestehenden K Es wurde im menschlichen Gehirn bis j

*) Das Vorkommen dieser Körper scheint kein einer wiederholten Untersuchung der Bauch sen konnte von Gorup-Besanez, jenen nicht wieder finden, dagegen fand dersel sehr nahe stehende Körper, von denen s gehalt mit dem von mir im Gehirn gef stimmen.

Leucin gefunden, und zwar in sehr kleiner Menge von
chs und Städeler bei einer an acuter Leberatrophie
benen Frau, also unter Verhältnissen, wo auch in den
anderer Organe reichliche Mengen von Leucin sich
Dagegen untersuchten beide Forscher das Gehirn ah
s verstorbenen Kranken zweimal mit zweifelhaftem Re-
Die Gehirne, welche ich zur Untersuchung verwen-
stammten größtentheils von Tuberkulösen und Pneu-
chen; trotz der größten Sorgfalt und wiederholter
scopischer Untersuchungen gelang es mir nie, Spuren
leucin im Krystallisationsrückstand nachzuweisen. An-
seits gelang es mir nicht, Kreatin als Bestandtheil des
ehirns nachzuweisen, obwohl dasselbe im Filtrat der
iederschläge ohne große Mühe aufzufinden sein mußte
die erste Untersuchung von 25 Pfund Ochsenhirn sogar
derselben Methode wie die der menschlichen Gehirne
nommen worden war. Auch war die in Arbeit genom-
Menge so bedeutend, daß nicht Mangel an Material an
m negativen Fund Schuld tragen konnte. Es ist dieses
alten in der That überraschend; denn bei der Gleichheit
er elementaren Structur und den physikalischen Eigen-
ten der Nervensubstanz in den verschiedenen Thier-
en mußte eine derartige Abweichung im chemischen
alten unerwartet sein. Es steht indessen diese That-
e keineswegs ohne Analogie da. Wir erinnern hier nur
ie Galle des Schweins; Niemand wird aus der Structur
Schweinsleber oder ihren physikalischen Eigenschaften zu
Schluß hingeleitet werden, daß ihr Secret von dem
erer Lebern sich unterscheide; und doch liefert sie eine
refelfreie, die Leber des Menschen und der meisten
elthiere eine schwefelhaltige Galle. Eben so dürfte es
t unbekannt sein, daß in den Muskeln niederer Thiere
in sich findet, welcher Körper in denen höherer Thiere

bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnten; sie liefen sich noch vermehren; sie sind alle ein und dasselbe: daß nämlich der Grundplan des Stoffumsatzes und Stoffwechsels in allen Thieren derselbe bleibt, daß derselbe auch und namentlich der intermediären Stoffe in verschiedenen Thierspecies und in derselben nach Alter und Geschlecht verschiedene Nuancirungen darbieten kann, daß der Zusammenhang zum größten Theile nicht entrückt ist.

Flüchtige Säuren des Gehirns

Die Anwesenheit flüchtiger Säuren im Gehirn konnte um so eher vorausgesetzt werden, als nicht nur in den Säften des Organismus, sondern auch im Gehirn schliessen liefs, sondern auch die Anwesenheit von Ameisensäure wurde. Zu ihrer Darstellung wurde die wässrige Auszug des Menschenhirns mit Ameisensäure im Ueberschufs versetzt. Der Geruch flüchtiger Säuren sich entlocken unterworfen. Das erhaltene Destillat war von intensivem jedoch keineswegs von Ameisensäure und Buttersäure. Ein saurem Silberoxyd entstand ein Niederschlag, welcher sich schon in Wasser beim Kochen größtentheils reducirte, sich beim Erkalten nicht; beim Verdampfen noch eine sehr geringe Menge flüchtiger Säure nicht in hinreichender Menge, die Sicherheit zu bestimmen, wiewo

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

Der wässrige Auszug des Ochsenhirns wurde, da das dampfte Filtrat von den Bleiniederschlägen beim Vermischen mit Alkohol und Aether aufser den dem Leucin ähnlichen keine weiteren Krystalle abschied, nach Vereinigung mit einer saueren Mutterlauge mässig concentrirt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und gleichfalls der Filtration unterworfen. Das übergehende Destillat war sehr sauer, intensiv sauer und von hervorstechendem Essigeruch. Es wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten schieden sich grofse prismatische Tafeln von essigsäurem Natron aus, welche entwässert wurden. Beim weiteren Verdunsten blieb ein seidenförmiger fester krystallinischer Rückstand. Dieser wurde mit verdünnter Phosphorsäure destillirt. Das stark saure Destillat von intensivem Essigsäuregeruch reducirte Silberoxyd in der Kälte und beim Erwärmen nur sehr schwach. Es wurde daher sogleich mit Barytwasser neutralisirt und eingedampft. Nach längerem Stehen schieden sich zahlreiche prismatische Nadeln aus, welche gesammelt wurden. Mit Schwefelsäure erwärmt entwickelten sie den Geruch von Essigsäure, eben so mit Schwefelsäure und Alkohol den Geruch des Essigäthers. Die Atomgewichtsbestimmung bestätigte die Voraussetzung, dafs die Krystalle essigsäurer Natron seien.

4 Grm. bei 100° getrocknet lieferten nach dem Glühen 1,4 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 59,7 pC. Baryt. Die Berechnung verlangt für den essigsäuren Baryt 60,03 pC. Baryt.

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

säure, von denen aber letztere kommen kann, weil selbstverstaure jedenfalls zum Theil von d Blei herrührte und die angewand liefs, ob auch aufserdem Essigsä

Milchsä

Sie wurde von Bibra im stillationsrückstand der flüchtigen frischen Wasserauszügen nach dargestellt. Es ist mir nicht n Gehirn nachzuweisen, sondern a bestimmung des Kalksalzes die Id mit Milchsäure festzustellen.

Das Verfahren der Darstel rückstand der flüchtigen Säuren ficirt, dafs gleichzeitig auf die N Bernsteinsäure Rücksicht genom diesem Zweck der Retorteninhal hirt, als sich derselbe noch gelbl Zeit hindurch der Fall war. I wurde sodann vorsichtig mit der einer geräumigen Glasschale de einem mäfsig warmen Ort überla saure Syrup, welcher beim V jedoch selbst nach achttägigem stallen an seinen Rändern wahr steinsäure in der ätherischen Lö wurde der Rückstand mit absol in dem er sich leicht und vollstä Flüssigkeit löste. Die alkoholisc milch versetzt, zur Abscheidung saurem Kalk gekocht und kochend

sich eine sehr beträchtliche Menge weißer, theils
, theils nadelförmiger sehr feiner Krystalle aus,
mikroskopisch die bekannten büschelförmigen Gestalten
sauren Kalks zeigten. Durch wiederholtes Umkry-
n aus starkem Weingeist wurden die Krystalle rein
und zeigten nun folgende Eigenschaften :

fses ziemlich leichtes Pulver, ohne Geruch und Ge-

In Wasser und kochendem Weingeist leicht, in
schwer löslich, aus der kochend heißen alkoholischen
größtentheils in Form einer weißen krystallinischen
sch abscheidend. Auf dem Platinblech erhitzt sich
end und mit Hinterlassung eines Rückstandes von
urem Kalk verbrennend. Mikroskopisch untersucht
feiner Nadeln darstellend, deren Spitzen sich ge-
berühren.

Bestimmung des Atomgewichts und des Krystall-
ergab folgende Zahlen :

7 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,082 Wasser
pC. Krystallwasser.

5 Grm. entwässerter milchsaurer Kalk hinterließen
im Glühen 0,0915 kohlsauren Kalk, entsprechend
C. Kalkerde = 18,49 pC. für krystallisirtes Salz.

Zusammensetzung entspricht der des milchsauren
t 5 Aeq. Krystallwasser, wie die Vergleichung der
ten und gefundenen Werthe ergibt :

	berechnet		gefunden
q. Milchsäure	81	52,59	51,91
, Kalk	28	18,18	18,49
, Wasser	45	29,23	29,60
q. milchsaurer Kalk	154	100,00	100,00.

Milchsäure ist gleich dem Inosit in sehr beträcht-
menge im wässrigen Auszug des Gehirns vorhanden ;

aus den untersuchten 50 Pfund Ochsen 12 Grm. milchsauren Kalks gewonnen wirklich durch Spaltung des Inosits sich andere Verbindungen zu ihrer Entstehung sind Fragen, welche bereits oben ange die jedoch bei dem gegenwärtigen Kenntnisse sich nicht mit Sicherheit Jedenfalls scheint die beträchtliche Menge im Gehirn sich vorfinden, auf ein wechs zwischen beiden hinzudeuten.

Aufser den im Vorhergehenden mi keine Körper im wässrigen Auszuge de können, deren Menge eine hinreichend ihrer Zusammensetzung gestattet hätte. des Wasserextracts sind damit jedoch k Schon oben wurde ein brauner, in mik auftretender stickstoffhaltiger Körper er Harnsäure aus dem basischen Bleiniedersch Der basische Bleiniederschlag enthält aber stickstoffhaltigen Körper, den ich leider des zu Gebote stehenden Materials wegen suchen konnte. Wird nämlich die braune lauge des Inosits, nachdem bei fortgesetz solutem Alkohol keine neuen Inositkryst scheiden, mit Barytwasser neutralisirt, w weder einen Niederschlag noch eine Tri Flüssigkeit sodann auf den vierten Theil mit wenigstens dem gleichen Volum abso setzt, so entsteht ein weißer Niedersch Filter gesammelt und getrocknet grösst baryum mit einer sehr geringen Menge besteht. Wird das Filtrat dieses Nieder

syrupdicke Rückstand längere Zeit der Ruhe über-
 scheiden sich gelbliche, körnige und warzenförmige
 Krystalle aus. Diese Krystalle lösen sich leicht in
 und kaltem wie kochendem Weingeist, und können
 unter Umkrystallisiren reiner erhalten werden. Auf
 erhitzt schwärzen sie sich, verbrennen unter
 mit leuchtender Flamme und hinterlassen einen
 von kohlen saurem Baryt. Die Abscheidung in
 und warzenförmigen gelblichen Krystallen, so wie
 stoffgehalt der Verbindung schien Anfangs auf Ino-
 zu deuten; dagegen sprach jedoch die leichte Lös-
 der Krystalle auch in kaltem Alkohol, während ino-
 Baryt selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich
 Reaction mit schwefelsaurem Kupferoxyd zeigte
 f's Entschiedenste, das Inosinsäure in der Verbind-
 ht zugegen war. War nämlich letzteres der Fall, so
 ein Zusatz von schwefelsaurem Kupfer zur wässeri-
 ung der Krystalle ein weißer Niederschlag von
 saurem Baryt und zugleich ein hellblauer von inosin-
 Kupferoxyd entstehen; dieß trat jedoch nicht ein;
 sämtlicher schwefelsaurer Baryt als weißer Nie-
 heraus, die überstehende Flüssigkeit blieb jedoch
 klar und beim Sammeln des Niederschlags auf
 lter zeigte sich keine Spur von einer blauen Fär-
 lit basisch - essigsäurem Bleioxyd giebt die wässrige
 der Krystalle sogleich einen voluminösen weißen
 lag. Die angegebenen Reactionen zeigen hinläng-
 wir es hier mit einem noch nicht bekannten stick-
 gen Körper zu thun haben, welcher die Eigenschaften
 ure zu besitzen scheint, wie die Verbindung mit
 d Blei schliessen läßt.

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

schöpften Retortenrückstand
 tigen Säuren, in welchem
 beträchtliche Menge von s
 sich abscheidet, durch Filtr
 stallen trennt, das braune Fil
 filtrirt und das gewonnene k
 Wasserbade concentrirt und
 überläßt, so bilden sich in d
 förmige Krystalle, welche i
 stallisirt werden sie mehr ge
 Platinblech mit Horngeruch
 kohlensaurem Kalk bestehe
 dieser Krystalle giebt noch
 salpetersaurem Quecksilberox
 aber alle schrumpfen bei de
 sammen, dafs an ihre wei
 werden kann.

Schluss

Die Resultate der mitge
 folgendermassen zusammenfa

1) Das Gehirn des Mens
 in Wasser löslichen Bestan
 Kreatin.

2) Dagegen fehlt diese
 und ist hier wahrscheinlic
 Leucin oder dieses selbst ve

3) In beiden Gehirnen
 der allgemeinen Formel C_nH

4) Beide enthalten sehr

5) Das Gehirn des Ochs
 Harnsäure, daneben aber ein

Bernsteinsäure, Glycin, Kreatinin, Harnstoff, Cystin
rin konnten im Gehirn nicht aufgefunden werden.
e Vergleichung dieser Resultate mit den durch die
hungen der Muskelsubstanz und der drüsigen Organe
gewonnenen führt uns zu einigen nicht uninteres-
chlüssen über den Stoffwechsel im Gehirn gegenüber
Bestandtheilen des Thierkörpers. Die bahnbrechende
iebig's über die Bestandtheile der Fleischflüssigkeit
s, die Untersuchungen von Frerichs und Städeler,
p-Besanez, Cloëtta, Virchow u. A. über die
ensetzung der Drüsensäfte andererseits führen zu
lufs, daß die Spaltung der Albuminate im Bereich der
Organe eine von der in den Muskeln verschiedene
Hauptrepräsentanten der Spaltungsproducte eiweiß-
Körper finden wir in letzteren Kreatin und Kreatinin,
Leucin, Tyrosin und die verwandten Körper
in ersteren dagegen gerade Leucin und ihm homo-
rper, während Kreatin und Kreatinin fehlen. Sowohl
als Leucin finden sich dagegen im Gehirn vor; scheint
von der Umstand darauf hinzudeuten, daß ihr Vor-
hier nur von geringer Bedeutung sein kann, daß
demselben Organ bei verschiedenen Thierklassen
gleichsam vertreten, so zeigt dies noch entschie-
ie außerordentlich geringe Menge, in der sie sich
er den in Wasser löslichen Kohlehydraten vorfinden.
dies ein Verhältniß, das sich in gleichem Mafse in
asserigen Auszug anderer Organe nicht wieder findet.
et sich in den Muskeln allerdings Inosit und Milchsäure
Kreatin und Kreatinin; aber letztere sind der vor-
le Bestandtheil; eben so scheint es sich mit dem
ehalt der drüsigen Organe neben dem Inosit zu ver-
Man würde jedoch sehr im Irrthum sein, wenn man
hieraus auf einen langsameren oder geringeren Um-

satz der Albuminate im Gehirn schliessen zu dürfen. Der setzungsproducte im Gehirn ist der grösste Theil des abgespaltenen eiweisartigen Körper in Form des Wasserauszug des Gehirns sich durch die stickstoffhaltigen Spaltung des kleiner Theil derselben scheinbar zu trennen, um seiner weiteren Verwitterung entgegenzugehen; der bei weiteren Verwitterung entstehende eigenthümlichen Körper, dessen Zusammensetzung Fremy's und Bibra's angegeben ist, wie zur Zeit von Valenciennes, Couërbe's oder der Cerebrin findet sich in dem Coagulum durch die mit Bleizuckerlösung versetzt gewonnen wird, in sehr bedeutender Menge demselben durch Ausziehen mit Wasser heriges Trennen von Cholesterin leicht rein dargestellt werden kann. Die Anwendung von Schwefelsäure liefert ein vorläufiges Resultat meiner Untersuchungen, das ich mittheilen, durch den Weg einen phosphorfreien Körper zu gewinnen. Die allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers sind Säure Fremy's und Bibra's angegeben. Bei der Analyse Zahlen ergeben, die mit den von den genannten Forscher betrachteten Zahlen übereinstimmen. Das Vorkommen dieses merkwürdigen Körpers dessen procentische Zusammensetzung mit der der Gallensäuren hat, ein ähnliches Verhalten andererseits anreicht, deutet allerdings auf

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

langen, den 7. April 1857.

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

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

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

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

Schwefelsäure, so wie jene mit Blei
 besten mit salpetersäurehaltiger Schwefel-
 wendung von Strychn. purum, mag die
 sich vorliegen, oder mit viel Zucker ge-
 Stiche lassen, wenn mit gehöriger Um-
 — was ich besonders deshalb hervorhebe
 Zeit von jedenfalls incompetenter Seite
 Journalen diese Reactionen unsicher ge-
 ging ich zunächst zur Prüfung einiger

I. Wendet man statt Strychn. pur.
 nin an, so tritt die Reaction mit Kali
 Bleihyperoxyd und Acidum sulfuricum
 so scharf ein und hält eben so lange
 Strychnin.

II. Dasselbe gilt von dem salzsauren
 welchem es mir sogar scheinen wollte,
 ristische Farbe noch prachtvoller auftrat
 und salpetersaurem Strychnin.

III. Auch essigsäures Strychnin giebt
 ten Reactionen mit derselben Schärfe.

Es wurden nun zunächst Mischungen
 nin und Brechweinstein in verschiedenen
 reitet und in ihrem Verhalten zu Kali
 geprüft.

a) Von einer Mischung von glei-
 reinem Strychnin und Brechweinstein, w
 mengt worden war und im Ganzen 2 G
 den vierten Theil, brachte denselben in
 4 bis 5 Tropfen concentrirte Schwefelsäu
 das Ganze mittelst eines kleinen Pistill
 förmigen Masse. Wurde hierauf zu dies
 einer mäfsig concentrirten Auflösung v
 hinzugesetzt, so bildete sich um selber

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

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

Bei einem Gewichtsverhältnifs von 1 Theil Strychnin zu 10 Theilen Brechweinstein verlor die Reaction etwas an Intensität, nicht aber an Sicherheit und Schönheit.

Eine deutliche Abnahme der Dauer der Reaction war bei einem Verhältnifs der Mischung von 1 zu 10 merkbar, doch trat auch hier dieselbe in voller Deutlichkeit auf. Gegen das Ende der Reaction nahm die Masse eine grünliche ziehende Färbung an.

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

Dasselbe Resultat erhielt ich mit Mischungen von Wein- und Strychnin.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich einerseits, das die Reaction auf Strychnin zu den empfindlichsten gehört, die wir nur kennen, und das andererseits die Angaben Berzelius's auf einem Irrthume beruhen mußten. Da es nicht wohl anzunehmen war, das ihnen gar nichts Wichtiges zu Grunde liege, so prüfte ich, um der Sache möglichst auf den Grund zu kommen, Mischungen von

Strychninsalzen mit Brechweinstein in verschiedenen Verhältnissen.

Das Resultat dieser Versuche war folgendes:

Bei einer innigen Mischung von 1 Gewichtstheil saurem Strychnin und 20 Gewichtstheilen Brechweinstein tritt die Reaction mit Kali chromic. und Acid. sulfur. ein, indem die Masse beinahe augenblicklich in eine schwarze Lösung erhält.

Bis zu diesem Gewichtsverhältnisse tritt die Reaction auch hier ein.

Wird statt salpetersauren Strychnins saures genommen, so ist die Reaction mit chromic Acid. sulfur. auch bei 1 Gewichtstheil saurem Strychnin und 30 Gewichtstheile Brechweinstein noch zu beobachten, so verhält sich essigsaureres Strychnin.

Die Reaction auf Strychnin mit Bleisulfat und Schwefelsäure ist ebenfalls von grosser Schönheit. Sie wird, wie mir zahlreiche Beobachtungen haben, durch die Gegenwart von Brechweinstein Salzen überhaupt, oder freier Weinsäure nicht beeinträchtigt, mag man zu dem Versuch saures oder Strychninsalze verwenden.

Die Reaction tritt hier bei einem Gewichtsverhältnisse 1 zu 60 noch mit voller Sicherheit ein; die Reaction auf Strychnin mit weinsauren Salzen gemischter Erfahrung besser, statt der von Fresenius empfohlenen salpetersäurehaltigen Schwefelsäure reine Weinsäure zuwenden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Reactionen von weinsauren Salzen, Brechweinstein, oder die Reactionen auf Strychnin, wenn das Strychnin pur. vorhanden ist, mit chromsaurem Kali durchaus nicht beeinträchtigt, dass dieselbe

von salpetersaurem Strychnin an Empfindlichkeit verliert bei einem Ueberschusse von Tart. emetic. gänzlich im e läfst.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Grund dieses Ver- s darin liegt, dafs die durch die Einwirkung der efelsäure frei werdende Salpetersäure auf die Weinsäure zend einwirkt und dabei Zersetzungsproducte entstehen, e eine rasch reducirende Wirkung auf die Chromsäure en.

Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure wird dagegen aracteristische Reaction auch bei Gegenwart von wein- n Salzen mit voller Sicherheit hervorgerufen, wenn man salpetersaures Strychnin anwendet.

Es versteht sich von selbst, dafs, wenn man in gericht- n Fällen salpetersaures Strychnin und Weinsäure in der tersuchenden Substanz hätte, man bei der Anwendung Verfahren von Stafs das Strychnin doch nur als es und nicht in der Form eines Salzes erhält, und h die obigen Thatsachen ohne Einfluss auf das Resultat n würden. Hätte man übrigens ein aus salpetersaurem nin und weinsäuren Salzen bestehendes Pulver zu un- hen, so müfste man eben das salpetersaure Salz in e Strychnin überführen, oder die Reaction mit Schwefel- und Bleihyperoxyd in Anwendung ziehen, welch letz- wie aus dem Obigen erhellt, in allen den Fällen den g verdient, wo bestimmte Anhaltspunkte über die Natur u untersuchenden Substanz fehlen.

Die Veröffentlichung dieser Beobachtungen dürfte gegen- g, wo das Strychnin eine gröfsere toxicologische Be- ng erlangt hat, um so mehr gerechtfertigt erscheinen, tto jüngst in einer Abhandlung: „Zur Ausmittlung Gifte“ (diese Annalen Bd. C, S. 39), die Angaben

v. Sicherer's ohne weitere Bemerkung
ihr Werth, wie aus obigen Beobachtung
nur beschränkter ist.

Ueber methylphosphorige

von Dr. *Hugo Schiff*

In einer früheren Abhandlung über das
des Phosphorsuperchlorids und des Phosphors
Methylalkohol entstehenden Verbindungen
die Angabe gemacht, daß auch bei der Re-
phorigen Säure $\begin{matrix} \text{P} \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \text{O}_6 \right.$ entsprechenden Chlor-
phorchlorürs auf Holzgeist eine Aethersäure
ich bin nun heute im Stande, Näheres über
theilen zu können.

Läßt man Phosphorchlorür tropfen-
fallen, so erfolgt eine sehr starke Reaction
erhitzt sich und nimmt allmählig eine
rothe Farbe an. Diese rothe Farbe, welche
Darstellung der Methylphosphorsäuren zu
heit hatte, scheint von den dem Holzgeist
lenwasserstoffen herzurühren, denn man
ständig vermeiden, wenn man gereinigten
— Man setzt das Eintragen des Phosphor-
fort, als noch eine Einwirkung zu bemerken
sodann die Flüssigkeit zur Verjagung des
überschüssigen Holzgeists mehrere Stunden
stehen. Schliesslich erhält man einen fa-

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

Die methylphosphorige Säure, deren Entstehung nach Gleichung



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

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

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

sauere Reaction angenommen hat zweckmäfsig, die Lösung unter des entsprechenden Carbonats ein ich öfter die Zersetzung der Bar dem ich ersteren ein Stück W Marmor zusetzte. Bleibt die Lös sobald sie auf ein kleines Volum nur herauszunehmen und man ha

Zur Analyse der Salze wurde gefällt. Das Filtrat wurde abg zur Zerstörung der Aethersäure phorigen Säure mit Salpetersäure handelt. Die Zersetzung der größten Leichtigkeit und schon i statten; zur Ueberführung der wöhnliche Phosphorsäure mußte mit starker Salpetersäure und u etwas chloresurem Kali mehrere sen, bei welchen keine so ener men wurde, gaben bedeutend zu

Bei der Analyse des *Calc* Zahlen erhalten :

- I. 1,202 Grm. gaben 0,452 Calcium.
- II. 1,058 Grm. gaben 0,395 Calcium und 0,876 pyro 0,247 Phosphor.
- III. 0,616 Grm. bei 100° verl Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich folgen setzung :

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

Das Baryumsalz ist wasserfrei. In Wasser und Weingeist es weniger löslich, als das Calciumsalz.

0,65 Grm. gaben 0,967 Grm. schwefelsauren Baryt
0,69 Baryum und 0,926 Grm. Magnesiumsalz = 0,261 Grm.

Die Zahlen entsprechen folgendem Procentgehalte :

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

Bei dem Baryumsalz versuchte ich durch Versetzung einer verdünnten Lösung desselben mit concentrirtem Barytwasser zu erhalten, worin beide Wasserstoffäquivalente durch Magnesium vertreten wären; es ist mir dies jedoch nicht gelungen. Nach 24 Stunden hatte sich eine ziemliche Menge Magnesiumoxyd abgeschieden und das Filtrat hinterließ das gewöhnliche Baryumsalz.

Das Bleisalz ist zuerst leicht zersetzbar; es wurde bei niedriger Temperatur abgedunstet, konnte jedoch ohne merkliche Zersetzung nicht weiter entwässert werden. Die bleibende Masse schmilzt schon zwischen 55 und 60°; bei 60 und 70° gab sie Wasser und brennbare Kohlenstoffe aus; über 80° geht die Zersetzung unter Aufsteigen sehr rasch vorwärts, ein Entweichen von Phosphor-

wasserstoff ist indessen selbst bei 110° es tritt erst in viel höherer Temperatur wechselnden Gehalts an Wasser mußte ich genügen, das Verhältniß zwischen Phosphor stimmen. Auf 0,466 Grm. Bleioxyd, entsp. Blei erhielt ich 0,459 Grm. pyrophosphor 0,129 Grm. Phosphor enthaltend. Das Verhältniß der Valentgewichte von Blei = 104 zu Phosphor = 31 auf 0,432 Blei 0,1304 Phosphor verläßt sich, daß die angewendete Menge Substanz 1,0000 ist. Eine Lösung des Kalksalzes giebt eine weiße Fällung. Die Chloride von Blei bewirken keine Fällung. Auf Zusatz von Silber man einen weißen Niederschlag, aus Silber reducirt wird.

Zur Kenntniß der Phosphorsäure von Derselben.

II.

Phosphaminsäure.

In einer früheren Abhandlung (dieser Annalen) welche die neutralen Amide der Phosphorsäure behandelt hatte, theilte ich mit, daß Ammoniak mit Phosphorsäure-Anhydrid einwirke, und eine Amidsäure oder eine Aminsäure entstehe. Wie sich durch die Untersuchungen ergeben hat, ist die bet. Amidsäure eine der Grundform $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ entsprechend, welcher das Radical Phosphoryl PO_2 die

stoff vertritt. Die Säure hat also die Formel O_2 , und ihre Entstehung erklärt sich einfach nach
 ung :



die Darstellung betrifft, so braucht man nur völlig Ammoniakgas über wasserfreie Phosphorsäure zu leiten, wobei eintretende Erhitzung ist sehr bedeutend. Man lässt den Strom völlig erkalten und erhält so eine geschmolzene, amorphe, phosphoroth gefärbte Masse, welche phosphaminsäure und phosphaminsaurem Ammoniak enthält. Aus phosphorfreiem Anhydrid erhält man eine ganz reine Masse.

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

Die phosphaminsauren Salze stellte ich aus dem Ammoniak durch doppelte Zersetzung dar. Die Salze der Alkalien bilden eben so eine Reihe interessanter Salze, in denen das basische Wasserstoffäquivalent durch ein metallisches Ammonium vertreten ist. Die Metallsalze bilden beim Erhitzen für sich und noch leichter beim Erhitzen mit Kalihydrat Ammoniakgas und hinterlassen ein saures Salz. — Während die in Wasser unlöslichen phosphaminsauren Metallsalze sich beim geringsten Säurezusatz auflösen, sind die phosphaminsauren Salze in mehr oder weniger Wasserlöslichkeit nur wenig löslich. Besonders auffallend ist in dieser Beziehung das Eisensalz, welches selbst in concentrirter Schwefelsäure wenig gelöst wird;

die anderen Salze werden s
mälsig viel geringeren Säurezu

Die Phosphaminsäure ist
dampfen mit concentrirter Sa
Zusatz von chlorsaurem Kalt
überführbar und man hat bei

Ammoniumsals. — Das ro
des Ammoniakgases auf das A
die Lösung vollständig neutrals
die Lösung zuerst so lange zu
theilte amorphe Phosphor sich
hat, da er sonst die Poren
eine äußerst langsame Filtrati
nutzte ich zur Darstellung d
dampfen in gelinder Wärme
eine strahlig-krystallinische M
vermeiden, daß sich hierbei e
dung von Ammoniumphosphat
kein vollständig reines Salz.

Calciumsals, NH_2CaPO_4 . —
derschlag, welcher bei 110°
ist unlöslich in Ammoniak.

0,569 Grm. gaben 0,286
und 0,657 Grm. pyrophosphor

	berechnet
Calcium	20,3 pC
Phosphor	32,0 „

Baryumsals, NH_2BaPO_4 . —
Verhältnissen gleich.

0,397 Grm. gaben 0,318
Ba und 0,297 Magnesiumsals =

	berechnet
Baryum	46,6 pC
Phosphor	21,4 „

ntium- und Magnesiumsalz sind ähnliche weisse, in
ak unlösliche Niederschläge.

ensalz, $\text{NHFePO}_4 + 2 \text{ aq.}$ — Ein weisser voluminöser
krystallinischer Niederschlag, der, wie bereits ange-
aus stark mit Schwefelsäure angesäuerter Flüssigkeit
ird. In Ammoniak löst er sich vollständig auf.

473 Grm. gaben 0,153 Eisenoxyd = 0,107 Fe, 0,418
Magnesiumsalz = 0,118 P und 0,070 Wasser.

062 Grm. gaben 0,154 Wasser.

630 Grm. wasserfreie = 0,736 wasserhaltige Sub-
anz gab 0,235 Grm. Eisenoxyd = 0,165 Eisen.

301 Grm. wasserfreie = 0,351 wasserhaltige Sub-
anz gab 0,114 Eisenoxyd = 0,079 Eisen.

aus ergeben sich die folgenden Procentgehalte :

		I.	II.	III.	IV.
14	11,2	—	—	—	—
1	0,8	—	—	—	—
28	22,5	22,62	—	22,4	22,5
31,4	25,2	24,95	—	—	—
32	25,8	—	—	—	—
18	14,5	14,8	14,5	—	—
124,4	100,0.				

Ammoniumsalz, $\text{NH}(\text{NH}_4\text{Fe})\text{PO}_4$. — Das Eisensalz löst
Ammoniak mit tief purpurrother Farbe; die Lösung
der Temperatur eingedunstet hinterlässt das Salz als
orphe rubinrothe Masse, die sich beim Trocknen in
rmigen Stückchen vom Gefässe ablöst. Die Lösung
es ist neutral; mit Kali giebt sie erst beim Kochen
Niederschlag von Eisenoxyd; Ferrocyankalium giebt
ällung; auf Zusatz eines Tropfens Säure färbt sich
ng tief blau, läst aber erst beim Kochen Berliner-
en. Das bei 80 bis 90° getrocknete Salz ist wasser-
ch bestimmte die Menge von Ferrammoniumsalz, die

aus einer gewogenen Menge des Eisens
und bekam aus :

0,426 Grm. Eisensalz	0,423 Grm. Ferri-
0,579 „ „	0,575 „
	berechnet .
	99,19 pC.
	gefunden
	99,29 u.

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

	berechnet
Eisen	22,7 pC.

Kobaltsalz. — Ein schön rosenroth
sich mit gleicher Farbe in Ammoniak
mit Kalihydrat erhält man eine tiefblau
erst beim Uebergießen mit Wasser K
scheidet. Eine gleiche blaue Farbe m
Uebergießen mit Kalilauge an; erst be
die Farbe des Oxydhydrats.

Nickelsalz, $\text{NHNiPO}_4 + 2 \text{ aq.}$ — Grün
schlag, der sich in Ammoniak mit lasurbl
Erwärmen färbt sich die Lösung nach
hinterlässt beim Eindampfen ein amorp
wahrscheinlich $\text{NH}(\text{NH}_2\text{Ni})\text{PO}_4$.

0,625 Grm. Nickelsalz gaben 0,61
dieses grünen Salzes. Die Berechnung

0,536 Grm. Nickelsalz gab 0,159 N
Ni und 0,468 Magnesiumsalz = 0,132 P

	berechnet
Nickel	23,5
Phosphor	24,9

Die Lösung des phosphaminsauren
ferner mit Kupfersalzen hellblaue, mit Ch
grüne, mit Quecksilber-, Silber-, Zink-
salzen weisse voluminöse Niederschläge

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

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

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

$\text{NH}_2, \text{PO}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ vor, wonach man sie als

Metaphosphorsäure $\text{PO}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ zu betrachten

und kann indessen keinesfalls angeben, wie
 Hardt selbst lehrt, dass einbasische Säuren
 bilden können, und es geht schon aus der
 Basicität gepaarter Verbindungen hervor, dass
 der Gehalt einer Säure von der Basicität 1
 (Basicität = 0) nur ein neutrales Amid entsteht.

Die Analysen des deutophosphorsäurehaltigen
 die Gladstone mittheilt, stimmen unter
 ein, als dass sie eine Vergleichung gestatten.

Der Barytgehalt schwankt zwischen 52,3
 Phosphorgehalt zwischen 10,8 und 22,4
 jedoch ein Mittel aus den am besten über
 lysen, so erhalten wir Zahlen, die mit
 des phosphaminsauren Baryts ziemlich übereinstimmen.

Gladstone's Salz

Baryt	52,3	Mittel aus 5 Analysen
Phosphor	19,6	„ „ 3 „
Stickstoff	5,2	„ „ 2 „
Wasserstoff	0,8	„ „ 3 „

Die Uebereinstimmung ist ungenügend
 und beim Stickstoff fehlt sie ganz. Gladstone
 sen selbst (a. a. O. LXXVII, 318) :
 „Gehalt an Phosphor und Stickstoff konnte
 zeugt halten, dass der ganze Betrag
 wurde.“ Ich habe bereits oben darauf
 wie schwierig es hält, den Phosphor vor
 Bei der Bestimmung des Stickstoffs erhielt
 genügende Resultate; eine Verbrennung
 bedeutend zu wenig, vielleicht weil der

wegen Mangel an Wasserstoff in der Verbindung freier Stickstoff nur zum Theil in Ammoniak umgewandelt. Schmelzen mit Kalihydrat auf die bei den Phosphaminsäuren beschriebene Weise, welche mir bei diesen wegen der geringen Zersetzbarkeit gute Dienste leistete, liess bei der zersetzbaren Phosphaminsäure eine so rasche Ammoniakentwicklung eintreten, dass auch diese Methode einige Proben zu wenig lieferte.

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

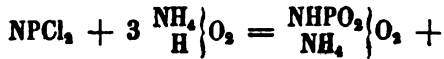
Wenn nun schon aus den angegebenen Zahlen eine Uebereinstimmung der Deutophosphorstickstoffsäure und der Phosphaminsäure hervorzugehen scheint, so wird dieselbe noch augenscheinlicher, wenn wir die Bildung der Gladstone'schen Säure aus dem Chlorphosphorstickstoff und einige in dieser Hinsicht von Gladstone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

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

Mit Zugrundelegung dieser Formel
 dung von Phosphaminsäure einfach nach



erklären. Zersetzen wir den Chlorphosphor
 wässriges Ammoniak, so würden wir



Salmiak und phosphaminsaures Ammoniak

Gladstone hat diese Zersetzung
 stickstoffs dreimal unter gleichzeitiger
 wichtsverhältnisse vorgenommen. Er er

I.	0,2135 Grm. Substanz	0,3870 Ammoniak
II.	0,2553 " "	0,4690 "
III.	0,7035 " "	1,2505 "

also im

Nach obiger Formel müßten 175
 Ammoniak erhalten werden und es scheint
 betrag bei den Gladstone'schen Bestim-
 vollständige Austrocknung — das Thier
 Wasserbade — zu Grunde liegt.

Aus den hier gemachten Angaben sieht man
 dafs die durch Zersetzung des Chlorphosphors
 erster Instanz entstehende Säure, Phosphor-
 bei ist indessen zu beachten, dafs Gladstone's
 phosphorstickstoffsäure krystallinisch er-
 bei der von mir dargestellten Säure nicht
 bemerken liefs.

Anilin wirkt auf wasserfreie Phosphor-
 heftig ein. Das Product der Einwirkung ent-
 hält Phenylphosphaminsäure $\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{P}$
 H
 säure) enthalten.

Durch secundäre Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs
 Gladstone seine Phosphorstickstoffsäure, eine, wie
 scheint, dreibasische Aminsäure. Laurent und Ger-
 t hold halten sie für eine Aminsäure der vierbasischen
 Phosphorsäure und geben ihr die Formel $N, P_2O_6 \left\{ O_4 + \right.$
 , welche indessen eben so zurückzuweisen ist, wie die
 die andere Säure aufgestellte. Wenn wir auch nach
 den Untersuchungen die Pyrophosphorsäure als eine vier-
 basische Säure $P_2O_6 \left\{ O_6 \right.$ zu betrachten hätten, so würde die
 basische Aminsäure, die ihr zukäme, doch nicht die
 Formel besitzen können. Eine solche müßte
 der Grundform $N_2H_{12} \left\{ O_6 \right.$ abgeleitet und ihr die Formel
 $P_2O_6 \left\{ O_6 \right.$ zuertheilt werden. Hiermit stimmen die von
 Gladstone bei der Analyse der Salze gefundenen Procent-
 theile, mit Ausnahme des Stickstoffs, allerdings ziemlich
 überein.

Von sauren Amidcn anorganischer Säuren sind uns bis
 die :

Sulfaminsäure $NH_2, S_2O_4 \left\{ O_3 \right.$

Tbionaminsäure $NH_2, S_2O_3 \left\{ O_3 \right.$

Phosphaminsäure $NH, PO_2 \left\{ O_2 \right.$ und die

Osmiamsäure $N, Os_2O_4 \left\{ O_3 \right.$ (Osman-Osmiumsäure)

im Ganzen vier Aminsäuren bekannt.



Notiz über idiochemische

von *Adolf Baeyer*.

Bunsen und Roscoe theilen in der
ihrer photochemischen Untersuchungen er-
suchen mit, die den Zweck haben, nach
photochemische Induction nicht in einer
Lichtes, sondern in der Natur der chemisch
kräfte selbst begründet ist. Sie bediente
wässerigen Lösung von Brom und Weinsäure
an freiem Brom von Zeit zu Zeit durch
wurde.

Das Verhalten dieser Substanzen zeigt
einige Aehnlichkeit mit dem des Chlork
die Wirkung begann unmerklich, steigerte
Maximum und nahm dann bis zum Vers
allmählig ab.

Ich habe nun auf Veranlassung des
in dessen Laboratorium eine Reihe von V
um diese Erscheinung weiter zu verfolg
eine Basis für genauere Untersuchungen
ist nämlich aus dem Verhalten des Chlor
dafs die Anwesenheit einer jeden fremde
sehr geringer Menge einen beträchtlich
Salzsäurebildung ausübt, und man mußte
sem Falle annehmen, dafs die Bildung d
säure und des Zersetzungsproductes der
regelmäßigen Gang des Processes bei
Leider ist es unmöglich gewesen, eine
deren Oxydationsproducte sich auf irge
selbst aus der Flüssigkeit ausscheiden, un
der Weinsäure hätte benutzen können, d

Indungen, wie Oxalsäure und Ameisensäure, zu schnell
en und dann auch das Titriren mit Jod und schwefliger
e unmöglich machen. Am geeignetsten schien noch der
zucker, der zwar denselben Uebelstand wie die Wein-
e hervorruft, aber gerade mit einer für die Anstellung
Versuche passenden Geschwindigkeit zersetzt wird.

Gegen alles Erwarten zeigte aber eine Lösung von Brom
Milchzucker keine Spur von Induction, sondern verän-
e sich gerade in der ersten Zeit am allerschnellsten und
Wirkung nahm erst nach einem in der Regel zwei Stun-
dauernden verstärkten Zustande den langsam abnehmen-
Verlauf, der bei der Weinsäure nach der Erreichung
Maximums eingetreten war. Um zu sehen, ob diese Ei-
thümlichkeit vielleicht von dem katalytischen Einflusse
sich bildenden Substanzen herrührte, wurde der Versuch
der Weise abgeändert, das gleich von vornherein
bedeutende Menge von Bromwasserstoffsäure und dem
ewandelten Milchzucker zugegen war, und man also
gstens annähernd die Contactwirkung derselben wäh-
der Dauer der Beobachtungen als constant anneh-
durfte. Und in der That gelang es, auf diese Weise
Induction hervorzurufen, die fast noch deutlicher als
der Weinsäure ausgeprägt war und etwa eben so lange
erte, wie die verstärkte Wirkung im vorigen Falle. In
folgenden Tabelle sind zwei solche Versuchsreihen mit-
eilt. Die erste bezieht sich auf eine Anfangs unverän-
e Lösung von Brom und Milchzucker, die zweite auf eine
igkeit, die von vornherein mit den Zersetzungsproducten
ischt war. Die Zahlen der ersten Columnne bedeuten die
achteten Burettengrade, die dem in einer Maßflasche
altenen freien Brom entsprechen, daneben stehen die
Zwischenräume von einer halben Stunde berechneten
renzen :

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

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

Concentration desselben geringer wird. Wären wirk-
die eben angeführten Bedingungen vollkommen erfüllt
sen, so würde hieraus folgen, daß die Wirkung, die
Molekül Brom auf den Wasserstoff des Milchzuckers aus-
durch den Einfluß der andern in der Nähe befindlichen
theile verstärkt wird; indessen sind nicht genug Ver-
in dieser Art angestellt, als daß dies mit voller Sicher-
ausgesprochen werden könnte. Jedenfalls ergibt sich
hieraus und aus dem früher Mitgetheilten, daß bei Ver-
n dieser Art das Hauptgewicht auf die Constanz in der
e der katalytisch wirkenden Substanzen gelegt wer-
nufs.

Ueber das Methylchlorür; von Demselben.

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

essigsäurem Kali durch Erhitzen dargestellte Natur vorkommenden identisch ist. Aus verschiedenen Weisen entstehenden Gasen von C_2H_5Cl ist man bisher nicht einig gewesen, ob verschiedene Constitutionen besäßen, oder zur Entscheidung nur einige rohe Analysen derselben in Wasser und Alkohol vorzunehmen sucht, durch die genaue Bestimmung der Coefficienten diese Sache zu erledigen, da sich aus diesen Standpunkten einig Interesse zu erwarten hatte, die schon früher durch Bunsen bewerkstelligt gesucht, aber wie überhastet erfahren höchstens die Verschiedenheit, nicht zweier Substanzen beweisen kann, so in diesem Falle aus allen Gasen dasselbe erhalten.

Es giebt bis jetzt drei verschiedene Methoden von der Zusammensetzung C_2H_5Cl zu erhalten, der gewöhnlichen Methode aus Holzgas, Schwefelsäure hat es Bunsen noch durch saure Kakodylsäure, und Kolbe und Gerhardt durch Einwirkung gleicher Volumina Chlor und Wasser auf streuten Lichte erhalten. Ueber die Composition des ersten Gases ist man nicht einig, und es kann auch der Natur sein, nichts anderes sein, als Methylchlorür. Die durch Gerhardt bereitete hat nach Bunsen dieselben Eigenschaften, aber Gerhardt bezweifelte, ob sie Analogie mit den entsprechenden Bromverbindungen derselben und hielt das letztere für ein Radikal Methyl ein At. Wasserstoff darzustellen wäre. Es müßte dann aber dieses Gas

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

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

bei 7°	5,304
14°	4,172
20°	3,462
25°	3,034.

Bei + 6° bildet das Gas mit dem Wasser ein festes, farbloses Hydrat, das im Verhalten einige Aehnlichkeit mit dem Ammoniumhydrat zeigt. Es scheidet sich wie dieses beim Einleiten des Gases in erkaltetes Wasser in amorphen Häutchen ab, kann aber auch durch langsames Abkühlen in grossen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden, die rhombische Prismen einzeln erscheinen. Das Product aus Holzgeist bildet ebenfalls ein Hydrat, und man kann sich aus diesem mit Leichtigkeit ein völlig reines Gas verschaffen, während es sonst immer mit mehr oder weniger Methyloxyd verunreinigt bleibt. Auf diese Weise dargestelltes Methylchlorür ergab dann auch, wie man vorauszusehen konnte, denselben Absorptionscoefficienten.

Bei dem Substitutionsproducte des Grubengases führte die absorptiometrische Untersuchung nicht zu ganz einstimmenden Resultaten, was wohl hauptsächlich an dem geringen Wasserstoffgehalte desselben lag. Der Absorptionscoefficient schwankte nämlich bei 14° zwischen 0,07 und 0,09 und ist also im Mittel = 0,08. Indessen lassen diese Resultate dennoch nicht den geringsten Zweifel über die Veredlung dieses Gases von den beiden andern übrig, da der Coefficient desselben ungefähr 50mal kleiner ist. Da es außerdem mit Wasser kein Hydrat bildet, so kann mit Sicherheit ausgesprochen werden, dass die aus Holzgeist und Kakodyl-

säure bereiteten Gase identisch, aber verschieden von den Substitutionsproducten des Grubengases sind.

Dieses Resultat gewinnt dadurch an Interesse, da wie schon oben bemerkt, die aus Holzgeist und Kakodylsäure dargestellten Brommethyle nicht identisch sind. Denn während das von Pierre durch Einwirkung von Bromphosphor auf Holzgeist erhaltene Methylbromür bei $+ 13^{\circ}$ siedet, so verdichtet sich der von Bunsen durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurer Kakodylsäure dargestellte Körper erst bei $- 17^{\circ}$. Ein so verschiedenes Verhalten der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen wäre ebenfalls merkwürdig und verdient wohl eine genauere Untersuchung.

Ueber einige Zersetzungsproducte des fettsauren Kalks ;

von Dr. T. Petersen.

Boussingault^{*)} und Tilley^{**)} haben bei der trocknen Destillation des korksauren Kalks neben einigen andern näher untersuchten Producten einen acetonartigen Körper, das Suberon, und ein aromatisches Oel, welches sie für Benzol hielten, erhalten. Da von den Destillationsproducten des fettsauren Kalkes nur wenig bekannt ist, und die von Chiozza^{***)} mitgetheilten Beobachtungen Calvi's über das Auftreten von Aldehyden, insbesondere des Propylaldehyds, beachtungswürdig sind,

^{*)} Ann. chim. phys. XIX, 307.

^{**)} Boussingault u. Tilley, Ann. chim. phys. XXXIX, 167.

^{***)} Diese Annalen XCI, 110.

einigen, so habe ich eine bei der Darstellung des Capryl-
 aldehyds erhaltene gröfsere Menge von Fettsäure auf Ver-
 anlassung des Herrn Dr. Göfsmann dazu benutzt, einige
 Untersuchungen über die Destillationsproducte des Kalksalzes
 dieser Säure anzustellen. Ich habe den Propylaldehyd und
 Cinnanthol, kleine Mengen von Benzol und einen festen
 Wasserstoff, welchen ich *Sebacin* zu nennen vorschlage,
 in den Zersetzungsproducten gefunden. Nimmt man die-
 ses des korksäuren Kalkes hinzu, so dürfte gewisser-
 maßen ein Zusammenhang der beiden Säuren und in weiterer
 Folge die Verbindung der Gruppe $C^nH^{2n-2}O^2$ mit den fetten Säuren
 in Benzoylkörpern gegeben sein.

Die Fettsäure wurde aus dem Ricinusöl dargestellt. Das-
 selbe wurde mit starker Natronlauge der Destillation unter-
 worfen, bei welcher Operation der Caprylaldehyd, wie Lim-
 onat gezeigt hat, übergeht, während der Rückstand das
 korksäure Alkali enthält. Es wurde mit Wasser ausgekocht,
 sodann mit Salzsäure zuerst die unreinen fetten Sub-
 stanz und darauf durch einen Ueberschufs der Säure die
 Fettsäure gefällt, welche durch Thierkohle und Umkrystalli-
 sation aus heifsem Wasser gereinigt wurde. Ich bereitete
 das Kalksalz sowohl durch Kochen der gereinigten Säure mit
 korksäurem Kalk und Eindampfen, als auch durch Fällung der Lös-
 ung des fettsauren Alkali's mit Chlorcalcium. Die mit über-
 schüssigem Kalk gemengte Masse wurde bei verschiedenen
 Temperaturen der Destillation unterworfen, die erhaltenen
 Producte zeigten jedoch dieselben Eigenschaften.

Das übergegangene Oel wurde von dem zu gleicher Zeit
 überbleibenden festen fettartigen Körper getrennt, um jede Spur
 von verflüchtigter Fettsäure zurückzuhalten, über Kalk
 abdestillirt und über Chlorcalcium getrocknet, endlich wurden
 kleine Portionen bei bestimmtem Kochpunkt aufgefangen.
 Die Destillation begann bei 80° und stieg rasch auf 160 bis 170° .

Der grössere Theil des Oeles ging zwischen 180 bis 200° über, ohne indessen einen bestimmten Siedepunkt zu haben. Der flüchtigere Theil besaß einen angenehmen aromatischen und ätherischen Geruch und zeigte durch die Reactionen die Gegenwart von Aldehyden an. Als ich die Rectification wiederholte, gab die zwischen 90 und 100° siedende Flüssigkeit den Geruch des Propylaldehyds, die zwischen 150 bis 160° siedende den des Oenanthols zu erkennen. Beide scheinen in der Hauptsache den sauerstoffhaltigen Theil der Destillationsproducte auszumachen. Uebrigens muß ich bemerken, daß der von mir gefundene Sauerstoffgehalt weit geringer ist als der von Herrn Calvi angegebene; denn während die Portionen bei 85°, 90°, 156 bis 160° und 190 bis 200° siedend Portionen 27,9, 33,1, 16,0 und 14,6 pC. Sauerstoff fand, fand ich in zwei Portionen, der propylaldehydhaltigen von 90 bis 100° und der önantholreichen von 160° Siedepunkt folgende Verhältnisse gefunden:

I. 0,176 Grm. gaben 0,532 Grm. C und 0,224 Grm. H.

II. 0,241 Grm. gaben 0,7295 Grm. C und 0,291 Grm. H.

In 100:

	I.	II.
C	82,45	82,58
H	14,15	13,40
O	3,40	4,02
	100,00	100,00.

Salpetersäure im rauchenden Zustande wirkt schon bei der Kälte, sehr energisch bei gelinder Erwärmung auf das Oel ein. Indem ich den flüchtigsten Theil des Destillationsproductes auf diese Weise behandelte, sodann Wasser beifügte und mit Alkali versetzte, schied sich eine dicke schwarze Flüssigkeit ab, welche Geruch nach bitteren Mandeln und Pfeffermünz zu erkennen gab. Die Reaction mit Chlor schien die Gegenwart des Benzols außer Zweifel zu setzen.

brigen erlaubte Mangel an Material nicht, die flüchtigen Wasserstoffe weiter zu untersuchen.

Zur Oxydation der Aldehyde bediente ich mich einer reineren Salpetersäure, erwärmte so gelinde wie möglich, versalzte mit Alkali und fügte nach Entfernung des rückgebliebenen Oeles zur klaren wässerigen Lösung salpetersaures Silberoxyd. In beiden Fällen erhielt ich einen flockigen Niederschlag. Der eine war in heissem Wasser löslich und schied beim Kochen viel Silber ab, wie Gottlieb Sieber das propionsaure Silberoxyd als charakteristisch anführt. Die Lösung lieferte beim Erkalten kleine glänzende Blättchen eines Silbersalzes, welches den Silbergehalt des propionsauren Silberoxyds zeigte. Das andere Silbersalz war in Wasser unlöslich und schied beim Kochen mit Wasser nur wenig Silber ab. Es hatte die Zusammensetzung des önanthylsauren Silberoxyds.

Beide Salze ergaben in der Analyse :

0,1785 Grm. gaben 0,1080 Grm. Ag, oder 60,5 pC.

Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,69 pC.

0,235 Grm. gaben 0,1076 Grm. Ag, oder 45,78 pC.

Das önanthylsaure Silberoxyd erfordert 45,59 pC.

Sebacin. — Der bereits erwähnte feste Körper, welcher am Ende der Destillation überging und sich an die Wände des Vorlage und des Retortenhalses ansetzte, ist ein Kohlenstoff, welchen ich als Sebacin bezeichnet habe. Läßt man die übrigen Destillationsproducte einige Zeit stehen, so scheiden sie eine beträchtliche Menge dieses Körpers ab, welchen in den fetten Oelen löslich ist. Eben so wird er von Alkohol und Aether leicht aufgenommen, ist aber in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure scheiden ihn wenig an, ebensowenig Aetzkali. Mit Schwefelkohlenstoff bildet er eine rothe Flüssigkeit, auf Zusatz von Wasser erfolgt jedoch die vollständige Abscheidung wieder,

auf welche Weise eine zweckmäßige Reinigung stattfinden kann.

Das Sebacin ist ohne Geruch und Geschmack, leicht wie Wasser, schmilzt bei 55° und verflüchtigt sich bei 300° .

Die Analyse ergab :

0,1172 Grm., über \bar{S} getrocknet, gaben 0,3725 Grm. \bar{C}
 0,1402 Grm. \bar{H} , oder 0,1016 Grm. C und 0,01557 Grm. H
 $\bar{H} = 0,11717$ Grm. Kohlenwasserstoff.

In 100 :

C	86,70
H	13,28
	<hr/>
	99,98.

Aus diesen Zahlen berechnet sich am natürlichsten Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$, welche 86,9 pC. Kohlenstoff und 13,1 pC. Wasserstoff erfordert.

Ich bemerke schliesslich noch, dass die zur Analyse verwandte Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war. Sie schied sich hierbei in kleinen, fast farblosen Blättchen aus, welche ihrer wachsartigen Beschaffenheit wegen zusammenballten und eine verfilzte Masse bildeten, ganz ähnlich, wie es Zwenger*) bei dem ihm aus dem Cholesterin dargestellten Kohlenwasserstoff beschreibt.

*) Diese Annalen LXVI, 5 u. LXIX, 347.

Ueber den Kupferglimmer von Altenau;
 von G. Ramdohr.

er Kupferglimmer, welcher bei den metallurgischen
 ssen auf dem Harze (Königreich Hannover) entsteht,
 von öfters Gegenstand analytischer Untersuchungen ge-
 . Die darüber publicirten Analysen beziehen sich vor-
 eise auf die Producte der Lautenthaler-, Ocker- und
 asberger Hütte. Sie haben das Resultat geliefert, daß
 upferglimmer im Wesentlichen aus SbO_3 , CuO und NiO
 t. In „Kerl's Oberharzer Hüttenprocesse“ findet sich
 Angabe von Rivot über den Kupferglimmer von der
 uer Hütte, nach welcher eine auffallende Verschieden-
 n der Zusammensetzung dieses Kupferglimmers im Ver-
 zu der der übrigen stattfindet. Während frühere
 sen von Borchers *), Rammelsberg **) und
 nkuch ***), wenn auch im Procentgehalt an CuO ,
 und SbO_3 verschiedene Resultate mit der ersten, über
 Gegenstand bekannt gewordenen Arbeit von Stro-
 er lieferten, so waren bis dahin doch sämtliche Analysen
 übereinstimmend, daß sich in dem Körper ein Sauer-
 ehalt unzweifelhaft herausgestellt hatte. Borchers
 Rammelsberg kamen zu dem übereinstimmenden Re-
 , daß der Kupferglimmer eine bestimmte Verbindung
 er allgemeinen Formel $(RO)_1,5SbO_3$, worin R Kupfer und

Pogg. Ann. XLI. Kupferglimmer von Ocker : CuO 44,28, NiO
 30,61, SbO_3 25,11 pC.

Ebendas. Bd. LXXIX. Kupferglimmer von Andreasberg : CuO 43,38,
 NiO 29,23, SbO_3 26,57 pC.

Kerl's Oberharzer Hüttenprocesse. Kupferglimmer von Lautenthal :
 CuO 46,32, NiO 28,26, SbO_3 24,53; PbO 1,69 pC.

Nickel bedeutet, entsprechend. Rivot*) fand im Gegentheil hierzu, daß der Kupferglimmer von der Altenauer Hütte von Sauerstoff und daher als eine Legirung zu betrachten.

Im Anfang dieses Jahres hatte ich Gelegenheit, die Fabrikation des Kupferglimmers auf der Altenauer Hütte zu besuchen, und erhielt durch Vermittelung des Herrn Rindfleisch Osann eine hinreichende Menge eines sehr glimmerreichen Kupfers, welches ich an Ort und Stelle auswählte, um eine chemische Untersuchung damit anzustellen.

Die Abscheidung des im Kupfer enthaltenen Kupferglimmers geschah durch mäßig verdünnte Salpetersäure, welche das Kupfer auflöst, den Glimmer nicht vorläßt. Der so abgeschiedene Glimmer wurde zur Entfernung anhängenden SbO_3 , aus dem Cu herrührend, mit einer Mischung von \bar{T} und verdünnter HCl behandelt. Der Glimmer blieb hierbei rein zurück und zeigte die bekannten glänzenden grünlich-goldgelben, metallischen, durchscheinenden, sechseckigen Blättchen. Das spec. Gewicht derselben fand sich = 5,804.

Um diese Blättchen in Lösung zu bringen, glühten Berthier und Rammelsberg dieselben in Wasserstoffgas und behandelten die zurückbleibende, rötlich-graue Metalllegirung in Königswasser, worin sie sich leicht auflöset. Stromeyer löste dieselben direct durch anhaltendes Erhitzen mit sehr concentrirter HCl. Ich wandte das saure schwefelsaure Kali als Lösungsmittel des Kupferglimmers an und fuhr dabei folgendermaßen. In einem geräumigen Tiegel schmolz ich eine angemessene Menge K_2O , 2 Theile über der Berzelius'schen Lampe und trug dann allmählich den trockenen und gepulverten Kupferglimmer hinein,

*) Kohl's Oberharzer Hüttenprocess. Kupferglimmer von Altenauer Hütte. Cu 94,5, Pb 1,6, Fe 0,4, Zn 0,8, Ni 0,6, Sb und As 1,9 pC.

merkt, daß während des Eintragens die Flamme ent-
 wurde. Das schmelzende Salz färbt sich sehr bald grün
 in kurzer Zeit ist der Kupferglimmer vollständig in
 SO_3 , NiO , SO_2 und SO_3 haltiges SbO_3 zerlegt. Nach dem
 aus dem Tiegel stellt man denselben in ein Becherglas
 und gießt ihn mit destillirtem Wasser. Der Salzkuchen,
 der schön grün gefärbt ist, löst sich alsbald von den
 Wänden des Tiegels los und ist beim Erwärmen, bis auf das
 Rückbleibende welches durch Zusatz von etwas HCl in Lösung ge-
 wird, nach kurzer Zeit vollständig in Lösung. Die
 Auflösung des Kupferglimmers geht auch dann vor sich,
 wenn derselbe, ohne gepulvert zu sein, zuerst in den Platin-
 geschüttet, mit einigen Tropfen concentrirter SO_3 be-
 setzt, dann das K_2O , 2 SO_3 in hinreichender Menge da-
 zugeben und nun eine lange andauernde, gelinde Hitze
 anzuwenden wird. Die Flamme der Lampe läßt sich leicht so
 einstellen, daß das Salz beständig im Schmelzen erhalten
 wird ohne aufzuschäumen. Ist dieser Punkt getroffen, so
 im Verlauf von einigen Stunden, bei Anwendung von
 nur 2 Gramm des Körpers, die Auflösung vollständig
 ist. Um sicher zu sein, daß die Auflösung vollständig
 ist, giebt man zuletzt etwas stärkeres Feuer. Ist
 unzersetzter Glimmer vorhanden, so wird er an die
 Oberfläche des schmelzenden Salzes emporgetrieben. Diese
 Methode ist noch bequemer und sicherer als die erstere. Sie
 läßt sich so leicht ausführen, daß sie, wenn man nicht, wie
 oben, beabsichtigt, den Sauerstoffgehalt der Verbindung
 direct zu bestimmen, zur Aufschließung dieses
 Körpers besonders empfehlenswerth genannt werden darf.
 Die qualitative Prüfung ergab als wesentliche Bestand-
 theile: CuO , SbO_3 und NiO ; PbO waren Spuren vorhanden.
 Erhitzen für sich färbte sich der Körper dunkel, erhielt

aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder. der Phosphorsalzperle löste er sich mit grüner Farbe auf.

Zur quantitativen Untersuchung wurde der Körper die erwähnte Art in Lösung gebracht und diese mit HS gefällt. Das Filtrat vom HSniederschlag gab nach Entfernen des HS mit KaO einen apfelgrünen Niederschlag von reinem Nickeloxydulhydrat. Der HSniederschlag wurde mit NH_4S , HS behandelt, das zurückbleibende CuS in HNO_3 gelöst, die überschüssige NO_3 durch Abdampfen entfernt und die Lösung mit KaO in der Siedehitze gefällt. Zur Bestimmung des SbO_3 wurde die NH_4S , HSlösung des HSniederschlags mit HCl gefällt, der Niederschlag nach dem Abwaschen und Trocknen gewogen. In einem abgewogenen Theil dieses Niederschlags wurde der S bestimmt und aus der Differenz der Sbgehalt gefunden. Durch Berechnung des Gesamtniederschlag aus der NH_4S , HSlösung ergab sich der Procentgehalt an Sb, resp. SbO_3 , welcher in dem Körper enthalten war.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I.	1,9455	Grm.	Kupferglimmer	enthielt	0,8499	CuO .
II.	0,7124	"	"	"	0,3140	CuO .
III.	0,7124	"	"	"	0,2900	NiO .
IV.	0,5885	"	"	"	0,2256	NiO .
V.	0,5885	"	"	"	0,1059	SbO_3 .

Die erhaltenen Zahlen stimmen am besten zu der Formel $SbO_3 + 9 CuO + 9 NiO$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden
SbO_3	153,00	18,04	17,99
9 CuO	357,30	42,14	43,72 = Mittel aus 2 Analysen
9 NiO	337,50	39,80	39,50 = desgl.
	<hr/> 847,80	<hr/> 99,98	<hr/> 101,31.

Aus dem Resultat dieser Analysen geht hervor, daß der
 auer Kupferglimmer mehr NiO und weniger SbO₃, als
 er übrigen Harzer Hütten enthält und nach der allge-
 n Formel (RO)₁₈SbO₃ zusammengesetzt betrachtet werden
 worin R Kupfer und Nickel bedeutet.

räge zur chemischen Kenntniss des Fötuslebens;
 von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

Zweiter Artikel.

Den Studien über verschiedene chemische Verhältnisse
 Fötus, welche ich vor zwei Jahren unternommen (siehe
 Annalen XCVI, 67 ff.), kann ich heute eine Fortsetzung
 gen. Dieselbe wurde unter meiner Leitung von den
 geübtesten und genauesten Practicanten des hiesigen
 ratoriums, meinem Assistenten Herrn Vogtenberger
 hier und Herrn med. cand. Binder aus Ebingen aus-
 irt.

Die untersuchten Embryonen stammten wieder alle von
 n ab und waren uns völlig frisch und mit den unver-
 en Eihäuten übergeben worden. Zur möglichst genauen
 ung ihres Alters wurde das Gewicht der isolirten Fötuse
 ältig bestimmt und Herrn Med.-Rath Dr. Hering mit-
 eilt. Derselbe taxirte daraus nach seinen reichen Er-
 ngen die Altersperioden in der nachstehenden Weise :

I : Alter von 30 Wochen.	IV : Alter von 7 bis 8 Woch.
II : " " 18 "	V : " " 5 Wochen.
III : " " 15 "	VI : " " 3 "

I. *Wasserbestimmungen einzelner Fötus*

Es wurden in 100 Th. frischer Subs

	Fötus I	Fötus II	Fötus III	
Im				Im
Blut	81,90 82,17 82,28	82,38		Thymus
Gehirn, großes . .	89,90	91,23	92,59	Muskel Rumpf
„ kleines	87,90	90,87		
Cerebell. mit med. obl.	86,59			Haut
Medull. oblong. allein	85,67			Niere
Lunge	89,24	88,63	89,02	Leber
Herz (blutleer)				Glaskör.
linker Ventrikel .	84,56			Ganzer
rechter Ventrikel	84,50	86,80	87,70	Linse
Beide Vorhöfe . .	87,36			
Milz	81,95 81,10	79,69		Harn

Als wichtigstes Ergebniss dieser Tr die Bestätigung der bereits im ersten Ar theilten Erfahrung an, nämlich derjenigen *wasserärmste Fötusgewebe* ist. Diejenig am frühesten in wirkliche Function trete sind, stellen sich auch als die an festen L sten heraus (so Leber, Milz, Thymus). Lungen und das Gehirn überaus wasserre Mark ist ansehnlich wasserärmer als das

II. *Untersuchungen ganzer*

	Fötus IV	V	VI	
Wassergehalt	91,77	92,06	92,76	d. F.
Fettgehalt	0,53	0,60		„
Asche	1,27	1,07		„
also organ. ge- websbildende Substanz . . .	6,43	6,27.		

Asche enthielt :

	bei IV	bei V
in Wasser lösliche Theile	0,669	0,509
in Wasser unlösliche „	0,601	0,498
	<u>1,270</u>	<u>1,007.</u>

Fettbestimmungen (mittelst Aether) von einzelnen Fötus-
theilen (auf 100 Th. frischer Substanz).

	Fötus I	Fötus II	Fötus III		Fötus I	Fötus II	Fötus III
	0,05			Thymus ..	1,18	0,79	
großes	2,94	2,60	1,60	Herz			0,89
kleines	3,72	2,70		Muskel ..			0,36
	0,59	0,87	0,63	Leber . . .	0,93	1,00	0,70
	0,95	0,43		Galle . . .	0,23		

Ich bemerke, daß ich in dem Aetherauszug aus der *Milch*
Fettropfen und Stearinkristallen sehr schöne *Chole-*
sterin wahrnahm, besonders bei Fötus II.

IV. Einiges über das Fötalblut.

Dasselbe war überaus schwach alkalisch (zwei Fälle)
gar *neutral* (zwei Fälle), und gerann deshalb schon
aufkochen ohne Zusatz von *A* sehr vollkommen, indem
das grauröthliche Gerinnsel leicht von der völlig klaren
Flüssigkeit durch das Filter trennen liefs. Wurde aber das
erhaltene Filtrat abgedampft, so schieden sich Häutchen
von der Oberfläche ab, gewifs unter diesen Verhältnissen,
bei neutraler Reaction, ein sehr eigenthümliches Ver-
halten. Sie bestanden aus einem Proteinkörper.

Blut des Fötus I :

15,96	Gerinnsel beim Kochen
0,05	Fett
0,96	Asche
81,90	Wasser
<u>98,77.</u>	

Der Verlust besteht wohl hauptsächlich aus dem Proteinkörper, der dem Gerinnen durch Kochen sich entzog.

Die Asche bestand aus 0,61 in Wasser löslichen Theil
0,35 „ „ unlöslichen „

Die Menge des besonders bestimmten $Fe^{2+}O^3$ betrug 0,13

Die Blutasche des Fötus II enthielt :

0,53 lösliche Bestandtheile.

0,19 unlösliche „

In Betreff des *Fibringehaltes des Blutes* wurde in drei älteren Fötusen der diesmaligen Untersuchung ein abweichendes Resultat von dem von mir früher mitgetheilten insofern gefunden, als das Blut nach 2 bis 4 Tagen bei normalem Stehen in der That einige, übrigens sehr unbedeutende und weiche Faserstoffgerinnsel wahrnehmen liefs. Es wurde in den frischen Embryonen nirgends ein Fibrincoagulum gefunden, das Blut des Herzens und der grossen Gefäfsse flüssig. Das Fibrin des Fötus ist demnach sog. *spätgerinnendes*.

V. *Untersuchungen der Eihautflüssigkeiten.*

A. Wasser- und Aschegehalt derselben :

Amniosflüssigkeit :

	Fötus I.	II.	III.	IV.	V.*)
Wasser	97,18	97,28	98,96	98,67	98,67
Asche		0,72	1,02		0,89
In Wasser lösliche Salze		0,694	1,00		0,86
unlösliche „		0,026	0,02		0,03

Allantoisflüssigkeit :

	III.	V.	VI.
Wasser	97,33	98,76	97,35
Asche	0,93	0,73	0,71
Lösliche Salze	0,91	0,70	
Unlösliche „	0,02	0,03.	

*) In Fall V wurde das Chlor der Asche bestimmt und daraus die Menge des $ClNa$ berechnet : 0,74 $ClNa$ in 0,86 Asche.

Mehrmals wurde an den völlig frischen Eihautflüssigkeiten beim Uebersättigen mit Salzsäure sehr reichliches Aufsteigen bemerkt; immer reagirten sie alkalisch.

Alle untersuchten Eiflüssigkeiten gaben mit der Trommsdorff'schen Probe deutliche Abscheidungen von Kupferoxydul. Obgleich es nicht gelang, den Zucker in Substanz zu isoliren, so ließen doch die Proben mit Galle, mit Kali allein, mit Zinn, Bismuthi und Soda u. s. w. keinen Zweifel darüber, daß die reducirende Substanz wirklich Zucker war (wahrscheinlich Traubenzucker; die Böttger'sche Probe giebt mit Traubenzucker kein Resultat).

Die Amniosflüssigkeit d. Fötus IV enthielt 0,092 pC. Traubenzucker, die Amnionflüssigkeit „ „ „ „ 0,454 „ „ (nach der Titirmethode bestimmt). Künftige Forschungen müssen entscheiden, ob eine derartige auffallende Differenz zwischen dem Zuckergehalt der beiden Fluida constant stattfindet; es ist nicht leicht, daß dadurch auch einiges Licht auf die Bedeutung des Zuckergehaltes geworfen würde; derselbe ist um so weniger bedeutend, als die Uterinmilch keinen Zucker enthält.

Bei dem Fötus II wurden von Hrn. Binder aus dem alkoholischen Auszuge der Amniosflüssigkeit liniengroße Krystalle von Marnstoff erhalten; somit ist die alte, vielfach widerlegene Angabe hierüber bestätigt. Die Untersuchung auf Leucin, Tyrosin und Tyrosin ist noch nicht vollendet.

Die Proteinkörper der Eihautflüssigkeiten zeigten bei den verschiedenen Embryonen mancherlei Abweichungen unter einander, und daneben, wie ich auch schon in meiner ersten Abhandlung beschrieb, manches ungewöhnliche Verhalten. Ich habe die wichtigeren Reactionen derselben, die zwischen den verschiedenen Proteinen: Albumin, Casein, Schleimstoff, Pyrin u. s. w. stattfinden, in der folgenden Tabelle in übersichtlicher Weise zugleich mit der Wharton'schen Sulze des Nabelstrangs und der Amnionflüssigkeit zusammengestellt:

<p>Anse- hen, Verhal- ten beim Kochen u. zu \bar{A}.</p>	<p>Ammosulfidum von Fötus I. " " III.</p>	<p>I. von der Viscosität des Eier- eiweiß; mit Wasser leicht mischbar und dann flüchtig. Durch Kochen dünnflüssiger und kaum getrübt. Neutralisiren mit \bar{A} trübt kaum, die Flüssigkeit bleibt zähe; beim Kochen kleine Flocken ausgeschie- den; der größte Theil des Proteïn- körpers bleibt gelöst; beim Ab- dampfen Häute. III. nicht viscos. Bleibt beim Kochen für sich, mit \bar{A} (wenig und viel) durchaus klar.</p>	<p>Allantoisfluidum von Fötus II. " " III.</p>	<p>II. nicht viscos, klar beim Ko- chen; \bar{A} trübt etwas und löst selbst im Ueberschuß und Kochen nur langsam die Flockchen wieder. III. dagegen gerann schon beim Kochen für sich; das Gerinnsel löst sich in \bar{A} nur theilweise. Beim Ab- dampfen Häute. Kochen mit ClCa sowie mit SO_3MgO giebt in II und III ansehnliche Trübungen, bei III viel stärker. \bar{A} macht die Trübung größtentheils verschwinden (wohl bei II von CO_2 Salzen herrührend).</p>	<p>Magenfluidum v. F. II. " " III.</p>	<p>Whar-ton's Salse von Fötus I. " " " III.</p>
<p>Alko- hol</p>	<p>I. fällt Flocken, die in warmem Wasser sich lösen, III. nicht verändert.</p>	<p>II. keine Veränderung. III. Trübung.</p>	<p>II. unverändert. III. Trübung, beim Kochen Flocken.</p>	<p>II. wenig schlei- mig, bleibt beim Sie- den hell; wenig \bar{A} trübt, mehr hellt wie- der auf. III. fadenziehend; bleibt beim Kochen klar. Mit \bar{A} kaum Trübung, auch nicht beim Kochen.</p>	<p>Sie wurde mit Wasser angerührt, wo sie sich in beiden Fällen in einen flüchtigen Schleim und häu- tliche Reste theilte. Der Wasserauszug von I. alkalisch, beim Erhitzen klar bleibend. \bar{A} fällt reichlich, der Niederschlag löst sich in gro- ßem Ueberschuß langsam. von III beinahe neutral. Kochen allein giebt Flocken, mehr noch mit \bar{A}, deren Ueberschuß wieder löst.</p>	<p>II. u. III. schwache Trübungen.</p>
<p>NO₂</p>	<p>I. geringe Trübung, in überschü- ssiger NO_2 schnell verschwindend. III. keine Trübung; beim Kochen oben gelbe Färbung.</p>	<p>II. kaum Trübung. III. Niederschlag und beim Ko- chen gelbe Färbung.</p>	<p>II. u. III. unver- ändert; auch, beim Kochen kaum gelb.</p>	<p>II. u. III. unver- ändert; auch, beim Kochen kaum gelb.</p>	<p>II. u. III. unver- ändert; auch, beim Kochen kaum gelb.</p>	<p>II. u. III. schwache Trübungen.</p>

HgCl	I. geringe Trübung; beim Kochen kleine Flocken. III. Trübung (mit NO ² HgO reicher Niederschlag).	II. keine Veränderung. III. Niederschlag.	II. u. III. nicht verändert.	I. schwacher Niederschlag. III. Trübung.
Ferrocyan- kalium	I. keine Veränderung. III. ebenso; nur nach Zusatz von A eine Trübung.	II. keine Veränderung. III. nach d. Ansäuerung: Flocken.	II. u. III. nicht verändert. III. nach der Ansäuerung leichte Trübung.	L nichts; nach dem Ansäuern senger Niederschlag. III. ebenso.
A PbO A3PbO Tannin	Starke Niederschläge.	II. u. III. starke Fällungen.	Niederschläge stark, am wenigsten die mit A PbO.	Niederschläge stark, am schwächsten mit Bleizucker.

Keine Veränderung in allen Fällen.

Ueber einige neue Zersetzungsweisen von Körpern
aus der Harnsäuregruppe;
von Dr. H. Hlasiwetz.

I. *Parabansäure.*

Das Cholestrophan, eines der Oxydationsproducte, welche man durch Behandlung des Caffeïns mit Chlor erhält *), lässt sich betrachten als eine durch Methyl substituirte Parabansäure (Gerhardt). Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, ob sich in die Parabansäure nicht auch künstlich die Stelle des Wasserstoffs Alkoholradicale einführen lässt und in diesem Sinne habe ich die Reaction näher studirt. Jodäthyl auf diese Säure ausübt. — Sie endigt nicht mit der Bildung einer substituirten Parabansäure, hat aber die Entstehung eines Products zur Folge, das vielleicht an sich eine Beschreibung werth ist.

Die Parabansäure ist in Jodäthyl nicht löslich, und die Reaction der beiden Körper wird äußerst verlangsamt, wenn man nicht die Säure in Alkohol löst, oder wenigstens so viel Alkohol hinzubringt, dass sich das Gemisch in der Hitze erhitzen kann.

Man findet, dass, wenn man ganz farbloses Jodäthyl verwendet, selbst mehrtägiges Sieden in verschlossenen Gefässen wenig Einfluss ausübt. Die Flüssigkeit färbt sich aber allmählich gelblich, später, je länger man den Process unterhält, desto dunkler. Destillirt man dann das überschüssige Jodäthyl ab und krystallisirt, so sind die ersten, der größten Menge entsprechenden Krystalle ganz unveränderte Parabansäure, es hinterbleibt dann eine, von Jod gefärbte braune Masse.

*) Rochleder, diese Annalen LXXIII, 123.

Aus dieser krystallisiren nach einiger Zeit, neben den der Parabansäure, braune blätterige, oder dunkelgrüne, glänzende Krystalle einer neuen Verbindung, neben Oxalsäure.

Es war leicht zu erkennen, daß eine wesentliche Bedingung des Entstehens dieses neuen Körpers die Gegenwart freiem Jod sei, und in der That kann man, erfüllt man, die ganze angewandte Menge Parabansäure so zerlegen, daß hauptsächlich nur derselbe entsteht.

Ich habe in der Folge auf 1 Theil Parabansäure*) etwa 4 Theile braunes Jodäthyl, so wie es durch freiwillige Zersetzung am Licht von selbst entsteht, und 2 Theile Alkohol (90 pC.) in eine 2½ Fufs lange Röhre gebracht, diese sehr guten weichen Korken fest verschlossen und den mit Draht festgebunden.

Die Röhre wurde der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt.

Die Reaction vollendet sich in 6 bis 7 Tagen. Man kann sie in der Regel dann als beendigt ansehen, wenn die Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr die glänzenden blätterigen Krystalle ansetzt, die unzersetzte Parabansäure sind. Sind die Röhren nur verkorkt und nicht zugeschmolzen, so hat man den Vortheil, die Krystalle der Säure, die im Ansehn oft zusammenwachsen und am Boden sitzen bleiben, und die siedende Flüssigkeit darüber hinwegbrodelt,

Die angewandte Parabansäure war mit Salpetersäure bereitet und dreimal umkrystallisirt.

Sie hatte (jede Substanz von anderer Bereitung) bei der Analyse ergeben :

	berechnet	gefunden	
C ₆	31,58	31,51	32,04
H ₂	1,75	2,05	2,06
N ₂	24,56	—	—
O ₆	42,11	—	—

öfters mit Hülfe eines langen Glasstabes zerdrücken und die Einwirkung wieder aussetzen zu können. Nach beendeter Einwirkung lag meistens eine kleine Menge körniger Krystalle am Boden der Röhre und die Flüssigkeit war so trüb geworden, daß sie undurchsichtig erschien. Beim Öffnen der Röhre tritt etwas Gas aus, und man bemerkt einen eigenthümlichen Geruch nach Aether.

Die Flüssigkeit wurde abgegossen und das überschüssige Jodäthyl abdestillirt. Beim freiwilligen Verdunsten bildeten sich in dem Rückstand braune, oder bronzefarbige, blättrige Krystalle. Die Mutterlaugen liefern noch mehr davon. Die braune Farbe ist den Krystallen eigenthümlich; sie wird zuerst zwischen Papier abgepreßt und dann aus Alkohol wieder krystallisirt.

Sie erschienen nunmehr prismatisch, prächtig grün, sehr groß, zeigten einen Glanz wie Käferflügeldecken; durchfallendes Licht, an den Kanten und in dünnen Schichten waren sie braun. Am schönsten zeigen sie diesen eigenthümlichen Glanz, wenn sie unter Wasser liegen.

Mit den letzten Krystallisationen setzen sich noch einige farblose Krystalle an. Man reinigt sie von diesen durch schnelles Waschen mit kaltem Wasser, worin sie sich allmählich spurweise, die andern ganz lösen und wiederholtes Mal krystallisiren aus Alkohol.

Außer diesen grünen Krystallen, die eine eigenthümliche Jodverbindung sind, bilden sich vornehmlich noch zwei andere Zersetzungsproducte. Wie erwähnt setzt sich am Boden der Röhre eine kleine Menge farbloser körniger Krystalle an, die die Mutterlaugen liefern gleichfalls oft ziemlich große, gefärbte Prismen eines andern Körpers. Von mehreren Krystallisationen habe ich von ersteren so viel gesammelt, um sie zu reinigen und untersuchen zu können. Sie enthalten

und Ammoniak und sind, wie ich nicht zweifle, das kranke übersaure Salz dieser Säure von Graham, dessen Eigenschaften sie in allen Stücken zeigen.

Die anderen gröfseren Krystalle, die sich in den Mutterlaugen finden, sind Oxalsäure.

Endlich habe ich bei Mutterlaugen, die viel freies Jod enthalten, mehrmals die Bildung von messinggelben, metallischen Krystallen wahrgenommen, die einmal beträchtlich und in sehr rein ausgebildeten Formen erschienen, die ebenfalls eine Jodverbindung darstellen, welche näher zu untersuchen ich aber zu wenig Material hatte.

Weder die eine, noch die andere dieser Jodverbindungen enthält ohne Jodäthyl, also blofs durch Einwirkung jodhaltigen Weingeists auf Parabansäure.

Die Analysen der grünen Krystalle wurden mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupferoxyd und Kupferoxyd ausgeführt. Bei den Stickstoffbestimmungen wurde die Marshsche Methode befolgt.

Das Jod wurde in der weingeistigen Lösung mit alkoholischer Silbersalpeterlösung ausgefällt. Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet. Die Mehrzahl der analytischen Bestimmungen hat mit grosser Sorgfalt mein Assistent, Herr A. Bukeisen, ausgeführt.

0,3025 Grm. Substanz gaben 0,2560 CO₂ u. 0,1053 HO.

0,5016 „ „ „ 0,4076 „ „ 0,1648 „

0,6484 „ „ „ 0,5506 „ „ 0,2150 „

0,4781 „ „ „ 0,3984 „ „ 0,1523 „

0,5051 „ „ „ 13,0 CC. N bei 717^{mm} u. 18° C.

0,5920 „ „ „ 13,0 „ „ „ 717 „ 19 „

0,5032 „ „ „ 11,0 „ „ „ 712,8 „ 20 „

0,2050 „ „ „ 0,1928 AgJ.

0,3160 „ „ „ 0,3136 „

0,4000 „ „ „ 0,4033 „

XI. 0,5930 Grm. Substanz gaben 0,50

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
C	23,08	22,17	23,15	22,93
H	3,86	3,65	3,68	3,54
N	—	—	—	—
J	—	—	—	—
	VII.	VIII.	IX.	X.
C	—	—	—	—
H	—	—	—	—
N	2,33	—	—	—
J	—	52,13	53,65	54,

Hieraus läßt sich berechnen :

	$C_{10}H_{11}NO_{10}J_2$	oder	$C_{12}H_{11}NO_{10}$
C_{10}	108	22,90	22,85
H_{11}	16	3,39	3,58
N	14	2,96	2,95
O_{10}	80	16,98	16,91
J_2	253,6	53,77	53,66
	471,6	100,00	100,00

Der Körper zeigte nachstehendes V

Leicht löslich in Alkohol und ge

Nach dem Verdunsten des Jods bleibt

geröthet. Kaltes Wasser löst sehr wenig

Zeit färbt es sich gelblich. Erhitzt man

Krystalle zu öligen Tropfen und die Flüssig

Beim Sieden entweicht eine große Menge

ten Dämpfen, die anfangs ganz dunkel

immer lichter, zuletzt farblos und reagirt

sie zur Trockne, so findet man im Rückstand

und Oxalsäure.

Wasser, welches Jodkalium enthält,

reines Wasser. *Kalklauge* löst die Substanz

es auf. Man bemerkt dann einen ammoniakalischen Geruch neben dem safranähnlichen gebundenen Jods. Ein mit größeren Mengen angestellter Versuch, wo das Gas in Salzsäure aufgefangen wurde, ergab durch die Analyse des Platindoppelsalzes, daß sich hierbei nur Ammoniak entwickelt.

Die weingeistige *Ammoniaklösung* zersetzt die Lösung des Körpers unter Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Körpers, welches alle Eigenschaften des Oxamids zeigte *). Die Flüssigkeit wird nach und nach ganz farblos. Sie hinterläßt dann nur Jodammonium, welches beim vorsichtigen Erhitzen in würfelförmigen Krystallen, die sich an der Luft gelb färben und sehr zerfließlich sind, anschießt **). Die Zersetzung könnte ausgedrückt werden durch :

$$C_4H_5NO_{10}J_2 + 6(NH_4O) = 3(C_2H_2N_2O_4) + 6(C_2H_5O_2) + 2(NH_4J) + 2HO$$

Oxamid. Alkohol. Jodammon.

Salpetersäure benimmt den Krystallen sofort ihren grünen Glanz und färbt sie graphitähnlich. Beim Erwärmen erfolgt

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz hat ergeben :

I.	0,3027 Grm. Substanz	gaben 0,1308 Grm. HO.	
II.	0,3012 " " "	78 CC. N bei 26°5' und 16° C.	
	berechnet	I.	II.
	C ₄	27,27	—
	H ₅	4,55	4,80
	N ₂	31,82	—
	O ₄	36,36	31,10

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz unter der Luftpumpe getrocknet gab folgende Zahlen :

I.	0,3075 Grm. Substanz	gab 0,0691 Grm. HO.			
II.	0,3008 " " "	0,0843 " "			
III.	0,3517 " " "	32,5 CC. N bei 26°2' und 20,5° C.			
VI.	0,301 " " "	0,479 Grm. AgJ.			
	berechnet	I.	II.	III.	IV.
	H ₅	2,9	3,12	3,10	—
	N	9,6	—	—	9,78
	J	87,5	—	—	85,94.

eine heftige Reaction, in Folge deren sie mit schön rother Farbe unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst werden. Erhitzt man weiter, so wird die Flüssigkeit wieder farblos und nach dem Verdünnen und Neutralisiren mit Ammoniak kann man in der Flüssigkeit Oxalsäure nachweisen. Auch Salzsäure wirkt.

Auf Platin erhitzt schmilzt der Körper sehr leicht, entwickelt er reichlich Joddämpfe und es hinterbleibt ein farbloser Rückstand.

Beim weiteren Erhitzen stößt auch dieser noch ein wenig Joddämpfe aus und verschwindet dann ohne weitere Geruchserscheinung vollständig.

In einer an beiden Enden offenen Glasröhre ist die Erscheinung dieselbe; man sieht dann den weißen Körper in Krystallen sublimiren.

Wenn man eine Lösung der grünen Krystalle in Wasser mit Quecksilber schüttelt, so verschwindet die braune Farbe derselben sehr schnell und es wird der Substanz entzogen. Die Reaction ist aber, je nachdem man das Lösungsmittel stark (95 pC.), oder sehr verdünnt anwendet, etwas verschieden.

a) *Mit starkem Alkohol.* — Die dunkelbraune Lösung wurde mit Quecksilber so lange geschüttelt, als sie sich entfärbte. In wenig Minuten bringt man es bis auf eine strohgelbe Färbung der Flüssigkeit. Ganz wasserhell wird sie nicht. Engt man diese unter der Luftpumpe ein, bilden sich in ihr, wenn sie sehr concentrirt geworden ist, von den Rändern aus ansehnliche gelbliche Krystalle rhombischen Systems. Sie sind eine Doppelverbindung, Jod und Quecksilber enthält, was man schnell daran erkennt, dass jedes Stäubchen derselben, mit Wasser zusammengebracht, sofort rothes Quecksilberjodid ausscheidet. Ich habe diese Krystalle als solche nicht der Analyse unterworfen, weil

erigkeiten hatte, sie gehörig trocken zu erhalten, und
zte daher die leichte Zersetzbarkeit derselben durch
er, um das Quecksilber daraus zu entfernen und den
en, hierbei gebildeten Körper zu untersuchen. Dieser
dammonium und die Krystalle sind in der That nichts
es als das Jodquecksilberammonium von Boullay.
2,585 Grm. des Salzurückstandes, der durch Verdunsten
on dem Jodquecksilber abfiltrirten, neutralen Flüssigkeit
en worden war, gaben 0,4188 Grm. Jodsilber = 87,5 pC.
Der theoretische Jodgehalt des Jodammoniums beträgt
leiche.

Die Mutterlauge, in denen sich das Jodquecksilber-
nium gebildet hatte, enthält Oxalsäure. Sie reagirt
Zersetzt man sie mit Wasser, filtrirt, entfernt eine
Quecksilber durch Schwefelammonium, bringt die Flüssig-
t zur Trockne, löst und filtrirt wieder, so erhält man
Flüssigkeit, die alle charakteristischen Reactionen dieser
zeigt.

) *Mit verdünntem Alkohol.* — Löst man die grünen
alle in einem Gemisch aus etwa 3 Theilen Wasser und
il Alkohol und schüttelt sie dann mit Quecksilber, so
hon die äußere Erscheinung eine andere. Da sich die
moniumquecksilberverbindung in dieser Verdünnung
bilden kann, so wird sein Antheil Jod als Jodqueck-
gleich abgeschieden, das Quecksilber überzieht sich
vertheilt sich pulverig und rinnt nicht mehr zusam-
Beim vorigen Versuch hatte die Flüssigkeit noch eine
Farbe, die der Lösung des Jodquecksilberammoniums
hümlich ist, hier dagegen wird sie sehr bald farblos
eagirt sauer. Bringt man dieselbe nach dem Filtriren
inder Wärme zur Trockne, so erhält man eine Salz-
die augenscheinlich aus zweierlei Krystallen besteht.
unterscheidet mit der Loupe würfelförmige und körnige

rhomboëdrisch-prismatische Krystalle. Das Salz ist hygroscopisch und wird an der Luft etwas gelblich gefärbt durch ausgeschiedenem Jod. Kalter, ätherhaltiger Alkohol zieht daraus Jodammonium aus, welches nach dem Verdampfen desselben mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt. Von dem Aethergemisch ungelöst gebliebenen Krystalle löst sich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und reagirt sauer. Ihr Verhalten in der Hitze, gegen Schwefelsäure, Gypslösung, Baryt, Kupfer und Silbersalze zeigt, daß sie vornehmlich aus Oxalsäure bestehen.

Mit Kalk trocken erhitzt entwickeln sie jedoch Ammoniak. Ich halte sie für das saure Ammoniaksalz dieser Säure. Oxaminsäure sind sie ihren Löslichkeitsverhältnissen nach nicht.

Metallisches Silber entfärbt die weingeistige Lösung in grünen Krystalle sehr schnell. Sie enthält nach dem Abtrennen der Metallverbindungen nur Jodammonium.

Mit gelbem, auf nassem Wege bereiteten *Quecksilber* geschüttelt wird die alkoholische Lösung entfärbt. Es bildet sich Jodquecksilber und beim schwachen Erwärmen entwickelt sich ein Gas. Unter Quecksilber aufgefangen findet man, daß es von Kali kaum absorbiert wird, nicht brennbar ist, und daß ein glimmender Span darin erlischt. Die entfärbte alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein Quecksilberjodid.

Ueber die Constitution des in Rede stehenden Körpers enthalte ich mich jedes bestimmten Urtheils.

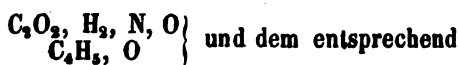
Es war mir nicht möglich, ihn in Verbindungen überzuführen, die sein Aequivalent noch weiter festzustellen vermöchten, und andernteils kennt man noch viel zu wenige ähnliche Jod- oder Haloïdverbindungen überhaupt, denen

die Seite zu stellen wäre, um aus der Analogie einen gen Schluß zu ziehen.

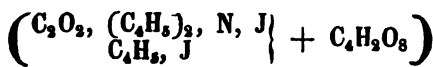
Es sei mir daher, mit dem Vorbehalt, auf denselben zurückzukommen, wenn ich wieder im Besitz des etwas neuen und kostspieligen Materials sein werde, nur gestattet, häufig noch eine Vermuthung zu äußern, die sich aus dem gegebenen Verhalten einigermaßen rechtfertigen läßt.

Vor allem scheint es, daß derselbe etwas gemein hat mit den interessanten Superjodiden des mit Aethyl substituirten Ammoniums, die Weltzien vor Kurzem kennen gelehrt hat. Es ist schwer zu sagen, in welcher Weise das Jod in diesen Verbindungen enthalten ist. Im vorliegenden Falle ist es wahrscheinlich, daß nicht alles Jod in gleicher Weise gebunden ist, weil sich ein Theil schon durch Kochen mit Wasser z. B. verflüchtigen läßt, von Silber, Silber weggenommen wird u. s. w., während die andere immer als Jodammonium zurückbleibt.

Dieses Jodammonium könnte eine restituirte Verbindung sein, insofern sich annehmen läßt, daß in dem ursprünglichen Körper ein substituirtes Jodammonium vorhanden war, dessen Wasserstoff zum Theil durch C_2O_2 , zum Theil durch Oxalsäure ersetzt war. Vielleicht läßt sich dann derselbe auf das Jodammonium beziehen, und vorderhand als eine ähnliche, durch Aethyl substituirte, mit Oxalsäure gepaarte Jodverbindung betrachten :



Aethylcarbamat
(Urethan)



Die Bildung eines solchen Körper

$$= \left. \begin{array}{l} C_4O_4, C_2N, H, N, O \\ H, O \end{array} \right\} \text{ hätte an sich}$$
liches, eben so wenig als die Substitution
selben unter den gegebenen Verhältnissen

Eine unsubstituirte Verbindung dieser Art
nicht bekannt, ihre Darstellung aber anzu-
suchen sucht worden.

Bei dem Zerfallen eines solchen Körpers
müßte aus dem substituierenden Radical
 C_4H_4O , oder durch Wasseraufnahme im
Alkohol gebildet werden, der als Lösungsmittel
Menge des als Lösungsmittel schon vorhanden
natürlich nicht nachzuweisen ist. Da
niemals in der Form eines substituirtes
Ammoniaks abgeschieden wird, scheint dies
unterstützen, daß das Ammoniummolecul
Verbindung (und von diesem Typus
wohl nur abgeleitet werden können) aus
electroheterogenen Radicale C_2O_2 und C_2N_2
die unter den vorhandenen Bedingungen
schiedenen Verwandtschaften folgen und
dem Rahmen heraustreten, der sie zusammen-

II. *Alloxan.*

In das Alloxan, durch Behandlung
statt des Wasserstoffs einzuführen, gelangt
holische Lösung desselben mit Jodäthyl
senen Röhre längere Zeit im Sieden erhitzt
reichlich Krystalle auszuscheiden. Die Flüssigkeit
Nach einigen Stunden ist die Zersetzung

Die abgetropften, mit Alkohol gewaschenen Krystalle vollkommen weiß, röthen sich beim Trocknen und beim Ansetzen an der Luft. Sie sind Alloxantin allen ihren Eigenschaften nach.

009 Grm. Substanz gaben 0,4366 CO₂ und 0,1168 HO.
 033 „ „ „ 47 CC. N bei 10° und 712,8^{mm}.

	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₁₀	gefunden
C	29,81	29,70
H	3,11	3,23
N	17,39	17,32
O	49,69	—

Schüttelt man die Mutterlaugen mit Silber, um das überschüssige Jod zu entfernen, destillirt dann das Jodäthyl ab und dampft ein, so erhält man eine kleine Menge eines Salzstandes, der noch Alloxantin einschließt, sich an der Luft röthet, mit Barytwasser eine violette Fällung giebt u. s. w. Die Lösung reagirt sauer. Sie enthält auch Ammoniak und Oxalsäure.

Die Zersetzung des Alloxans scheint also unter diesen Umständen in derselben Weise zu verlaufen, wie wenn man es selbst mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt. In beiden Fällen bildet sich Alloxantin neben saurem oxalsaurem Ammoniak. Wahrscheinlich wird auch hier zuerst eine gewisse Menge Jodwasserstoffsäure gebildet, die dann dieses Verhalten herbeiführt.

(Dr. Bukeisen.)

III. Harnsäure.

Wenn man Harnsäure mit Wasser in eine Glasröhre einfüllt und diese in einem Oelbad einer Temperatur von 190° aussetzt, so findet man nach etwa 10 Stunden, beim Aufbrechen der Röhre eine gewisse Menge Gas austritt, und die von der ungelösten Harnsäure abfiltrirte

Flüssigkeit enthält einen Körper aufgelöst, der beim Abdampfen derselben in gelben Flocken herausfällt, während sie selbst eine schön citronengelbe Farbe annimmt. Wiederholt man mit dem ungelösten Theil der Harnsäure die Operation, so ist die Ausbeute schon reichlicher und nimmt im dritten Male vielleicht schon so zu, daß nach dem Abkühlen die Flüssigkeit in der Röhre oft ganz gallertartig erstarrt.

Ich habe, um diesen Körper in größerer Menge zu erhalten, mich später eines Dampfeylinders bedient, wie Frankland*) beschrieben hat. Diese Vorrichtung ist überhaupt äußerst bequem und für ähnliche Versuche sehr wünschenswerth.

15 Grm. Harnsäure**) wurde in zwei dickwandige Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln von je 8 Unzen Inhalt theilt, diese mit destillirtem Wasser zu etwa $\frac{1}{2}$ gefüllt, die Stöpsel mit Draht festgebunden und so beschickt in den am Deckel des Apparats befindlichen Cylinder, der zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmt ist, mit Draht parallel befestigt, so daß sie ganz in das Wasser des großen Cylinders tauchten.

Der Apparat wurde nun durch 12 Stunden zwischen 170° bis 190° C. erhalten. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit in den Flaschen eine leicht citronengelbe Farbe angenommen, es waren in ihr weißliche leichte Flocken oft in beträchtlicher Menge suspendirt und am Boden saß, meistens so

*) Diese Annalen XCV, 28.

**) Die angewandte Harnsäure war zuvor auf ihre Reinheit geprüft. Die Analyse ergab (bei 100° getrocknet) :

	berechnet	gefunden
C	35,72	35,64
H	2,38	2,58
N	33,33	33,07
O	28,57	—

der flüssige Inhalt ziemlich rein davon abgegossen werden
e, noch ein Theil unzersetzter Harnsäure. Der Rest
Harnsäure wurde nun wiederholt in derselben Weise be-
h. Nach 3 Tagen war die ganze Harnsäure bis auf
1 Grm. gelöst.

Die vereinigten Flüssigkeiten sammt den darin schwim-
enden weißlichen Flocken wurden in einer Schale zum
Erhitzen erhitzt. Die letzteren lösten sich vollkommen auf.
Die Lösung hatte eine schöne, tief citronengelbe Farbe und
vollkommen klar durch das Filter, auf dem nur Spuren
ungelöster Harnsäure zurückblieben.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde eingedampft.

Nachdem etwa die Hälfte des Wassers verdunstet war,
bekam die Flüssigkeit, bekam eine orangegelbe Haut und
beim Erkalten eine reichliche Menge einer gelben,
gelatinösen, unkrystallinischen Substanz ab.

Sie ist sehr voluminös, gallertartig, erfüllt das Filter wie
ein gefälltes Eisenoxydhydrat, schwindet beim Trocknen
zusammen und giebt ein gelbes, lookeres Pulver, mit
einem Stich ins Bräunliche.

Man bemerkt auch, daß die Substanz diese gelbe Farbe
beim Zutritt der Luft annimmt; filtrirt man von der zu-
nächst herausgefallenen Parthie ab, so bildet sich in der Flüs-
sigkeit bald noch mehr von dem gallertartigen Körper und
erweicht, wie man trotz der gelben Farbe der Flüssigkeit
nicht merken kann, fast farblos.

So wie er aber auf dem Filter von Flüssigkeit entblößt
wird, färbt er sich, bis er zuletzt fast bräunlichgelb erscheint.
Nimmt man beim Abschluß der Luft, so bleibt er weit
mehr. Einmal getrocknet, verändert er die Farbe nicht
mehr. Selbst eine nur wenig gefärbte Substanz aber
mit siedendem Wasser wieder eine intensiv citron-
gelbe Lösung.

Es kann sein, daß diese Farbenveränderung von dem Ammoniakgehalt der Luft herrührt, denn Ammoniak und Kalien überhaupt bewirken sie sehr schnell.

Man findet in der Flüssigkeit außer diesem Körper kein weiteres Zeretzungsproduct; sie trocknet bis auf den letzten Tropfen zu dieser amorphen gelben Masse ein.

Dieselbe ist den Analysen und ihrem Verhalten mit Mykomelesäure, jene Säure, die Liebig und Wöhler in ihrer berühmten Untersuchung der Zeretzungsproducte der Harnsäure durch Einwirkung von Ammoniak auf Albumen (der Form des Ammoniaksalzes) erhalten haben. Sie hat die nachstehenden Eigenschaften: Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; vollkommen, mit schön gelber Farbe löslich bei Erhitzen. Mit derselben Farbe lösen sie in der Kälte: Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, kohlen-saures Natron, phosphorsaures Natron. Leicht löslich mit fast orangefarbener Farbe in Kali und Ammoniak. Die heiß bereitete wässrige Lösung wird von Alkohol nicht gefällt. In starkem Alkohol und Aether unlöslich.

Die kalische Lösung entwickelt beim geringsten Erhitzen Ammoniak. Eine Harnstofflösung löst mehr als ein Theil Wasser.

Concentrirte Lösungen (besonders die mit Säuren) zeigen einen schwachen, lichtgrünen Dichroismus.

Die wässrige Lösung wird gefällt von salpetersaurem Silberoxyd: röthlich gelbe Flocken; salpetersaurem Quecksilberoxyd: gelber Niederschlag; essigsäurem Bleioxyd, wenn mit Ammoniak versetzt ist: gelber Niederschlag.

Salpetersäure löst die trockene Substanz mit Geruchsentwicklung und schwach röthlicher Farbe.

Beim Eindampfen und Behandeln mit Ammoniak zeigt man die Murexidprobe wie mit Harnsäure.

Die bei 120° getrocknete Substanz zeigte folgende Zusammensetzung :

0,291 Grm. Substanz 0,349 Grm. CO₂ u. 0,096 Grm. HO.
 0,302 „ „ von anderer Bereitung gaben 0,365
 Grm. CO₂ und 0,100 Grm. HO.

0,272 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht
 und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufzu-
 fangen, 0,1043 Grm. N.

H ₂ N ₂ O ₄ , HO	I.	II.	III.	Liebig u. Wöhler
32,22	32,71	32,90	—	33,13
3,36	3,66	3,67	—	3,57
37,58	—	—	38,35	38,36

Die bei 100° getrocknete Substanz enthält, scheint es,
 Äquivalent Wasser mehr :

0,310 Grm. Substanz gaben 0,341 Grm. CO₂ und 0,1165
 HO.

C ₈ H ₄ N ₂ O ₄ , 2 HO	gefunden
C 30,37	30,00
H 3,79	4,17.

Versucht man, die Zersetzung der Harnsäure und Myko-
 säure durch eine Gleichung auszudrücken, so sieht man
 chst, daß sich die Formel der Harnsäure von der der
 melinsäure durch C₂O₂, welches die erstere mehr ent-
 unterscheidet.



Entsteht aber die Mykomelinsäure nur durch das Zwi-
 nglied Alloxan (als dessen Amid sie bekanntlich auch
 sehen wird), so hätte man :



Die Eigenschaften der Mykomelinsäure, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen, ihr Aussehen u. s. w. erinnern lebhaft an gewisse kohlige Harnsedimente, die man so oft bei der Darstellung als „amorphe Harnsäure, die von einem Wasser zu trennen ist“ in den physiologischen Harnsäuren zu finden werden. Da die Mykomelinsäure leicht löslich zeigt und mit Kali Ammoniak entbindet, so dürfte sie mit gefärbter Harnsäure oder harnsäurehaltigen Substanzen gewechselt worden sein.

Wie dem auch sei, es verdient vielleicht die Entdeckung der Mykomelinsäure aus Harnsäure die Aufmerksamkeit der Physiologen und dürfte dazu auffordern, auch auf die Vorkommen derselben im Harn zu achten.

IV. *Alloxantin.*

In Anschluss an diese Versuche wurde gefunden, dass sich das Alloxantin, wenn es mit Harnsäure, mit Leichtigkeit ganz zersetzt, wenn es mit Wasser eingeschmolzen und 180 bis 200 Grad Celsius fällt es unter langsamer Gasentwicklung in der Röhre nicht mehr flüssig, sondern erstarrt endlich in der Röhre nicht mehr an den von Flüssigkeit nicht benetzten Stellen. Eine kleine Menge eines nadelförmigen Sublimates. Beim Oeffnen der Röhre tritt mit solcher Heftigkeit ein comprimirtes Gas heraus, dass ein Ammoniakglas zerbrach wurde. Inzwischen kann man in dem, durch das Gas erfüllenden Theil wenigstens noch Ammoniak nachweisen.

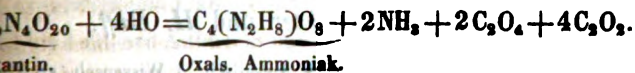
Die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine weißliche, concentrisch gruppirte Nadeln, die aus Ammoniak bestehen. Damit stimmen ihre Reactionen und Zusammensetzung überein.

0,3538 Grm. Substanz gaben 0,256 Grm. CO₂ und Grm. HO.

0,2296 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht und unter Schwefelsäure das Ammoniak aufgefangen 0,0519 N.

	C ₄ (NH ₄) ₂ O ₈	gefunden
C	19,34	19,7
H	6,46	6,4
N	22,58	—

Die Zersetzung läßt sich in der Gleichung wiedergeben :



Die letzt beschriebenen Reactionen sind einer Versuchs-entnommen, die ich über das Zerfallen von Verbindun-erschiedener Typen unter diesen Bedingungen, also bloße Anwendung von Druck und Temperatur, bei ger Gegenwart von Wasser, angestellt habe, wobei ich ete, daß möglichst einfache Spaltungen zu erzielen ürden.

Diese Voraussetzung hat sich in mehreren Fällen schon gt, und ich hebe für dießmal nur hervor, daß auf e Weise zusammengesetzte Aether so zerfallen, als hätte ie mit Alkalien behandelt, d. h. Säure und Alkohol erhalten werden. Essigäther giebt Essigsäure und l, Benzoëäther Benzoësäure und Alkohol, Styracin äure und Styron. Es zerlegen sich ähnlich jene Ver- gen, die ich ähnlich constituirt glaube, wie diese zu- gesetzten Aether, die sogenannten Glucoside, Salicin, zin.

Lösliche Proteïnsubstanzen, so Fibrin (welches mehrere unter Alkohol war aufbewahrt worden) und Caseïn,

gaben nach kurzer Zeit klare dünnflüssige
Abdampfen leimartige Rückstände hinter
lirtem Albumin ist dieses Verhalten s

Ueber eine Verbindung von
Wasserstoff;
von F. Wöhler und

(Aus d. VII. Bd. d. Abhandl. d. k. Gesellsch.

Das Aluminium als Bestandtheil zeigt, je nach Beschaffenheit der Flüssigkeit, es eintaucht, Analogieen bald mit den Metallen, bald wieder im auffallendsten Grade mit den Grundlagen der Alkalien, und es ist eine dieser Flüssigkeiten zur andern so mannigfaltig, dass man aus seinem Verhalten in einem Falle dasjenige in einem andern Falle mit Sicherheit Folgerungen zu ziehen vermag. Diese Versuche gaben uns zunächst die Veranschaulichung der Einwirkung des Aluminiums auf die Prüfung zu unterwerfen.

In den Lösungen des Chlornatriums, des Mangan- und Eisenchlorürs wird bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbar, bei Siedhitze nur sehr wenig, obwohl die Lösung von Wasserstoffgas angegriffen wird. Die Wirkung bemerkt man Spuren von Thon, die in einzelnen zarten Flocken. Da man bei andern Metallen, die sich in Säuren

kung auflösen, die Erfahrung gemacht hat, daß diese
 chemische Action unter dem Einflusse des electricen
 immer vermindert und oft sogar ganz unterbrochen
 so darfte man erwarten, daß das Aluminium, als posi-
 Ende einer galvanischen Kette in Kochsalzlösung ge-
 nicht den geringsten directen chemischen Angriff er-
 en werde. Wir waren daher überrascht, einen einge-
 Aluminiumstab, vom Augenblicke des Schließens
 Kette von 8 bis 12 Bunsen'schen Paaren, unter star-
 Gasentwicklung an seiner Oberfläche sich auflösen zu
 ; und unsere Aufmerksamkeit wurde noch mehr gespannt,
 einzelne der aufsteigenden Gasblasen bei dem Zerplatzen
 der Luft sich von selbst entzündeten, und mit weißer
 me, unter Erzeugung eines weißen Rauchs verbrannten.
 Dieses eigenthümliche Gas, in Glasröhren, die mit Salz-
 er gefüllt waren, gesammelt, liefs sich über der Salz-
 ag unverändert aufbewahren. Wenn man aber eine Luft-
 oder eine Blase reines Sauerstoffgas zutreten liefs,
 würde es augenblicklich unter Feuererscheinung, indem
 zugleich der ganze innere Raum mit einem weißen
 st erfüllte. Zuweilen konnten mehrere Sauerstoffblasen
 einander immer von Neuem Entzündung bewirken.
 verschwand dadurch in allen Fällen nur ein kleiner
 des Gasinhaltes. Der Rest, der sich dann nicht mehr
 der Berührung mit Sauerstoff von selbst entzündete, eudio-
 sch geprüft, verhielt sich wie Wasserstoffgas.

An dem Aluminiumstab als positivem Pole hatte sich also
 Sauerstoffgas entwickelt, dem eine geringe Menge eines
 selbstentzündlichen Gases beigemengt war.

Die Leichtigkeit, womit sich dieses Gasgemenge beim
 mit der Luft entzündete, blieb sich übrigens nicht immer
 . Zuweilen geschah es unter heftigen Explosionen,
 mit von glänzender Lichterscheinung. Zuweilen wieder

trat die Entzündung nicht freiwillig ein, konnte aber herbeigeführt werden, indem man die auf der Flüssigkeit schwebende Blase mit einem heißen Platindrahte berührte. Von der aufsteigenden Blasen konnten selbst durch dieses Mittel nicht entzündet werden. Diese letzteren konnten folglich nur wenig oder nichts von dem selbstentzündlichen Gase enthalten haben. Wir erkannten bald, daß diese Verschiedenheiten theils von der Beschaffenheit des angewandten Aluminiums, theils aber auch von der Erzeugungstemperatur des Gases abhängig waren. Wenn die Flüssigkeit, aus der es sich entwickelte, durch lange Dauer eines starken Stroms nach und nach erhitzt worden war, oder wenn man die Steigerung der Temperatur dadurch förderte, daß der Salzlösung nur eine kleine Aluminiumfläche dargeboten wurde, so nahm die Menge des selbstentzündlichen Gases ab, bis endlich blieb es ganz aus. Die Abnahme dieses Gases selbst sein gänzlichliches Ausbleiben war ohne merklichen Einfluß auf die Gasentwicklung im Allgemeinen. Die Entstehung des selbstentzündlichen Gases konnte daher nur in einem untergeordneten Zusammenhange stehen mit der Wirkung der Einwirkung des Aluminiums auf die Salzlösung. Eine weitere Bestätigung erhielt diese Folgerung durch die Erfahrung, daß die Gasentwicklung am positiven Pole, an verschiedenen Aluminiumstücken von ungleicher Reinheit sich so ziemlich unverändert zeigte, während die reichliche Ausbeute an selbstentzündlichem Gase besonders von solchen Stücken erhalten wurde, die ziemlich viel Silicium enthalten.

Gestützt auf diese Erfahrungen benutzten wir zur Darstellung des Gases in der Folge vorzugsweise ein an Silicium reiches Aluminium, wozu das aus Paris im Handel vorkommende schon hinreichend geeignet ist, da es stets eine bedeutende Menge Silicium enthält; zugleich vermieden wir während der Dauer des electrolytischen Vorgangs mög-

starke Erhitzung der Flüssigkeit. Wenn wir dadurch waren, das selbstentzündliche Gas immer wieder erneuern zu können, so blieb gleichwohl das quantitative Verhältniß desselben immer nur gering. Da wir überdies kein Mittel fanden, dasselbe, ohne es zu zerstören, von dem in einem Uebermaße beigemengten Wasserstoff zu trennen, beschränkten wir uns vorläufig auf die qualitative Untersuchung des Gases, aus der indessen unzweifelhaft hervorgegangen ist, daß dieses selbstentzündliche Gas eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff ist.

Wir verschafften uns zu diesem Zweck größere Quantitäten, bis zu 300 CC. des Gasmengens. Sie wurden in einem Gefaße am oberen Ende durch einen Hahn verschließbaren Glocke gesammelt. Ließ man dieses Gas durch die Oeffnung des Hahns unmittelbar in die Luft austreten, so entzündete es sich gewöhnlich von selbst und verbrannte mit einer leuchtenden Flamme, indem sich an dem Rande der Zündung ein weißer Anflug absetzte, der sich wie Kieselerde verhielt.

Wenn eine Scheibe von weißem Porcellan gegen die Flamme gehalten wurde, so bildeten sich daran Flecken, je nach ihrer Dicke von bräunlichgelber bis chocoladebrauner Farbe. Dieselben veränderten sich nicht in der Löthrohrflamme, waren in Wasser und Säuren unlöslich, lösten sich aber in Aetzkali unter Gasentwicklung. Diese Substanz besteht also nur aus Silicium bestehen.

Eine andere Menge des Gases wurde durch ein $1\frac{1}{2}$ Millimeter weites Rohr von schwer schmelzbarem Glase geleitet, welches man zuvor mehrere schmale Streifen Platin gesetzt, dann bis zum Erweichen des Glases erhitzt hatte. Die Platinfläche so wie die Glaswände bedeckten sich mit dem vorerwähnten braunen Anfluge, der auf dem Glase spieglein erschien und gleich dem aus der Flamme abgeschie-

denen die charakteristischen Eigenschaften des monophosphorigen Siliciums zeigte. Das der äußeren Mündung des Glasrohrs entströmende Gas entzündete sich jetzt nicht mehr von selbst. Angezündet war seine Flamme gleichwohl heller als die des reinen Wasserstoffs; auch bildete sie noch immer einen dichten weißen Nebel. Ein Theil des leicht entzündlichen Gases schien hiernach zurückgeblieben zu sein, obschon die große Menge augenscheinlich unter Abscheidung von Silicium gesetzt worden war. Die Gewichtszunahme des Glasrohrs betrug dessenungeachtet nur 4,5 Milligramm. auf 250 CC. des ursprünglichen Gasgemenges.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde das dem erhitzten Glasrohr strömende Gas über Salzwasser in einer graduirten Glocke aufgefangen. Es schien sein ursprüngliches Volum nicht geändert zu haben. Sicher ließ sich darüber nicht entscheiden, weil in der Röhrenverbindung beider Glocken etwas Luft zurückgeblieben war, und als Verbindungsstücke Gummischläuche angewendet waren mußten. Kleine Volumänderungen konnten daher der Wahrnehmung entgangen sein. Mit Hilfe des folgenden gasanalytischen Verfahrens zeigte sich, daß in der That eine geringe Volumvermehrung stattgefunden hatte.

Es wurden 183 CC. des Gases bei $23^{\circ},2$ C. und unter 33^{mm} Druck in einer 33^{mm} weiten, graduirten Glasglocke gesammelt. Letztere stand in einem hohen, mit Salzwasser gefüllten Zylinderlinderglase. In diese Glocke wurde von unten ein dicker Platindraht eingeschoben, dessen beide Enden um die Mündung in gebogene Glasröhren geschmolzene Platinstücke gewickelt waren. Die doppelschenkelig gebogenen Röhren enthielten Quecksilber und gestatteten dadurch eine leitende Verbindung des Drahts nach Außen. Diese Anordnung war gewählt worden, um den dünnen, sich fast durch die ganze Länge der Glocke in doppelter Linie erstreckenden Draht mit

electricischen Stroms zum Glühen bringen zu können. Die Ausführung dieses Zwecks wurde indessen durch den eben abkühlenden Einfluss des Wasserstoffs über alle Erwärmung erschwert, und erforderte einen Strom, dessen Stärke um mehr als das Dreifache übertraf. Während des Erhitzens bedeckte sich der Draht seiner ganzen Länge nach mit Silicium. Leider wurde aber auch die Innenwand der Glocke theilweise mit einem dünnen Anfluge davon bedeckt, wodurch die Hoffnung, auf diesem Wege zugleich eine genauere Gewichtsbestimmung des Siliciumgehaltes zu gewinnen, getäuscht wurde. Nach dem vollständigen Erkalten des Platindrahtes ergab sich bei 21° Lufttemperatur und unter 54 Druck ein Gasvolum von 190 CC., welches sich bei mehrmals wiederholtem Erglühen des Platindrahtes und Abkühlung nicht weiter änderte. Der Zutritt von Sauerstoff zum Platindraht bewirkte unmittelbar keine Entzündung mehr, als dieselbe durch erneuertes Glühen des Platindrahtes geführt wurde, bildeten sich keine weissen Nebel. Das entzündliche Gas war also unter Abscheidung von Silicium vollständig zerstört worden. Die beiden gemessenen Gasvolumen auf 0° und 336^{mm},9 Druck reducirt, gaben 165,76 und 173,61 CC. Das anfängliche Volum hatte also durch die Anwesenheit seines Siliciumgehaltes um 7,85 CC. zugenommen. Im andern Falle waren 70,66 CC. des Gasgemenges in reinen Wasserstoff verwandelt worden.

Diese Erfahrungen sind leider unzureichend, um über die quantitative Zusammensetzung des selbstentzündlichen Platindrahtgases Aufschluss zu geben; doch dürfen wir als ausgemacht annehmen, dass dieses Gas eine Verbindung ist von Silicium und Wasserstoffgas, dessen Volum dabei eine Verdichtung erleidet.

Das Silicium-Wasserstoffgas ist Wasser, gleich wie im Salzwasser Schwefelsäure und Salzsäure lassen. Mit Aetzkalilösung geschüttelt wird es bei hoher Temperatur zersetzt, und zwar in 1 Volumen Gasvolums. Mit Chlor entzündet es sich noch leichter als mit Sauerstoff.

Aus den Lösungen des Chlorkaliums, des Eisen- und Manganchlorürs und selbst aus dem Salzwasser entwickelt das Aluminium als positives Gas, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Silicium-Wasserstoffgas. Auch in Salzsäure, wenn man das Aluminium für sich nur wäscht, unter Mitwirkung des Stroms sogleich eine Lösung von Wasserstoffgas mit einzelnen Wasserstoffgas das sich an der Luft entzündet.

Wir haben eine große Zahl von Versuchen über die Bildung des Siliciumwasserstoffs auf rein mechanische Gewalt zu bekommen, ohne aber die gewöhnliche zu erreichen. Nur noch auf eine Art, die man durch die Zündung, wiewohl nur in kleiner Menge, bei der Auflösung von siliciumhaltiger Salzsäure in dünner Chlorwasserstoffsäure. Wird das Gas durch Chlorcalcium getrocknet und durch Chlorcalcium getrocknetes Gas entzündet, so brennt es mit leuchtendem Wasserstoffgas, und hält man gegen die Zündfläche, so bildet sich darauf ein weißer Niederschlag von Erde und selbst zuweilen ein bräunliches Pulver. Treibt man das getrocknete Gas durch ein enges Glasrohr, so bildet sich ein glänzender brauner Spiegel von Silicium. Man erhält auf diese Weise ein an Siliciumwasserstoffgas reiches Gas.

es sich von selbst entzündete, selbst wenn wir ein Aluminium anwandten, das durch Schmelzen mit Wasserglas und (mith *) mit Silicium übersättigt war. Wir vermuthen, dass den electrolytischen Vorgang begleitende Siliciumwasser-gas einen gleichen Ursprung hat, dass nämlich in beiden Wasserstoff im Entstehungszustande mit dem im Aluminium enthaltenen Silicium in Berührung kommt. Jedoch hat nur die mit dem Aluminium chemisch verbundene Menge Silicium, und nicht das blofs Eingemengte die Verbindung mit dem Wasserstoff eingehen zu können, denn bei weitem gröfsere Menge des Siliciums fällt während Auflösung des Aluminiums davon ab, theils in Gestalt metallischer Blättchen, theils als feines schwarzes Pulver. Wenn das Aluminium, sei es mit rein metallischer Oberfläche oder bereits schon mit Silicium überdeckt, als *negativer* einer galvanischen Kette in eine Salzlösung getaucht wird, bildet sich keine Spur von selbstentzündlichem Gase; das Aluminium wird nicht angegriffen und verliert nichts von dem Gewichte.

Die sonderbare Eigenschaft des Aluminiums, in den Lösungen vieler Chlorsalze, in welchen es für sich unauflöslich sowohl als negativer wie als positiver Pol einer galvanischen Kette Wasserstoffgas auszuschcheiden, eine Eigenschaft, soweit uns bekannt, ohne Analogie ist, kann nur die Folge sein eines vom rein electrolytischen Vorgange in sehr enger Abhängigkeit stehenden chemischen Processes. Daran deutet zunächst der Umstand hin, dass die Gasmengen an beiden Polen in keinem einfachen und ganz unveränderlichen Verhältnisse zu stehen scheinen. In der folgenden Tabelle sind einige der von uns ausgeführten Messungen zusammengestellt. Die bezeichneten Ablenkungen beziehen

Vergl. diese Annalen CII, 382.

sich auf die Nadel einer Tangentenbusse eine approximative Geltung, da man keine die Stromstärke im Laufe eines Versuchslich zu erhalten.

Ablekung der Nadel in Graden	Wasserstoffgas in CC.	
	— Pole	+ Pole
10°,9	23,4	5,5
20°,7	27,1	6,0
29°,0	39,5	8,25
34°,0	31,5	9,75
35°,0	695,6	165,8
46°,0	52,5	11,5
48°,0	52,0	12,0

Mit einziger Ausnahme des vierten Versuchs enthielt das Gas des positive Wasserstoff. Bei diesem Versuche v Aluminiumfläche dem Strom ausgesetzt setzung ging unter starker Erwärmung v der Erhitzung der Flüssigkeit dauerte auch nach Unterbrechung des Stroms mi noch einige Zeit fort. In allen übrigen Ausscheidung des Siliciums die in de gehaltenen Zahlen noch etwas zunehmen man im fünften Versuche aus 165,8 CC. dung des Siliciums 173,6 CC., was fas am negativen Pole gesammelten Gase sungen waren mit grosser Sorgfalt au und 336",9 reducirt. Doch mag das v ein zufälliges sein. Jedenfalls sehen v nothwendigen Grund dafür ein.

Die Gewichtsmenge des aufgelösten mals mit der Wirksamkeit des electroly deren Mafs das Volum des am negativ

erstoffes dienen konnte, verglichen worden. So wurde
en :

Wasserstoffgas bei 0° und unter 336 ^{mm} ,9 Druck		Gewichtsverlust des Aluminiumdrahts in Milligramm.	
CC.	Milligramm.	gefunden	berechnet
51,9	4,65	53,5	42,5
222,2	19,90	247,8	181,8
240,3	21,50	257,6	196,6.

Der berechnete Gewichtsverlust entspricht der Annahme,
3 Äquivalente des am Aluminium sich abscheidenden
s sich mit 2 Äq. Aluminium zu Aluminiumchlorid ver-
n. Die wirkliche Gewichtsabnahme betrug aber reich-
um $\frac{1}{4}$ mehr. Nur ein kleiner Theil dieses Unterschiedes
auf Rechnung des während der Auflösung des Aluminiums
gleichzeitig losreisenden Siliciums gebracht werden.
beiden ersten Versuche waren mit einem Drahte aus-
rt worden, der nur Spuren von Silicium enthielt. Der
dem dritten Versuche benutzte Draht enthielt 0,25 pC.
m. Im Gewichtsverluste konnten hiernach ungefähr
lligramm. Silicium eingeschlossen sein. Damit stimmte die
te Bestimmung gut überein. Man hatte nämlich die
olytische Auflösung des Drahts in einer besonderen
en Zelle (gebildet aus einem weiten Glasrohr, dessen
e Oeffnung mit Blase umbunden war) vor sich gehen
n, wodurch es leicht wurde, die Abfälle zu sam-
, nach sorgfältigem Auswaschen unter der Luftpumpe
ocknen und zu wägen. Man fand 13 Milligramm. Diese
e enthielt kein Aluminium mehr, denn Salzsäure löste
s davon auf. Ausglühen bewirkte keine Aenderung des
chtes. Da höchstens einige Milligramme Silicium in Ver-
ng mit Wasserstoff fortgegangen sein konnten, so nah-
wir 16 Milligramm. als den Siliciumgehalt des Gewichts-
stes der Aluminiummasse. Das wirklich aufgelöste
inium betrug demnach $257,6 - 16 = 241,6$, während als

Aluminiumchlorid nur 196,6 hatte aufgenommen werden können. Der Unterschied von 45 Gewichtstheilen, d. h. mehr als der berechneten Menge konnte sich nicht mit Chlor verbinden haben, und mußte folglich in Form von Thonerde in die Flüssigkeit übergegangen sein.

Hierdurch nun erklärt sich die Bildung von Wasserstoffgas am positiven Pole, deren Menge ebenfalls beinahe von dem electrolytisch abgesetzten Wasserstoff ausmacht.

In den unlöslichen Abfällen des positiven Poles fand keine Thonerde; dieselbe mußte sich folglich mit dem gleichzeitig entstandenen Chloraluminium zu einem im Wasser unlöslichen basischen Aluminiumchlorid vereinigt haben. In der That läßt sich die Existenz einer solchen Verbindung leicht darthun.

Das Aluminium wird, wie bereits bemerkt wurde, in reiner Salzlösung äußerst wenig, jedoch unter Abscheidung von Thonerdehydrat angegriffen. Nimmt man anstatt der reinen Salzlösung eine solche, in welcher durch den elektrischen Strom in einer besonderen, den positiven Pol abschließenden porösen Zelle sich Chloraluminium gebildet hatte, worin also in keinem Falle freie Säure, aber auch kein freies Alkali enthalten sein konnte, so wird ein Aluminiumdraht, zumal in der Hitze, merklich mehr als in reiner Salzlösung angegriffen. Gleichwohl entsteht kein Niederschlag von Hydrat. Dagegen verschwindet das in reiner Salzlösung erzeugte Hydrat, wenn chloraluminiumhaltige Salzlösung abgesetzt und damit geschüttelt, oder wenn das Gemische erwärmt wird.

Ebenso wird der in einer Lösung von sublimirtem Chloraluminium durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gebildete Niederschlag durch Schütteln, oder rascher durch Erwärmen in Menge wieder aufgenommen und Aluminium wird in einer

ng dieses Salzes unter Wasserstoffgas-Entwicklung in
re aufgelöst.

Wenn man die Electrolyse des Salzwassers in zwei
eine poröse Wand getrennten Zellen vor sich gehen
dann die Flüssigkeiten beider Zellen vermischt, so
das am positiven Pole dargestellte basische Chloralu-
m durch das am negativen Pole entstandene Aetznatron
ständig ausgefällt.

Das Auftreten von Wasserstoffgas am electropositiven
miniumdraht in Kochsalzlösungen, liefs uns anfänglich ver-
en, dafs unter Vermittelung des electricen Stroms ein
minium-Chlorür gebildet werde, das dann durch die Be-
ng mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung sich theil-
e in Thonerde umwandle. Wir mufsten jedoch diese An-
e wieder fallen lassen, indem es uns auf keinem anderen
e gelungen ist, dieses hypothetische Chlorür, sei es für
oder in Verbindung mit anderen Körpern, darzustellen.
erhielten es z. B. nicht, als wir durch ein mit Alumi-
stücken gefülltes, bis kaum zum Glühen erhitztes Glas-
Chlorwasserstoffgas leiteten, welches dabei sehr leicht
vollständig zersetzt wurde, aber unter Bildung des ge-
lichen Chloraluminiums, Al^3Cl^3 .

Es scheint somit, dafs die leichte Auflöslichkeit des basi-
Chloraluminiums die einsige Ursache ist, warum unter
Einflusse des Stroms das Aluminium als positiver Pol
Kette in gröfserer Menge aufgelöst wird, als sich mit
an seiner Oberfläche electricch abgesetzten Chlor direct
nden kann.

Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan von H. Sainte-Claire Deville und F. Wöhler

Durch die folgenden Beobachtungen glauben wir wissen zu können, daß zwischen Stickstoff und Titan eine erwartete große Affinität besteht, daß sich dieses wenigstens im Trennungszustande, unmittelbar mit dem Stickgas der atmosphärischen Luft zu verbinden vermag, nichts schwieriger ist als die Darstellung eines gasstofffreien Titans, und daß alle die Körper mit kupferrother oder messinggelber Farbe, die bei den früheren Reducirversuchen von Berthier und andern erhalten und als metallisches Titan bezeichnet wurden, in der That aus Stickstofftitan bestehen. Wie von den beiden Elementen der Luft Sauerstoff dasjenige ist, welches sich am kräftigsten der Verbindung vieler Grundstoffe in ihrem Elementarzustande setzt, so ist es für das Titan bei hoher Temperatur der Fall. Während die mit Kohle ausgekleideten gewöhnlichen Schmelzgefäße bei hoher Temperatur für den Sauerstoff der Ofenluft als solchen undurchdringlich sind, werden sie mit Leichtigkeit von dem Stickgas durchdrungen, das von dem Titan aufgenommen wird, wenn es im Tiegel mit der glühenden Gemenge von Titansäure und Kohle in Berührung kommt. Die Affinität zwischen beiden Körpern ist so groß, daß, wenn man nach dem Verfahren von Berzelius einem nur lose bedeckten Porcellantiegel Titan durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Natrium reducirt, man in dem erhaltenen wirklich metallischen Titan fast stets kupferfarbene Blättchen bemerkt, die, wie man sich leicht überzeugen kann, Stickstofftitan sind. Diese Beobachtung, die wir untersuchen, die Eigenschaften des Titans im compacten Zustande kennen zu lernen, zufällig machten, war es, welche die

den Versuche veranlafste. Zuvor wollen wir daran erinnern, dafs das reine Titan, wie es zuerst von Berzelius erhalten und später von dem einen von uns näher beschrieben wurde *), ein dunkelgraues Pulver ist, ähnlich dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen, dafs es beim Erhitzen an Luft mit der glänzendsten Feuererscheinung verbrennt, dafs es von Chlorwasserstoffsäure unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung leicht zu Chlorür aufgelöst wird, aus welcher farblosen Lösung Ammoniak schwarzes Oxydulhydrat fällt. In diesem reinen Zustande kann man das Titan mit Sicherheit nur erhalten, wenn man in ein zuvor mit Wasserstoffgas gefülltes Rohr von Porcellan oder böhmischem Glase in Schiffchen einbringt, das eine gefüllt mit Fluortitanium, das vordere mit Natrium, und dieses allmählig zum Hintern erhitzt, während man einen Strom von getrocknetem völlig luftfreiem Wasserstoffgas durch das Rohr gehen läfst, so dafs das Natrium dampfförmig zu dem Titansalz geht, so dafs das Natrium dampfförmig zu dem Titansalz geht wird. Nach dem Erkalten wird die Masse mit vielem kaltem Wasser behandelt.

Der erste Versuch, den wir vornahmen, war folgender: Wir machten ein inniges Gemenge von 51 Grm. Titansäure und 9 Grm. Kohle, nämlich in dem Verhältnifs, worin sie sich zur Bindung von Stickstoff die Substanz der Hochofenwürfel, $2\text{N} + 3\text{Ti}^3\text{N}$ bilden konnten. Mit diesem Gemenge wurde ein Kohlenschiffchen gefüllt und dieses in ein ausserhalb vor dem Verbrennen geschütztes Rohr von dichter Erde gestellt, welches mittelst des Gebläses bis zu der Temperatur, bei der Platin flüssig wird, erhitzt wurde, während man einen Strom von Stickgas, entwickelt aus salpetrigrem Ammoniak und wohl gewaschen und getrocknet, hindurchgehen liefs. So wie jene Temperatur erreicht war

*) Diese Annalen LXXIII, 48.

und das Gas im raschen Strom hindurch zu bemerken, daß das Schiffchen weiß wurde, als das umgebende Rohr. Zugleich gas, so rasch sein Strom in dieser Periode vollständig absorbiert, daß an dem andern oxydgas aus dem Rohr trat, leicht entzündlich fortbrennend, zum Beweise, daß es kein Stickstoffgas enthielt. Als seine Bildung aufhörte, wurde unter fortwährendem Hindurchströmen gelassen.

Der Inhalt des Schiffchens war in eine metallglänzende, theils kupferfarbene, theils schwarze Substanz verwandelt. In Salzsäure wurde es in Kalihydrat in einem mit einer Gasröhre verbunden schmolzen, entwickelte sie so viel Ammoniakgas in welches das Gasrohr mündete, alkalisch wurde. In Chlorgas erhitzt verbrannte es in Chlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Krystalle von Cyantitanchlorid*), erkennen den Geruch des Cyanchlorids, den sie in sich entwickelten.

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß die Substanz der Hochofenwürfel gebildet diese in den Hochofen auf gleiche Weise der Gebläseluft entstehen können**), daß sie selbst als freies Gas, zu dem Titan eintritt hat, daß er sich mit ihm, wenigstens

*) A. a. O. S. 35 u. 219.

**) Der eine von uns hat indessen bewiesen, daß auch die Bildung von Cyankalium voraussetzt, falls durch heftiges Glühen von Titansäure zu bringen kann. A. a. O. S. 41.

Temperatur im Entstehungszustande trifft, unter Feuer-
einigung vereinigt.

Als wir das so erhaltene metallglänzende Product in
Kohlentiegel, der in einem Kalktiegel stand, eine
Stunde lang einer Temperatur ausgesetzt hatten, die
über dem Schmelzpunkt des Platins liegt, nämlich einer
Temperatur, bei der Rhodium flüssig wird, fanden wir das
von der Masse, die nicht geschmolzen war, bedeutend
bedeckt, diese aber mit treppenförmig über einander ge-
ordneten kleinen octaëdrischen Krystallen bedeckt, — eine
Ergebnung der zuerst von Zinken und später auch von
uns gemachten Beobachtung*), dass die Hoch-
würfel in sehr hoher Temperatur flüchtig sind und dass
sie wahrscheinlich durch Sublimation gebildet haben.
Es ist zu erwähnen, dass bei dem obigen Versuch die
Wand im Innern des Ofens leuchtend war, ohne Zweifel
von verflüchtigtem Titan.

Um die vermuthete Durchdringlichkeit der Kohlentiegel
für Stickgas der Ofenluft zu bestätigen, setzten wir ein
Gemisch von 25,5 Grm. Titansäure und 4,5 Grm. Kohle,
in dem Verhältniss zur Bildung der Titanwürfel, in einem
geschlossenen Kohlentiegel 3 Stunden lang in einem Wind-
ofen einer Temperatur aus, bei der Nickel vollkommen flüssig.
Das Product war eine ungeschmolzene, schwach zu-
angesinterte, bräunlichgelbe Masse, die schon unter
starkem Sonnenschein und noch deutlicher unter dem
Licht des Cop vollkommen metallisch bronzefarben erschien. Un-
gefähr 1 Grm. davon mit Kalihydrat geschmolzen bildete so
mit Ammoniak, dass damit eine Menge sublimierter Salmiak.

Journal de Pharmacie et de Chimie

1847. No. 511. Paris

4. a. O. S. 42. page

und aus diesem Platindoppelsalz dargestellt werden konnte gewiss ein merkwürdiger Weg der Verwandbarkeit Stickgases der Luft in Ammoniak.

In trockenem Chlorgas erhitzt entzündete sich diese Stanz und verglimmte unter Bildung von liquidem Titanchlorid und deutlichen Spuren der Krystalle von Cyanititand. Indessen blieb noch etwas unveränderte Titansäure zurück.

Der dritte Versuch, den wir vornahmen, war folgende. In ein vorher mit Stickgas gefülltes öhmisches Glas wurden zwei Porcellanschiffchen gestellt, das vordere mit Natrium, das andere mit Fluortitankalium gefüllt und das Rohr bis zum vollen Glühen erhitzt, während ein Strom getrocknetem Stickgas hindurchgeleitet wurde, bereitet mittelst Phosphor aus atmosphärischer Luft. Nachdem das Natrium aus dem Schiffchen verflüchtigt war, wurde das Rohr erkalten gelassen, während noch ein schwacher Strom von Stickgas hindurchging. Das Salz war in eine dunkel broncefarbene Masse verwandelt, die mit Salzsäure, die sie anfangs schwach Wasserstoffgas entwickelte, umgesetzt wurde. Das Product war ein dunkelbraunes, in der Mitte metallisch schimmerndes Pulver, das unter dem Mikroskop aus lebhaft metallglänzenden, messinggelben Blättchen und Prismen bestehend erschien. Mit Kalihydrat geschüttelt bildete es eine Menge Ammoniak.

Als wir in einem Porcellanrohre auf einem Schmelzblech Aluminium bis zum Schmelzen erhitzten, und einen Strom von Wasserstoffgas, der durch erwärmtes Titanchlorid geleitet war, also ein Gemenge von Wasserstoffgas und Titanchloridgas darüber leiteten, bildete sich viel violettes Titanchlorür und Aluminiumchlorid, und das Aluminium verwandelte sich in eine dunkle aufgequollene Masse, die von Salzsäure unter starker Wasserstoffgasentwicklung und mit

Farbe aufgelöst wurde, unter Abscheidung eines metallenen, broncefarbenen Pulvers, das von der Säure nicht angegriffen wurde und das mit Kalihydrat geschmolzene Menge Ammoniak entwickelte. Wir haben diese Beobachtung zweimal zufällig gemacht, bei Versuchen, die einer anderen Absicht anstellten. Sie giebt einen weiteren Beweis von der grossen Affinität zwischen Stickstoff und Titan, denn wir können in diesem Falle die Bildung des Titanitans nur aus der zufälligen Gegenwart von Stickstoff dem Apparat erklären, herrührend zum Theil wenigstens von Luft, die bei der Wasserstoffentwicklung mitgeschleppt worden war.

Wie bei der Reduction mit Natrium sich Stickstoff bildet, wenn die Luft Zutritt hat, so ist dieses auch bei der Reduction von Aluminium der Fall. Als wir Aluminium mit Kaliumcyanid und einem Gemenge von Chlorkalium und Natrium zusammenschmolzen, bekamen wir einzelne, nicht zusammenhängende graue Metallmassen, in denen schon mit blosem Auge kupferrothe, sehr krystallisirte Partikel von Stickstoff zu bemerken waren. Sie blieben bei der Auflösung in Salzsäure zurück und entwickelten, mit Kalihydrat geschmolzen, Ammoniak.

Ein Gemenge von Titanitansäure, auf einem Porcellanschiffchen in einem Flintglas bis zum starken Glühen in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Stickgas erhitzt, wurde grauschwarz, enthielt aber keinen Stickstoff.

Ueber den Ficht

von *T. Edwards Clark* aus Camb

In dem Jahre 1841 beschrieb I Namen *Fichtelit* ein fossiles Harz, das s cher mitgetheilt worden war, wo lagern bei Redwitz in Bayern entdecklichkeit Prof. v. Liebig's machte interessante Substanz nochmals zu u diesen Zweck von Hrn. Apotheker S gesammelt und Hrn. Prof. v. Lie den war.

Die Torflager, in welchen das mehrere Fufs dick und enthalten be Holz, Stämmen und Zweigen, welche Grade erhalten hat. Der gröfsere Fichtenholz, welches trotz des vielh in diesen Torflagern so wenig ver ganzen äufseren Aussehen — abgese Farbe — nicht von wohl getrockne verschieden ist, wie es jetzt noch i läfst sich ebenso schneiden und spal wenigere Zähigkeit. Ung Holz mikroskopisch untersucht hat, sag der jetzt noch lebenden Art *Pinus sy* es sehr gut erhalten ist, dafs aber i weiteren Gefäße eine eigenthümlich funden hat, durch welche die Wa

*) Diese Annalen XXXVII, 304.

**) Annalen der Physik und Chemie LIX,

Zusammenhang und ihre Textur verloren. Die anderen
 sen Torflager gefundenen Holzarten sind bei weitem
 er gut erhalten. Zahlreich finden sich Ueberbleibsel
 Birken (*Betula alba*), Erlen (*Alnus glutinosa*) und Hasel
 (*us avellana*); dieselben Holzarten finden sich auch jetzt
 in der Nähe.

dem Fichtenholz, das die Torflager einschließen,
 das fossile Harz vor, welches der Gegenstand der
 folgenden Untersuchung ist. Es findet sich hauptsächlich
 in den Jahresringen des Holzes, die sich von einander
 entfernt haben oder nur noch locker unter einander zusam-
 menhängen. Hier bildet es Schichten, oft $\frac{1}{8}$ Zoll dick, von
 verschiedenen durchsichtigen Blättchen, welche mehr oder we-
 niger gelbliche Färbung zeigen und über einander gelagert
 sind. An einzelnen Stellen des Holzes zeigen sich anschei-
 nend kleine Körnchen des Harzes mit holziger Substanz ge-
 mischt, aber bei der Betrachtung unter dem Mikroskop er-
 scheinen dieselben als kleine Krystalle, deren Flächen schief
 gegen einander geneigt sind. Ich fand keinen Krystall, der
 die Form und regelmässig genug ausgebildet gewesen wäre, um
 seine Form bestimmen zu lassen.

Das Vorkommen des Harzes ist indessen nicht auf die
 Jahresringe beschränkt; wird das Holz in irgend einer Rich-
 tung gespalten, so kommen zahlreiche glänzende Punkte zum
 Vorschein, welche zeigen, dass das Holz mit dem Harz ganz
 durchdrungen ist.

Um das Harz aus dem Holz zu gewinnen, wird das letztere
 auf einer Drehbank oder in anderer Art zu feinen Späh-
 nen zerhackt und diese werden mit Aether während
 mehrerer Stunden ausgekocht. Die Flüssigkeit wird dann
 abgeseiht, frischer Aether dem Holz zugesetzt und ab-
 er wieder bis 3 Stunden lang gekocht. Diese zwei ätherischen

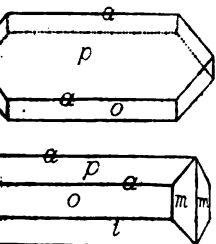
Auszüge werden nun zusammengewaschen und durch Destilliren von Aether beträchtlich concentrirt; dem Rückstand wird starker Alkohol zugesetzt, bis Alles gelöst bleibt; dieser Lösung ließen sich keine Krystalle erhalten, auch bei dem Abkühlen auf 0° ; bei letzterer Temperatur saß sich nur unten in der Flüssigkeit ein röthliches Oel an.

Um das Harz von anderen organischen Substanzen befreien, deren Anwesenheit vermuthet wurde, setzte essigsaureres Bleioxyd zu. Der sich ausscheidende reichliche und schwere Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, das Filtrat nach Abscheidung des überschüssigen zugegebenen Blei's mittelst Schwefelwasserstoff, und Kochen der Flüssigkeit mit dem Schwefelblei um erstere zu entfärben; bei einigen Graden unter 0° erkaltet, wo sich lange prismatische Krystalle ausschieden. Die Anwesenheit fremder Körper durch das Hineinbringen eines Krystalls des Harzes in die alkoholische Lösung befördert wesentlich die erste Krystallbildung.

Ehe man das Holz zerkleinert, isolirt man zweckmäßig möglichst viel von dem Harz durch Abschaben, denn die Lösung dieser Portion in Alkohol und Aether giebt sehr viele Krystalle.

Der durch essigsaureres Bleioxyd hervorgebrachte in Aether unlösliche Niederschlag wurde in Alkohol zerlegt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab unter 0° erkaltet Krystalle, welche ich noch nicht untersucht habe.

Die auf die angegebene Art künstlich dargestellten Krystalle des Fichtelits sind monoklinometrische Prismen mit orthodiagonalen Endflächen; manchmal zeigen sich auch rhombische Flächen eines orthodiagonalen Doma's. An dem Ende sind die Winkel 97° und 83° ; die orthodiagonalen Endflächen stumpfen die schärferen Prismenkanten ab; die bei



Endfläche p ist zu der orthodiagonalen Endfläche o unter 127° , die \perp Fläche des orthodiagonalen Doma's i zu der orthodiagonalen Endfläche o unter 128° , zu der basischen Endfläche p unter 105° geneigt. Die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale verlängert ausgebildet; die

Seiten des Prisma's m sind meist nur sehr niedrig. Wird die Fläche p in dem Stauroscop mit den Seiten aa eingestellt, zeigt sich das Kreuz normal stehend, zum Beweis, dass die Krystalle nicht dem triklinometrischen Systeme angehören. Die Winkelmessungen konnten übrigens nur mittelst reflectirten Sonnenlichtes und unter Zuhilfenahme einer Loupe angestellt werden.

Der Fichtelit schmilzt bei 46° C., aber die geschmolzene Masse erstarrt erst bei 36° ; verschiedene Portionen des Harzes haben den Schmelz- und den Erstarrungspunkt, die um wenig von einander liegen, übereinstimmend. Eine so große Differenz zwischen dem Schmelz- und dem Erstarrungspunkt ist indessen auch an anderen Körpern wahrgenommen worden. So erstarrt die Oelsäure erst bei dem Abkühlen auf 4° , während ihr Schmelzpunkt 14° ist; Doeglingsäure, welche bei 16° schmilzt, erstarrt erst bei einigen Graden unter 0° .

Zur Bestimmung des Siedepunkts des Fichtelits wurden 5 Grm. desselben in eine kleine Retorte gebracht, in welche ein bis zu 320° gehendes Thermometer eingesetzt wurde. Letzteres wurde fast mit der Oberfläche des geschmolzenen Harzes in Berührung gebracht und die Hitze dann vermindert, bis das Thermometer 310° zeigte. Das Thermometer wurde jetzt herausgenommen und die Retorte noch stärker erhitzt; bald begannen nun Oeltropfen überzugehen und sich

in dem Hals der Retorte anzusammeln kühlen. mehr oder weniger deutlich krystallin. Das Uebergegangene krystallisirte aus und Aether wie der ursprüngliche Fichtel selbst. Das Uebergegangene krystallisirte aus demselben Schmelz- und Erstarrungspunkte, somit ohne Zersetzung überdestillirt wurde. Siedepunkt gewiss über 320°, denn das raschem Steigen begriffen gewesen, genommen wurde. Bei der Destillation thümlicher aber angenehmer Geruch kleiner Theil des Harzes zersetzte sich von Kohle.

Wasserfreie Schwefelsäure zersezt sich ständig. Eine kleine Menge des letzteren in ein Reagenzröhrchen gebracht und die Schwefelsäure worauf, schon in der Kälte, heftig schweflige Säure entwickelt wurde und eben sich durch ausgeschiedene Kohle.

Einer anderen Portion Fichtelharz wurde Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung erwärmt; es entwickelte sich langsam schweflige Säure. Die Lösung färbte sich tiefroth. Um zu sehen, ob die Verbindung mit Schwefelsäure hier stattgefunden hat, wurde Wasser zugesetzt und das Ganze mit Wasser erhitzt; die von dem Niederschlag abgesetzte Flüssigkeit, indessen auch nach starker Concentration, enthält keines lölichen Barytsalzes. Bei mehrmaliger Destillation wurde ebensowenig eine organische Verbindung erhalten.

Als Fichtelharz mit rauchender Salpetersäure in einem Wasserbad erhitzt wurde, trat bald eine reichliche unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe. Nach beendigter Einwirkung wurde die

ringlichen Volums eingedampft und Wasser zugesetzt, welches einen weissen Niederschlag fällt. Dieser wurde abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol und Aether gelöst; die röthliche Lösung wurde zur Entfärbung mit Thierkohle befeuchtet, und dann bis auf mehrere Grade unter 0° erkaltet, wodurch sich indessen keine Krystalle bildeten; bei dem Verdunsten des Aethers schied sich eine ölige, wohl Untersalpetersäure enthaltende Flüssigkeit aus. Die von dem weissen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad Mariottes eingedampft; der Rückstand enthielt Oxalsäure. Wird der Fichtelit mit kalter rauchender Salpetersäure befeuchtet gelassen, so löst er sich im Verlauf einiger Tage vollständig; wird diese Lösung mit Wasser versetzt und das Ganze in Alkohol und Aether gelöst, so scheidet sich aus der Lösung wieder ein röthliches Oel aus.

Eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure scheint auf den Fichtelit wie Salpetersäure allein zu wirken.

Obgleich es nicht gelang, Nitrosubstitutionsproducte des Fichtelits mit Sicherheit zu erhalten, läßt sich doch die Existenz derselben nicht bezweifeln, da solche Producte sich auch an anderen ganz ähnlichen Substanzen erhalten lassen.

Chlorgas wirkt auf geschmolzenen Fichtelit ein. Man legt am besten einige Gramm des Harzes in eine kleine Liebig'sche Trockenröhre; deren unterer Theil horizontal in ein über 46° erwärmtes Wasserbad taucht; mit der Trockenröhre bringt man einen Chlorsubstitutionsapparat in Verbindung. Je nach der Dauer der Wirkung des Chlors auf das geschmolzene Harz entsteht ein chlorreicheres oder ärmeres Substitutionsproduct oder mehrere solche Producte. Dämpfe von Chlorwasserstoff sammeln sich an dem offenen Ende der Röhre.

Die Einwirkung des Broms auf die Chloro-Substanz ganz ähnlich. Bromwasserstoff Brom reichere oder ärmere Substituten je nach der Menge des einwirkenden Chloro-Substanz. Die Schmelzpunktbestimmung dieser Producte schmilzt man in Glaskolben und setzt ihm von Zeit zu Zeit frisches Brom zu.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde die wiederholt aus der Lösung umkrystallisirte Substanz mit chromsaurem Kalium in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre von oxydirtem Kupferdraht gebracht. Die folgenden Analysen theile ich hier drei mit.

I.	0,3324	Grm. Substanz	gaben	1,059
II.	0,4314	„	„	1,376
III.	0,4008	„	„	1,285

Die entsprechenden Procentgehalte sind:

	L	II
Kohlenstoff	86,89	87,13
Wasserstoff	12,76	12,86

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel C_8H_7 :

	Gefunden im Mittel
Kohlenstoff	87,13
Wasserstoff	12,86

Auch die anderen Analysen, bestätigen diese Zusammensetzung.

Ehe ich diese Resultate mit denjenigen von Löwig vergliche, muß ich bemerken, daß die Untersuchung des Fichtelits wie von Löwig, das Atomgewicht des Kohlenstoffs gesetzt und deshalb bei der Berechnung des Kohlenstoffgehalts stets zu groß gefunden wurde. Löwig, Schrötter u. a. scheinen dies nicht zu sehen zu haben, denn bei der Vergle-

hungen fossiler Kohlenwasserstoffe mit früher ausgeführten nachlässigen sie, wie sich durch zahlreiche Beispiele er- ten liefse, die älteren Resultate nach der neueren Be- nennung des Atomgewichts des Kohlenstoffs zu reduciren.

Bromeis fand für 100 Theile Fichtelit

Kohlenstoff 87,95

Wasserstoff 10,70,

bedeutend mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, ich erhielt. Es muß indessen daran erinnert werden, die von Bromeis analysirte Substanz nothwendig unrein, denn er unterwarf den Fichtelit, wie er ihn aus dem z erhielt und ohne ihn umzukrystallisiren, der Analyse. übrigen von Bromeis für den Fichtelit angegebenen enschaften stimmen aber mit den von mir beobachteten rein, und um nicht die in der Nomenclatur der fossilen Kohlenwasserstoffe herrschende Verwirrung noch mehr zu größern, behalte ich den von Bromeis gegebenen Namen Fichtelit bei.

Es ist indessen nicht zu vergessen, daß auch Tromms- doff*) ein bei Redwitz, und unter gleichen Umständen wie Fichtelit, in Stämmen von *Pinus sylvestris* vorkommendes untersuchte, welches dem letzteren auch äußerlich ähn- lich sieht, aber in dem Schmelzpunkt (107°) und der Zu- sammensetzung große Verschiedenheit zeigt; die Zusammen- setzung wurde nämlich gefunden :

Kölnit?
Kohlenstoff 91,05

Wasserstoff 7,57.

Das bei Holtegard in Dänemark gefundene, als Te- tin bezeichnete fossile Harz gleicht dem Fichtelit in allen seinen Eigenschaften, hat aber eine andere Zusammensetzung. Es schmilzt bei 45° C. und destillirt bei ungefähr 336° ; es

*) Diese Annalen XXI, 126.

hat dieselbe Löslichkeit in Alkohol und selbe Verhalten gegen Salpetersäure und bildet bei Einwirkung des letzteren zweifache Trennung Forchhammer'n nicht gleichfalls in vergrabenen Stämmen aber nach der für es gefundenen Zusammensetzung wir es jetzt noch als ein vom Fichtelharz betrachten. — Das gleichfalls in Holtegard vorkommende Phylloretin, bei hoher Temperatur überdestillirt und chloroform unlöslich bildet, ist sowohl nach Zusammensetzung (87°) von dem Fichtelit verschieden.

Scheererit, welcher ebenfalls in *syloestris* sich in der Braunkohle vorkommt, ist das zuerst beschriebene unter den fossilen Erdharzen. Unter der Bezeichnung Scheererit sind mindestens zwei verschiedene Substanzen durch Macaire-Prinsep analysirt und Kraus analysirt. Der Schmelzpunkt der letzteren 107°; die erstere siedet bei 200°, und sie unterscheiden sich vom Fichtelit. Haidinger*) giebt, die Form einer von Utsnach erhaltenen und betrachteten Substanz bespricht, den Scheererit. Diese Substanz kann Fichtelit gewesen sein, da sowohl bei Redwitz als in Holtegard ein fester Kohlenwasserstoff bei 46° schmilzt, in dem fossilen Holz vorkommt, und die Vermuthung liegt nahe, dass in diesen drei Localitäten eine und dieselbe

*) Ann. d. Phys. u. Chem. LIV, 261.

Für keins unter den hier in Betracht kommenden Erd-
 en ist bis jetzt die rationelle Formel festgestellt worden;
 Zusammensetzung derselben wurde nur durch empirische
 ehn ausgedrückt. Von den Verbindungen, welche diese
 arze bei Einwirkung von Chlor, Brom, Schwefelsäure
 Salpetersäure bilden, ist noch keine analysirt worden.
 Ich habe einige von dem Fichtelit sich ableitende Chlor-
 Bromverbindungen untersucht.

Chlorgas wurde in der oben angegebenen Weise wäh-
 einer halben Stunde über einige Gramme Fichtelit ge-
 Die Masse wurde dann in Alkohol und Aether gelöst
 Die Lösung zum Krystallisiren in die Kälte gestellt. Nach
 tägigem Stehen war alles unverändert gebliebene Harz
 krystallisirt. Die davon getrennte Flüssigkeit enthielt zwei
 verbindungen, deren keine krystallisirt erhalten werden
 e, obgleich ihre Lösung bis auf mehrere Grade unter
 gekühlt wurde. Die eine Chlorverbindung ist ein farb-
 durchsichtiges Oel; die andere, gelblich gefärbte, wurde
 in einer für die Analyse hinreichenden Menge erhalten.
 Ueber eine andere Portion von Fichtelit wurde ein Strom
 chlorgas während zwei Stunden geleitet. Die Masse wurde
 wiederum in Alkohol und Aether gelöst. Auch jetzt
 ich zwei Oele, deren keines zum Krystallisiren ge-
 werden konnte. Das eine, sich zuerst ausscheidende,
 tief gelb gefärbt und ganz klar; das andere war dunkel-
 gefärbt. Von dem letzteren erhielt ich zu wenig, als
 eine Zusammensetzung sich hätte ermitteln lassen.
 Zur Bestimmung der Zusammensetzung der in diesen
 Operationen erhaltenen Chlorverbindungen, und ebenso
 in entsprechender Weise bereiteten Bromverbindungen;
 tzte ich dieselben durch Erhitzen mit Aetzkalk und he-
 tte so den Chlor- und Bromgehalt. Zur Ermittlung des
 instoff- und Wasserstoffgehalts wurden die Substanzen

einfach mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und nur die Verbrennungsröhre länger, als gewöhnlich, genommen.

Bevor ich die bei diesen Analysen erhaltenen Resultate anführe, muß ich bedauernd erinnern, daß keine dieser Verbindungen sich krystallinisch erhalten liefs und die Garantie für die Reinheit der analysirten Substanzen, welche dann gegeben wäre, nun fehlt. Es kann sein, daß eine kleine Menge unzersetzten Fichtelits noch in den ölartigen Substitutionsproducten aufgelöst war, was die aus den Analysen abzuleitenden Resultate allerdings afficiren würde. Ich theile diese somit nur in der Hoffnung mit, daß ein anderer später glücklicher sein werde in der Darstellung dieser Substitutionsverbindungen im krystallinischen Zustande.

Von der ersten Chlorverbindung gaben

0,4192 Grm. Substanz 1,1868 CO₂ und 0,4216 H₂O;

0,6903 „ „ 0,3156 AgCl.

Hiernach ergibt sich :

	berechnet	gefunden
C ₃₀	77,555	77,213
H ₄₈	10,987	11,173
Cl ₂	11,458	11,304.

Von der zweiten Chlorverbindung gaben

0,3933 Grm. Substanz 1,0013 CO₂ und 0,3443 H₂O

0,5411 „ „ 0,4432 AgCl.

Hieraus ergibt sich :

	berechnet	gefunden
C ₃₀	69,783	69,433
H ₄₆	9,595	9,726
Cl ₄	20,621	20,250.

Bei der Darstellung der Bromverbindungen wurde der Fichtelit in der oben angegebenen Weise mit Brom behandelt, und die Masse in Alkohol und Aether gelöst. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung, meistens unter 0°, war die unverändert gebliebene Harz auskrystallisirt. Die davon ab-

essene Flüssigkeit gab — wie bei der Darstellung der
 Verbindungen — zwei ölartige Substanzen, eine hell-
 e und vollkommen klare, und eine dunkelrothe, viel zäh-
 ige.

Von der ersten Bromverbindung gaben

I. 0,4169 Grm. Substanz 1,1646 CO₂ und 0,4151 HO

II. 0,3909 „ „ 1,0686 „ „ 0,3867 „

Hiernach ergibt sich :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C ₈₀	76,315	76,186	75,95
H ₆₉	10,970	11,063	10,99
Br	12,715	—	—

Von der zweiten Bromverbindung gaben

0,4823 Grm. Substanz 0,257 AgBr.

Hieraus ergibt sich

	berechnet	gefunden
C ₈₀	67,801	—
H ₆₈	9,605	—
Br ₂	22,592	22,673.

Für die Brom- und Chlorverbindungen ergeben sich so-
 die Formeln

C₈₀H₆₉Br; C₈₀H₆₈Br₂; C₈₀H₆₈Cl₂; C₈₀H₆₆Cl₄,

für den Fichtelit hätte man anzunehmen die Formel

	berechnet	gefunden
C ₈₀	87,273	87,13
H ₇₀	12,727	12,86.

Dieses Resultat hat etwas Ueberraschendes, obgleich noch
 keins unter diesen Erdharzen die rationelle Formel be-
 amt worden war. Doch kennt man Kohlenwasserstoffe mit
 eben so hohen Formeln, z. B. Melen und Ceren;
 eres hat die Formel C₆₀H₆₀, letzteres C₅₄H₅₄. Auch
 en diese Substanzen, ebenso wie der Fichtelit, manche
 enschaften mit dem Paraffin gemein, und bilden auch
 orhaltige Verbindungen.

Dem Versuch, die Formel des Fichtels auf $C_{10}H_{12}$ zu reduciren, stehen zwei Umstände im Wege; einmal, die letztere Formel eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen einschließt, und sodann, daß dann in der einen Bromverbindung $\frac{1}{2}$ Atom Wasserstoff durch $\frac{1}{2}$ Atom Brom vertreten wäre. Laurent und andere haben indessen mehrfach Formeln aufgestellt, in welchen Vertretungen nach halben Atomen angenommen sind.

Notiz über das weinsaure Nickeloxydul-Kali; von C. Fabian.

In einer Abhandlung „Ueber den Uebergang einiger organischen Säuren in den Harn“*) giebt Hr. Prof. Buchheim an, daß es ihm und Hrn. Dr. Piotrowsky gelungen sei, das von Wöhler beschriebene weinsaure Nickeloxydul-Kali darzustellen mit dem Bemerkten: „Bis jetzt scheint Wöhler der Einzige gewesen zu sein, welcher die Verbindung erhalten hat“. Nach einigen Versuchen, die ich hierüber anstellte, kann man sagen: Bis jetzt scheinen Hr. B. und P. die Einzigen gewesen zu sein, welche die Verbindung nicht erhalten haben. — Erwärmt man kohlensaures Nickeloxydul mit fein geriebenem Weinstein in Wasser, so wird es unter Entwicklung von Kohlenstoff zu einer schön grünen Flüssigkeit aufgelöst. Erhitzt man diese zum Sieden, so wird sie allerdings unter Abscheidung einer grünen gallertförmigen Masse zersetzt; aber bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur löst sie sich ohne Zersetzung zur Trockne verdunsten und man erhält eine grünlich durchsichtige, zucker süß schmeckende amorphe Masse. Läßt man sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so setzt sich ein apfelgrünes Krystallpulver ab, welches an der Luft verwiltet und in Wasser wieder vollständig löslich ist.

1 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gab bei der Analyse 0,168 Nickeloxydul und 0,209 Kali.

	Gefunden.	Nach $KNiC^2H^2O^4$
Nickeloxydul	16,8	17,3
Kali	20,9	21,7.

*) Wunderlich's Archiv für physiolog. Heilkunde, 1857, Bd. I, S. 19

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

III. Bandes drittes Heft.

Das physiologische Verhalten des Guanins;
von Dr. G. Kerner.

Devallier und Lassaigne haben in den Leberge-
webe, auf der Oberfläche der Leber und des Pericardiums,
auf der Schleimhaut des Magens und Dünndarms einer
vor zwei Monate begraben gewesenen jungen Frau einen
weißlichen Körper gefunden, den sie Xantho-Cystin
nannten, weil er seinen Eigenschaften gemäß zwischen
Xanthin und Cystin zu stehen schien. Heintz weist aber
in seinem Lehrbuch der Zoochemie*) darauf hin, daß diese
Substanz möglichenfalls auch Guanin sein konnte, und dieß
ist Erachtens nicht mit Unrecht, da das Guanin, über
die Bildung physiologische Beweise allerdings noch man-
gelt. In seinen Eigenschaften und der Art seines Vorkommens
ist es doch als ein Product der regressiven Stoffmetamorphose,
welcher Leiter es jedenfalls höher gestellt werden muß,
als der Harnstoff, anzusehen ist. — Die Verwesung, wie die
gewöhnliche Oxydation der stickstoffhaltigen thierischen Gewebe,
läuft bekanntlich nicht mit der Energie vor sich, wie dieß
im thierischen Organismus, dem immer die nöthige Menge
Stickstoff zur Disposition steht, zu vollbringen vermag. Es
ist deshalb gar nicht als unwahrscheinlich zu erachten,
daß die Bildung von Guanin überhaupt in vielen Fällen mög-

S. 203.

lich sein könnte, wo die regressive Stoffmetamorphose retardirt wird. Die Thatsache, dass Chevallier und Lassaigue den dem Guanin jedenfalls sehr nahe stehenden Körper, das Xantho-Cystin, namentlich in den Lebergewebe eines der langsamen Oxydation (Verwesung) ausgeschiedenen menschlichen Leichnams gefunden haben, erlaubt uns jedenfalls, diese Ansicht aufzustellen, und vielleicht werden spätere Forschungen der Physiologen hierüber ins Klare bringen.

Im menschlichen Harn, wie in dem der Mammalia überhaupt, ist das Guanin bis jetzt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, und für den Fall, dass das Guanin wirklich bei retardirter Stoffmetamorphose als ein höheres Glied derselben aufträte, so scheint doch, dass es nie als Endprodukt durch die Harnwege unzersetzt abgeschieden wird.

Um dies übrigens thatsächlich zu beweisen, ist es nöthig, Versuche anzustellen, dem Thierkörper selbst Guanin zuzuführen und zu beobachten, ob dasselbe durch den thierischen Organismus vollkommen oxydirt wird, in welcher Weise dies vor sich geht, welche Producte bei der Oxydation auftreten und ob bei größeren Gaben von Guanin dasselbe wenigstens nicht theilweise wieder unzersetzt dem Harn ausgeschieden wird.

Die Wichtigkeit dieser Fragen bestimmte mich, zunächst die Einwirkung von übermangansaurem Kali, diesem der stärksten oxidirenden Wirkung des thierischen Organismus so nahe stehenden künstlichen Oxydationsmittel, auf Guanin näher zu untersuchen und sodann Versuche anzustellen über das Verhalten des Guanins im Thierkörper selbst.

1) Künstliche Oxydation des Guanins durch übermangansaurem Kali

Wird eine Lösung von frisch gefälltem Guanin in Wasser oder Natronlauge mit einer Lösung von krystallisirtem

ganssaurem Kali behandelt, so wird letzteres sehr ener-
 gisch reducirt, und es sind verhältnißmäßig beträchtliche
 Mengen desselben nöthig, um eine vollständige Zersetzung
 des Guanins herbeizuführen. Die sich zunächst bemerkbar
 machenden Zersetzungsproducte sind Kohlensäure und Ammon-
 iak, letzteres an seinem bezeichnenden Geruch, erstere an dem
 sauren beim Sättigen einer Probe der alkalischen Flüssig-
 keit mit einer beliebigen Säure kenntlich. — Nach Zusatz
 einer gewissen Menge übermangansauren Kali's wird letzteres
 allmählich mehr vollständig entfärbt, es tritt ein Punkt ein, wo
 die Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt erscheint, bei wei-
 ternem Zusatz des Oxydationsmittels bleibt aber dann die von
 demselben herrührende Purpurfarbe in der Kälte constant.
 Erhitzt man jetzt die Flüssigkeit auf 70 bis 80°, so wird
 durch den Ueberschuß von übermangansaurem Kali noch re-
 ducirt, und nach Absitzenlassen der Manganoxyde erscheint
 die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar. Die Reaction
 (d. h. die vollkommene Zersetzung des Guanins) ist als be-
 stimmtes zu betrachten, wenn jetzt nach vorsichtigem Zusatz
 von übermangansaurem Kali, jedesmaligem Erhitzen und Ab-
 lassen, die Flüssigkeit constant röthlich gefärbt bleibt.
 Zur weiteren Untersuchung der Zersetzungsproducte ge-
 rührt werden kann, muß das Gemenge noch 2 bis 3
 Mal digeriren, alsdann filtrirt man von den ausgeschie-
 denen Manganoxyden ab und wäscht letztere noch mehrmals
 mit heißem Wasser nach.

In dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrate fand
 bei genauer Untersuchung nur die drei folgenden Körper:
 Kohlensäure, Harnstoff und eine neue, dem Guanin zwar sehr ähn-
 liche, aber der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach
 davon verschiedene organische Verbindung.

Zur Untersuchung der Flüssigkeit wurde folgender Weg
 eingeschlagen: Um zu erfahren, ob in der stark alkalischen

Flüssigkeit noch unzersetztes Guanin g
 selbe mit Chlorwasserstoffsäure bis zur
 action versetzt, wodurch, im Falle G
 selbe niederfallen mußte. Beim Zusatz d
 Aufbrausen durch die entweichende Ko
 entstand allerdings ein reichlicher gel
 der dem Aussehen nach leicht hätte
 werden können; allein es zeigte ders
 wöhnlichen Guanin so differentes Verh
 sogleich einen eigenthümlichen neuen
 wenigstens eine andere Modification v
 mußte. Der etwas gelblich gefärbte N
 nicht, oder jedenfalls nur unbedeutend
 Chlorwasserstoffsäure, er wurde deshal
 lich sauren Flüssigkeit abfiltrirt und wei
 unterworfen, die unten näher beschr
 Das Filtrat wurde im Wasserbad vors
 engt, bis der größte Theil der Chlor
 krystallisirte, die Mutterlauge sodann zu
 und die erhaltene Salzmasse mit absolut
 horten Malen ausgezogen. Der im Weir
 enthielt eine ziemliche Menge oxalsaur
 eine geringe Quantität desselben in W
 Zusatz von Chlorcalciumlösung den
 Essigsäure unlöslichen Niederschlag v
 Kalisalze von Säuren aus der Reihe de
 sich bei der Zersetzung des Guanins
 bilden können, konnte ich darin nicht
 geistige Lösung hinterließ beim Ver
 größten Theil aus Harnstoff, im Ueb
 metallen bestehenden Rückstand, aus
 wiederholtes Ausziehen mit absolutem A
 werden konnte. Die Zersetzungsprodu

Permangansaurem Kali sind demnach: Kohlensäure, Ammon, Salzsäure, Harnstoff und eine eigenthümliche, durch Chlorwasserstoffsäure aus alkalischer Lösung fällbare organische Verbindung, für welche ich aus unten anzuführenden Gründen die Bezeichnung „Oxyguanin“ am geeignetsten halte.

Oxyguanin $C_{10}H_7N_4O_9$. — Das Oxyguanin, durch Zersetzen einer alkalischen Guaninlösung mit übermangansaurem Kali und Fällen mit Salzsäure erhalten, hat folgende Eigenschaften, die es als eine von Guanin verschiedene organische Verbindung characterisiren. Frisch gefällt und abfiltrirt ist es röthlich-weißgelb gefärbt, gelatinös-durchsichtig und läßt sich deshalb mit frisch gefällter, etwas Eisenoxyd haltender Magnesia dem Aussehen nach vergleichen; unter dem Mikroskop erscheint es als eine vollkommen durchsichtige amorphe Masse, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, verdünnter Schwefelsäure und Oxalensäure wird es in der Kälte nicht, oder nur sehr wenig angegriffen, in der Wärme theilweise durch dieselben gelöst, aber beim Erkalten dieser Lösungen fast vollständig wieder ausgeschieden. Mit Salpetersäure im Ueberschuss behandelt, färbt es sich zum größten Theil, aber unverändert auf; wenn man solche Lösungen im Wasserbad verdampft, so scheidet sich das Oxyguanin ebenso unverändert wieder ab, ohne zu hinterlassen ein Anzeichen von Erhöhung der gelben Farbe, eine Eigenschaft, durch welche es sich ganz besonders vom gewöhnlichen Guanin unterscheidet. Die Alkalien Kali, Natron und auch Ammon (Unterschied von Guanin), sowie Kalk und Barytwasser lösen es mit Leichtigkeit, und wird es aus diesen alkalischen Lösungen durch Kohlensäure unverändert und vollständig gefällt. Durch überschüssig eingeleitete Oxalensäure erfolgt aber Wiederauflösung nicht unbedeutender Mengen, was beweist, daß der Körper von doppelkohlen-

sauren Alkalien theilweise aufgenommen wird. Gegenüber von Salzen, wie Chlorammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium und kohlensaures Ammon, verhindert in keiner Weise die Fällbarkeit des Oxyguanins durch Säuren. Seine leichte Löslichkeit in Ammon characterisirt es ganz besonders gegenüber Guanin. Von der Neigung des Guanins, leicht krystallisirbare Verbindungen einzugehen, ist an seinem Oxydationsproduct, dem Oxyguanin, nicht mehr das geringste Anzeichen vorhanden; denn jede Bemühung, irgend eine Auflösung desselben zur Krystallisation zu bringen, bleibt vergebens. Werden alkalische Lösungen des Oxyguanins zur Trockene verdampft, so erhält man zuletzt allerdings geringe Massen, die Verbindungen des Körpers mit Alkalien darstellen; allein es läßt sich an ihnen nicht einmal unter dem Mikroskop irgend eine Spur von Krystallisation erkennen. — In ammoniakalische Lösung des Oxyguanins wird durch saures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd gefällt. In der Hitze verhält sich das Oxyguanin ähnlich dem Guanin.

Fassen wir die angeführten Eigenschaften dieses Körpers zusammen und berücksichtigen wir namentlich seine Löslichkeit in Alkalien und die Eigenschaft, aus derartigen Lösungen durch jede Säure gefällt zu werden, wie sein Verhalten, sich mit Silberoxyd und Bleioxyd zu verbinden, so liegt die Vermuthung nahe, in ihm eine organische Säure zu erkennen und möchte eine solche Annahme bei strenger Anerkennung der dualistischen Theorie vielleicht gerechtfertigt erscheinen — allein da es mir nicht gelang, an dem Körper irgend einen sauren Character nachzuweisen, und die Eigenschaften desselben, mit Silberoxyd eine Verbindung einzugehen, nicht vollkommen ausreicht, ihn als Säure zu erkennen (Harnsäure, Nitrotyrosin, Nitroguanin u. s. w. bilden ja auch mit Silberoxyd Verbindungen, ohne deshalb Säuren zu sein), — so glaube ich, es werde wohl die Bezeichnung „Oxyguanin“ (das

tion des Guanins entstanden) richtiger sein, als wenn man Namen „Oxyguaninsäure“ wählte, welche Benennung eingeführt werden kann, als weitere Versuche den Körper als eine Säure characterisiren würden.

Das anfänglich durch directes Fällen der zersetzten alkalischen Guaninlösung erhaltene Oxyguanin war, wie bereits bemerkt, ziemlich gelb gefärbt, indem der dem rohen Guanin bei der Bereitung aus Guano noch anhängende gelbe Farbstoff durch übermangansaures Kali nicht zerlegt zu werden vermochte. Ich versuchte nun, den Körper für die Elementaranalyse in der Art zu reinigen, daß ich durch seine alkalische Lösung (Lösung in Kalilauge) Kohlensäure im Ueberschuss zusetzte und den durch das doppelt-kohlensaure Alkali gelösten Oxyguanin von dem übrigen, durch Kohlensäure aus dem Farbstoff gefällten, durch Filtration trennte und aus dem Filtrate das Oxyguanin wieder durch Chlorwasseressigsäure abschied. — Die auf diese Weise gereinigte Substanz war übrigens nach dem Trocknen bei 100° nicht vollkommen weiß, sondern immer noch etwas gelb, woher auch die unbefriedigenden Resultate der Elementaranalyse desselben.

0,2400 Grm. Substanz gaben 0,2674 Kohlensäure und 0,1999 Wasser.

0,2511 Grm. Substanz gaben nach Will's Methode 0,2908 Stickstoff.

Daraus berechnet sich die Formel : $C_{10}H_7N_4O_6$.

		berechnet :	gefunden :
C_{10}	60	30,8	30,33.
H_7	7	3,6	3,90.
N_4	56	28,7	30,24.
O_6	72	36,9	35,54.
	195	100,0	100,00.

Oxyguanin-Silberoxyd = $C_{10}H_7N$

Berechnung der Formel einer fraglich so ungenügende Resultate gebenden als richtig erkannt werden kann, so versuchen, die Substanz oder eine noch reiner darzustellen. — Von den und Silber, welche mit Oxyguanin V eignet sich hierzu am besten das Letzte die Verbindungen des Blei's mit or Basen selten eine constante Zusammen

Um die Silberverbindung des Oxy kommen frei von Guanofarbstoff zu er Menge des bei der Oxydation des Gua saures Kali gewonnenen Oxyguanins diese Lösung so lange mit salpetersaur bis durch das sich bildende flockige sämtlicher Farbstoff mit niedergeris stehende Flüssigkeit vollkommen farb — Aus dem vom erst entstandenen abfiltrirten Liquidum wurde sodann von Silberlösung vollkommen reines gefällt. Es wurde der Flüssigkeit nic Abscheidung des Oxyguanins Silberso dieser zweiten partiellen Fällung ein setztes Product zu erhalten.

Das auf diese Art gereinigte O vollkommen weifs, gallertartig amorph flufs des Lichts leicht verändert und Substanz, welche ich zur Element wurde bei 100° und vollkommenem getrocknet.

- 1) 0,0594 Grm. Subst. gab 0,0206
- 2) 0,0700 " " " 0,0243

0,401 Grm. Substanz gab :

Kohlensäure 0,2834 = 19,29% C.

Wasser 0,0812 = 2,25% H.

0,1905 Grm. Substanz gab mit Natronkalk verbrannt :

0,034348 N = 18,03% N.

0,401 Grm. der Substanz enthalten laut der Analyse :

0,2520 organische Substanz

und 0,1490 Silberoxyd.

= 0,4010.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Oxyguanins :

		berechnet :	gefunden :
C ₁₀	60	30,8	30,67.
H ₇	7	3,6	3,58.
N ₄	56	28,7	28,70.
O ₆	72	36,9	37,05.
	<u>195</u>	<u>100,0</u>	<u>100,00.</u>

Für das Oxyguanin-Silberoxyd ergibt sich :

		berechnet :	gefunden :
C ₁₀	60	19,29	19,27.
H ₇	7	2,25	2,25.
N ₄	56	18,01	18,03.
O ₆	72	23,15	23,17.
1 AgO	116	37,30	37,28.
	<u>311</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Zur Controle der angeführten Analysen und zu genauer Verfolgung der Bildungsweisen des Oxyguanins wiederholte ich die gleichen Versuche mit gewogenen Mengen Guanin und übermangansaurem Kali. — 10,0 Grm. bei getrockneten Guanins wurden mit etwas Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz der nöthigen Menge Natron in Lösung gebracht, die Flüssigkeit auf 750 CC. verdünnt und in ganz gleicher Weise, wie oben bemerkt, mit

übermangansaurem Kali behandelt. Die 10,0 Grm. Gemisch verlangten, um vollständig zersetzt zu werden, genau 24,0 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali. Auch diesmal trat bei der Zersetzung des Guanins viel Kohlensäure auf und war ebenfalls ein sehr deutlicher Ammongeruch bemerkbar. In der von den ausgeschiedenen Manganoxyden getrennten Flüssigkeit konnte wiederum nur Oxyguanin, Oxalsäure und Wasserstoff nachgewiesen werden. — Die Menge des bei dieser Operation erhaltenen Oxyguanins belief sich etwa auf 2,8 bis 3,5 Grm.

Die Beobachtung, daß durch partielle Fällung des Oxyguanins mit Silberlösung zuerst aller Farbstoff mit der anfangs sich niederschlagenden Silberverbindung gefällt wird und eine farblose Oxyguaninlösung erzielt werden kann, lehrt mich den Weg kennen, das Oxyguanin rein darzustellen.

Sämmtliche Ausbeute an Oxyguanin wurde zu dem Behufe in Ammon gelöst, die Lösung mit so viel Silberlösung versetzt, als zur Fällung des Farbstoffs nöthig war, filtrirt und aus dem Filtrat das Oxyguanin durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. — Die Schwefelsäure eignet sich für diesen Zweck besser, als die Chlorwasserstoffsäure, indem das Oxyguanin-Silberoxyd in Ammon nicht vollkommen löslich und man so bei Fällung mit Chlorwasserstoffsäure Gefahr läuft, mit dem reinen Oxyguanin sowohl Oxyguanin-Silberoxyd, als unter Umständen auch Chlorsilber mit in den Niederschlag zu bekommen.

Das nach dieser Methode gereinigte Oxyguanin war im frischen Zustande vollkommen weiß, nach dem Trocknen bei 100° nur sehr schwach gelblich gefärbt, es zeigte Uebrigens sämmtliche früher beschriebene chemische und physikalischen Eigenschaften.

Die Elementaranalyse des Oxyguanins der zweiten Darstellung gab folgende Resultate :

0,5110 Grm. gaben : 0,5733 Kohlensäure und 0,1666
er.

aus 0,3100 Substanz wurden erhalten : 0,069416 Stick-

Daraus berechnet sich die Formel : $C_{10}H_7N_4O_6$.

		berechnet :	gefunden :
C_{10}	60	30,8	30,6.
H_7	7	3,6	3,7.
N_4	56	28,7	28,8.
O_6	72	36,9	36,9.
	195	100,0	100,0.

Aus der ammoniakalischen Lösung des nach der letzt-
führten Methode gereinigten Oxyguanins wurde durch
Lösung noch etwas Oxyguanin-Silberoxyd abgeschie-
den in welchem ich noch die Silbermenge bestimmte :

0,3500 Grm. Substanz hinterließen nach dem Glühen mit
salpetersaurem Ammon 0,1224 Ag = 0,1314 AgO

= 37,4% AgO.

Der berechnete AgO Gehalt der Verbindung = 37,3% AgO.

Die Darstellung eines vollkommen reinen und weissen
Guanins wird wohl am vortheilhaftesten gelingen, wenn
das zu verwendende Guanin zuvor nach der von Neu-
er und mir angegebenen Methode reinigt. Man operirt
mit vollkommen reinen Ingredienzen und das erzielte
Produkt braucht keiner weiteren Reinigung unterworfen zu
werden. — Ich würde auch diesen Weg der Darstellung
eingeschlagen haben, um noch weitere elementaran-
alytische Belege für die Richtigkeit der Formel des Oxy-
guanins beifügen zu können; allein da mein Vorrath an
Substanz sich bedeutend vermindert hatte, so unterblieb dies.
Die genügend übereinstimmenden Resultate der angeführten
Analysen gestatten übrigens vollkommen, das Oxyguanin als

aus $C_{10}H_7N_4O_6$ zusammengesetzt zu sein, sich als constant auftretende Oxydation durch übermangansaures Kali erwiesen

Kohlensäure	=	C
Ammon	=	N
Oxalsäure	=	C_4
Harnstoff	=	$C_2 N_2$
und Oxyguanin	=	$C_{10}N_4$

2) Oxydation des Guanins durch den

Da uns bis jetzt über die physiologie des Guanins noch nichts Näheres bekannt, die Versuche, welche zur Aufklärung notwendig sind, am menschlichen Körper nicht durchzuführen sind, weil es hierbei unerläßlich, mit großer Vorsicht zu operiren, um einigermaßen befriedigende Resultate zu erzielen. Ich wählte hierzu zwei kräftige Thiere sich für physiologische Untersuchungen außerordentlich gut eignen, und hielt sie während der Zeit meiner Versuche in einem Holzgehege, in der Art mit Zinkblech belegt war, das den Boden des Kastens gegen die in der Mitte verlaufende Abflusrröhre Gefäll stattfand, und so den Harn entleerte Harn sorgfältig gesammelt wurde. Die Nahrung erhielten dieselben jeden Tag im Gewicht von etwa $\frac{5}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Pfund, die sie vollkommen aufgezehrt wurde.

Da es sich zunächst darum handelte, zu untersuchen, ob der Genuß von Guanin eine Vermehrung des Harn hervorbringe, so wurde während der Versuche täglich im normalen Zustand von dem Harn ausgeschiedenen Harnstoffes bestimmt.

ertrag in den ersten Tage	am 1. Tage	460 CC	darin	2,76	Harnstoff.
	" 2. "	675	" "	3,03	"
	" 3. "	600	" "	2,40	"
	" 4. "	515	" "	2,83	"
	" 5. "	760	" "	3,04	"

In 5 Tagen ausgeschieden 14,06 Harnstoff.

Es berechnet sich als Mittel der normalen 24 stündigen Harnstoffabscheidung für die zwei Thiere = 2,8 Grm.

Die Reaction des normalen Harns der Kaninchen ist, wie bei dem aller Pflanzenfresser, eine alkalische, er zeigt einen ziemlich charakteristischen Geruch nach Möhren (wenn die Thiere Möhren als Futter erhalten), stets eine starke Trübung und einen schleimigen weissen Absatz, der sich unter dem Mikroskop als vorherrschend aus kohlsaurem Ammonium (an der Dumbellform kenntlich*), sowie aus phosphorhaltiger Ammonmagnesia und geringen Spuren von oxalsaurem Ammonium (briefcouvertförmige Quadratoctaëder**) bestehend zu erkennen gibt. — Chlor- und Schwefelsäure sind darin in beträchtlicher Menge vorhanden, ebenso im filtrirten Harn auch die Phosphorsäure. Von Harnsäure liessen sich in den ersten Tagen nur Spuren nachweisen, ja nach einigen Tagen, als die Thiere begannen sich in ihrem Verschlussorgan unbehaglich zu fühlen und freier zu bewegen, verschwanden diese. Hippursäure konnte ich im Kaninchenharn nicht nachweisen.

Um den Thieren Guanin ohne Zwang beizubringen, wurde ihnen anfänglich zugemessene Menge Möhren am ersten Tage etwas geschmälert, dieselben fein zerrieben und der Harn leicht mit den Händen auspresbare Saft zum Aufschlänmen von frischgefälltem Guanin benutzt. Das auf diese Art

) Funke's physiologisch-chemischer Atlas. Tafel XIV. Fig. 5.

) Funke's physiologisch-chemischer Atlas. Tafel I, Fig. 1 und Neubauer und Vogel's Analyse des Harns. Tafel I, Fig. 3.

unter die zerriebenen Möhren gemischt den Kaninchen ohne Widerwillen m verzehrt, so dafs es nicht nöthig w Hungern zur Einnahme desselben zu auch alsobald wieder die gewohnte setzt wurde. Schon am ersten Tag Guanin wurde eine Vermehrung des schiedenen Harnstoffes bemerkbar, n darauf folgenden Tagen, an denen erhöht wurde.

Am 1. Versuchstage mit Guanin zusammen 3,0 Grm. Guanin vorges während dieser 24 Stunden gelassen 280 CC. mit 3,16 Harnstoff.

Am 2. Tage erhielten sie

Am 3. " " "

und am 4. " " "

Dabei stellte sich folgende progr durch den Harn ausgeschiedenen Har

	Guaningabe :	Harnm in
1. Tag mit	3,0 Grm.	24
2. Tag "	4,0 "	4
3. Tag "	8,0 "	4
4. Tag "	10,0 "	6
5. Tag ohne Guanin		6
6. Tag "	"	6
7. Tag "	"	6
8. Tag "	"	5

Wie aus den angeführten Zahlen Vermehrung der Harnstoffabscheidung dem Thierkörper zugeführten Guanins flufs noch zwei Tage lang in regressi

dem bereits aufgehört wurde, den Thieren Guanin im
zu reichen; denn nach obiger Zusammenstellung über-
tete noch am 5. und 6. Tage die Quantität des durch
Einfluss des Guanins bedingten vermehrten Harnstoffs die
ale Harnstoffmenge für 24 Stunden.

Die Analyse des Harns dieser zweiten Versuchsreihe er-
aufser der bedeutenden Vermehrung des Harnstoffs keine
ntliche, als von dem Genuss des Guanins herrührend
ehende Veränderung. Es liefs sich weder unzersetzes
in, noch Harnsäure oder Hippursäure darin nachweisen.
immtlicher Harn der 6 Versuchstage mit Guanin wurde
Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und zur Sympdicke
mpft, die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist ausge-
n, wodurch der Harnstoff in Lösung gebracht und von
durch den Weingeistzusatz ausgeschiedenen Salzen ge-
t wurde. Der in Weingeist unlösliche Rückstand wurde
uf mit Wasser gekocht und das dadurch Gelöste abfil-
im Filtrat liefsen sich harnsaure und oxalsaure Salze
nachweisen. Die durch Wasser ungelöst gebliebene
e mit Essigsäure behandelt liefs noch einen unlöslichen
stand, der sich zum gröfsten Theil als Kieselsäure er-
aber immer noch organische Substanzen enthielt. Harn-
e und Benzoësäure, welche von den hier am ersten zu
stehenden organischen Verbindungen vielleicht hätten
enwärtig sein können, waren darin nicht nachzuweisen.
bleibt daher nichts übrig, als diesen kleinen Rückstand,
en geringe Quantität keine weitere Untersuchung zuliefs,
eder als Schleimgerinsel, oder eine noch unbekante
nische Verbindung anzusehen, und es läfst sich ver-
nen, dafs das durch künstliche Oxydation des Guanins
mir erhaltene Oxyguanin sich in diesem letzten Rück-
d vorfand. Auch die mikroskopische Analyse des Harn-
ments stimmte vollkommen mit den am Sediment des

normalen Harns gemachten Beobachtungen nun annehmen, daß die Zersetzung, welche den Thierkörper erleidet, obigen Versuchs einfachen Zerfallen desselben in Kohlenstoff besteht. — Bei der künstlichen Oxydation übermangansaurem Kali tritt außer Harnstoff noch Ammon, Oxalsäure und Oxyguanin aus dem Thierkörper noch weit energischer oxidiert. Als Oxidationsmittel, so läßt sich hierin doch wahrscheinlich bei der Zersetzung Oxalsäure noch vor ihrem Austritt ein weiteres Hinzutreten von Sauerstoff zu beobachten wird. Es ist dies eine Thatsache, die aus seiner Arbeit „über die Zersetzung des Thierkörpers *)“ bestätigt. Die Menge der Oxidation im normalen Zustand durch den Harnstoff fand er auch nicht vermehrt nach Fütterung. — Was das Auftreten von Ammoniak aus dem Guanin des Guanins durch Oxydation mit übermangansaurem Kali betrifft, so ist dadurch nicht erwiesen, daß die Oxydation des Guanins im Thierkörper eine regressiven Stoffmetamorphose erzeugt, welche der Harnstoff in verdünnten Lösungen in freier Luft, noch schneller aber beim Erhitzen und Ammon zerfällt, ist bekannt; es ist mit Gewißheit angenommen werden, daß die Oxydation des Guanins mit übermangansaurem Kali dende Harnstoff durch das im Ueberschusse als Oxidationsmittel sogleich weiter zerlegt wird. Es ist zu ersehen ist, daß bei der künstlichen

*) Diese Annalen XCIX, 206.

ns, im Verhältnifs zu der durch den Thierkörper be-
 en Oxydation desselben, eigentlich nur geringe Mengen
 Harnstoff erhalten wurden.

ob endlich das Oxyguanin, dessen Auftreten als Ex-
 asproduct nach Guaningenuss mit Bestimmtheit nicht er-
 a, von mir aber als sehr wahrscheinlich erkannt wird,
 gewissen Umständen in gröfserer oder kleinerer Menge
 den Thierkörper abgeschieden, oder bei geringeren
 von Guanin gar nicht gebildet wird, müssen weitere
 suchungen lehren, die ich dieser Arbeit nicht mehr
 en kann, da mein Vorrath von Guanin durch die obi-
 Versuche erschöpft ist.

Die Resultate der Analyse des Harns von den beiden
 Guanin gefütterten Kaninchen beweisen im Allgemeinen
 glich, dafs das Guanin durch den Thierkörper der Haupt-
 nach in Harnstoff und Kohlensäure zerlegt wird, was
 leicht aus folgenden Zahlen ersehen läfst :

In den sechs Tagen, während welcher das den Thieren
 ehte Guanin eine Vermehrung des Harnstoffs hervor-
 te, wurden im Ganzen ausgeschieden :

32,2 Grm. Harnstoff.

durchschnittliche Harnstoffabscheidung von 24 Stunden
 die zwei Thiere ist, wie die ersten Versuche gezeigt
 = 2,8 Grm. — Der in 6 Tagen im normalen
 und von ihnen abgeschiedene Harnstoff betrüge also
 (2,8) 16,8 Grm. und daher die Menge des durch Oxy-
 von 25,0 Grm. Guanin erzeugten Harnstoffes $32,2 - 16,8$
 15,4 Grm.

In 15,4 Harnstoff sind 7,1856 N und
 7,1856 N entsprechen 16,9 Guanin.

den 25,0 Guanin wären demnach $25,0 - 16,9 = 8,10$
 Oxydation in Harnstoff entgangen.

Wie schon bei der künstlichen Oxydation des Guanin durch übermangansaures Kali beobachtet, bedarf es einer kräftigen Einwirkung und eines Ueberschusses am Oxydationsmittel, um dasselbe vollständig zu zersetzen; es liegt daher nahe, daß die fehlenden 8,1 Grm. auf irgend eine Weise wieder unzersetzt von den Thieren abgeschieden wurden, da dies, wie ich oben nachgewiesen habe, nicht durch den Harn der Fall war, so konnte es auf keinem anderen Wege als durch die Kloake geschehen.

Die während der Zeit der letzten Versuchsreihe gemachten Excremente der Kaninchen wurden daher auf folgende Weise verarbeitet. Zuvor gelinde getrocknet wurden sie mit frisch bereiteter Kalkmilch zerrieben, und während zwei Stunden damit gekocht, filtrirt, der Rückstand wiederholt mit beheiztem Wasser gründlich ausgewaschen und zuletzt die mit der Filtrate vereinigten Waschwasser mit Chlorwasserstoff bis zur Neutralisation versetzt, worauf auch wirklich ein weißlicher Niederschlag von Guanin entstand. Der abfiltrirte und gut ausgewaschene Niederschlag in Chlorwasserstoff gelöst (wobei etwas Kieselsäure, nicht aber Harnsäure unlöslich zurückblieb), lieferte beim Verdampfen eine reichliche Menge der charakteristischen Krystalle von chlorwasserstoffsäurem Guanin.

Zur Bestätigung dafür, daß die Kaninchen, wenn sie in normalem Zustande sind, mit den Fäces kein Guanin abgeben, führte ich zwei gleiche Versuche zu verschiedenen Zeiten aus.

Um die Quantität des mit den Excrementen ungenutzt abgegangenen Guanins zu bestimmen, wurden die erhaltenen Krystalle wieder in etwas chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser gelöst und daraus durch Ammoniak das Guanin gefällt. In dieser Art erhalten :

5,01 Grm.

Wir diese Zahlen zu der Guaninmenge, welche aus Stickstoffgehalt des vermehrten Harnstoffes berechnet, so ergibt es sich, daß von den 25,0 Grm. den gefütterten Guanins

$$16,9 + 5,01 = 21,91$$

als Harnstoff, theils unzersetzt wiedergefunden wurde, die Quantität des entweder verloren gegangenen, oder theilweis zersetzten Guanins betrüge demnach nur

$$25,00 - 21,9 = 3,09 \text{ Grm.}$$

Durch obige Versuche über die Zersetzung des Guanins im Thierkörper, glaube ich, wird jedenfalls die That- sache constatirt sein, daß ein gewöhnliches Vorkommen des Guanins im normalen Harn der Mammalia nicht anzunehmen ist. Gleich Strahl und Lieberkühn das constante Vor- kommen einer Substanz im Harn angeben, die sie für Xanthin hielten; welche aber der von ihnen angeführten Eigenschaften, namentlich ihrer Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure wegen, Guanin gehalten werden mußte.

Es bleibt allerdings noch unerörtert, ob bei normaler oder gestörter regressiver Stoffmetamorphose überhaupt Guanin als ein Glied derselben auftreten kann, allein meinen Untersuchungen zu Folge, glaube ich, wird wohl anzunehmen sein, daß es als Endglied bei normalem Verhalten des Kör- pers im Harn nie erscheinen wird, sonst müßten jedenfalls bei Gabe von so großen Dosen auch wenigstens wieder Guanin von unzersetztem Guanin mit dem Harn abgehen, und nicht durch den Harn von Herbivoren, wegen seines Gehalts an Stickstoff oder kohlensaurem Ammon, weit leichter, als durch den Harn der Omnivoren und Carnivoren.

Ueber die Verbindungen des Guanins mit Brom- und Jodwasserstoffsäure;

von *Denselben*.

(Nachtrag zu der Abhandlung, diese Annalen CI, 318.)

Frisch bereitete und erhitzte Brom- und Jodwasserstoffsäure lösen frisch gefälltes Guanin mit Leichtigkeit auf, scheiden beim Erkalten brom- und jodwasserstoffsäures Guanin aus, welche Verbindungen ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nach dem neutralen krystallisirten chlorwasserstoffsäuren Guanin vollkommen analog sind.

Bromwasserstoffsäures Guanin, $3(C_{10}H_8N_2O_2, BrH) + H_2O$
Krystallisirt aus einer heißen Lösung von Guanin in Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in gelblich-weißen prismatischen Nadeln, die schon unter 100° verwittern. Ueber 180° bei etwa 180° , schmilzt das Salz und bläht sich auf, aber erst bei weiterem Erhitzen die Bromwasserstoffsäure ab.

Zur Analyse der Verbindung wurden die beim Erkalten der heißen Lösung des Salzes sich zuerst ausscheidenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt, dieselben auf Filterpapier geprefst, zerrieben und wiederholt so geprefst, bis sie vollkommen lufttrocken geworden.

0,2920 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk nach Verbrannt $0,080679 = 27,63$ pC. N, entsprechend 59,8 pC. Guanin.

0,1800 Grm. Substanz gaben ebenso : $0,0492$ pC. N, entsprechend $59,8$ pC. Guanin.

0,2531 Grm. Substanz gaben $0,1877$ AgBr, entsprechend $31,95$ pC. BrH.

0,3210 Grm. Substanz gaben $0,2378$ AgBr, entsprechend $31,90$ pC. BrH.

Daraus berechnet sich die Formel : $3(C_{10}H_5N_5O_2, BrH)$
HO.

	berechnet		gefunden im Mittel
3 Aeq. Guanin	453	59,68	59,7
3 „ BrH	243	32,02	31,9
7 „ HO	63	8,30	8,4
	759	100,00	100,0.

Jodwasserstoffsäures Guanin, $3(C_{10}H_5N_5O_2, JH) + 7HO$.

Die Darstellung des jodwasserstoffsäuren Guanins aus Guanin und Jodwasserstoffsäure bietet weit mehr Schwierigkeiten, als die des bromwasserstoffsäuren Guanins. Verfährt man nämlich zu diesem Zweck in gleicher Art, wie bei der Darstellung des bromwasserstoffsäuren Guanins, so ergeht bei der Verbindung, mit der Vorsicht, daß man das Guanin erst in die überschüssige Jodwasserstoffsäure einträgt, daß letztere siedend geworden, durch schnelles Umrühren in Lösung geht und dann durch Abkühlung die Ausscheidung des Salzes bewirkt, so erhält man das jodwasserstoffsäure Guanin in Form von gelblich-weißen prismatischen Nadeln, etwas schwer löslich in reinem Wasser, leicht löslich in jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser sind. Es zeigen diese Nadeln die Eigenschaft, sich durch den Einfluß der Luft und des Lichts gelb zu färben; concentrirt man die von den ausgeschiedenen Krystallnadeln getrennte Mutterlauge, so färbt diese ebenfalls gelb-orangeroth und die beim Erkalten aus dieser krystallisirende Verbindung zeigt in Bezug auf die Form der Krystalle ein ganz anderes Verhalten. Die erhaltenen Krystalle sind citrongelbe, concentrisch gruppenförmige Blättchen, welche saures jodwasserstoffsäures Guanin darstellen scheinen, jedenfalls aber mehr Jod enthalten, als die ungefärbte Verbindung, wie ich mich durch Versuche überzeugen konnte. Letztere sowohl, als auch die gelben Krystalle, setzen sich nach dem Trocknen zwischen Fließpapier oder Gypsplatten sehr schnell an der Luft und werden nach

längerer Zeit durch abgeschiedenes Jod dunkelbraun. Die Zersetzung scheint in einer vollkommenen Ausscheidung des Jods zu bestehen; denn zieht man eine derartige Substanz wiederholt mit Aether aus, so wird alles Jod in Lösung erhalten, während fast weißes Guaninhydrat zurück bleibt.

Das zur Analyse verwendete reine jodwasserstoffsaures Guanin verschaffte ich mir in der Art, daß ich durch Lösen von frischgefälltem Guanin in heißer Jodwasserstoffsäure und langsames Concentriren der Flüssigkeit haltenden rothgelben Krystalle zwischen Fliesspapier pressen nach dem Trocknen in kochendem Wasser suspendirt durch die Flüssigkeit so lange vorsichtig Schwefelwasserstoffgas streichen liefs, bis dieselbe vollkommen farblos erschien. Die noch heiß von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte jodwasserstoffsaure Guaninlösung lieferte beim Erkalten eine schöne Krystallisation von reinem jodwasserstoffsaurem Guanin, das sich zwischen Fliesspapier pressen liefs, ohne sich rothgelb zu färben; wenigstens blieb die Substanz während der Zeit der Analysen vollkommen constant.

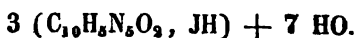
0,1760 Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,04914 N = 23,2 pC. N = 50,09 pC. Guanin.

0,210 Substanz gaben 0,04914 N = 23,4 pC. N = 50,09 pC. Guanin.

0,215 Substanz gaben 0,1703 AgJ, entsprechend 43,1 pC.

0,301 „ lieferten 0,2360 AgJ, „ 42,7 pC.

Daraus berechnet sich die Formel :



	berechnet		gefunden im Mittel
3 Aeq. Guanin	453	50,4	50,3
3 „ JH	384	42,6	42,9
7 „ HO	63	7,0	6,8
	900	100,0	100,0

Ueber einige Reactionen des Morphiums;
 von Apotheker *Ludwig Kieffer* in Gottmadingen.

Mit dem Studium der Reactionserscheinungen des Morphiums beschäftigt, um etwa ein auffallendes Moment aufzufinden, das sich ein Titrirverfahren zur Bestimmung des Morphiums im Opium gründen ließe, das in Kürze den Gehalt an Morphium und somit die Ausmittelung eines derjenigen Bestandtheile gestattete, die den merkantilischen Werth und die medicinische Wirksamkeit des Opiums bedingen, sind einige Thatsachen bekannt geworden, die einestheils das Morphium von einer neuen Seite kennen lehren, anderntheils möglicher Weise wirklich ein Mittel zur volumetrischen Analyse desselben an die Hand zu geben scheinen.

Zunächst studirte ich das Verhalten des Morphiums gegenüber dem Kupferoxyd-Ammoniak. Mir war die Beziehung des Morphiums zu den Aetzalkalien aufgefallen und erschien mir ähnlich wie diejenige verschiedener Oxyde, insbesondere aus der Zinkreihe, die den Säuren gegenüber ganz ausgesprochen basischer Natur, zu starken Basen nichts anderes als wie eine Säure sich verhalten. Der Umstand, dass doppelkohlensaure Alkalien das Morphium aus seiner wässrigen Lösung fällen, stellte für letzteres die Vermuthung nahe, dass es ebenfalls die Rolle einer Säure übernehmen könne, wenn auch einer so schwachen, dass es sogar durch Kohlensäure wieder ausgeschieden wird.

Die Vermuthung mußte zu der Folgerung führen, dass, wenn Morphium Alkalien gegenüber sich wirklich wie eine Säure verhält, die Verwandtschaft zu denselben wenigstens im Bezug auf den höheren oder niedrigeren Grad bemessen werden können. Nämlich entweder müsse das Morphium

andere basische Körper, die zu noch stärkeren Basen wie Säuren stehen, verdrängen können, oder selbst verdrängt werden, und in beiden Fällen mußte, wenn bei nicht allzu großer Verdünnung gearbeitet wurde (da 1 Theil Morphinium sich in 1000 Theilen Wasser löst), ein Niederschlag entstehen, bestehend entweder aus der durch Morphinium ausgefallenen Base, oder aus Morphinium, wenn man letzteres auf diese Art auszufällen im Stande war.

Als ich, von diesen Voraussetzungen geleitet, einen Morphiniumkrystall in Kupferoxyd-Ammoniak legte und die Körper ihrer gegenseitigen Einwirkung überließ, bemerkte ich schon nach kurzer Zeit Wolken um den Krystall. Am folgenden Tage war der Krystall verschwunden und befand sich an seiner Stelle eine entsprechende Menge eines voluminösen Niederschlags, der nach seiner Abscheidung durch Abgießen und Auswaschen mit Wasser und Filtriren als aus Kupferoxydhydrat bestehend sich erwies. Demnach war die Affinität des Morphiniums zum Ammoniak größer, als diejenige zum Kupferoxydhydrat. Nach Kenntnifs dieser Thatsache zerlegte ich essigsaures Morphinium mit Kupferoxyd-Ammoniak und mußte wiederum Kupferoxydhydrat erhalten. Als die Anwendung des Kupferoxyd-Ammoniahs auf einen wässrigen Opiumauszug ausgedehnt wurde, erhielt ich gleichfalls einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, dem auch wenn Narcotin im Opium enthalten war, auch dieses beigemengt sein mußte, und zwar aus dem Grunde, weil Narcotin das Kupferoxyd-Ammoniak nicht zerlegt, wohl aber Narcotinsalze durch Kupferoxyd-Ammoniak gefällt werden, und sich scheiden sich Narcotin und Kupferoxydhydrat zugleich ab. Filtrirt man diesen Niederschlag ab, wäscht aus und behandelt nachher mit Aetzammoniak, so geht wieder alles Kupferoxydhydrat in Lösung und reines Narcotin bleibt auf dem Filter

Mit dieser Thatsache wäre, wenn man es blofs mit einem sauren und neutralen Morphiumsalz zu thun hätte, schon die Möglichkeit zur volumetrischen Bestimmung des Morphiums auf acidimetrischem Wege gegeben. Denn betrachtet man den Verlauf näher, so mufs er folgendermassen verlaufen. Kupferoxyd-Ammoniak ist vollständig mit Kupferoxydhydrat gesättigt. 1 Aequivalent Ammoniak + 1 Aeq. Kupferoxydhydrat.

Kommt nun diese Flüssigkeit mit einem neutralen Morphiumsalze — die Neutralität ist hier *conditio sine qua non* zusammen, so tritt das Ammoniak an die Säure des Salzes an und fällt 1 Aequivalent Kupferoxydhydrat. Gleichzeitig aber wird auch 1 Aequivalent Morphium aus seiner Salzverbindung befreit, und wie es früher mit der Säure vereinigt war, so zeigt jetzt seine acide Natur auf, in Folge deren seine Affinität zum Ammoniak und in weiterer Folge die Verdrängung durch noch einem Aequivalent Kupferoxydhydrat. Im Ganzen sind 2 Aequivalente Kupferoxyd-Ammoniak = 1 Aequivalent Morphium, wenn letzteres aus einem Salze ausgeschieden wird. Diese 2 Aequivalente Kupferoxydhydrat wären allerdings sehr leicht acidimetrisch mittelst der Restmethode und Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen. Allein die Praxis stellt sich zuvörderst ein groses Hindernifs entgegen, und dieses liegt in der Unmöglichkeit, nur diese 2 Aequivalente Kupferoxydhydrat durch das Filter abzuschcheiden zu können. Denn auffallenderweise ist das Ammoniak des entzweiten Morphium-Ammoniaks flüchtiger, als dasjenige des Kupferoxyd-Ammoniaks, oder letztere Verbindung ist viel beständiger als erstere. Diefs verursacht, dafs, da das Morphium-Ammoniak beständig Ammoniak verliert, beständig Morphium ausscheidet und weiteres Kupferoxydhydrat verdrängt, welches natürlich die Menge des Niederschlags vermehrt, so auch bei der raschesten Arbeit höhere Gewichte liefert;

als in der That vorhanden sind. Und von Kupferoxyd-Ammoniak mußte unter dieser Art der Analyse gearbeitet werden.

Einen vielleicht glücklichen Griff hat die Wahl des neutralen Silberoxyd-Ammonioxyd-Ammoniak gethan. Denn es wird gerade so zerlegt durch Morphiumoxyd-Ammoniak, nur tritt das ungleiche Verhältniß ein, daß das ausgeschiedene Silber zerstreuten Lichte reducirt wird. Man führt die Zersetzung in einem mit Glasstöpsel versehenen Reagenzglas vorzunehmen, den Glasstöpsel aufsetzen und die Reduktion des Silbers die ammoniakalische Lösung des Silberes zu bilden, letzteres mit Wasser nachwaschen und das Waschwasser abgießen, die Flüssigkeit fügen, und sodann nach dem Verdampfen mit Salpetersäure die Silberbestimmung auszuführen. Sollte diese Methode Practisch sein und in diesem Falle möchte sie auf andere organische Basen übertragen werden können, sie in naher Zeit, da ich den leitenden Rath dem so bewährten Mafsanalytiker, Herrn Dr. J. H. Lenz, zur Prüfung und zur Ausbildung zuwenden hin konnte, zur genaueren Kenntnißnahme auszuführen gelang, und hätte dann das beschriebene Verfahren wieder eine Erweiterung zugelassen.

Im Verlaufe der oben geschilderten Untersuchung durch Zufall auf eine Reaction des Morphiumoxyd-Ammoniak die leichtere Erkenntniß desselben gegeben. Die Möglichkeit eines anderen volumetrischen Verfahrens in Aussicht stellt. Ich fand nach dem Morphium in *alkalischer Lösung Kaliume*

wirkt, sowie in der Folge, daß diese Reduction auch durch Morphiumsalze statt hat. Was jedoch hierbei vorgeht, ob einfacher Oxydationsproceß des Morphiums, oder einfacher und ein gleichzeitiges Zerfallen desselben in verschiedene Körper, oder ob ein Zerfallen unter Aufnahme eines Aequivalentes Cyan, oder ob durch Wasserstoffentziehung Blausäure gebildet wird u. s. w., — denn nach vielen Versuchen, die ich hierwegen angestellt habe, fand ich, daß ein Aequivalent Morphium 1 Aequivalent Kaliumeisencyanid bedingt —, muß ich so lange dahin gestellt sein lassen, bis bei den nöthigen größeren Mengen, angestellte Zersetzungsversuche die Producte deutlich und sicher erkennen lassen und letztere überdies durch die Controle der Elementaranalyse constatirt sind, Bestimmungen, die zum Theil über den Kreis meiner Hilfsmittel hinausreichen und die ich um so williger mit der Bitte um deren Ausführung auch denjenigen Chemikern überantworte, welchen mit der Lust zu einer ähnlichen Arbeit auch das vollständige Laboratorium zu Gebote steht. Vor der Hand reiht sich die neue Reaction des Morphiums leicht und bequem ein in das allgemeine Verfahren zur Ausmittelung der giftigen organischen Basen nach Stas und Otto (Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, zweite Auflage, S. 460 u. s. f. in dem Artikel Alkaloide, Auffindung der giftigen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Gorup-Besanez). Versetzt man nämlich 1 Tropfen der alkalischen Flüssigkeit, welche man durch Übersättigung der sauren Auflösung der Base mit Alkali erhalten hat, mit etwas Kaliumeisencyanid auf einem Uhrgläschen, neutralisirt sofort, denn die Zersetzung erfolgt augenblicklich, mit Salzsäure und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu, so ist, soferne Morphium zugegen war, die schärfste Berlinerblaureaction wahrzunehmen, und richtet sich diese

selbstverständlicher Weise rein nach den den Morphium.

Wie schon oben erwähnt, zerlegt 1 Aequivalent Morphium 1 Aequivalent und habe ich in mehrfacher Wiederholung Morphium als mit einem Procentgehalt freien organischen Basis gefunden, was stimmt, daß das essigsäure Morphium Wasser hat. Die Bestimmung geschah vorgeschlagenen Methode der Zersetzung Kaliumeisencyanids durch Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen schwefligsaures Natron, von welcher Zersetzungsformel 2 Aequivalente = 1

Als ich dieses Verfahren übertragung Bestimmung von Morphium im Opium, fand zu viel Morphium erhielt, wenn man die Säure abschied, ehe man das rückständige mit Jodkalium und Salzsäure zersetzt mit reiner Mekonsäure angestellte Verfahren, daß die Mekonsäure namentlich in alkalischer Jod vollständig oxydirt wird und daß der Gehalt von Mekonsäure im Opium ein Verbrauch zuwege bringt, der dann nach Morphium geschrieben wird, als hätte die Menge Ferridcyankalium zerlegt.

Bevor ich zur Beschreibung des Verfahrens schreite, dessen ich mich gegenwärtig bediene, auf seinen Gehalt an Morphium zu prüfen, schicken, daß mir bis jetzt noch kein Beispiel geworden ist, der in gleicher Weise unter Umständen wie das Morphium Kaliumeis

lucirt. Versuche, die ich dieserhalb anstellte, lehrten es mir zur Genüge. Wenn auch Fälle vorkamen, die auf Aehnliches schliessen liessen, sind doch die Bedingungen verschieden. Wenn ich z. B. unterschwefligsaures Natron, Ferridcyankalium und Kupferoxyd-Ammoniak zusammenbrachte, so erzeugte ich sehr gern ein Niederschlag, der die Farbe des Kupfercyanürs und Ferrocyanürs trug. Ob aber der erhaltene Niederschlag aus diesen Cyanüren bestehe, habe ich nicht untersucht, und wenn er daraus zusammengesetzt ist, so ist seine Entstehung bestimmt bedingt durch Prädisposition, und wäre mit einer Fälschung des Opiums oder Morphiums durch irgend einen anderen Körper von ähnlicher Reaction durchaus nicht zu befürchten. Von den sonst noch im Opium auftretenden Basen und Säuren und indifferenten Stoffen ist mir weder das Narcotin, noch die Mekonsäure, noch das Morphin von irgend welcher Einwirkung auf das Kaliumcyanid, und sind die übrigen Opiumbasen, wenn auch diese oder die andere ähnlich reagiren sollte, was ich bis jetzt noch nicht erprobte, in der Regel in so geringen Mengen vorhanden, dass ihre Anwesenheit zu höchstens nur geringen Irrthümern Anlass geben könnte, es müsste denn sein, dass grössere und bedeutendere Kaliumeisencyanidmengen angewendet worden zersetzt würden, was ich jedoch bezweifeln zu dürfen glaube.

Bei der Prüfung des Opiums kann man und muss man von zweierlei Gesichtspunkten ausgehen. Erstlich fasst man dasselbe als Handelsartikel auf nach seinem Gehalte an Wasser. Dieser wechselt bei den verschiedenen, trockenen und halbtrockenen Sorten von 10 bis 15 pC. Die Wasserbestimmung muss vorausgehen, wenn es sich um den mercantilischen Werth handelt. Wie sie ausgeführt wird, ist Jedem bekannt. Der andere Gesichtspunkt ist der unter der Form, welche

bei der Anwendung des Opiums in Substanz und seiner Verwendung zu den pharmaceutischen Präparaten zu Grunde liegt, und diese ist die Pulverform. Der Apothekervisitor, welcher sich von der Güte und dem Gehalt an Morphin überzeugen will, und der Apotheker, welcher seinen Präparate die möglichste Gleichmäßigkeit geben *sollte*, müssen zu ihrer Untersuchung das in der Officin vorliegende Pulver ganz wie es vorhanden ist, benutzen, und sollte für den mittleren Gehalt an Morphin sogar eine gesetzliche Norm vorgezeichnet sein. Als ein Opium von mittlerer Güte dürfte ein solches zu betrachten sein, dessen Pulver noch 6,5 bis 7 pC. krystallisirtes Morphin enthielte, und sollten alle Apotheker gehalten sein, kein Opiumpulver unter 6 pC. Morphin Gehalt zu dispensiren, ausser es wäre denn die Gabe nach Proportion vergrößert, oder dem Arzt wäre der Morphin Gehalt mitgetheilt. Denn wenn auch im Allgemeinen die Gesamtwirksamkeit des Opiums nicht vollständig bedingt ist durch den gröfseren oder geringeren Morphin Gehalt, so hat letzterer doch einen bedeutenden Antheil daran und kann wohl als Mafsstab dienen für die gröfsere oder geringere Güte.

Wie schon oben gesagt, bestimmte ich den Zersetzungscoefficienten des Kaliumeisencyanids durch das Nephelidadurch, dafs ich das überschüssige Kaliumeisencyanid durch Jodkalium und starke Salzsäure zersetzte und das freigewordene Jod durch unterschwefligsaures Natron direct in der sauren Flüssigkeit ausmafs. Als Mittel vieler Versuche fand ich dafs 1 Aeq. Morphin 1 Aeq. Ferridcyanid zerlegt.

Das Ferridcyanid wandte ich immer in Substanz abgewogen an, zerrieb es erst mit dem Morphin und setzte sodann so wenig als möglich Wasser zu, unter beständigem Reiben und Umrühren mit einem Pistill. Hierauf schwen-

die Flüssigkeit unter Nachfließenlassen so vielen Wassers, nöthig war, den Mörser rein zu spülen, in eine kleine Schmelzflasche und fügte Jodkalium nebst Salzsäure zu, gab die Flüssigkeit bei und titrirte mit unterschwefligsaurem Natron aus.

Das unterschwefligsaure Natron hatte ich nach Mohr den Zehntel-Normaliter gestellt, nämlich $\frac{2}{10}$ Atom unterschwefligsaures Natron auf 1 Liter Flüssigkeit, weil 2 Atome unterschwefligsaures Natron durch den wasserzerlegenden Effect von 1 Atom Jod auf die Oxydationsstufe der Tiefschwefelsäure Gmelin's gehoben werden.

Dafs man für pharmaceutische Zwecke die Sache auch empirisch anfassen könne, dadurch, dafs man durch den Versuch feststellt, wie viel Ferridcyankalium durch eine gegebene Menge Morphium zerlegt wird, nachdem man zuvor durch einen Versuch erfahren hat, wie viel Jod durch eine bestimmte Menge Ferridcyankalium frei geworden ist, welches man mit unterschwefligsaurem Natron gemessen hat, und die Lösung des unterschwefligsauren Natrons danach einrichtet, dafs 100 CC. derselben gleich 10 Milligrammen Morphium ist, und dafs man dies, wenn man den Zersetzungscoefficienten schon vorher kennt, durch Rechnung bewerkstelligen könne, versteht sich von selbst. In diesem Falle darf man die verbrauchten Cubikcentimeter unterschwefligsaures Natron nur mit 10 abziehen und den Rest mit 10 multipliciren, um so die Anzahl Milligramme Morphium zu erhalten, die in der gegebenen Menge des auf Morphium zu prüfenden Körpers enthalten ist, wenn man z. B. 0,1 Grm. Opium abgemessen hatte, oder von 100, wenn man mit 1 Grm. Opium vorgegangen war. Im letzteren Falle giebt das Product sogleich die Procente an, wenn man mit dem Komma zwei Stellen rechts rückt.

Oben habe ich schon angeführt, daß ich bei der Analyse meines essigsauren Morphiums 79,8 pC. wasserfreies Morphinium gefunden habe, und daß dies unter der Voraussetzung stimmt, daß 2 Wasseräquivalente darin enthalten sind. Die Analysen des essigsauren Morphiums waren für mich der Probirstein für die Anwendbarkeit und Richtigkeit der Methode. Nachdem ich mit minutiösen, stets verschiedenen Mengen übereinstimmende Resultate erhalten hatte, schritt ich zur Morphiniumbestimmung im Opium selber.

Ohne zu erwähnen, welche Wege ich einzuschlagen versucht hatte, um die für die Richtigkeit der Morphiniumbestimmung nachtheilige Mekonsäure zu beseitigen, will ich einfach das Verfahren beschreiben, welches ich jetzt einhalte und mit welchem ich bei gleichen Opiumsorten bei verschiedenen Analysen in der Regel übereinstimmende Resultate erhalten habe.

1 Grm. Opiumpulver wird mit einem Grm. trockenem reinem Kaliumeisencyanid in einem Porcellanmörser auf Feinste zerrieben und gemischt, sodann ganz wenig Wasser zugesetzt und nochmals unter gehörigem Drucke mit der Pistille ernstlich agitirt. Ueberhaupt wird sehr geachtet, daß die ganze Masse nacheinander den Quetschproceß erleidet, daß kein Partikelchen derselben der gegenseitigen Berührung entgeht. Nach einigen Minuten Arbeit ist der ganze Morphiniumgehalt aufgeschlossen, oder vielmehr ist der Reductionsgrad des Kaliumeisencyanids, soweit es berührt wird, vollendet. Es wird noch etwas mehr Wasser und zugleich 1 Grm. oder etwas mehr trockenes Chlorcalcium zugesetzt und Alles einzeln zusammengemischt und die Flüssigkeit sammt fester in derselben schwimmender Substanz in einen Kolben geschwenkt, welcher 150 CC. bis zur Marke faßt und bis zu der Marke mit dem Nachspülwasser des Mörsers aufgefüllt. Der Kolben wird aufgeschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. N

er Zeit wird in einen anderen Kolben abfiltrirt. Es hat mittlerweile nämlich ein ziemlich reichlicher Niederschlag gebildet, in welchem unter anderem auch die Mekonbinde an Kalk gebunden enthalten ist. Denn setzt man jetzt einer Portion des Filtrats von Neuem Chlorcalcium, so entfällt kein Niederschlag mehr. Von diesem Filtrat messe ich Versuch 15 CC. ab, als den zehnten Theil von 150 CC. Thätigkeit und somit auch als den zehnten Theil von 1 Grm. Morphin. Hierin muß gerade so viel noch unzersetztes Ferridcyankalium enthalten sein, als überhaupt über den Zersetzungscoeffizienten hinaus mehr von diesem Salze vorhanden ist. Wird genugsam, und 0,1 Grm. ist dies immerhin, Jodkalium zugesetzt, Stärkekleister und Salzsäure im Ueberschuss gegeben und mit unterschwefligsaurem Natron $\frac{1}{10}$ Normalität aus einer sehr fein getheilten Bürette zugelassen, so die Stärkereaction nur noch leise ist, sodann wird abgemessen. Jedoch muß die ganze Operation wo möglich in einem Zuge vor sich gehen, weil in der stark sauren Flüssigkeit in kurzer Zeit von Neuem die Jodreaction auftritt, diesmal aber von anderer Ausscheidung des Jods herrührend, als das erstemal.

Jeder Cubikcentimeter des unterschwefligsauren Natrons enthält $\frac{1}{10000}$ Atom Ferridcyankalium oder 0,032933 Grm. Die Anzahl CC. unterschwefligsaures Natron, welche nöthig war, um die Jodreaction aufzuheben, multiplicirt mit diesem Gewicht, giebt die Anzahl Milligramme des unzersetzt gebliebenen Kaliumeisencyanids, und letztere abgezogen von 100 Milligramm., als dem zehnten Theil der Gesamtmenge des Morphin, zeigt an, wie viel Ferridcyankalium durch das vorerwähnte Morphin zerlegt worden ist, und da 1 Aeq. Morphin 1 Aeq. Ferridcyankalium reducirt, so ist 0,032933 Milligramm Ferridcyankalium = 0,0310 krystallisirten Morphiums ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_6 + 2 \text{ aq.}$) oder 0,0292 Grm. wasserfreien Mor-

phiums. Man multiplicirt demnach das Atomgewicht des wasserfreien oder wasserhaltigen Morphiums mit der Anzahl Milligramme des zersetzten Kaliumeisencyanids, dividirt das Product mit dem Atomgewicht des Kaliumeisencyanids und erhält im Quotienten in Milligrammen, demnach auch Procentausdruck, den Gehalt an Morphium.

Da man Flüssigkeit genug hat, so kann man die Analyse 8- bis 9mal wiederholen.

Bei einer letztlich vorgenommenen Analyse erhielt ich folgende Zahlen, deren Differenzen sich hauptsächlich herleiten, daß ich die Abmessung der 15 CC. mit einer 50 Pipette vornahm und hierbei niemals ganz absolut gleiche Mengen abgestochen werden können :

- | | |
|--|-----------------------|
| 1) 9,3 pC. auf krystallisirtes Morphium berechnet. | } Mittel = 9,1234 pC. |
| 2) 9,4224 pC. | |
| 3) 8,99 pC. | |
| 4) 8,835 pC. | |
| 5) 9,07 pC. | |

Mit dem Mittel einer früheren Analyse zu 9,2706 pC. in vier Versuchen stimmt dies so genau überein, als es mit pygmäenhaften Gewichtsgrößen nur der Fall sein kann.

Nur muß ich einbekennen, daß ich keine vergleichende Gewichtsanalyse vorzunehmen im Stande war, also auch nicht angeben kann, ob Morphium der Zersetzung entgangen oder nicht entgangen ist.

Ferner muß ich anführen, daß, wenn ich mit so kleinen Gewichtsmengen operirte, dies seinen Grund darin hat, daß ich glaube, daß kleinere Mengen Opium, auf die beschriebene Art behandelt, eher vollständig aufgeschlossen werden können, als größere, und weil die beschriebene Methode für mich selber nur zur technischen Prüfung diente und Zeit von einer Stunde mit der größten Leichtigkeit ausgeführt werden kann.

Venn das geschilderte Verfahren auch nur die Bedingung technischen Prüfung erfüllt, so ist schon mein Wunsch, ist doch alsdann für die richtigere Beurtheilung der wichtigsten Arzneimittel eine festere Handhabe gegeben, und wird die Untersuchung desselben auch Solchen, die bisher aus verschiedenen Gründen hierauf verwehrt wurden, möglich sein.

Die Producte der trockenen Destillation des bituminösen Blätherschiefers (*Schiste bitumineux*), sächsischen so wie der thüringischen Braunkohle, die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien;

von Dr. Hermann Vohl in Bonn.

(Fortsetzung zu Bd. XCVII, S. 9 und Bd. XCVIII, S. 181 dieser Annalen.)

In jüngster Zeit habe ich noch eine Anzahl bituminöser Kohlen auf ihren Bitumengehalt untersucht und gebe die Resultate dieser Analysen in nachfolgender Tabelle an.

Es geben 100 Gewichtstheile von :

Kohlenmaterial und dessen Fundort	Theer	Ammoniakwasser	Kohlenrückstand	Gas und Verlust
Schieferschiefer aus Westphalen . . .	5,0000	13,7500	72,5000	8,7500
„ „ Oedingen am Rhein . . .	5,0000	44,0000	48,0000	3,0000
Kohle von Harbke bei Helmstedt				
Nr. I. . .	3,4896	50,0000	26,9990	19,5104
Nr. II. . .	4,2190	50,0000	30,1042	15,6768
Kohle von Tilleda . . .	2,4000	70,0000	20,0000	7,6000
Kohle aus dem Kanton Zürich . . .	5,3750	52,0000	25,0000	17,0000
Kohle von Neuwedel (Preussen) . . .	3,4375	46,8000	39,0000	10,7625
„ „ Bottrop in Westphalen . . .	3,8125	53,0000	28,5000	14,6875
Kohle aus Rufsland (v. Rostokina b. Pusjkina)	11,3440	32,2400	35,8125	20,6035
Kohle von Bensberg bei Cöln . . .	3,4400	51,2500	34,5312	12,7788

Aschengehalt des Rohmaterials sowie d

Rohmaterial und dessen Fundort.	Aschehalt d. Rohmaterial
Blätterschiefer aus Westphalen . .	63,95
" von Oedingen a. Rhein . .	44,01
Braunkohle von Harbke Nr. I. . .	8,92
" " " Nr. II. . .	9,84
" " Tilleda	1,52
Torf aus dem Kanton Zürich . . .	0,92
" von Neuwedel (Preußen) . .	8,53
" " Bottrop in Westphalen . .	10,42
" aus Rußland (von Rostokina bei Pusjkina)	2,86
Braunkohle von Bensberg bei Cöln	9,63

Die trockene Destillation im Gr eisernen Retorten vorgenommen, die Anlagecapital erheischen (zu einem M lich 30,000 Pfund Rohmaterialverwen 35 Retorten erforderlich, deren jede stehen kommt).

Da man in neuerer Zeit mit V zur Gasbereitung angewandt hatte, so zur Destillation von bituminösen Fo zeugung in Vorschlag gebracht, und man & Comp. säumten nicht, zwei versuchsweise anzulegen.

Der Erfolg lehrte, dafs zur Erzie ten, zur Photogenfabrikation mit Vor Theers die Thonretorten nicht anzu einer Thonretorte eine Theererzeug saugen die porösen Wandungen derse rasch ein und zersetzen die öligen B dafs eine enorme Menge Gase, woru schend ist, erzeugt wird.

Ein Pfund Blätterschiefer gab, in der Thonretorte be-
eilt, 14 bis 16 Cubikfuss Gas von einer schönen Leucht-
Die Hoffnung, dass durch den ausgeschiedenen Kohlen-
in der Thonmasse sich die Poren schliessen würden,
nicht in Erfüllung, denn nachdem durch eine jede
00 bis 25,000 Pfund durchdestillirt waren, fand keine
änderung der Gaserzeugung statt, — die Theerausbeute
g von einem Blätterschiefer, der in der gusseisernen
gte 17 pC. ergab, nur 1,3060 pC.

Auch sind die Thonretorten während des Ladens durch
grofse Menge des sich entwickelnden Wasserdampfes
Springen unterworfen.

Die Thonretorten, welche zu diesen Versuchen gedient
en, waren von vorzüglicher Qualität, sie waren von
anne bezogen.

Es wurden nun, um das Anlagecapital zu vermindern,
mmaterial zu ersparen und den Betrieb zu vereinfachen,
Art von Theerschwellöfen in Vorschlag gebracht, die
leider ebenfalls damals ungünstige Resultate lieferten.

Im Jahre 1850 wurde auf den Vorschlag des Ingenieur
brouck auf der Augustenhütte bei Beuel von den Herren
Wiesman & Comp. ein derartiger Ofen gebaut, der fol-
dermassen construiert war.

Der Ofen war cylinderförmig und endete unten in einen
ter, durch welchen die abdestillirten Schiefer ausgezogen
den konnten. Oben war der Schacht desselben mit einem
pelgewölbe gedeckt, welches in der Mitte einen 18 Zoll
ten schmiedeeisernen Trichter aufnahm, der zum Ein- und
füllen der frischen Schiefer diente. Dieser Trichter
nte durch einen Deckel, der in einer Falze mit Sand
chtet wurde, sehr dicht verschlossen werden. An der

Seite des Ofens, da wo das Kuppelgewölbe befand sich ein $2\frac{1}{2}$ Fuß weites, gußeisernes Rohr, durch welches die Destillationsproducte nach den Condensatoren geleitet werden sollten. Ein Ventilator führte die Luftstrom durch eine Düse in das untere Ende des Ofens bei welchem die Schiefer ausgezogen waren, um hier die Verbrennung des Kohlenstoffes in der Schiefer zu bewerkstelligen.

Man glaubte, daß aller Sauerstoff durch die Verbrennung in der unteren Ofenzone gebunden würde, und die gasförmigen Producte der Verbrennung durch die Schiefer in Destillation versetzen und abzuführen d. h. die Theer- resp. Oeldämpfe, nach den Vorrichtungen hinführen würde. Es wurde aber heraus, daß bei einer vorsichtigen Zugsweise so daß ein Minimum unverbrauchten Sauerstoffes stillirenden Schiefer trat, die Kraft der Luft stark genug war, die schweren Oeldämpfe durch die Abzugsrohre hinzuführen, daß sich die Destillationsschicht zunächst liegend in der Ofenzone und so durch Nachsinken hernach in die Abzugszone kam.

Gab man der Gebläseluft einen stärkeren Zug, gelangte zu viel unverbrauchter Sauerstoff in die Ofenzone, und verbrannte restlos die Destillationsproducte. Die sehr geringe Menge Theer, die abging, war zähe, schwarz und schlechterdings unbrauchbar. — Nach diesen mißglückten Versuchen wurde ein Schachtelofen, der die auf Tafel I abgebildet ist (siehe Figur I.).

E. Der Rost.

XX. Die Zone des Feuers oder die brennende Schichte des abdestillirten Schiefers.

A. Die Zone der Destillation.

B. Kalte Schieferzone.

C. Oeffnung zum Nachfüllen, welche hermetisch verschlossen werden kann.

D. Abzugsrohr, welches mit den Condensatoren und diese mit einem 100 Fufs hohen Schornstein in Verbindung steht, um einen kräftigen Luftstrom zu etabliren.

F. Eine eiserne Thüre zum Ausziehen der Schieferasche und zum Reguliren des zuströmenden Sauerstoffs.

Der Vorgang in diesem Ofen war einfach folgender-
ma. Nachdem der Ofen mit Schiefen gefüllt war, wurde
bei *F* in Brand gesetzt. Die heissen Gase setzten die
ober liegende Schicht in Destillation und durch den etablir-
ten Luftstrom wurden die Producte nach dem in der halben
des Ofens befindlichen Abzugsrohr und somit nach den
Condensationsvorrichtungen geführt und entwichen zuletzt
dem Schornstein.

Man erfuhr sehr bald bei diesem Ofen, dafs die meisten
Destillationsproducte sich in den kalten Schieferschichten
condensirten und nun beim Nachsinken der Schiefer abermals
in die Destillationszone kamen, bevor sie die in ihnen ver-
haltenen Oeldämpfe hatten abgeben können, wodurch die
schweren Oele, einer abermaligen Einwirkung der heissen Gase
ausgesetzt, fast alle in Leuchtgas verwandelt wurden und nur
ein sehr schwerer Theer von dunkelbrauner Farbe erhalten
wurde.

Offenbar mußte bei diesem Ofen der Abzug der Destil-
lationsproducte beschleunigt werden, zu welchem Zwecke ich
einen Ventilator der Art an *D* anbrachte, dafs er die gebil-
deten Producte absaugen und nach den Condensatoren hin-
zuführen mußte.

Auch dadurch erhielt ich weder eine bessere Qualität noch wurde die Ausbeute vermehrt. Im Allgemeinen beträgt die Ausbeute des Ofens im günstigsten Falle $\frac{1}{3}$ der Beutenausbeute und war außerdem der erhaltene Theer sehr stark mit Asche verunreinigt.

Um das Verbrennen der gebildeten Oeldämpfe zu verhüten und den Producten einen bequemen Abzug zu verschaffen, construirte ich einen, der Form nach gleichen von Eisenblech, der nach Art einer Tabakspfeife oben angezündet und unten abgesaugt wurde. Den Abzug der gebildeten Gase und Destillationsproducte bewerkstelligte ich durch ein am Fusse des Ofens befindliches Rohr, welches mit einem Ventilator in Verbindung stand, der die Gase und Dämpfe aus dem Ofen saugte und sie zu den Condensatoren führte.

Auch bei dieser Einrichtung machte ich die Erfahrung, dass die Dämpfe der leichten Oele fortwährend mit der Verbrennungsschicht in Berührung kamen und zerstört wurden. Die Theerausbeute war gering und von sehr schlechter Qualität. Diese Versuche sind auf der Beueler Augustenbühne zum Herbst 1855 fortgesetzt worden, ohne jedoch günstige Resultate erhalten zu haben.

Auch die Erfahrungen, welche man in Irland, Hannover und Oldenburg gemacht hat, rechtfertigen die Ansicht, dass das Theerschwelen dieser bituminösen Form mit grossen Schwierigkeiten verbunden und zum Behufe des Theers zur Photogenbereitung unpractisch und deshalb unstatthaft ist.

Der von Wagenmann in Dingler's polytechn. Journ. angegebene Ofen schliesst alle diese Mängel nicht aus, weshalb er unmöglich guten Theer erzeugen wird. In neuerer Zeit habe ich einen horizontalen Ofen construiert, welcher eben im Bau begriffen ist und dessen Resultate ich später

boilen werde. So viel steht fest, daß die Verkohlung von Torf, holziger Braunkohle u. s. w. in Oefen zur Gewinnung von Coaks vortheilhaft ist, daß man dann aber auf den letzten Theil des Bitumens Versicht leisten muß. In jüngster Zeit hat man in Sommersdorf und Schöningen, ebenfalls in Wittenberg Photogenfabriken angelegt, wo man die erdige Braunkohle in viereckigen, sehr niedrigen gusseisernen Retorten, welche in zwei Etagen über einander gelegt sind, verbrennt. Die Einrichtung ist die der Knochenbrennereien. Die Temperatur in den Oefen ist so hoch, um die zweite Abtheilung abzudestilliren, daß alles leichte Oel zerstört wird, und z. B. in Wittenberg das leichteste Oel von 840 spec. Gewicht erhalten, wo hingegen dasselbe als Speisungsmaterial für die gewöhnlichen Photogenlampen 820 nicht überschreiten darf. Auch sind in diesen Fabriken die Condensationsvorrichtungen in der Art eingerichtet, daß sie einen bedeutenden Druck auf die Retorten ausüben und auch dadurch einen reinen Theer liefern müssen.

Die flüssigen Destillationsproducte.

I. Der Theer, seine Verwendung und Behandlung.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, daß alle bituminösen Fossilien, der trockenen Destillation unterworfen, ölige Substanzen ergeben, die man schlechtweg mit dem Namen Theer belegt. Im Allgemeinen haben die verschiedenen Theersorten ein gleiches Aeußere und unterscheiden sich wenig von einander. Der Theer ist bei einer gut geleiteten Operation von heller, kaffeebrauner Farbe, erstarrt nach seinem Paraffingehalt beim Erkalten, reagirt fast immer sauer, selten neutral oder sauer, und besitzt einen höchst unangenehmen, kreosotähnlichen Geruch.

Aus der Luft nimmt er Sauerstoff auf und erhält dabei eine dunkelbraune Farbe, die bei einigen Theersorten Schwarz übergeht.

Das spec. Gew. der verschiedenen Theersorten schwankt zwischen 880 und 975 (Wasser = 1000). Der Blätterschleim liefert den specifisch leichtesten und die erdige Braune den specifisch schwersten Theer.

Die verschiedenen Theersorten, welche ich einer neuen Untersuchung unterwarf, bestanden aus folgenden Körpern :

1) Neutralen Kohlenwasserstoffen, nämlich cupion- und benzinähnlichen Körpern (insgesammt mit dem Namen Paraffin belegt) und Paraffin.

2) Säuren*), als : Carbonsäure, Buttersäure, Essigsäure, Metacetonensäure u. s. w. u. s. w.

3) Basen, als : Ammoniak, Leucol, Anilin, Picolin, Pyridin, Pyrrhol u. s. w. u. s. w.

4) Kreosot neben harzähnlichen Körpern, Wasser und Verunreinigungen durch Asche und Kohlenstaub.

Die Trennung dieser verschiedenen im Theer enthaltenen Substanzen richtet sich selbstredend nur nach dem Verhalten derselben zu Säuren und Alkalien. Die Säuren werden durch die Basen, die Alkalien die Säuren, harzähnlichen Körpern und das Kreosot wegnehmen, demnach bleiben die neutralen Kohlenwasserstoffe unverändert zurück, die nun durch eine einfache Destillation in der Reinheit dargestellt werden können wie dieselbe zur Verwendung als Beleuchtungsmaterialien benutzt wird.

Bevor ich jedoch zur Verarbeitung des Theers im Ganzen übergehe, wick ich die Resultate meiner Theeruntersuchung in technischer Beziehung mittheilen.

*) Die Untersuchung der Säuren und Basen, welche im Theer vorkommen, werde ich in einem späteren Hefte dieser Annalen mittheilen.

Die Analysen der Theersorten wurden in der Art aus-
 hrt, daß ich den rohen Theer, nachdem derselbe ent-
 sert worden war, einer fractionirten Destillation unter-
 , die Destillationsproducte mit Säuren und Alkalien be-
 telte und sie dann rectificirte. Das Paraffin wurde durch
 scheiden aus dem paraffinhaltigen Oel vermittelt Lutschens
 h luftlere Räume geschieden und dann durch Schwefel-
 e und Alkalien gereinigt. Das Kreosot wurde aus den
 Reinigung angewandten Alkalien mittelst Säuren ausge-
 eden und durch Destillation von den fremden Bestand-
 len getrennt. Der Asphalt blieb bei der Destillation des
 ers zurück.

100 Pfund Theer ergaben :

Material und dessen Fundort	Leichtes Öl, Photogen, sp. G. 820	Schweres Öl, Gas- o. Schmieröl sp. G. 860	Paraffin	Asphalt	Kreosot u. Verlust durch die Reinigung
Bläuerischer Blätterschiefer	24,285	40,000	0,120	10,000	25,595
Bläuerischer Schiefer von der Grube Romerickeberge	25,688	43,000	0,116	12,030	19,166
Bläuerischer Schiefer a. Westphal.	27,500	13,670	1,113	12,500	45,300
„ von Oedingen a. R.	18,333	38,333	5,000	13,333	25,001
Braunkohle v. Aschersl. Nr. I	33,500	40,000	3,330	18,100	5,070
„ „ Nr. II	20,500	43,600	6,510	19,567	9,823
„ v. Frankenhäusen	33,410	40,063	6,730	17,321	2,476
„ „ Münden	17,500	26,213	5,063	18,679	32,545
„ „ Oldisleben	17,721	26,600	4,4304	17,526	33,7226
„ „ Cassel Nr. I	16,428	27,142	4,2867	14,290	37,8533
„ „ Nr. II	16,666	21,052	5,2631	13,1631	43,8558
„ v. Bayern v. d. Rhön	10,625	19,375	1,250	16,9000	51,850
„ Tilleda	16,666	18,0555	4,4444	11,1111	49,7224
„ Harbke Nr. I	15,5555	11,1111	3,5555	22,2222	47,5557
„ „ Nr. II	16,6666	11,7649	2,9412	20,0000	48,6273
„ „ Stockh. bei Düren	17,500	26,630	3,260	16,900	36,710
„ „ Bensberg bei Cöln	16,368	19,535	3,463	13,173	47,461
„ v. Celle	34,600	36,000	8,010	11,540	9,850
„ Coburg	20,625	26,578	3,125	17,190	32,482
„ Damme	19,457	19,547	3,316	17,194	40,486
„ Neuenhaus (schw.)	17,983	19,640	5,360	16,0714	40,9456
„ „ (leichter)	14,063	18,230	5,209	18,750	43,748
„ Zürich	14,400	8,666	0,424	42,424	35,086
„ aus Rufsländ (Rostokina bei Pusjkina)	20,390	20,390	3,367	25,658	30,195
„ aus Bottrofs in Westph.	11,000	19,489	2,256	26,000	41,255
„ v. Neuwedel (Preußen)	14,1304	18,266	3,102	28,260	36,2416

*Die Destillation des Theers zur Trennung des Asphalts und
einzelnen Oele von einander.*

Der mittelst der Retortenbatterie erzeugte Theer
langt aus dem gemeinschaftlichen Sammelrohr noch vor
einen Schwarzblechständer, der mit einem doppelten Boden
versehen ist. Der Theer wird in diesem Ständer, welcher
ich mit dem Namen Decantirständer belege, durch Einströmen
von Wasserdämpfen in den Zwischenraum der beiden Böden
bis auf 100° C. erwärmt. Nach dem Erwärmen überläßt
den Theer 6 bis 8 Stunden der Ruhe. Es trennt sich
das Ammoniakwasser und ein großer Theil Unreinigkeiten,
die aus Kohlenstaub bestehen, von dem Theer. Der Decan-
tirständer ist mit zwei Hähnen versehen, von welchen der
eine dicht am oberen Boden, der andere einen Fuß höher an-
gebracht ist. Man läßt das Wasser durch den unteren Hahn
ablaufen und erhält nun am zweiten Hahn reinen Theer.

Leichte Theere von geringem spec. Gew. lassen sich
schnell und gut entwässern, dahingegen steigt mit dem spe-
c. Gew. die Schwierigkeit der Trennung. Es ist ja klar,
je näher die spec. Gewichte dieser beiden Flüssigkeiten
sammenliegen, sie sich um so schwieriger von einander trennen.
Habe ich es mit sehr schweren Theersorten zu thun, so
ich vor allen Dingen den Unterschied der spec. Gewichte
vergrößern und dadurch die Abscheidung des Wassers
beschleunigen suchen. Ich erreiche diesen Zweck durch den
Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz.

Auf die Entwässerung des Theers ist die größte Sorgfalt
zu verwenden, indem sonst die Destillation sehr bald durch
ein Uebersteigen des Theers unterbrochen wird; auch dieses
Uebersteigen die gewöhnliche Veranlassung von Betriebs-
unglücken in den Photogenfabriken. Nach der Methode
Delahaye wird der Theer, nachdem er vom Wasser befreit
ist, in einen Bleiständer (Mischungsständer) gegeben,

ch ein am Boden befindliches Schlangenrohr, durch welches
se Wasserdämpfe strömen, bis auf 60° C. erwärmt werden
n, und in demselben mit 5 bis 6 Gewichtsprocenten 60grä-
r Salpetersäure unter beständigem Umrühren gemischt.
hdem diefs geschehen, setzt man unter fortgesetztem Um-
ren 10 bis 15 pC. 66grädige Schwefelsäure zu.

Durch den Zusatz dieser beiden Säuren, besonders der
feren, erwärmt sich die Masse bedeutend, gleichzeitig wird
Blawirkung der Säuren auf den Theer durch Wärme unter-
zt und so lange Wasserdampf durch das Schlangenrohr
hmen lassen, bis das Gemenge 60° C. erlangt hat.

Ist der Theer gut entwässert, so ist die Einwirkung die-
Säuregemisches eine heftige, der Art, dafs bei Unter-
zung mit Wärme Entzündungen stattgefunden haben.

Der gemischte Theer, der Ruhe überlassen, läfst die
ren zu Boden fallen und setzt grofse Mengen einer harten
zmasse ab.

Nach Entfernung der Säuren und der Harzmasse vom
er wird derselbe zweimal mit warmem Wasser gewaschen,
m mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction gemischt.
ch Entfernung der Kalkmilch und einem nochmaligen Wa-
hen mit Wasser wird der Theer mit caustischer Kali- oder
ronlange behandelt und nun der Destillation übergeben.

Delahaye sucht den Zusatz von Salpetersäure damit
rechtfertigen, indem er angiebt, dafs dadurch der Schwe-
kohlenstoff (*sulphure de carbon*) zerstört und das Kreosot
ein Harz verwandelt und niedergeschlagen werde.

Was die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in dem
er anbetrifft, so habe ich während der neun Jahre, in
lcher ich mich mit der Darstellung ätherischer Beleuchtungs-
aterialien beschäftigte, nie einen Gehalt an Schwefelkohlen-
ff in dem Theer nachweisen können (ausgenommen im
inkohlentheer), und wurde selbst, bei den an Schwefelkies

so reichen Schiefen von Romerickeberg ein Theer erhalten, welcher auch nur Bindung enthielt.

Es ist auch leicht erklärlich, daß mäßig niedriger Temperatur kein Schwefelkies ausgetrieben und somit unmöglich desselben mit dem Kohlenstoff hervorzuheben. Auch ist es nicht wahrscheinlich, daß aus wasserstoffreicher Substanzen und alkalischem Schwefelkohlenstoff sich Schwefelcalcium bildet. Es wäre im Falle daß Schwefel ausgetrieben würde, Schwefelcalcium bilden, und in großen Mengen Schwefelwasserstoffgas bei der Destillation auf, während der Rückstand in Schwefelcalcium enthält. Ferner giebt Delahaye ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, Kreosot und die harzähnlichen Körper, jedoch die Einwirkung dieses Säuregemisches, sondern es bilden sich bei der Einwirkung in der Art, daß sich Wasserstoff aussehe, NO_2 tritt; dadurch werden aber die Verbindungen, die leichten Oele also, der Siedepunkt derselben wird bedeutend erhöht. Bei der Destillation des nach der Delahaye behandelten Theers ein beständiges Zersetzungsbindungen statt, wodurch eine erhebliche Wirkung wird. Abgesehen von der nutzlosen, Wirkung der Salpetersäure, ist die Anwendung auf den Theer zu verwerfen, da durch den Ueberschuss von Säure erheischt wird, die Reinigung und der Asphalt des Theers Säuren in Anspruch nehmen; überdem ist das Harz so fest an die Wandungen der

nicht mehr entfernen kann und verstopft gänzlich die
 Röhre. Das Neutralisiren des mit Schwefel- und Sal-
 zsäure behandelten Theers mittelst Kalkmilch ist des-
 wegen nicht zulässig, weil sich bei dieser Operation Gyps bildet,
 mit dem Theer eine Art Emulsion hervorruft, die nur
 schwierig den Theer wieder abgiebt, und dadurch bedeutende
 Verluste entstehen. Die gebrauchte Kalkmilch hat eine schöne,
 gelbe Farbe und enthält Pikrinsäure. Es ist selbstredend,
 dass alle diese Operationen in der Wärme vorgenommen
 werden müssen, da sonst ein Erstarren des Theers statt-
 finden würde. Die von diesem behandelten Theer abdestillir-
 ten Oele werden noch zweimal mit 10 procentiger concentrirter
 Schwefelsäure und alkalischer Lauge behandelt und rectificirt.
 Rectification findet über freiem Feuer statt. *) Die ge-
 wonnenen Oele haben eine weingelbe Farbe, dunkeln jedoch
 sehr bei Sauerstoffaufnahme stark nach, so, dass nach einem
 Monat dieselben eine bierbraune Farbe angenommen haben.
 Nach der von P. Wagenmann angegebenen Methode
 mischt man den Theer mit schwefelsaurem Eisenoxydul zur
 Lösung des Schwefelammoniums, und dann, nach-
 dem die schwefelsaure Ammoniaklösung, welche Schwefel-
 ammonium suspendirt enthält, abgelassen worden ist, mit über-
 hängenden, eingeleiteten Wasserdämpfen destilliren.

Der Zusatz von Eisenvitriol zur Theermasse bewirkt
 allerdings ein Binden des Schwefelammoniums, doch ist diese
 eine sehr zeitraubende, lästige Operation, die auf die Güte
 des zu erzielenden Präparats von gar keinem Einfluss ist,
 weshalb dieser Zusatz füglich weggelassen werden kann.
 Man hat sich herausgestellt, dass die Destillation mit über-

*) Delahaye schlägt das Oelbad vor, welches sich jedoch nicht be-
 rechnet, indem die Siedepunkte der ätherischen Oele von 830 spec. Gew.
 diejenigen der fetten Oele übersteigen.

hitzten Wasserdämpfen, die in einem dünnen Strahl eingeblasen werden, keinen Vortheil bietet, sogar im Gegentheile bei der Destillation des paraffinhaltigen Oels, welches bei 300° übergeht, eine theilweise Zersetzung hervorruft und demnach die Ausbeute vermindert.

Am besten destillirt man den vollständig entwickelten Theer ohne weiteren Zusatz in gußeisernen Kesseln, welche mit sehr flachen Hüten und weiten Ausmündungen versehen sind. Die Dämpfe der verschiedenen Oele haben ein hohes spec. Gew. und können deshalb nur mit Mühe auf einer gewissen Höhe erhoben werden; auch ist die große Menge latenter Wärme, welche diese Dämpfe besitzen, weshalb sie sich so leicht condensiren und zurückfließen, eine störende Eigenschaft, weshalb man die Hüte der Destillationskessel mit einem schlechten Wärmeleiter, mit Sand oder Asche bedecken muß. Ist der Theer gut entwickelt, so geht die Destillation ruhig, ohne irgend eine Störung im Gang; enthält derselbe jedoch mechanisch eingemengte Wasserpartikel, so findet ein starkes Aufschäumen und Ueberlaufen der Theermasse statt. Der Theer beginnt scheinbar erst unter 100° C. zu sieden, doch ist dies nichts weiter, als das Entweichen des sehr flüchtigen Schwefelammoniums und Pyrrholbasen.

Die im Anfang entweichenden Gase müssen in geeignete Vorrichtungen aus dem Destillirhause abgeführt werden. Sie bestehen zum größten Theile aus Pyrrhol und Schwefelammonium. Von der Gegenwart des Pyrrhols kann man sich leicht durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glimmertenspahn überzeugen, der, mit diesen entweichenden Gasen in Berührung gebracht, sich prächtig purpurroth färbt.

Bei 100° C. beginnt erst die eigentliche Destillation. Am Anfang erhält man noch eine geringe Menge sehr starkes Ammoniakwassers nebst leichten Oelen von 700. Nach

Zeit liefert die Destillation kein Wasser mehr und das
steigt in einem continuirlichen, starken Strahl in die Vorlage.
Der Siedepunkt des Theers ist nicht constant und variiert
5 bis 10 Minuten; erst nachdem eine große Menge Oel
stillirt und die Temperatur 200° C. überschritten hat
sich der Siedepunkt in etwas fest und man erhält nun eine
Portion Wasser, gleichzeitig mit dem Oel. Dieses Auf-
treten von Wasser ist nicht das Ergebniss der Zersetzung
der Oelen, sondern ist das chemisch-gebundene Wasser des
Theers und der Carbonsäure, welches bei dieser Temperatur
wird.

Wenn die Wasserentwicklung aufgehört hat, entsteht
eine Pause in der Destillation und nur durch verstärktes Feuer
kann man dieselbe wieder in Gang bringen. Die Oele, welche
erhalten werden, erstarren beim Erkalten durch ihren
Wassergehalt und werden separat gehalten. Man kann nun
die Destillation bis zur Trockne fortsetzen, wobei man auf
den Asphalt Verzicht leisten und der Kessel nach der 4. bis 5.
Operation von dem Rückstande gereinigt werden muß, oder
wenn man Proben mit einem kleinen, eisernen Löffel
überzeugt sich von der Härte des Asphalts. Hat er die
geeignete Härte, so läßt man das Feuer ausziehen, den
Kessel einige Stunden erkalten, und entleert denselben durch
den am Boden des Kessels befindlichen Krannen oder Stopfen.
Wird der Kessel bis zur Trockne getrieben, so erhält
man zuletzt wieder Wasser, welches durch Zersetzung resp.
Oxidation entstanden ist.

Ein Theerkessel von 500 Quart Inhalt gebraucht 12 bis 14
Stunden Destillationszeit bis zur Trockne, und 8 bis 10 Stun-
den, wenn man den Asphalt gewinnen will.

Fast in allen Fabriken werden die Kessel bis zur Trockne
getrieben, da man nicht immer einen Markt hat für diese
kleinen unerheblichen Mengen von Asphalt, überdies auch die

durch die Destillation des Asphalts (Kreosot) sich besser verwenden lassen. Der Kessel bequem geschehen kann, da die Masse sich leicht von dem Kessel löst.

Die Kessel leiden nicht sehr durch die Dampftreibung und ich habe meine meisten Kessel Jahre im Gebrauch, ohne auch durch Rosten oder Durchbrennen verloren zu haben. Die Beschädigung des Kessels meistentheils durch die Dampftreibung hervorgerufen, und muß man vor dem Einsetzen das Feuer nicht direct unter dem Kessel bringen, sondern die Mitte des Kessels durch eine Kugelwölbe vor der Einwirkung der Flamme schützen. Zuglöcher an die Peripherie des Kessels stellen und ständen von einander zu legen.

Die Kühlvorrichtungen sind gewöhnlich aus Eisen von Schwarzblech, oder aber sie sind aus Kupfer röhren zusammengesetzt, jedoch so beschaffen, daß die Destillation des paraffinhaltigen Oeles darin vorgenommen werden können. — Die bei der Destillation der Rohöle werden nach Wagenmann mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Salzsäure und $\frac{1}{2}$ bis 1 pC. saurem Eisenoxyd gemischt, von der Säure abgelassen und mit einer Lauge von 50° B. behandelt und nun durch die mittelst erhitzter Wasserdämpfe unterworfen.

In Dingl. polyt. Journal, Bd. 18, S. 100 wird sehr gegen das Behandeln der Rohöle mit Salpetersäure geeifert, weil sie durch die Dampftreibung halten sollen, schädliche, ja sogar durch die Dampftreibung dem Verbrennen zu entwickeln; erst durch die Dampftreibung seine neue, oben angegebene Methode durch die Dampftreibung die Möglichkeit, das Oel ohne se

in diesen Räumen zu verbrennen, gegeben worden. Was die Erfindung der Methode anbelangt, so ist letztere von G. Wagenmann, sondern wurde von Herrn Delbrouk entdeckt*), und fand Wagenmann diese Methode bei seinem Eintritte als Ingenieur und Maschinenbauer in die Fabrik von Wiesman und Comp. im Jahre 1852 schon längst eingeführt vor.

Was die Behandlung der Oele mit Salpetersäure anbelangt, so habe ich mich schon früher darüber ausgesprochen und werde ihr nie das Wort reden. Die Behauptung endlich betreff der Entwicklung von schädlichen, ja sogar ätzenden Gasarten bei der Verbrennung entbehrt eines jeden wissenschaftlichen Haltpunktes, und gerade die Methode von Delbrouk, welche Wagenmann angiebt, liefert ein Oel, welches bei seiner Verbrennung schädliche, ätzend angreifende Gase aushaucht. Fassen wir das Delbrouk'sche Verfahren näher ins Auge, so wird leicht ersichtlich sein, daß es hier mit einer mächtigen Chlorquelle zu thun hat, und daß, der auch nur die nothdürftigsten Kenntnisse in der anorganischen Chemie erlangt hat und nur in etwas die Einwirkung des Chlors auf organische Körper kennt, muß zugeben, daß beim Behandeln der Oele mit dieser Chlorquelle sich Chlorverbindungen erzeugen müssen, die bei der Verbrennung unter allen Umständen Salzsäure aushauchen.***) Diese Verbindung von Chlor mit den Kohlenwasserstoffen ist so fest, daß die Behandlung mit ätzenden Alkalien sie nicht zersetzt, und daß sie eher die mit Salpetersäure behandelten Oele zu überbieten, wie solche, welche mit Chlor behandelt wurden.

Delbrouk starb im Frühjahr 1852.

Durch genauere Untersuchungen habe ich den Chlorgehalt der nach dem Delbrouk'schen Verfahren behandelten Oele nachgewiesen und auch die Entwicklung von Salzsäure bei der Verbrennung derselben dargethan.

Die Rectification, welche bis j
oder nach Delahaye's Angabe in
worden war, wurde nun, um eine Z
bei Abwesenheit atmosphärischer Luft
erst durch Ueberleiten von Kohlen
seitigung der Atmosphäre.

Die Herren A Wiesman u
Ende mehrfache Versuche in dem
Prof. Bischof zu Bonn anstellen, un
Eintritte eines günstigen Erfolgs den
mit dem Bau einer Maschine, we
Zuckersieden angewandten Vacuumf
Leider machte man hier den Mifs
Evacuiren der Luftpumpe bediente,
Dampfmaschine in Bewegung gese
waren enorm hoch und wurden r
Qualität Oel aufgewogen. Die Pur
dicht gehalten werden, weil die Där
alle Verpackungen und Verdichtunge

Die günstigen Erfolge, welche r
versprochen, realisirten sich nicht
A. Wiesman u. Comp. zu ihrer
thode des Destillirens über freiem F
bis jetzt noch in Anwendung ist.

Einen Vacuumapparat, den ich mi
zeigt Fig. II. Bei demselben wird
blasen vermittelst Wasserdämpfe b
selben Apparat habe ich sehr vorthe
angewandt.

- Nr. I. Die Seitenansicht;
- Nr. II. Der Durchschnitt nach der
- Nr. III. Ansicht von oben (Grundriff
- Nr. IV. Der Durchschnitt nach der
- Nr. V. Grundriff des Durchschnitts

Dieser Apparat bedarf einer kurzen Erklärung, um sich theils die Construction, andererseits die practische An-
nung desselben klar machen zu können.

Der ganze Apparat besteht aus drei Theilen, aus der
Hirblase *A*, dem Kühlfasse *C* und der Vorlage *B*.

Die Destillirblase *A* hat einen doppelten Boden (siehe Nr. II)
steht der Raum zwischen denselben, so wie auch das
der Blase vermittelt zweier Röhren, die als Zweig-
von dem Rohr *M* ausgehen (Nr. V), mit einem Dampf-
in Verbindung. Diese Röhren können durch die Hähne
K verschlossen werden.

F stellt die Verbindung mit dem Innern der Blase, *L* mit
Zwischenraume *X* her. Mit dem Bodenzwischenraume
ein Ventil in Verbindung *N* (Nr. III, IV und V), welches
starkem Dampfdruck sich öffnet. Der Hahn *T* (Nr. I)
zum Ablassen des condensirten Wassers.

Der Hahn *E* steht mit dem Innern der Blase in Verbin-
und dient zum Aufsaugen der zu destillirenden Flüssig-
sowie zum Ablassen des Destillationsrückstandes. Durch
weite Rohr (den Hals) *Y* treten die Dämpfe nach dem
fasse *C*. *H* ist zur Aufnahme eines Manometers bestimmt.
Kühlfass *C* enthält eine Kühlschlange und einen Hahn *U*
Ablassen des Kühlwassers. Im Uebrigen ist das Zulassen
Wassers wie bekannt eingerichtet.

Die Vorlage *B* ist eine hohle Kugel, die bei *W* mit der
schlange resp. dem Raume *A* in Verbindung steht. *D* dient
Ausblasen der Luft, *F* zum Ablassen des Destillats und
Messrohr *G* giebt die Menge des erhaltenen Products an.
Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so läßt
aus einem Dampfkessel von 2 bis 2½ Atmosphären Druck
durch die Hähne *K* und *L* in den Apparat treten.
verschlossen. Durch *T*, nur sehr wenig geöffnet, fließt
condensirte Wasser ab. Nachdem *A* durch und durch

erwärmt ist, treten die Dämpfe durch *Y* in das Schlangrohr, welches nicht mit Wasser umgeben ist, und aus *B* nach der Vorlage *B*. (Durch *F* kann man das condensirte Wasser entfernen.) *D* ist geöffnet.

Nach einer kurzen Zeit werden die Wasserdämpfe mit Gewalt bei *D* ausströmen und alle Luft aus dem Apparat verdrängt haben. Man schließt nun die Hähne *D*, *K* und *L*. Durch die Abkühlung werden die Wasserdämpfe verdichtet und es wird ein luftleerer resp. luftverdünnter Raum entsteht.

Nun wird der Hahn *E* geöffnet, welcher vermittelt durch ein Rohr in die zu destillirende Flüssigkeit taucht, und sogleich wird letztere in die Blase *A* aufgesaugt. Man läßt die Capacität der Blase, und das Gefäß, in welcher sich die zu destillirende Flüssigkeit befindet, ist graduirt. Hierbei kann man genau das richtige Quantum in die Blase lassen (selbstredend muß das Rohr, welches mit *E* in Verbindung steht, stets unter das Niveau der Flüssigkeit tauchen und die Höhe von 28 Fufs nicht übersteigen).

Ist das Destillationsquantum in der Blase, so schließt man *E*, läßt den Wasserdampf durch den Hahn *L* zwischen die Blase und den Mantel treten und giebt in das Kühlrohr kaltes Wasser. Nachdem die Flüssigkeit in *A* erwärmt ist, fängt sie alsbald zu sieden an und die gebildeten Oeldämpfe werden in *C* verdichtet, gelangen dann nach der Kupfervorlage, die sich nur allmählig abkühlt, wodurch ein Saugen von *C* nach *B* stattfindet.

Dieser Apparat, den ich ursprünglich zu Oeldestillationen construirte, liefert schöne Producte; ich habe ihn jedoch später durch einen andern Apparat ersetzt, der das Verdichten unnöthig macht und auf den ich noch zurückkommen werde.

Bei Extractbereitungen, z. B. bei Eindampfen von Pflanzensäften (bei der Fabrikation des Birn- und Apfelkrantes), findet er eine ausgezeichnet günstige Anwendung. — Ist die

tion beendigt, so entfernt man durch *E* den Rückstand durch *F* das Destillat, und, nachdem man bei *U* aus *C* Wasser entfernt hat, kann man zu einer neuen Operation sitzen.

Nachträglich muß ich noch bemerken, daß der Theer der holzigen Braunkohle und dem Fasertorfe der jüngern Bildung stark sauer reagirt und beim Destilliren abweichendes eigenthümliches Verhalten zeigt.

Wird dieser Theer nach der Entwässerung der Destillatunterworfen, so erhält man zuerst ein Destillat, welches sauer ist und sich in drei Flüssigkeitsschichten trennt, die oberste und geringste aus ätherischem leichtem Oele, die mittlere aus Kreosot und Carbolsäure, und die untere Essigsäure besteht. Nach und nach nimmt die Menge des Kreosots und der Carbolsäure ab. Das Destillat reagirt zuerst sauer, dann alkalisch, und man erhält nun die größte Menge Essigsäure und zuletzt des Paraffinöls. Die erhaltenen Oele kann man zuerst mit kohlensaurem Natron neutralisiren, und man sie mit der alkalischen Lauge behandelt.

Die Methode, welche ich schon seit Jahren im Großen angewandt und die vorzüglich reine Producte liefert, besteht folgendem :

Nachdem der entwässerte Theer ohne irgend einen Zusatz der Destillation über freiem Feuer in gußeisernen Kesseln abgeworfen worden ist, wird die Portion der flüssig bleibenden Oele, nachdem dieselben vom Wasser getrennt worden sind, (sehr starkes Ammoniakwasser), in einem Gefäße von Zinnblech mit 6 bis 8 und 10 procentiger Kali- oder Natronlauge innig gemischt und die alkalische Flüssigkeit, welche alle Oele aufgenommen hat, durch einen am oberen Ende des Gefäßes befindlichen Hahn abgelassen.

Durch diese Behandlung bilden sich bei der richtigen Quantität und Concentration der Lauge drei Schichten, von

welchen die obere aus einem wenig gefärbten, dünnflüssigen, nicht unangenehm riechenden und durch seinen Gehalt an Ammoniak alkalisch reagirenden Oele besteht; die mittlere Schichte, welche dunkelbraun ist und eine Syrup-Consistenz besitzt, enthält die Verbindungen der Säuren und des Kresol mit dem Alkali (auch Pyrrhol), welche jedoch in einer concentrirten Lauge nicht löslich sind; die unterste Schichte besteht aus reiner Lauge, die man überschüssig zugesetzt und die bei einer zweiten Operation verwandt werden kann.

Nachdem das Oel mit dem Alkali behandelt ist, gießt man es in einen mit Blei ausgefütterten Mischungsfloß und es wird hier mit 10 bis 12 pC. concentrirter Schwefelsäure gemischt. Es findet eine starke Erwärmung statt und nur unbedeutende Mengen schwefliger Säure entweichen. Das Oel scheidet sich rasch von der mit Harz beladenen Säure ab und hat eine hellrothe Farbe angenommen. Nachdem es 1 bis 2 Stunden der Ruhe überlassen, trennt man es von der Säure, wäscht es mit warmem Wasser, durch welche Behandlung es beinahe farblos wird, und mischt es mit $\frac{1}{2}$ bis 1 pC. alkalischer Lauge.

Hat man vorsichtig gearbeitet, so daß keine Säure im Oele suspendirt war, so erhält man ein Oel von hellgelber Farbe, welches keinen unangenehmen, ätherischen Geruch besitzt.

Für gewöhnliche Zwecke, z. B. zur Straßsenbeleuchtung kann es so gereinigt angewandt werden, ohne einer Rectification benöthigt zu sein.

Um das leichte ätherische Oel, welches ich im Jahre 1845 mit dem Namen Photogen (Lichterzeuger) belegte, zu erhalten, unterwerfe ich die nach der oben beschriebenen Methode behandelten Oele einer Destillation resp. Rectification mittelst Wasserdämpfe (nicht überhitzter), welche Operation ich das Abblasen der Oele nenne und die ich in einem Es-

ständer, der mit Holz bekleidet ist und von mir den
zu Abblaseständer erhalten hat, vornehme.

Dieser Abblaseständer hat folgende Einrichtung :

Er besteht aus einem tonnenförmigen Gefäße von Eisen-
blech, welches unten trichterförmig und an der Spitze des
Trichters mit einem Hahn versehen ist. Das Gefäß ist mit
einer Deckel von demselben Material verschlossen, in welchen
zwei Röhren münden, wovon die eine mit einem Hahn ver-
sehen ist und mit einem Dampfkessel in Verbindung steht,
die andere in ein Schlangenrohr mündet. Das Rohr, welches
den Dampf zuführt, hat einen senkrechten Abstand von $\frac{1}{4}$ bis 1
Fuß von dem Niveau der zu destillirenden Flüssigkeit und
der Dampfstrahl wird mittelst desselben in einer senkrech-
ten Richtung auf die Flüssigkeitsoberfläche geführt.

Beide Röhren sind an der Peripherie des Deckels einander
gegenüber angebracht. Um das Ueberschleudern der Flüssig-
keit nach dem Schlangenrohr zu vermeiden, ist an dem Rohr,
welches mit dem Schlangenrohr in Verbindung steht, ein
Vertheilungsgefäß, sogenannter Sicherheitstrichter angebracht,
welches alle übergerissene und unreine Oeltheilchen auffängt und
den Abblaseständer zuführt. Der Apparat hat ferner ein
Verstandsrohr oder auch Probirhähne, um das Niveau der
Flüssigkeit genau zu beobachten.

Wird der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so werden die
Wasserdämpfe so lange condensirt, bis die Flüssigkeit die
Temperatur des Dampfes angenommen hat (d. h. die obersten
Schichten der Flüssigkeit). Das condensirte Wasser fließt in
die Spitze des Trichters zusammen und kann hier durch den
angebrachten Hahn, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit zu
hoch gestiegen ist, entfernt werden.

Nachdem die Flüssigkeit erwärmt ist, gehen mit den
Wasserdämpfen die Oele bis zum spec. Gew. von 890 farb-
los über. Der in dem Abblaseständer zurückgebliebene An-

theil ist von weingelber Farbe, hat, entfernt sind, fast keinen Geruch und von 870.

Dieses Oel habe ich mit dem Namen belegt, da seine erste Anwendung die und außerdem durch Zusatz von Harz zügliche Schmiere daraus bereitet wird.

Wird dieses Oel, nachdem es verdunstet ist, mit Kochsalz oder überhaupt mit welchem Wasser aufgenommen, dabei aber geschüttelt (verwittertes Glaubersalz) Wasser entzogen und es kann nun zum Lampen benutzt werden. Es ist das von dem Namen Solaröl angeführte Oel, verschiedene, das das Wagenmann'sche 23 pC. Kreosot und Carbonsäure enthält. Verkohlen des Dochtes und den unertlichen Geruch bedingt.

Wir sehen hier Körper, deren Siedepunkt bei 100° C. liegen, welche aber, der Eigenschaft, bei 100° C. unterworfen, mit Wasserdampf verflüchtigt werden. Es kann nicht befremden, indem ja die sonstige Carbonsäure sich sogar mit den Wasserdämpfen verbindet.

Das Abblasen habe ich auch bei Camphins und des von mir eingeführten Camphins angewandt.

Der Abblaseständer macht das Verfahren einfacher und liefert außerdem schönere und reinere Produkte bei einem geringeren Brennmaterialaufwand.

Das Photogen, welches man nach der oben genannten Methode darstellt, ist farblos, hat einen schwach ätherischen Geruch.

Luft, weil es frei von Kreosot ist, und verkohlt den
bei dem Verbrennen auf Lampen so wenig, daß ein Ab-
schleiden desselben erst nach mehreren Tagen Brennzeit er-
fordert wird. Es enthält keinen Sauerstoff, sondern ist reiner
Kohlenwasserstoff und ein Gemenge mehrerer Oele von ver-
schiedenem spec. Gewichte und verschiedenem Siedepunkte.

Photogen löst Schwefel und Phosphor auf. Jod wird
demselben mit prächtig purpurrother Farbe gelöst; eben-
falls ist das Photogen ein kräftiges Lösungsmittel für Fette,
Harze und Gummi elasticum.

In neuester Zeit hat man davon eine Anwendung in der
Medizin gemacht, indem dasselbe bei rheumatischen Leiden
eingerieben wurde; der Erfolg war in den meisten
Fällen ein günstiger. — Der Geschmack des Photogens ist
scharf gewürzhaft, pfefferartig.

Wird das Photogen eingerieben oder innerlich genom-
men, so erhält der Urin alsdann einen eigenthümlichen,
zoöartigen Geruch. Mit Salpetersäure behandelt, liefert
eine ölige Substanz, die schwerer als Wasser ist und einen
Geruch nach bitteren Mandeln und Moschus besitzt. Dieser
Aether wird zum Parfümiren von Seifen benutzt.

Die Leuchtkraft des Photogens ist bedeutend und werde
später noch darauf zurückkommen.

Das Gas- oder Schmieröl kommt in seinen Eigenschaften
als Lösungsmittel dem Photogen ziemlich gleich, hat aber
einen größeren Kohlenstoffgehalt und aus diesem Grunde
ein stärkeres Leuchtvermögen. An der Luft verharzt es
nicht, überhaupt unterliegt es durch die Einwirkung des
atmosphärischen Sauerstoffs keiner Veränderung und bleibt
neutral, weshalb es als Schmiermaterial von großem
Werthe ist.

Wird dieses Oel einer nochmaligen kalten Behandlung
mit Schwefelsäure und alkalischer Lauge unterworfen, so

wird es geruchlos und beinahe farblos. Das so gereinigte Oel verwendet man in den Baumwollenspinnereien als Schmieren der Spindeln und ersetzt so das Spermacetöl, da durch die Verdunstung dieses Oeles die Arbeiter Augenentzündungen.

Seit den letzten Jahren, wo das Rüböl so hoch im Preise steht, benutzt man dieses Oel auch zum Versetzen des Castoreens, und ersetzt so das im Handel unter dem Namen Cedöl vorkommende Harzöl, mit dem es jedoch nicht die angenehmen Eigenschaften des Verharzens und der Zähigkeit theilt.

Zur Gasfabrikation verwandt liefert es ein ausgezeichnet hellleuchtendes Gas und kann dem besten Oelgas an die Stelle gesetzt werden. Ein Pfund Oel liefert im Durchschnitt bis 26 Cubikfuß Gas von 0,816 spec. Gewicht (diese Zahlen sind das Ergebniss der Gasfabrik des transportablen Gases zu Bonn).

(Schluss folgt.)

Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde;

von *A. Souchay* und *E. Lensen*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

(Fortsetzung von Bd. CII, S. 41.)

9. *Oxalsaures Quecksilberoxydul*. — Quecksilberoxydul löst sich in Oxalsäure nicht auf. Bei Digestion in der Wärme bildet sich oxalsaures Quecksilberoxydul unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Man kann das oxalsaure Quecksilberoxydul jedoch leicht darstellen, wenn man ein lösliches Quecksilberoxydulsalz, z. B. salpetersaures Quecksilberoxydul,

oxydul, mit überschüssiger Oxalsäure zusammenbringt. erhält das Salz dann sofort als weissen schweren Niederschlag, der aus unendlich kleinen mikroskopischen Kry-
 stallen besteht. — Das oxalsaure Quecksilberoxydul ist in
 Wasser, selbst siedendem, sowie auch in Aether und Alkohol
 unlöslich. Es röthet in Wasser suspendirt Lackmus-
 papier in geringem Grade.

Das lufttrockene Salz enthält kein chemisch gebundenes,
 sondern immer hygroscopisches Wasser. 0,9599 Grm. wurden
 mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit erhitzt, bis alles
 Oxydul in Oxyd übergeführt war, alsdann mit Schwefelwas-
 serstoff und Ammon gefällt und das ausgeschiedene Schwefel-
 silber nach bekannter Art bestimmt, gab 0,9065 HgS,
 entsprechend 84,67 pC. Hg₂O.

	berechnet		erhalten
2 Hg ₂ O	416	85,24	84,67
C ₄ O ₆	72	14,76	—
	488	100,00.	

Das oxalsaure Quecksilberoxydul hat demnach die Formel
 $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_4\text{O}_6$, wie Harff*) dies auch schon gefunden hat.
 In 100° andauernd getrocknet zersetzt sich das Salz, es
 fällt langsam in oxalsaures Quecksilberoxydul und in sich
 flüchtiges Quecksilber. Nach achttägigem Trocknen
 verliert das Salz circa 6 pC. an Gewicht abgenommen. Auf
 5° erhitzt verzischt dasselbe, indem ein staubiger Rückstand
 an Quecksilber zurückbleibt. — Die Zersetzung des Salzes
 bei so niederen Temperaturen wird nur durch das hygro-
 scopische Wasser bedingt, was äußerst hartnäckig zurück-
 gehalten wird. Ohne Zersetzung ist das Salz hiervon nicht
 befreien, wie auch schon Dulong angiebt.

*) Pharm. Centralblatt 1836, 311.

Das wirklich wasserfreie Oxyd wenn oxalsaures Quecksilberoxyd kann eine Temperatur von fast 175° fallen. — Es zeigt daher auch das Oxydul ein so eigenthümliches Verhalten in Oxydsalze. Das Erstere zersetzt sich in Wasser; ist es jedoch einmal in eine verhältnißmäßig hohe Temperatur gebracht, so zeigt es ein gerade umgekehrtes Verhalten in Gegenwart von Wasser beständig, auf 162° in Quecksilber und in wasserfreies Quecksilberoxydul.

Wird oxalsaures Quecksilberoxyd in Wasser zum Sieden erhitzt, so zersetzt es sich in oxalsaures Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, letzteres dem Präparat dann eine schwarze Färbung theilt. Das hierbei entstehende Oxydul löst sich in Wasser und giebt dann zu der Oxalsäure das oxalsaure Quecksilberoxydul (sehr etwas löslich *).

In Oxalsäure ist das Salz unlöslich, die Oxalsäure fast unlöslich, in heifser verdünnter Cyankalium und in Rhodankalium löslich. Beim Erwärmen, unter Abscheidung von Ammonsalze lösen das Salz auch in Oxalsäure oxalsaurem Kali ist das oxalsaure Quecksilberoxyd beim Erwärmen scheidet sich Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd-Kali entsteht **).

*) Harff erklärte irrthümlicherweise das Oxalsalz sich beim Kochen von oxalsaurem Quecksilberoxydul in ein unlöslich basisches und ein lösliches saures Oxalsalz zu zersetzen.

**) Harff hielt ein Doppelsalz, was er als Oxalsalz des Quecksilberoxydul mit Sauerkleeatz in ge-

Mit es sich zu oxalsaurem Ammon und oxalsaurem Natron. oxalsaure Quecksilberoxydul bildet keine Doppelsalze mit oxalsauren Alkalien. Durch Kali oder Natron wird das zersetzt, es scheidet sich schwarzes Oxydul aus. Durch kohlensäure-phosphorsaures Natron wird es schön gelb gefärbt; es entsteht phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Gegen Stofs, Schlag und Reibung verhält es sich eben wie das oxalsaure Quecksilberoxyd.

10. *Basisch-oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammon.* — Ein frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul mit verdünntem Ammon versetzt, bis die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt, so erhält man ein grauschwarzes Pulver, was Harff aus $3\text{Hg}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_3$ besteht. Wir fanden die Körper jedoch höchst variabel in der Zusammensetzung, nachdem derselbe mit mehr oder weniger Ammon dargestellt war; je nachdem derselbe Körper kürzer oder länger auswaschen war; auch die Art, wie derselbe getrocknet wurde, von Einfluß. Ein Präparat, was mit wenig Ammon dargestellt war (bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirte) und möglichst wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann zwischen Fließpapier im Dunkeln getrocknet war, enthält: 92,19 pC. Hg_2O , 4,22 pC. C_2O_3 , 0,63 pC. NH_3 und 3 pC. Wasser. Es läßt sich hieraus keine Formel bezeichnen.

11. *Oxalsaures Silberoxyd.* — Oxalsäure fällt aus der Lösung des salpetersauren Silberoxyds fast alles Silber als unlösliches Oxalat heraus.

Das oxalsaure Silberoxyd bildet einen weissen Niederschlag, der aus kleinen mikroskopischen Säulchen besteht;

oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali. — Es war dies offenbar oxalsaures Quecksilberoxyd - Kali.

in kaltem Wasser löst er sich nur in
 in heißem etwas mehr auf; in Alkohol
 unlöslich. Verdünnte Salpetersäure
 das Salz nur wenig auf, leicht dagegen
 Säure. Beim Erkalten dieser Lösung
 Silberoxyd an und in der Mutterlauge
 gelöst. In Ammoniak und in kohlensaurem
 das oxalsaure Silberoxyd sehr leicht
 färben sich am Licht dunkelbraun; das
 oxyd an und für sich färbt sich am
 erhält das Salz in ziemlich großen,
 krystallisirt, wenn man die eben erhaltene
 Lösung desselben im Dunkeln langsam

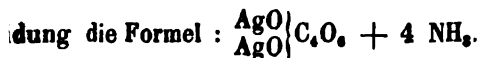
Das oxalsaure Silberoxyd verliert bei
 100° nichts an Gewicht. 0,4784 Grm.
 Salzes gaben 0,4482 Grm. AgCl =
 sitzt demnach die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{AgO} \end{array} \right\} \text{C}_2\text{O}_4$
 verlangt.

Bei 110° beginnt das oxalsaure Silberoxyd zu zerfallen. Es bräunt sich; allmählich
 gebracht, steigert sich die Zersetzung. Es bleibt
 nur metallisches Silber zurückbleibt. Das Salz
 durch plötzliches Erhitzen eingeleitet. Bringt man z. B. oxalsaures Silberoxyd auf eine
 tallplatte und berührt es mit einem glühenden Eisenstab, so
 brennt es heftig wie Schießpulver.

Das Silberoxalat bildet mit oxalsaurem Silberoxyd
 Doppelsalze. Die Angabe von Weinsäure und
 Sauerkleeßalz zusammengebracht sind, ist nicht richtig. Es bildet
 vereine, ist nicht richtig. Es bildet oxalsaures Silberoxyd,
 saures Silberoxyd, was sich aber, als schwerer Niederschlag
 unlöslich ist, als schwerer Niederschlag

enso ist das oxalsaure Silberoxyd in oxalsaurem Ammonium und Natron unlöslich. — Auch den folgenden Weg zur Darstellung von Doppelsalzen versuchten wir ohne Erfolg. Oxalsaures Ammonium und oxalsaures Silberoxyd wurden zu je 100 Theilen zusammengebracht und so lange mit caustischem Ammonium versetzt, bis sich das letztere Salz gelöst hatte. Aus dieser Flüssigkeit schied sich allmählig alles oxalsaure Ammonium ab, in der Mutterlauge blieb das Silberoxalat in Ammonium zurück. Nimmt man statt oxalsauren Ammons oxalsaures Kali, so resultirt eben so wenig ein Kalidoppelsalz.

Die Löslichkeit des oxalsauren Silberoxyds in Ammoniumcarbonat und Kohlensäurem Ammonium beruht auf der Entstehung einer Ammoniumverbindung desselben mit NH_3 . Leitet man über ein Oxid oxalsaures Silberoxyd wasserfreies Ammoniakgas, so wird dasselbe begierig verschluckt, unter ziemlicher Wärmeentwicklung. Das Silbersalz schwillt hierbei schwammartig auf, leitet man so lange Ammoniak über, bis das Salz sich vollständig abgekühlt hat, so besitzt die entstandene Verbindung die Formel :



0,995 Grm. oxalsaures Silberoxyd absorbirten 0,2300 Grm. Ammoniak entsprechend 17,30 pC. NH_3 .

	berechnet		erhalten
2 AgO	232	62,37	—
C ₄ O ₆	72	19,35	—
4 NH ₃	68	18,28	17,30
	<hr/>	<hr/>	
	372	100,00.	

Das Wasser löst sich diese Verbindung sehr leicht, Säuren lösen dann wieder oxalsaures Silberoxyd ab. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Rasch erhitzt zersetzt sich die Verbindung nicht so heftig wie das reine Silberoxalat. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die ammoniakalische Lösung des oxalsauren Silberoxyds zu Cyanquecksilber. Wird

Cyanquecksilber in heißem Wasser gelöst, in die Lösung oxalsaures Silberoxyd eingetragen und dann Ammoniak im Ueberschuß zugesetzt, so scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus, und wenn dieß abfiltrirt wird, so scheidet sich im Filtrat schöne Krystalle eines Salzes ab, wofür wir die Formel: $2 \text{AgCy} + \text{NH}_3$ fanden. — Die Oxalsäure hat in diesem Falle eine stärkere Verwandtschaft zum Quecksilber, wie das Cyan.

Das Cyansilber-Ammoniak bildet weiße, blätterige, mütterglänzende Krystalle, die an der Luft rasch ihr Ammoniak verlieren. — Einige Krystalle wurden zwischen Filterpapier rasch durch Pressen von der Mutterlauge befreit zur Analyse verwendet. — 0,5900 Grm. in Ammoniak mit Schwefelammonium gefällt gaben 0,5170 $\text{AgS} = 76,3\%$ Ag. Die Formel $2 \text{AgCy} + \text{NH}_3$ verlangt 75,79 pC. Ag.

12. *Oxalsaures Cadmiumoxyd.* — Wird kohlenstoffhaltiges Cadmiumoxyd mit Oxalsäure im Ueberschuß in der Weisheit behandelt, so erhält man das oxalsaure Cadmiumoxyd als weißes amorphes Pulver. Dieß Salz enthält kein Krystallwasser, es ist wasserfrei. — Fügt man zu einer concentrirten Cadmiumlösung Oxalsäure im Ueberschuß, oder setzt man der Cadmiumlösung oxalsaures Ammoniak, so daß erstere überwiegt, so entsteht bald ein weißer krystallinischer Niederschlag von wasserhaltigem oxalsaurem Cadmiumoxyd. Dem Mikroskop stellt sich dieß Salz in prächtig klaren nadel- oder fächerförmigen Krystallen dar.

Das oxalsaure Cadmiumoxyd wurde zwischen Filterpapier getrocknet und dann in folgender Weise untersucht. Eine im Porcellantiegel abgewogene Menge desselben wurde höchst vorsichtig erhitzt, bis die Zersetzung eingeleitet, d. h. bis das Salz am Rande des Tiegels die braune Farbe des Cadmiumoxyds zeigte. Die Zersetzung pflanzte sich bei weiterer Erhitzung langsam durch die ganze Masse fort.

Rückstand, bestehend aus einem Gemenge von Cad-
oxyd und metallischem Cadmium, wurde nach dem Er-
mit etwas Salpetersäure befeuchtet und geglüht. Das
Cadmiumoxyd wurde gewogen.

0,523 Grm. gaben 0,5250 CdO = 49,89 pC.

	berechnet		erhalten
2 CdO	127,5	50,30	49,89
C ₄ O ₆	72,0	28,40	—
6 HO	54,0	21,30	—
	<hr/>	<hr/>	
	253,5	100,00.	

berdurch wird die Angabe von A. Vogel*) vollkom-
bestätigt, welcher zuerst darauf aufmerksam machte,
die von Marchand**) ermittelte Zusammensetzung des
reinen Cadmiumoxyds nicht richtig sei.

Bei 100° getrocknet verliert das Salz sein Krystallwasser
bedig.

0,137 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,6432 CdO.

45 pC. Die Formel : $\begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{CdO} \end{matrix} \text{C}_4\text{O}_6$ verlangt 63,90 pC. CdO.

Das oxalsaure Cadmiumoxyd ist in Wasser schwerlöslich.
Theil erfordert 13000 Theile kalten und 11000 Theile sie-
n Wassers zu seiner Auflösung. Oxalsäure und Essig-
erhöhen die Löslichkeit unbedeutend. In Weingeist
ether ist es absolut unlöslich.

Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure lösen es leicht,
entlich beim Erwärmen. Ammon und Ammonsalze er-
die Löslichkeit bedeutend.

Auf blaues Lackmuspapier wirkt es schwach röthend.

Nach einer Angabe von Marchand soll das oxalsaure
iumoxyd in höherer Temperatur, bei etwa 340° C., in

Abhandl. d. königl. bayr. Acad. II. Cl., VII. Bd., dritte Abtheil.
Pogg. Ann. XXXVIII, 144.

CO_2 , CO und Cadmiumsuboxyd Cd_2O zerfallen. — Diese Angabe wurde von A. Vogel jun. geprüft und als nicht richtig befunden. — Wir haben den Marchand'schen Versuch der Art wiederholt, daß wir wasserfreies oxalsaures Cadmiumoxyd in einer Kugelhöhre einer Temperatur von 300° aussetzten, indem zugleich ein Strom trockener CO_2 durchgeleitet wurde. Nach der Zersetzung bestand der Rückstand in einem grüngelben Pulver, was unter dem Mikroskop leicht als ein Gemenge von Cadmiumoxyd und Metall erkennen liefs. Bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure blieb das Metall in kleinen Kügelchen ungelöst zurück. Die Angabe von Vogel über die Nichtexistenz des Cadmiumoxyds wird hierdurch also bestätigt.

13. *Oxalsaures Cadmiumoxyd-Kali.* — Trägt man eine siedende, vollkommen gesättigte Lösung von oxalsaurem Kali so lange oxalsaures Cadmiumoxyd ein, bis ein geringer Ueberschuß ungelöst bleibt, und filtrirt das Ganze rasch ab, so erhält man beim Erkalten des Filtrats einen schweren krystallinischen Niederschlag eines Doppelsalzes von oxalsaurem Kali mit oxalsaurem Cadmiumoxyd. Doppelsalz bildet schöne klare mikroskopische Quadratoctaëder. — Mit Wasser behandelt zersetzt das Salz sich, indem sich oxalsaures Cadmiumoxyd ausscheidet. Zur Analyse wurde ein Theil desselben zwischen Fließpapier getrocknet.

0,3636 Grm. gaben 0,1280 CdS und 0,1541 K_2O .
= 31,29 pC. CdO und 22,91 pC. K_2O .

	berechnet		erhalten
CdO	63,7	31,72	31,29
K_2O	47,1	23,45	22,91
C_2O_3	72,0	35,86	—
2 HO	18,0	8,97	—
	200,8	100,00.	

Das Salz besitzt demnach die Formel $\left. \begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{KO} \end{matrix} \right\} \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$
 Trocknen bei 100° entweichen die beiden Aequivalente
 Allwasser.

4. *Oxalsaures Cadmiumoxyd-Natron.* Ganz in derselben
 Weise, wie das Kalidoppelsalz, gelingt die Darstellung des
 Natriumdoppelsalzes; wie dieses bildet es einen schwerlöslichen
 mikroskopischen Niederschlag, aus mikroskopischen Quadrat-
 tafeln bestehend.

0,2225 Grm. gaben 0,0820 CdS und 0,0920 NaO, SO₃,
 95 pC. CdO und 17,3 pC. NaO. Die Formel: $\left. \begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \right\} \text{C}_4\text{O}_6$
 2 aq. verlangt 34,6 pC. CdO und 16,8 pC. NaO.

5. *Oxalsaures Cadmiumoxyd-Ammon.* Oxalsaures Cad-
 miumoxyd löst sich in der Wärme leicht in oxalsaurem Ammon.
 Je nachdem das oxalsaure Ammon mehr oder weniger mit
 purem Cadmiumoxyd gesättigt ist, erhält man Krystalle
 des oxalsauren Doppelsalzes, die mehr oder weniger reich an Cadmium-
 oxyd sind. — Durch Zusatz von Ammon kann die Löslich-
 keit des oxalsauren Cadmiumoxalats bedeutend erhöht werden. Es scheidet
 sich beim Erkalten einer solchen Lösung Doppelsalze
 aus, welche NH₃ enthalten und welche als Cadammonium-
 salze betrachtet werden können. Die nachfolgenden Salze
 sind von uns dargestellt.

1. Salz von der Formel: $\left. \begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{CdO} \end{matrix} \right\} \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ aq.}$

Wird oxalsaures Cadmiumoxyd in Ammon eingetragen,
 so löst sich auch beim Erwärmen nichts mehr von dem Salze
 auf und filtrirt man einen etwaigen Ueberschufs ab, so
 scheiden sich aus dieser ammoniakalischen Lösung nach
 kurzem Stehen in der Kälte nadelförmige Krystalle aus.
 Ein wässriges Filtratum auf Fließpapier getrocknete Salz ergab die folgende
 analytische Zusammensetzung:

0,5260 Grm. gaben 0,2515 CdO = 47,81 pC. — 0,5260 Grm. wurden mit Kalkmilch erhitzt, das entweichende Ammoniak in 11,0 CC. Normaloxalsäure aufgefangen und mit 9,8 CC. Natronlauge zurücktitriert (10 CC. Oxalsäure entsprachen 16,4 CC. Natronlauge). Hieraus berechnet sich ein Ammongehalt von 10,2 pC.

0,6173 Grm. eines anderen Salzes gaben 0,2917 Grm. CdO = 47,25 pC.

0,4942 Grm. gaben durch Titriren mit Chamäleon 0,2619 Grm. C_4O_6 = 26,19 pC.

	berechnet		gefunden	
2 CdO	127,5	47,31	47,81	47,25
2 NH ₃	34	12,62	10,20	—
C_4O_6	72	26,72	—	26,19
4 HO	36	13,35	—	—
	269,5	100,00		

Das Salz verliert an der Luft rasch einen Theil Ammons, daher auch obige NH₃bestimmung etwas zu niedrig, die entsprechende Cadmiumbestimmung natürlich zu hoch fiel. — Man könnte das Salz auch als oxalsaures Cadmiumoxyd $2 \left(\begin{smallmatrix} NH_3 \\ Cd \end{smallmatrix} \right) O, C_4O_6 + 4 aq.$ betrachten. Bei 100° verliert es Wasser, sowie Ammoniak, färbt sich jedoch ausgeschiedenes Cadmiumoxyd schwach bräunlich.

b. Salz von der Formel :



Trägt man in eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsaurem Ammon bei Siedhitze so lange oxalsaures Cadmiumoxyd ein, bis sich ein geringer Ueberschuss des Oxyds nicht mehr löst, filtrirt und verdünnt das Filtrat mit dem gleichen Volum Wasser, so scheidet sich ein Haufwerk von Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop sich als Quadrate

ler und quadratische Säulen zeigen. Nimmt man die sich ausscheidenden Krystalle vorweg, so zeigen die die folgende Zusammensetzung im lufttrockenen Zu-

0,5523 Grm. gaben 0,0620 = 11,21 pC. CdO.

0,7790 „ „ 0,0890 = 11,42 „ CdO.

0,3793 Grm. mit Kalkmilch erhitzt, das NH₃ in 11 CC. Oxalsäure aufgefangen und mit 11,4 CC. Natronlauge titirt (10 CC. Oxals. = 16,4 CC. Natronlauge) = 28,00 pC.

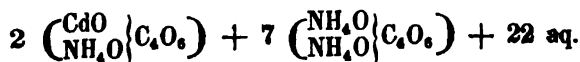
0,5435 Grm. Salz gaben mit Chamäleonlösung titirt 9 Oxalsäure = 45,44 pC.

Es entsprechen diese Resultate der eben angeführten Tabelle :

	berechnet		erhalten	
CdO	127,5	11,57	11,21	11,42
C ₄ O ₆	504	45,57	45,44	—
NH ₄ O	312	28,21	28,00	—
HO	162	14,65	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	1105,5	100,00		

Bei 100° C. getrocknet verliert das Salz sein Wasser vollständig.

c. Salz von der Formel :



Dieses Salz schied sich aus, als man die concentrirte wässrige Lösung von oxalsaurem Ammon mit oxalsaurem Ammonoxyd sättigte, und die erhaltene klare Lösung ohne Verzusatz erkalten liefs. Das Salz setzte sich in harten Kalkkrusten an.

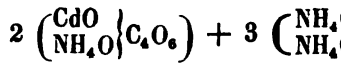
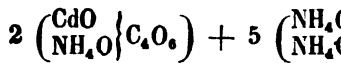
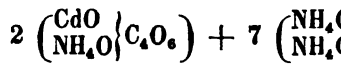
0,9225 Grm. gaben 0,0795 CdO = 8,62 pC.

0,8632 „ „ 0,4001 C₄O₆ = 46,35 „

0,6897 „ „ 0,2050 NH₄O = 29,72 „

	berechnet	
2 CdO	127,5	
16 NH ₄ O	416	2
9 C ₄ O ₆	648	4
22 HO	198	1
	<hr/> 1389,5	10

Rammelsberg*) erhielt ein D
Ammon und oxalsaurem Cadmiumo
frisch gefälltem Cadmiumoxydhydrat
Ammon. Rammelsberg giebt
4 NH₄O, C₂O₃ + CdO, C₂O₃ + 8
halten kommt diesem Salz nur ein
zu, wofür einestheils die von Ra
Analyse spricht, und andernteils
den von uns dargestellten Salzen nur



Das letzte Salz ist das von Ra
übertragen in die Formel der zw
zeigt nur, im Falle man 14 aq. darin
Salzen eine Gesetzmäßigkeit im W

Die Cadmiumoxyd-Ammon-Oxal
deln mit Wasser zersetzt, indem s
oxyd ausscheidet. — In Ammon sind
alle unlöslich.

(Fortsetzung in einem der n

*) Journ. f. pract. Chemie 65, 378.

ber einige Verbindungen und Verwandlungen
des Acetamids;
von *Adolph Strecker*.

Vor nicht sehr langer Zeit war es eine mit Lebhaftigkeit umstrittene Streitfrage, ob der Harnstoff ein Amid oder eine basische Base sei, und obgleich die Mehrzahl der Chemiker die letzteren Ansicht den Vorzug gab, konnte die entgegengesetzte Meinung doch nicht für widerlegt angesehen werden. Derselbe Meinungsverschiedenheit findet bei dem Glycocoll, Leucin, Alanin und ähnlichen Körpern statt. Von dem Benzol, welches man als Typus der neutralen Amide oft wählt, zeigt zuletzt Dessaignes gezeigt, daß es mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, welche zwar schon beim Liegen an Luft wieder zerfällt, aber doch immerhin den Verbindungen der organischen Basen angereicht werden kann.

Ich werde von dem Acetamid, welches allgemein als ein neutrales Amid betrachtet wird, nachweisen, daß es mit verschiedenen Säuren bestimmte salzartige Verbindungen bildet.

Salzsaures Acetamid. — Diese Verbindung habe ich zuerst durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Acetamid erhalten. Bringt man zu Acetamid, welches man durch gelindes Erwärmen geschmolzen hat, Phosphoroxychlorid, so mischen sich beide Flüssigkeiten unter Wärmeentwicklung und erstarren bald zu einer festen Masse, ohne daß man eine Entwicklung von Salzsäure oder anderen Gasarten beobachten kann. Wasserfreier Aether löst die Verbindung nicht auf, beim Zusatz von absolutem Alkohol löst er sie aber, besonders beim Erwärmen, Lösung statt. Beim Abkühlen, oder reichlicher durch Zufügen von Aether, scheiden sich farblose Krystallnadeln ab, welche durch Reactionen

und die Analyse als eine Verbindung von Acetamid mit Salzsäure erkannt wurden. Die zuerst erhaltene Krystallmasse scheint aus einer Verbindung von Acetamid mit Phosphoroxychlorid zu bestehen, liefs sich aber nicht in reinem Zustand erhalten; auf Zusatz von Alkohol zerlegte sich letzteres in Phosphorsäure-Aether und Salzsäure, welche mit dem Acetamid in Verbindung trat.

Weit leichter erhält man die Verbindung beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des Acetamids in Aether-Alkohol. Vermeidet man hierbei Erhitzung, indem man das Gas auf die Oberfläche der von aussen abgekühlten Lösung leitet, so erstarrt sie grösstentheils zu einer Krystallmasse. Die Krystalle lassen sich mit wasserfreiem Aether abwaschen und in warmem Alkohol auflösen, worauf sie beim Erkalten oder schneller auf Zusatz von Aether in langen spieförmigen Krystallen sich abscheiden. In Wasser und Alkohol lösen sie sich leicht, nicht in Aether. Sie besitzen einen stark sauren Geschmack und reagiren sauer; die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; beim längeren Stehen in der Kälte, schnell beim Erwärmen, scheidet sich Platinsalmiak aus, während gleichzeitig Geruch nach Essigsäure auftritt. Die alkoholische Lösung der Krystalle setzt nach längerem Stehen Salmiakkrystalle ab.

Die Analyse der zwischen Papier geprefsten und mit Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab :

I.	0,3358	Grm. Substanz	gaben	0,3095	Grm. Chlor
II.	0,2902	„	„	0,2715	„
III.	0,1730	„	„	0,2250	„ Platina.

Diese Analysen führen zur der Formel :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₈	48	—	—	—	—
H ₁₁	11	—	—	—	—
N ₂	28	18,1	—	—	18,3
O ₄	32	—	—	—	—
Cl	35,5	22,9	22,8	23,1	—
	<hr/> 154,5.				

Entsprechende Verbindungen kennt man von Glycocoll, nin, Leucin und anderen Körpern.

Salpetersaures Acetamid. — Löst man Acetamid in kalter concentrirter Salpetersäure auf, so scheiden sich beim Stehen in Lösung in flachen Gefäßen an der Luft farblose Krystalle ab, die nach dem Pressen zwischen Fließpapier sehr sauer wirken und schmecken. Beim Erwärmen schmelzen sie leicht und verpuffen beim stärkeren Erhitzen in einer Proberöhre, ohne Rückstand zu hinterlassen. Zur Bestimmung des N Gehaltes an Salpetersäure wurde die Lösung der Krystalle mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die nach gelindem Erwärmen in der Lösung enthaltene Menge von Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,516 Grm. salpetersaures Acetamid gaben 0,5045 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 45,2 pC. Salpetersäure.

Die Formel $C_8H_{11}NO_2 + HO, NO_2$ verlangt 44,2 pC. Salpetersäure.

Der geringe Ueberschuß, den die Analyse ergab, rührt wohl von mechanisch anhängender Säure her.

Die große Löslichkeit der Verbindungen des Acetamids mit Säuren, sowie die Leichtigkeit des Zerfallens des Acetamids in Ammoniak und Essigsäure, erschwert die Darstellung derselben in hohem Grad. Ich habe mich daher mit der Nachweisung der vorhergehenden Verbindungen begnügt, welche hinlänglich zeigen, daß das Acetamid in derselben

Weise wie schwache organische Basen mit den Säuren reagirende Salze bildet.

Quecksilber - Acetamid. — Gelbes Quecksilberoxyd schwindet beim Eintragen in eine Lösung von Acetamid Anfangs sehr leicht; zur völligen Sättigung muß man zuletzt mit überschüssigem Quecksilberoxyd gelinde erwärmen. Bei Verdampfen der filtrirten Lösung im Vacuum hinterbleiben farblose Krystallrinden, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind. Die Lösung der Krystalle in Wasser giebt mit Kalihydrat keinen Niederschlag, beim Kochen damit scheiden sich weiße Flocken ab. Ammoniak verursacht dagegen gleich eine gelbliche Trübung, die beim Kochen sich bedeutend vermehrt.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° noch nicht 1 pC. an Gewicht. 0,9455 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,699 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 62,8 pC. Quecksilber.

Die Formel $C_4H_4HgNO_2$ verlangt 63,3 pC. Quecksilber.

Bringt man in die wässrige Lösung des Quecksilberacetamids metallisches Zink, so überzieht sich letzteres gleich mit einer grauen Rinde von Quecksilber, während der Flüssigkeit weiße Flocken von Zinkoxyd schwimmen. Nach kurzer Zeit enthält die Flüssigkeit weder Quecksilber noch Zink gelöst, und hinterläßt beim Verdunsten im Vacuum reines Acetamid. In ähnlicher Weise verhält sich metallisches Cadmium gegen Quecksilberacetamid, während Kupfer auf Zusatz von etwas Säure Quecksilber abscheidet.

Silber - Acetamid. — Frisch gefälltes Silberoxyd löst sich leicht in wässrigem Acetamid, beim Abdampfen hinterbleiben Krystalschuppen von Silberacetamid.

Das Acetamid wird nach Dumas durch Kalium in ähnlicher Weise zersetzt, daß sich ein Gemenge von Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt, während der Rückstand

kalium enthält. Als ich zu Acetamid, welches in gelin-
Wärme geschmolzen war, Natrium brachte, entwickelte
lebhaft Wasserstoffgas, dem anfangs kein Kohlenwasser-
beigemengt war, indem das Gas über glühendes Kupfer-
geleitet keine Kohlensäure bildete. Erst als die Masse
stark erhitzt hatte, trat eine Entwicklung von Kohlen-
erstoff ein. Ich vermüthe, daß sich anfangs Natrium-
amid bildete, daß ich jedoch nicht rein darstellen konnte,
eine starke Erhitzung bei Anwendung der zur völligen
andlung nothwendigen Menge von Natrium auch bei
rer Abkühlung nicht zu vermeiden war. Cyankalium
te sich anfangs nicht.

Verwandlungen des Acetamids. — Bei Gegenwart von
er wird das Acetamid durch Erhitzen oder die Einwir-
g von Säuren und starken Basen leicht in Essigsäure und
oniak übergeführt. Von den Veränderungen, welche
Amide bei Abschluß von Wasser erleiden können, ist
Ausnahme der Versuche von Dumas über die Einwir-
g der Alkalimetalle und der Versuche von Hofmann und
lton über die Zersetzung der Amide durch wasserfreie
wefelsäure, sowie über das Verhalten derselben gegen
terfreie Phosphorsäure, wenig bekannt. In den meisten
n findet eine Zerlegung des in dem Amid enthaltenen
radicals statt, dessen Kohlenstoff theils als Kohlenwasser-
oder Kohlensäure, theils als Cyan oder in gepaarter
bindung mit Schwefelsäure austritt.

Anders verhalten sich die Amide bei der durch Wärme
stützten Zersetzung durch wasserfreie Chlorwasserstoff-
e. Bringt man vollkommen getrocknetes salzsaures Acet-
l in eine Glasröhre, schmilzt sie vor der Lampe zu und
et sie im Oelbad, so schmilzt das Salz anfangs ohne Zer-
mg; bei stärkerem Erhitzen (auf 180 bis 200°) giebt
aber eine Veränderung durch Ausscheidung eines festen

Körpers zu erkennen. Nachdem die Röhre einige Stunden auf 200° erhitzt worden war, enthielt sie ein breiartiges Gemenge eines festen und eines flüssigen Körpers; nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, ohne dass ein Entweichen von Gas stattfand. Der salbenartige Inhalt der Röhre wurde im Oelbad destillirt, wobei anfangs eine klare, stark saure Flüssigkeit überdestillirte; das später Uebergehende erstarrte in der Vorlage zu farblosen Krystallen. In der Retorte blieb ein schwach braungefärbter Rückstand.

Ganz dieselben Producte erhielt ich beim Erhitzen von Acetamid in einem Strom von trockener Salzsäure, wobei bei guter Abkühlung in der Vorlage ein Gemenge einer farblosen Flüssigkeit und eines krystallinischen Körpers, in der Retorte ein fester, schwer flüchtiger Rückstand erhalten wurde.

Das erste flüssige Destillat fing bei der Rectification mit eingesenktem Thermometer bei etwa 60° zu kochen an; der Siedepunkt stieg aber fortwährend höher, bis gegen 120°, wobei concentrirte Essigsäure überging. Das erste Destillat enthielt ohne Zweifel Chloracetyl. Es mischte sich mit Wasser zu einer Essigsäure und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit; durch den Geruch glaubte ich ferner in dieser Flüssigkeit die Gegenwart von Acetonitril (Cyanmethyl) entdecken zu können.

Die überdestillirte krystallinische Masse löste sich größtentheils in Aether auf; das Ungelöste konnte ich in Alkohol auflösen und durch Zusatz von Aether wieder in farblosen Krystallen abscheiden. Es war nur unverändertes salzsaures Acetamid, wie die Eigenschaften und die Analyse unverkennbar zeigten.

0,1640 Grm. der durch Aether aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystalle gaben 0,1565 Grm. Chlorsilber, entsprechend 23,5 pC. Chlor. Das salzsaure Acetamid enthält 22,9 pC. Chlor.

Der Aether hatte aus dem festen Theile des Destillats
 a) anderen Körper aufgenommen, den er beim Verdunsten
 Schwefelsäure in harten Krystallkörnern allmählig absetzte.
 Krystalle waren anfangs durch anhängende Essigsäure
 unreinigt, verloren aber beim Stehen neben Schwefelsäure
 Kalk im Vacuum die saure Reaction. Sie waren in Was-
 Alkohol und Aether leicht löslich, leicht schmelzbar, und
 löstigten sich schon allmählig im Vacuum, worin sie lang-
 aber stetig an Gewicht abnahmen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

0,3370 Grm. gaben 0,5560 Grm. Kohlensäure und 0,2405
 Wasser.

0,1560 Grm. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk
 10 Grm. Platinsalmiak.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_6$.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	45,0	45,0
H_{12}	12	7,5	7,9
N_2	28	17,5	17,3
O_6	48	30,0	—
	160	100,0	

Dieser Formel nach läßt sich der Körper als eine Ver-
 mengung oder ein Gemenge in nahezu gleichen Atomen von
 Amid und Diacetamid betrachten :



In der That scheidet die ätherische Lösung des Körpers
 Einleiten von Salzsäuregas spießförmige Krystalle von
 hurem Acetamid ab, und die davon abfiltrirte Lösung
 kräftigt beim Verdunsten über Schwefelsäure lange, nadel-
 förmige Krystalle, welche keine Salzsäure enthalten. Sie sind
 Wasser sehr leicht löslich, so wie auch in Aether und
 hol. Durch Platinchlorid wird in der Kälte die alkohole
 Lösung derselben nicht verändert, aber beim längeren

Kochen scheidet sich Platinsalmiak aus. Beim Kochen in Säuren zerfallen sie in Essigsäure und Ammoniak, wie es scheint doch schwieriger, als das Acetamid.

Die Verbrennung ergab die Zusammensetzung: $C_8H_{10}N_2O_4$
0,0963 Grm. Substanz gaben 0,1688 Grm. Kohlenstoff
und 0,0600 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	48	47,5	47,7
H ₁₀	7	6,9	6,9
N ₂	14	13,9	—
O ₄	32	31,7	—
	101	100,0	

Der beim Erhitzen im Oelbad nicht flüchtige Rückstand in der Retorte löste sich in Alkohol zum Theil mit Leichtigkeit; ein anderer Theil blieb ungelöst zurück. Letzterer bestand nur aus Salmiak; die alkoholische Lösung hinterließ beim freiwilligen Verdunsten farblose, säulenförmige Krystalle vermengt mit einigen Würfeln von Salmiak. Beim Wieder auflösen der abgeschiedenen Krystalle in einer Mischung von Alkohol und Aether blieb der Salmiak ungelöst, während die anderen Krystalle verschwanden und beim Verdunsten im Vacuum wieder in der ursprünglichen Form zum Vorschein kamen.

Diese Krystalle sind das chlorwasserstoffsäure Salz einer kräftigen, die stärksten Säuren neutralisirenden Base, welche ich *Acediamin* nennen will. Die wässrige Lösung reagirt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, aber beim Verdunsten bilden sich ziemlich grose harte, gelblichrothe Krystalle eines Platindoppelsalzes. Dasselbe ist in Wasser löslich, weniger in Alkohol; in einer Mischung von Alkohol und Aether ist es so gut wie unlöslich. Von beigemengtem Platinsalmiak läßt sich dieses Platindoppelsalz durch Aufkochen in Weingeist leicht trennen.

Die lufttrockenen Krystalle verlieren bei 100° nicht an
 icht.

0,3024 Grm. gaben bei der Verbrennung in Sauer-
 stoffgas 0,1065 Grm. Kohlensäure, 0,0780 Grm. Was-
 ser und hinterliessen 0,1130 Grm. Platin.

0,1430 Grm. hinterliessen beim Glühen im Platintiegel
 0,0532 Grm. Platin.

0,4344 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,728 Grm.
 Platinsalmiak (entsprechend 10,5 pC. Stickstoff), und
 dieser hinterliess beim Glühen 0,3184 Grm. Platin
 (entsprechend 10,4 pC. Stickstoff).

Diese Bestimmungen führen zu der Formel $C_6H_6N_2$, HCl
 $2Cl_2$; sie geben nämlich in Procenten :

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	24	9,1	9,6	—
H	7	2,7	2,8	—
N	28	10,6	—	10,5
Cl	99	37,4	37,3	—
Cl ₂	106,5	40,2	—	—
	264,5	100,0		

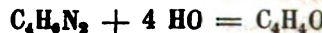
Von den übrigen Verbindungen dieser Base habe ich
 noch das schwefelsaure Salz dargestellt. Das salzsaure
 wurde so lange mit schwefelsaurem Silberoxyd versetzt,
 bis Chlorsilber sich niederschlug, und die filtrirte Lösung
 Wasserbad eingengt.

Die beim Erkalten sich bildenden Krystalle wurden aus
 dem Weingeist, worin sie doch nur wenig löslich sind,
 krystallisirt. Das schwefelsaure Salz wurde hierdurch in
 feinen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. In Wasser
 leicht löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

0,1618 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1753 Grm.
 welsauren Baryt, entsprechend 37,3 pC. Schwefelsäure.

Die Formel $C_4H_6N_2$, HO , SO_3 ver-
säure.

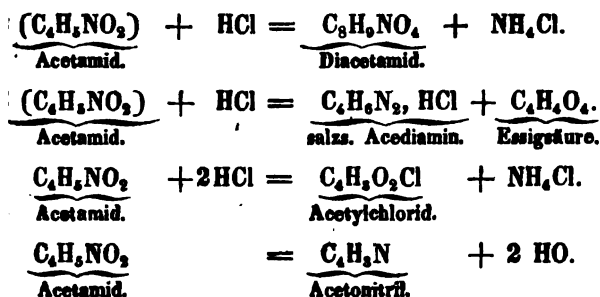
Ich versuchte, die Base aus dem
zustellen, doch ohne Erfolg, da sie
sich zersetzt. Fällt man aus der Lösung
Baryt die Schwefelsäure aus, so ist die
stark alkalischer Reaction. Beim
Ammoniak frei, nebst Essigsäure, die
niaks sättigt. Es scheint, daß das A
seinen Salzen durch stärkere Basen ab
sogleich eine Zersetzung unter Freiv
erleidet; versetzt man nämlich eine
salzsauren Salzes mit Kalihydrat, so
Ammoniak frei, aber schon bei gelinde
sich reichliche Ammoniakdämpfe. Zur
der Zersetzung des Acediamins entst
setzte ich das schwefelsaure Salz mit
wasser, erhitze in einer Retorte zur
übergehenden, stark alkalisch reagire
kühlter Salzsäure auf. Beim Abdampfen
blieb reiner Salmiak. Aus der Baryt
Einleiten von Kohlensäure das Baryt
die abfiltrirte Lösung ein; ich erhie
Rückstand, der durch Reactionen un
reiner essigsaurer Baryt auswiess.
hiernach unter Aufnahme der Element
säure und Ammoniak, nach der Gleich



Nicht nur im freien Zustande
diese Zersetzung, sondern auch die S
obwohl schwieriger, durch Kochen mit
in gleicher Weise gespalten. Der bei
sauren Acediamins mit überschüssige

Rückstand bestand hauptsächlich aus Salmiak; auf Zuzug Alkohol löste sich eine kleine Menge unveränderten reinen Acediamins auf.

Als Hauptproducte der Zersetzung des Acetamids durch Wirkung trockener Salzsäure treten demnach Diacetamid, Amin, Salmiak und Essigsäure auf; nebenbei wurde eine Menge Acetylchlorid und wahrscheinlich auch Acetone beobachtet. Diese Producte entstehen in Folge von unvollständigen Zersetzungen, welche wir durch folgende Reaktionen darstellen können.



Durch das in Folge der letzten Zersetzungsweise freigesetzte Wasser wird eine gewisse Menge von Acetamid in Essigsäure und Ammoniak zerlegt werden.

Nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen machen wir folgende Betrachtungen.

Perhardt und Laurent unterschieden früher sechs verschiedene Klassen von Amidn, deren Zahl durch spätere Entdeckungen ansehnlich vermehrt wurde. Dieselben lassen sich nämlich aus den neutralen oder sauren Ammoniak-basischen oder mehrbasischen Säuren durch Auswaschen mit Wasser ableiten. In dem Acediamin haben wir nun zuerst ein Amid kennen gelernt, welches durch Aufnahme sich in 1 Aeq. Säure und 2 Aeq. Ammoniak auflösen mithin aus einem basischen Ammoniaksalz, wenn ein solches existirte, sich ableiten lassen würde. Ohne Zweifel

werden sich analoge Verbindungen nissen aus den übrigen Amidn einba lassen, so daß in kurzer Zeit das A einzelt dastehen wird. Vorläufige V amid haben mir in der That gezeigt, trockener Salzsäure, neben anderen P saure Salz einer starken organischen hoffe bald die Untersuchung auf and können. Es scheint mir selbst wahr der natürlichen Alkaloide, welche in Stickstoff enthalten, in ähnlicher W von 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. e ren Körpers sich ableiten lassen we Spaltung derselben viel schwieriger, erfolgen mag.

In den vorher beschriebenen V amid, *Diacetamid* und *Acediamin*, wel säure und Ammoniak, unter Austr Wassers entstehen, lassen sich die dem chemischen Character der Verbi Mutterstoffe deutlich erkennen.

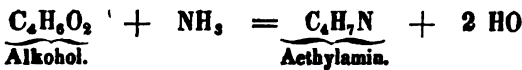
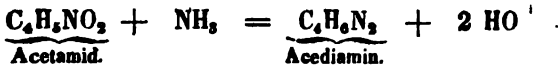
In dem *Acetamid* $\left. \begin{array}{l} C_4H_7O_2 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, we

moniak zugerechnet werden kann u und 1 Aeq. Ammoniak gebildet wor die Fähigkeit des Ammoniaks, mit Sä deutlich ausgesprochen, aber geschw des Radicals der Essigsäure.

Das *Diacetamid* $\left. \begin{array}{l} C_4H_7O_2 \\ C_4H_7O_2 \\ H \end{array} \right\} N$, das

und 1 Aeq. Ammoniak gebildet wor die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu b

dem Typus Ammoniak zugerechnet werden kann. In **Acediamin** $C_4H_6N_2$ sind dagegen 2 Aeq. Ammoniak mit 1 Aeq. Essigsäure in Verbindung getreten, und wir haben also, daß es den Character entschiedener organischer Base besitzt. Das Acediamin leitet sich aus dem Acetamid in entsprechender Weise ab, wie das Acetamid aus der Essigsäure, oder das Aethylamin aus Alkohol :



Wenn wir nach Gerhard's in seinem Handbuch zuletzt ausgesprochener Ansicht jede Verbindung von verschiedenen Typen ableiten dürfen, so z. B. das Acetamid von dem Typus dieser $C_4H_4N \left\{ \begin{matrix} \\ H \\ O_2 \end{matrix} \right.$, so würde das Acediamin dem Typus Ammoniak zugehören, indem darin 1 Aeq. Wasserstoff durch

Radical C_4H_4N vertreten ist, nämlich $C_4H_4N \left\{ \begin{matrix} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$. Das Ra-

dicale C_4H_4N liesse sich endlich von dem Aethyl C_4H_5 durch Abtretung von Wasserstoff durch Stickstoff ableiten.

Mit gleichem Rechte könnte man jedoch auch in dem Acediamin ein 3 Aeq. Wasserstoff äquivalentes Radical C_4H_3 annehmen, und die Base von dem Typus $H_3 \left\{ \begin{matrix} \\ \\ N_2 \end{matrix} \right.$ ableiten, ihre

rationelle Formel somit $C_4H_3 \left\{ \begin{matrix} \\ \\ N_2 \end{matrix} \right.$ schreiben. Andere Chemi-

ken würden vielleicht vorziehen, das Acediamin als ein mit Ammonitril gepaartes Ammoniak zu betrachten ($C_4H_3N + H_3N$),

da alle diese Ansichten sind, so lange die Base noch unverändert dasteht, ohne weitere Wichtigkeit. Welche Constitution man auch immerhin diesen Verbindungen beilegen mag, doch vorher angedeuteten Beziehungen zwischen dem chemi-

schen Character derselben und dem i
 sich immer bewähren, ähnlich wie
 von mir *) aufgefundenen Regel der B
 gepaarten Verbindungen. Da dies
 Gerhardt und Piria öfters zuges
 Piria, so viel mir bekannt, niemals
 hat, so halte ich es für angemessen
 Recht zu wahren. Ich habe zuerst g
 bei gepaarten Verbindungen (mit Einsc
 arten, Glycerinverbindungen u. s. w.)

$$B = b + b' - \frac{aq.}{2}$$

der gepaarten Verbindung, b die
 b' die des anderen Bestandtheils
 austretenden Wasseratome bedeutet.
 Gesetz aufgestellt, dafs die Anzahl
 tretenden Wasseratome doppelt so gr
 minderte Summe der in Verbindung
 näheren Bestandtheilen; oder wenn
 seratome, n die Zahl der näheren
 $aq. = 2(n - 1)$. Setzt man nun i
 gebene Gleichung $2(n - 1)$ statt
 Ausdruck $B = b + b' - (n - 1)$
 unrichtiger Weise Gerhardt und Pi
 Obgleich also abgeleitet aus der von
 schließt diese Formel doch das späte
 Gesetz ein, und ist daher nur in so f
 sich bewährt. Die Mandelsäure, wen
 termandelöl und Ameisensäure gepaar

*) Diese Annalen LXVIII, 47.

**) Diese Annalen CIII, 40.

Ausnahme von der Regel, da ihre Basicität der veränderten Formel nach = 0 wäre. Auch die Imide und ähnlichen Verbindungen, welche meiner Formel genügen, fügen nicht der veränderten Formel; sie müßten einbasische sein, was sie nicht sind.

Ueber Jodacetyl;

von *F. Guthrie*.

Die Jodverbindung des sauerstoffhaltigen Radicals Acetyl-
Othyl bildet sich, wenn das Oxyd dieses Radicals, d. i. wasserfreie Essigsäure, mit einer der Verbindungen von Jod-
Phosphor zusammengebracht wird.

Zur Darstellung des Jodacetyls wird 1 Aeq. wasserfreie Essigsäure zu einer größeren Menge trockenen Phosphors, 1 Aeq. entspricht, in einen langhalsigen Kolben gegossen, eine etwas mehr als 1 Aeq. entsprechende Menge trockenen Jods allmählig in kleinen Portionen zugesetzt. Der Kolben wird dann erwärmt, bis die Einwirkung beendet ist. Die Flüssigkeit, welche noch freies Jod enthält, wird in eine Retorte gegossen, die einige trockene Phosphortheile enthält und deren Hals man nach oben gerichtet sein läßt und mit einem Kühlapparat verbindet. Nachdem man die Retorte einige Minuten zum Sieden erhitzt hat, stellt man den Hals der Retorte nach unten geneigt und destillirt die Flüssigkeit über. Der Siedepunkt derselben zeigt sich nahezu constant bei 108°; am Ende der Destillation steigt die Temperatur in der Retorte bis auf 120°, wo nun nur noch wenig Jod vorhanden ist. Das Destillat wird mit Quecksilber heftig

geschüttelt bis es durchsichtig ist, dann rasch abgelesen und rectificirt, wobei das bei 108° Uebergehende für sich aufgefangen wird. Wie vorsichtig man auch die Destillation leiten mag, wird doch ein Theil des Jodacetyls zum Jodwasserstoffsäure entweicht und ein jodhaltiger fester Rückstand bleibt in der Retorte. Letzterer ist vermuthlich Substitutionsproduct, gebildet durch Eintreten von Jod an die Stelle von Wasserstoff.

In der eben angegebenen Weise, durch Behandeln von $3\frac{1}{2}$ Unzen wasserfreier Essigsäure mit $9\frac{1}{2}$ Unzen Jodsilber und etwa 1 Unze Phosphor erhielt ich ungefähr 5 Unzen Jodacetyl.

Das Jodacetyl ist eine durchsichtige Flüssigkeit von brauner Farbe; diese Färbung ist ihm eigenthümlich und beruht nicht auf einem Gehalt von freiem Jod, denn sie verbleibt sich nicht durch Schütteln mit Quecksilber beseitigt. Das Jodacetyl raucht stark an der Luft, hat einen sehr erstickenden Geruch und einen intensiv sauren und ätzenden Geschmack. Bei Berührung mit Wasser wird es augenblicklich und mit Heftigkeit zerlegt unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Essigsäure. Die Ursache der Bildung dieser Säuren beruht die energische Einwirkung, die das Jodacetyl in Berührung mit solchen organischen Substanzen zeigt, welche die Elemente des Wassers enthalten.

Das Jodacetyl siedet bei 108° und hat bei 17° das specifische Gewicht 1,98. Seine Dampfdichte liefs sich nicht mit Genauigkeit bestimmen, da es, wie schon oben erwähnt, nicht seiner ganzen Menge nach unzersetzt verflüchtigt.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Jodacetyls wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt, und das Jodacetyl in dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre durch eine mäßig erhitzte Kupferspähne zurückgehalten. Der Jodacetyl wurde in der Form von Jodsilber bestimmt; ein gewogenes Jodacetyl enthaltendes und mit zwei

Das Röhren versehentliches Glaskügelchen wurde in eine Lösung von salpetersaurem Silber eingetaucht, die Spitze des unteren Röhrens durch Andrücken an die Wandung des Gefäßes und die des oberen Röhrens mit den Fingern abgebrochen, mit in das Glaskügelchen gedrängt und dieses dann in die Salpetersäurelösung ausgewaschen.

0,7827 Grm. Jodacetyl gaben 0,4416 Kohlensäure und 1641 Wasser.

0,3037 Grm. gaben 0,4140 Jodsilber.

	berechnet		gefunden
C ₄	24	14,12	15,39
H ₂	3	1,76	2,33
O ₂	16	9,41	—
J	127	74,71	73,68
	100,00.		

Dafs der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurden, beruht darauf, dafs die analysirte Substanz nicht ganz frei von wasserfreier Essigsäure war.

Zink und Natrium zersetzen Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur. Auch Quecksilber bewirkt in dem directen Sonnenlicht Zersetzung, wobei Jodquecksilber gebildet und wenigstens gar kein permanentes Gas entwickelt wird. Die Zersetzungsproducte, die bei Einwirkung dieser drei Metalle entstehen, sind sich ähnlich und bestehen aus einem oder mehreren Körpern, die in Aether löslich sind und in Berührung mit der Luft, wahrscheinlich unter Sauerstoffabsorption, rasch härten. Die Producte liefsen sich nicht in einem für genauere Untersuchung geeigneten Zustande erhalten.

Mittheilungen aus dem Labor
 College of Chemistry i
 von Dr. A. W. Ho
 (Im Anschluß an die Mittheilungen B

IV. Ueber die Einwirkung der S
 Anisinsäure;
 von Louis Zervas

In ihrer Arbeit über die Einwirk
 auf die Amide und Nitrile haben Ho
 die Aufmerksamkeit der Chemiker au
 kommen der Disulfosäuren gelenkt u
 Säuren in verschiedenen Reihen ex
 Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Hofm
 Laboratorium die Erzeugung von D
 schiedenen Körpern versucht, welche
 Kreis dieser Forschungen gezogen w

Die mitzutheilenden Versuche bez
 die aromatischen Säuren mit 6 Atome
 characterisirten Repräsentanten diese
 Anisinsäure gewählt.

Die Ueberführung der Essigsäure
 nitril), welche unter dem Einflusse
 liefert, durch Schwefelsäure in einer
 eine Verbindung von Sumpfgas mi
 Schwefelsäure betrachten läßt, schien
 genannten Säuren keinen Zweifel zu ge
 der Einwirkung der Alkalien ausgesetzt
 lensäure und Anisol. Es liefs sich dem
 Disulfanisolsäure mit Sicherheit erwar
 diese Voraussetzung vollkommen bestä

Darstellung der Anisinsäure.

Da die übliche Oxydation des Anisöls mit Salpetersäure eine verhältnißmäßig geringe Ausbeute von Anisinsäure liefert, um die Bildung von Nitranisinsäure kaum zu vermeiden, schien es geeignet, eine vortheilhaftere Methode aufzu-suchen. Diese ergab sich in der Behandlung des Anisöls mittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

In einem geräumigen Gefäße werden 6 Th. doppelt-chromsaures Kalium in 9 Th. Wasser gelöst, dann 7 Th. concentrirte Schwefelsäure und gleich darauf unter Umrühren 1 Th. Anisöl zugesetzt. Nach einigen Minuten beginnt eine sehr heftige Einwirkung unter bedeutendem Aufschäumen, so daß man ein Uebersteigen befürchten muß, wenn man ein kleines Gefäß genommen hat. Nach einer halben Stunde setzt man kaltes Wasser zu, um die darin kaum lösliche Anisinsäure abzuscheiden; durch Umkrystallisiren aus heissem Aether-Geist kann dieselbe völlig rein in kleinen Nadeln erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 50 pC. des angewandten Oeles.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Anisinsäure bei dem Siedepunkte des Wassers.

Uebergießt man Anisinsäure mit so viel rauchender Schwefelsäure, daß die Masse noch dickflüssig bleibt, und erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden, so löst sich die Flüssigkeit nunmehr mit Wasser versetzen, so daß eine Trübung erfolgt. Bei kürzerer Digestion fällt beim Vermischen mit Wasser stets eine kleinere oder größere Menge Anisinsäure nieder. Setzt man zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung einen Ueberschuß gut ausgewaschenen salzsauren Blei's, um alle Schwefelsäure zu entfernen, so scheidet sich aus der heiß filtrirten Lösung, welche man nach wiederholtes Auskochen des schwefelsauren Bleiniederschlags erhält, beim Erkalten eine beträchtliche Menge

prachtvoller Krystallnadeln aus; diese
gepaarten Schwefelsäure, welche i

Sulfanisinsäures

Dieses auf obige Weise erhalten
Wasser wenig, in Alkohol fast gar n
Wasser leicht löslich und kann au
krystallisiren gereinigt werden. Die
vermindert sich durch wiederholtes K
eine ähnliche Beobachtung ist beim
gemacht worden. Die Analyse des
Salzes gab folgende Resultate :

- I. 0,5258 Grm. gaben 0,3510 sch
II. 1,2703 " " 0,8421
III. 0,3939 " mit chlorsaurem Kalii
trium geschmolzen gaben 0,2024
IV. 0,7052 Grm. mit Kupferoxyd ve
Kohlensäure und 0,1137 Wasse
V. 0,8248 Grm. gaben 0,6307 Kohlen
VI. 2,0220 " " bis 175° erhitzt g

Diese Zahlen führen zu folgenden

	I.	II.
Blei	45,61	45,3
Kohlenstoff	—	—
Wasserstoff	—	—
Schwefel	—	—

entsprechend der Formel $C_{16}H_8Pb_2S_2O$

Werthe verlangt :

	Theorie	
C_{16}	96	21,09
H_8	8	1,76
Pb_2	207,14	45,51
S_2	32	7,03
O_{14}	112	24,61
	<hr/>	<hr/>
	455,14	100,00

Die Wasserbestimmung VI. zeigt aber, daß in dem Salz Aeq. Wasser vorhanden sind :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. trockenes Bleisalz	437,14	96,05	—
2 Aeq. Wasser	18	3,95	3,81
	455,14	100,00.	

Die wahre Zusammensetzung des Salzes ist demnach $(H_6Pb_2)S_2O_{12} + 2 aq.$

Die Mutterlauge des Salzes lieferte beim Eindampfen eine weitere Ausbeute von Krystallen, welche dieselbe Zusammensetzung hatten. Das sulfanisinsäure Blei läßt sich durch Behandeln von Anisinsäure mit gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat (bei einer Temperatur von 110°) erhalten.

Sulfanisinsäure.

Die Säure wurde durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas auf gewöhnliche Weise erhalten. Sie kocht sich ohne Zersetzung und giebt beim langsamen Abdampfen an der Luft nichtzerfließliche Krystallnadeln, die in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Nach dem Trocknen im Wasserbade läßt sie sich bis auf 170° erhitzen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen. 0,8926 Grm. neben Schwefelsäure getrocknet verloren beim Erhitzen bis auf 100° 0,0612 Wasser, entsprechend 6,9 pC.

Von der bei 100° getrockneten Säure gaben :

- 1. 0,3801 Grm. mit chlorsaurem und kohlensaurem Kalium geschmolzen 0,3915 schwefelsaures Baryum.
- 2. 0,2142 Grm. gaben in derselben Weise behandelt 0,2202 schwefelsaures Baryum.

Diese Schwefelbestimmungen führen zu der Formel



	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Schwefel	13,8	14,13	14,10

Die unter dem Exsiccator getrocknete Säure entspricht demnach der Formel $C_{16}H_6S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Säure	232	92,8	—
2 Aeq. Wasser	18	7,2	6,9
	250	100,0.	

Sulfanisinsäures Baryum.

Durch Sättigen der Säure mit kohlenstoffsaurem Baryum erhalten. Schöne leicht lösliche Krystalle :

- I. 0,4596 Grm. gaben 0,2783 schwefelsaures Baryum.
 II. 0,8496 „ „ 0,5140 „ „
 III. 0,9401 „ von 100° bis auf 170° erhitzt verlor
 0,0442 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{16}(H_4Ba_2)S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$ erheischt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch	
C_{16}	96	24,92	—	—
H_6	6	1,56	—	—
Ba_2	137,2	35,62	35,73	35,7
S_2	32	8,31	—	—
O_{12}	96	24,92	—	—
2 aq.	18	4,67	4,7	—
	385,2	100,00		

Das Kalium- und Natriumsalz der Sulfanisinsäure krystallisiren mit Leichtigkeit, werden aber von dem Ammoniumsulfat das in sehr langen feinen Nadeln anschießt, an Schönheit übertroffen. Das Silbersalz, durch Behandeln der Säure mit kohlenstoffsaurem Silber erhalten, ist in Wasser schwer löslich es büßt nach der ersten Krystallisation bedeutend an Löslichkeit ein.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Ammoniumsulfate bei höherer Temperatur.

Erhitzt man eine Mischung der beiden Säuren anstatt im Wasserbade bis auf 140°, so beobachtet man die Ent-

Entwicklung eines Gases, welches sich als Kohlensäure zu erkennen giebt. Die Kohlensäureentwicklung vermehrt sich allmählig bis auf 200° gesteigerter Temperatur. Beim stärkeren Erhitzen, schon bei etwa 205°, tritt jedoch ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf und die Operation muß unterbrochen werden, um tiefer greifende Zersetzung zu vermeiden. Um das unter Kohlensäureverlust aus der Sulfinsäure entstehende Product zu untersuchen, wurde eine Probe der syrupdicken Flüssigkeit mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Baryum gesättigt und die von dem schwefelreichen Baryum abfiltrirte Lösung eingedampft; allein es konnte auf diesem Wege nur höchst unreine Krystallkrusten erhalten werden, die sich zur Analyse nicht eigneten.

Zur Darstellung einer reinen Verbindung wurde daher die schwefelsaure Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei gesättigt, die Lösung des erhaltenen Bleisalzes im Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand in möglichst wenigem Wasser gelöst. Auf Zusatz von starkem Weingeist entstand in dieser Lösung ein beträchtlicher Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Weingeist in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Die so erhaltene Säure wurde beim Sättigen mit kohlensaurem Baryum kleine Krystallröhren, welche beim Umkrystallisiren farblos wurden. Wenn man die Spaltung der Anisinsäure unter dem Einflusse der Alkalien in Kohlensäure und Anisol in Erwägung zieht, wenn man ferner die Bedingungen betrachtet, unter denen sich diese neue Säure bildet, so konnte über die Zusammensetzung derselben nicht leicht ein Zweifel obwalten. Diese neue Säure, für welche der Name Disulfanisolsäure geeignet erscheint, enthält $C_{14}H_8S_4O_{14} = C_{14}H_8O_2 + 4 SO_2$ und ihre Bildung analog der Entstehung der Disulfometholsäure aus der Sulfessigsäure nach der Gleichung $C_{14}H_8S_2O_{12} + 2 HSO_4 = C_{14}H_8S_4O_{14} + 2 HO + 2 CO_2$ erfolgen.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt, wie sich aus der Analyse des Baryumsalzes hinlänglich ergibt.

- I. 0,4170 Grm. Baryumsalz (bei 100° getrocknet) gab 0,2319 schwefelsaures Baryum.
 II. 0,8864 Grm. Baryumsalz gaben 0,4930 schwefels. Baryum.
 III. 0,5412 „ mit chloresurem Kalium oxydirt gaben 0,3000 schwefelsaures Baryum.
 IV. 0,4069 Grm. mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2617 Kohlensäure und 0,0699 Grm. Wasser.
 V. 0,8858 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes bis 180° erhitzt gaben 0,0382 Wasser ab.

Diese Versuchszahlen führen zu folgenden Procenten

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	—	—	—	19,13	—
Wasserstoff	—	—	—	1,93	—
Baryum	32,72	33,00	—	—	—
Schwefel	—	—	15,07	—	—

entsprechend der Formel $C_{14}H_8Ba_2S_4O_{16}$, welche folgende Werthe verlangt :

	Theorie		Versuch
C_{14}	84	19,94	19,13
H_8	8	1,89	1,93
Ba_2	137,2	32,60	32,86
S_4	64	15,19	15,07
O_{16}	128	30,37	—
	421,2	100,00.	

Analyse V zeigt, daß in dem Salze 2 Aeq. Wasser

	Theorie		Versuch
1 Aeq. trockenes Baryumsalz	403,2	95,73	—
2 Aeq. Wasser	18	4,27	4,31
	421,2	100,00.	

die Formel des Salzes ist somit $C_{14}(H_8Ba_2)S_4O_{16} + 2H_2O$

Die Frage lag sehr nahe, ob sich diese neue Säure nicht aus dem Anisol direct darstellen ließe. Es wurde daher Anisol mit rauchender Schwefelsäure gemischt, erhitzt und durch Sättigen mit kohlensaurem Baryum erhaltene Salz, welches gerade wie disulfanisolsaures Baryum krystallisirte, Analyse unterworfen.

- I. 0,5436 Grm. gaben 0,3017 schwefelsaures Baryum.
- II. 0,3517 " " 0,1959 " "
- III. 1,3889 " bis 175° erhitzt verloren 0,0605 Wasser.

Weitere Bestimmungen wurden nicht gemacht, sondern nachgewiesen, daß wenn das Salz mit chlorsaurem Kalium kohlensaurem Natrium geschmolzen und die salzsaure Lösung vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt wird, Chlorbaryum noch einen bedeutenden Niederschlag ergiebt, was deutlich zeigt, daß das Salz mehr Schwefelsäure enthält, als nöthig ist, das Baryum in Sulfat zu verwandeln.

Aus obigen Bestimmungen erhellt, daß das aus dem Anisol erhaltene Baryumsalz in jeder Beziehung mit dem aus Anisinsäure dargestellten übereinstimmt.

Der Formel $C_{14}(H_8Ba_2)S_4O_{14} + 2 aq.$ entsprechen folgende Werthe, welche ich mit den Ergebnissen der Analyse vergleichen stelle :

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
Baryum . . .	32,6	32,7	33,28	—
Wasser . . .	4,3	—	—	4,35

Die Schwierigkeit, größere Mengen von Disulfanisolsäure darzustellen, hat mich verhindert, die Untersuchung der Säure weiter zu verfolgen. Ich will nur noch bemerken, daß die durch Zerlegung des Bleisalzes erhaltene freie Disulfanisolsäure beim Kochen sich zersetzt und nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Nachschrift.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Stoffe dieselbe Umbildung bewirkt, wie die Einwirkung von 4 Aeq. Sauerstoff bereits bekannt ist.

Essigsäure.

1. Stadium. $C_4H_4O_4 + 2HSO_4 = C_2H_2O_2$
2. Stadium. $C_4H_4O_4 + 4HSO_4 = C_2H_2O_2$

Anisinsäure.

1. Stadium. $C_{10}H_8O_6 + 2HSO_4 = C_{10}H_8O_6$
2. Stadium. $C_{10}H_8O_6 + 4HSO_4 = C_{10}H_8O_6$

Es liess sich nicht bezweifeln, dass die Anisinsäure in manchen Beziehungen so ähnliches Verhalten zeigen werde. Herr Zervas hat sich in meinem Laboratorium mit dieser Säure beschäftigt. Das erste Product der Einwirkung der *Sulfosalicylsäure* $C_{14}H_6S_2O_{12}$, bildet sich. Sie vereinigt sich mit den Basen zu Salzen.

Behandelt man die Salicylsäure mit 180° mit einem Ueberschuss von Sulfosalicylsäure, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, welche bei der Anisinsäure beobachtet hat. Es tritt eine Sulfosalicylsäureentwicklung ein und die Flüssigkeit wird zu Sulfosalicylsäure. Bis jetzt ist es Herrn Zervas gelungen, diese Säure, oder irgend eines ihrer Salze, in einem hinreichend reinen Zustande darzustellen, darf ohne grosses Bedenken annehmen, dass es sich um eine Verbindung als *Disulfophenylsäure* $C_{12}H_6O_6$ handelt.

V. Ueber das Nitrophenol;

von *Dr. A. W. Hofmann.*

Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene Alkaloïde, welche bereits vor einigen Jahren getheilt worden sind, haben gezeigt, daß sich das Aethyl- und das Amylamin unter diesen Bedingungen leicht in nitrigsaures Aethyl und Amyl verwandeln. Man kann nicht zweifeln, daß diese Verbindungen secundäre Umsetzungsproducte sind und daß die erste Reaction in der Um-
setzung von Aethyl- und Amylalkohol besteht, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung der salpetrigen Säure nitriren. In geeignet modificirten Versuchen wird sich wahrscheinlich die Reaction in der ersten Phase fixiren lassen, so daß die Alkohole wirklich abscheiden. Bei dem entsprechenden Versuche mit Anilin ist dies in der That der Fall. Ich bin nämlich, daß diese Base bei sorgfältigen Versuchen allerdings in den Phenylalkohol übergeführt werden kann, die Umsetzung, die schon früher von Hunt beobachtet worden war; dagegen zeigten meine Versuche, daß sich auch dieser Base der nitrirte Alkohol mit Vorliebe bildet. In meiner Notiz über die gedachten Versuche habe ich die Entdeckung des nitrirten Phenylalkohols, des Nitrophenols (Nitrophenolensäure), kurz angezeigt, in der Hoffnung, weitere Mittheilungen über diesen schönen Körper zu machen. Aber erst in der letzten Zeit konnte ich meine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande wieder zulenken, als ich von Professor Fritzsche erfuhr, daß er mit der Untersuchung des Nitrophenols beschäftigt sei. Ich habe deshalb die Bearbeitung dieses Stoffes weiter fortgesetzt, und begnüge mich, die schon vorher gemachten Beobachtungen aufzuzeichnen, welche die Natur des Nitrophenols feststellen.

Wenn man salpetrige Säure direct in Anilin, oder Sauerstoffoxyd in salpetersaures Anilin leitet, so erhält man eine braune Harzmasse, in der sich krystallinische Structuren nicht verkennen läßt. Bei der Destillation dieses Products mit Wasser gehen hellgelbe Oeltröpfchen über, welche gewöhnlich schon in dem Kühlrohr zu kugelförmig vereinigte Massen erstarren. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Destillation des Anilins mit verdünnter Salpetersäure, aber stets in geringer Menge, indem sich die grössere Masse der Base in Folge einer weiter fortschreitenden Zersetzung in Dininitrophenol (Nitrophenessäure) und Trinitrophenol (Nitrophenol) verwandelt, welche man an ihren Eigenschaften, besonders durch die Bildung der charakteristischen Ammonium- und Kaliumverbindung, leicht erkennt.

Nachdem mich die weiter unten anzuführende Analyse über die Natur der Verbindung belehrt hatte, versuchte ich sie natürlich aus dem Phenol selbst darzustellen. Dies gelang denn auch ohne Schwierigkeit, obwohl man stets nur eine geringe Ausbeute erhält, indem sich auch hier die Dininitro- und Trinitroverbindung weit reichlicher bildet. Man verfährt auf zwei verschiedene Weisen.

Kleine Mengen Phenol, durch Kältemischung abgekühlt werden mit kleinen Mengen gleichfalls abgekühlter Salpetersäure gemischt und die Mischung augenblicklich mit Wasser versetzt. Man nimmt den Versuch am besten in Probirröhren vor. Jede länger andauernde Reaction ist sorgfältigst vermieden werden, indem man sonst nur Dininitroverbindungen erhält. Durch Destillation des Gemisches von Wasser, Oel und Harz reinigt man das Nitrophenol.

Oder man vermischt das Phenol mit so viel Wasser, daß eine homogene Flüssigkeit erhält. Diese Mischung wird mit gewöhnlicher Salpetersäure destillirt. Zu Anfang der Operation destillirt nur Wasser, alsdann tritt plötzlich

ion ein, die Flüssigkeit in der Retorte wird braun und
 tet Harz aus; mit den Wasserdämpfen gehen alsdann
 elben Nitrophenoltropfen über.

Die erstere Methode schlägt oft fehl, liefert aber in einem
 icken Versuch eine beträchtlichere Ausbeute, als die
 . Letztere liefert das Nitrophenol ganz sicher, allein man
 viele Operationen machen, um eine mäßige Menge Ni-
 nol zu erhalten. Im Allgemeinen möchte ich der zwei-
 ethode den Vorzug geben.

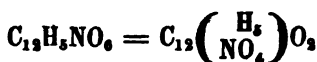
itrophenol aus Anilin dargestellt, oder auf die eine
 undere Art aus dem Phenol erhalten, bildet eine präch-
 ichtgelbe Krystallmasse von aromatischem, nicht unan-
 nem Geruch, schmelzbar bei 42° zu einem fast farblosen
 welches erst bei 26° wieder erstarrt. Der Siedepunkt
 rbindung liegt bei 216°.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :
 Die Analyse der aus Anilin dargestellten Verbindung,
 minder rein erhalten wurde. Zu II. wurde der aus
 dargestellte reine Körper verwendet.

1,199 Grm. Substanz gaben 0,370 Grm. Kohlensäure
 und 0,071 Grm. Wasser.

1,344 Grm. Substanz gaben 0,650 Grm. Kohlensäure
 und 0,115 Grm. Wasser.

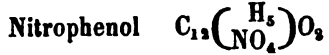
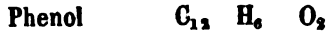
Die Formel :



Die folgende Werthe :

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
100. Kohle . . .	72	51,79	50,75	51,45
„ Wasserstoff . .	5	3,59	3,99	3,71
„ Stickstoff . .	14	10,07	—	—
„ Sauerstoff . .	49	34,55	—	—
100. Nitrophenol	139	100,00.		

Die Auffindung des Nitrophenols
Reihe der nitrirten Phenolverbindungen
ständig ist.



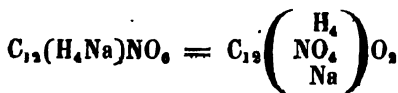
Das Nitrophenol ist nur wenig löslich
davon eine entschieden saure Reaction
lich löslich in Alkohol und Aether.
ist stark sauer. Aus der Alkohol- und
die Verbindung beim langsamen Verdampfen
gelben Nadeln an.

Uebergießt man das Nitrophenol
mit Ammoniak, so verwandelt es sich in
stallinische Verbindungen von prächtigem
Es sind dies die Salze des Nitrophenols
Nitrophenassäure genannt werden können.
Salze ist so characteristisch, daß man
die Alkalien zweckmäfsig als Reagentien
wendet. Erhält man auf Zusatz von
dem Producte der Reaction gelbe Krystall-
sungen, so weiß man mit Sicherheit,
weit gegangen, daß sich nur Dinitro-
bildet haben. Die Alkalisalze des Nitrophenols
einem Ueberschusse von Alkali sehr schön
sich außerordentlich leicht in reinem Wasser
schwer, sie durch Umkrystallisiren zu
lich reine Natriumverbindung erhielt
der Säure mit einem Ueberschusse von
Liegenlassen der gebildeten Verbindung

freie Natron in kohlensaures Salz verwandelt hatte, und krystallisiren aus absolutem Alkohol.

0,515 Grm. Salz gaben bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure 0,1898 Grm. Chlornatrium = 14,46 pC. Natrium.

Die Formel :



langt 14,28 pC. Natrium.

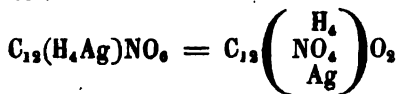
Die Lösung der Natriumverbindung wird von Chlorzinn nicht gefällt. Essigsäures Blei und Quecksilbernitrid bewirken orangerothe Niederschläge. Von Silbernitrat wird sie tief orangeroth gefällt. Der Niederschlag ist stinartig und schwer auszuwaschen, zumal auch die Verdünnung in Wasser ziemlich löslich ist.

Bei der Analyse zweier verschiedener Präparate wurden folgende Zahlen erhalten :

0,2365 Grm. Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0,103 = 43,5 pC. Silber.

0,549 Grm. Silbersalz gaben 0,3235 Chlorsilber = 44,33 pC. Silber.

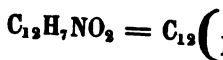
Der Formel :



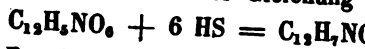
sprechen 43,92 pC. Silber.

Die Idee lag nahe, das Nitrophenol der Einwirkung reduzierender Agentien zu unterwerfen. Die ammoniakalische Lösung desselben wird von Schwefelwasserstoff nur schwierig langsam angegriffen, dagegen gelingt die Reduction schnell und ohne Schwierigkeit in einer Lösung von Kali oder Natron, wobei sich hierbei unter Abscheidung von Schwefel eine in Nadeln krystallisirende, in Wasser, Alkohol und Aether

lösliche Materie, welche wie die aus
säuren entstehenden Amidverbindun-
saure und schwach basische Eigens-
stanz, welche man *Amidophenol* nenn-



und bildet sich nach der Gleichung



Das Amidophenol ist leicht zersetzt,
es sich rasch, besonders wenn es
das Studium dieses Körpers aus ber-
nicht weiter verfolgt, obwohl es gan-
verspricht. Namentlich könnte sich
der salpetrigen Säure auf das Amidop-
bilden, die bis jetzt nur wenig gekan-
liche Chlor- und Nitrosubstitute nebst
niceinsäure, Nitrochloroniceinsäure, C-
Interesse der Chemiker vor ein Paar Jah-
scheint, unverdient in Anspruch gen-

VI. Ueber eine neue Bildungsweise

von *Demselben*.

Untersuchungen über die Constitu-
tionen Basen, die ich vor mehreren
folgte und deren Resultate in einer Re-
veröffentlicht wurden, sind durch die
nisse unvollendet geblieben. Fast alle
bezogen sich auf die primären Basen
die Ammoniake, in denen ein Aequival-
zusammengesetzte Molecule vertreten
und tertiären Basen (Imid- und Nitrilbasen)

enen zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff vertreten sowie die fixen Ammoniumbasen sind bis jetzt nur ihren meinsten Characteren nach bekannt.

Indem ich vor Kurzem diesen Gegenstand wieder aufnahm, war es mir vor Allem von Interesse, neue und wohl einfachere Darstellungsmethoden für die secundären tertiären Basen aufzufinden. Von den verschiedenen Methoden, die ich zu geeigneter Zeit mittheilen will, mag das Resultat, welches einer allgemeineren Anwendung fähig zu sein scheint, schon jetzt Platz finden.

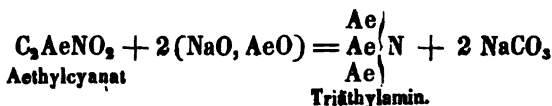
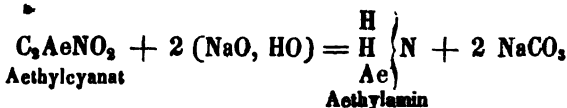
Die gewöhnlichste Methode, die dem Ammoniak homogenen Amidbasen, oder, um einen concreten Fall ins Auge zu fassen, das Aethylamin darzustellen, besteht in der Behandlung des Aethylcyanats mit Kalihydrat. Wie Wurtz beobachtet hat, assimilirt das Aethylcyanat unter diesen Bedingungen zwei Aequivalente Wasser und zerfällt in freies Aethylamin und Kohlensäure, welche durch das Kali fixirt wird.

Eine geeignete Modification dieser Reaction schien das Kali zu bieten, von dem Aethylcyanat direct zu dem Triäthylamin überzugehen. Man brauchte zu dem Ende nur auf Aethylcyanat statt des Wassers zwei Aequivalente Aethylkali einwirken zu lassen. Die Bedingungen für diese Bildungsweise schienen in der Einwirkung des Aethylcyanats das Aethernatron gegeben. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf das Vollkommenste bestätigt.

Digerirt man während einiger Stunden bei gelinder Wärme eine Mischung von Aethylcyanat und reinem Aethernatron so weit es thunlich mit Natrium gesättigtem absolutem Alkohol und destillirt alsdann auf einem Sandbade, so erhält man eine stark alkalische weingeisthaltige Flüssigkeit. Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft liefert diese

Flüssigkeit einen Rückstand, aus welchem Kalilauge alsbald Triäthylamin austreibt.

Die Analogie beider Prozesse, der Bildung des Aethylamins und der des Triäthylamins, erhellt durch einen Blick auf die folgenden Gleichungen :



Ueber die Identität der gebildeten Base mit dem Triäthylamin konnte kein Zweifel obwalten. Die Base, welche den charakteristischen Geruch des Triäthylamins besaß, schwamm als leichtes Oel auf der wässrigen gesättigten Lösung. Um jede Täuschung zu vermeiden, wurde die chlorwasserstoffsäure Lösung der Base mit Platinchlorid vermischt. Es nach längerem Stehen der höchst concentrirten Flüssigkeit schossen tief orangerothe, wohlausgebildete Krystalle des Platinsalzes an, dessen physikalische Eigenschaften mir noch frisch im Gedächtniß waren.

Die Platinbestimmungen lieferten folgende Resultate :

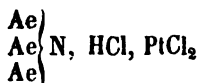
Erste Krystallisation.

I. 0,3055 Grm. Salz gaben 0,100 Grm. Platin.

Zweite Krystallisation.

II. 0,31025 Grm. Salz gaben 0,101 Grm. Platin.

Die diesen Zahlen entsprechenden Procente stimmen mit der Formel :



	Theorie	Versuch	
		I	II.
		Platin	32,12

Der unbedeutende, offenbar von einer kleinsten Beimischung Aethylamin herrührende Ueberschuss von Platin kann nicht umden, wenn man bedenkt, dass die geringste Spur Zhtigkeit im Aethernatron oder im Aethylcyanat eine entchende Menge Aethylamin bilden muss.

Ich habe die beschriebene Reaction bereits mehrfach in endung gebracht und will gelegentlich über die Einzelache weiter berichten. Wenn man erwägt, wie oft bei der rirkung des Kalihydrats auf organische Verbindungen der serstoff des Hydratwassers in die Zersetzungsproducte einso verspricht die Anwendung von Aetherkali statt Kaliat in vielen Fällen neue Wege der Aethylirung. Immeraber steht die leichte Zersetzbarkeit des Aetherkali's, des schon bei sehr niedriger Temperatur zerlegt wird, r sehr ausgedehnten Anwendung dieser Reaction hindernd Wege.

Bildungsweise der krystallinischen Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit dem Phosphorwasserstoff;
von *Demselben*.

Diese schöne Verbindung, welche durch die genauere Erchung der Phosphorbasen neues und erhöhtes Interesse önnen, lässt sich nicht ganz leicht darstellen. Oft wird sie zufälliges Nebenproduct in dem letzten Stadium der Darung wasserfreier Jodwasserstoffsäure in schön ausgebildeten stallen erhalten, während auf der anderen Seite die Destillaon von Jod, Phosphor und Wasser in der speciellen Absicht geföhrt, die gedachte Verbindung zu erhalten, häufig enter gar kein Resultat, oder nur eine dürftige Ausbeute un-

reiner Krystalle lieferte. Dieß ist ganz
wenn der Versuch vor einem Audi
des Vorkommens nicht ungefährliche
gedenken.

Ich habe kürzlich die Bildung de
unter Verhältnissen beobachtet, welch
schließen. und eine leichte, sicher
stellung der Krystalle als Vorlesungsv

Jod in trockenem Phosphorwass
zersetzt dieses Gas unter Bildung vo
wasserstoffsäure, welche sich mit dem
phorwasserstoffs vereinigt :



Die Entbindungsröhre, aus welc
zündliche Phosphorwasserstoffgas aus
mit Kalk gefülltes Trockenrohr, welc
längeren horizontalen Verbrennungsrö
In dem vorderen Theile dieser Röhr
krystalle. Sobald der trockene Phosp
stalle erreicht, verändern dieselben i
deln sich bei gelindem Erwärmen sch
Jodphosphor, während sich der kalte
zeitig mit einem silberglänzenden Kry
stoffsäurem Phosphorwasserstoff bekle

Ich habe den Versuch mehrfach
eine Explosion vorgekommen wäre.

Es wurde, obwohl ohne Erfolg,
bindungen durch Erhitzen von Jod in
wasserstoff zu erhalten.

I. Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige
Platin- und Goldbasen;

von *Denselben*.

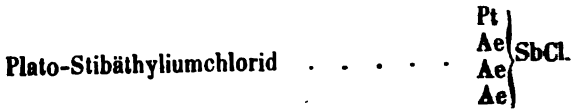
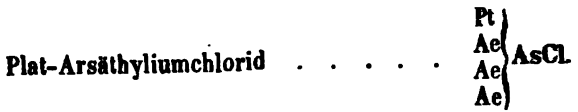
Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Phosphorbasen bei der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Zinkäthylchlorid, hat mich veranlaßt, diese Reaction auf das Arsen- und Antimonchlorür auszudehnen. Wie sich erwarten liefs, ergaben sich auf diesem Wege das Triäthylarsin und Triäthylantimon mit der allergröfsten Leichtigkeit, vollkommen rein und in gröfster Menge.

Bei einem Versuche, die mittelst dieser Reaction gewonnenen Arsen- und Antimonkörper mit den auf die frühere Seite dargestellten Producten durch die Analyse von Platin- und Goldsalzen zu identificiren, habe ich eine Gruppe ausserordentlich schön krystallisirter Verbindungen entdeckt, deren Zusammensetzung zu mannigfaltigen, im Augenblick kaum hinreichend untersuchten Reactionen geführt hat. Die gedachten Verbindungen, welche auch in der Phosphorreihe existiren, bilden sich sehr leicht durch die Einwirkung von Platinchlorid oder Goldchlorid auf die alkoholischen Lösungen des Triäthylphosphins, des Triäthylarsins und des Triäthylstibins.

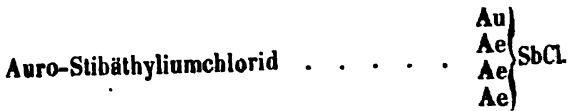
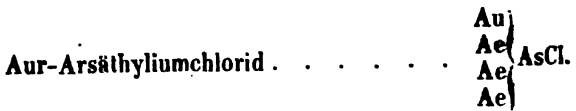
Ich begnüge mich hier die Formeln der bereits studirten Verbindungen zu geben, indem ich mir vorbehalte, die Untersuchung der complementären Bildungsproducte und die Zusammensetzung der Salze später ausführlich mitzutheilen.

Platinsalze.

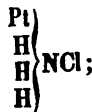




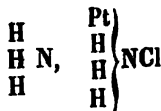
Goldsalze.



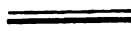
Diese Körper repräsentiren, wie man sieht, das Ammoniumchlorid :



es kann aber kaum bezweifelt werden, daß man die Diammoniumverbindung :



entsprechenden Glieder in die Reihe des Phosphors, Antimons und Arsenes gleichfalls auffinden wird.



Schwimmer - Bürette ; von *L. O. Erdmann* *).

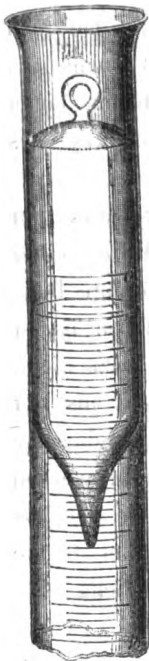
Mohr's Quetschhahn-Bürette, deren zweckmäßige und neue Einrichtung die älteren Büretten immer mehr verdrängt, theilt mit den letzteren noch den Uebelstand, daß genaues Ablesen der Scalentheile auch bei Anwendung von Mohr empfohlenen Verfahrens sehr schwierig ist. Man hat versucht, mittelst eines in die Bürette gebrachten Schwimmers die Ablesung genauer zu machen. Die in Folgendem beschriebene Einrichtung der Schwimmer-Bürette erleichtert die Ablesung sowohl von den durch die Krümmung der Oberfläche der Flüssigkeit, als von den durch die Parallaxe veranlaßten Fehlern unabhängig. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium seit einem Jahre eingeführt und hat sich fortwährendem Gebrauche so gut bewährt, daß ich glaube, durch Beschreibung derselben einen nützlichen Beitrag zur Vervollkommnung des Titirverfahrens zu liefern.

Der Schwimmer ist ein hohler Glaskörper von beistehender Form. In der Mitte seiner Höhe ist um denselben eine ringförmige Linie mit dem Diamant eingeschnitten. Oben ist er mit einem Ohr versehen, welches dazu dient, den Schwimmer mittelst eines Drahtes aus der Bürette herausziehen zu können, wenn dieselbe mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt werden soll. Der Schwimmer muß der Weite der Bürette so angepaßt sein, daß wenn er in die gefüllte Röhre eingesetzt ist, er beim Ab-



*) Aus Journ. f. pract. Chemie LXXI, 193.

laufen der Flüssigkeit mit derselben ohne Schwankung herabsinkt, und wenn er in der Flüssigkeit der geschlossenen Burette mittelst eines Glasstabes oder Drahtes niedergedrückt worden ist, langsam wieder emporsteigt. Die Schwere des Schwimmers muß so regulirt sein, daß, wenn er in die gefüllte Röhre eingesetzt ist, die Flüssigkeit mit seinem oberem Rande ringsum gleichförmig abschneidet. Die Regulirung geschieht durch etwas Quecksilber, das man in den Schwimmer einschmilzt. Bei kleinen Schwimmern für sehr enge Büretten läßt sich die Regulirung auch ohne Quecksilber durch Glasmasse allein bewirken. Das wesentlichste Erforderniß des Schwimmers ist, daß die Axe des Schwimmers möglichenfalls genau mit der des Bürettenrohres zusammenfällt und demnach die Theilstriche der Burette mit der Kreislinie



Schwimmers stets parallel sind. Die Herstellung passender Schwimmer wird am besten bei der Anfertigung der Büretten erfolgen, indem man zwei Röhren von beiden die in einander passenden Röhren wählt. Es ist aber auch leicht, zu schon vorhandenen Büretten passende Schwimmer zu halten, wenn man aus gut cylindrischen Röhren von etwas kleinerem Durchmesser als die Büretten eine Anzahl Schwimmer vor der Herstellung läßt, aus diesen die passenden sucht und dann erst mit der Kreislinie vermischt. Um die Schwere zu reguliren, öffnet man die Spitze vor dem Löthrohr und bringt die erforderliche Menge von Quecksilber hinein, die man leicht durch einige Versuche findet, während welcher man die Spitze mit etwas Wachs verschließt, bis sie zuletzt nach Ermittlung der richtigen Schwere wieder zugeschmolzen wird.

Die nebenstehende Figur stellt den Schwimmer

h der Einsetzung in die gefüllte Burette dar. Das Queck-
er ist in der Zeichnung nicht angegeben. Wenn nach
Einsetzen an dem unteren, in eine stumpfe Spitze aus-
enden Ende des Schwimmers Luftblasen sich zeigen, so
st man ihn mittelst eines Glasstabes in die Burette hinab,
die adhären den Luftblasen nach oben entwichen sind.

Die Art des Gebrauches der mit Schwimmer versehe-
Burette ergibt sich ohne Weiteres. Der Schwimmer
ist in die bis über 0 gefüllte Burette eingesetzt und so
Flüssigkeit durch den Quetschhahn abgelassen, bis die
Linie des Schwimmers mit dem Nullpunkte oder irgend
em Theilstriche zusammenfällt. Dabei muß zugleich die
h dem Auge zugekehrte Hälfte der Kreislinie des
wimmers die andere Hälfte decken. Dasselbe muß der
sein beim Ablesen nach Beendigung des Versuchs.
diese Weise wird der Fehler der Parallaxe vermieden
eine Schärfe der Ablesung erreicht, wie sie bei dem
ähnlichen Verfahren nicht möglich ist. Selbst bei An-
dung weiterer Büretten, die bei der gewöhnlichen Länge
CC. fassen und in $\frac{1}{2}$ CC. getheilt sind, kann man $\frac{1}{10}$ CC.
völliger Sicherheit ablesen, ohne daß es einer beson-
nen Einübung bedürfte.

Herr Mechanikus Hegershoff in Leipzig liefert Bü-
retten zu 50 bis 60 CC. Inhalt in Zehntel-Grade getheilt mit
Schwimmer zum Preise von $1\frac{1}{2}$ Thlr. *)

*) Jedermann, der den Schwimmer zum Ablesen kennen gelernt hat,
wird Herrn Prof. Erdmann für diese wahre Verbesserung der
Quetschhahn-Pipette Dank wissen; letztere wird dadurch zu einem
in jeder Hand genauen und sicheren Instrumente.

J. L.

Entdeckung der Borsäure im Pflanzenreiche;

von Dr. Wittstein und F. Apoiger.

Bei der chemischen Analyse des neuen abyssinischen Bandwurmmittels *Saoria* (des Samens der *Maass* oder *Maass picta*, einer zu den Primulaceen gehörenden Pflanze), wovon der Eine von uns beschäftigt ist und die er später veröffentlichten wird, erhielt derselbe auf einem ziemlich unständlichen Wege unter anderem eine kaum 10 Gran betragende krystallinische Masse, welche von der anhängenden Extractsubstanz nicht ganz zu befreien war.

Um die Natur dieser Krystallmasse zu ermitteln, stellten wir gemeinschaftlich eine Anzahl von Versuchen an, und gelangten dabei zu einem ganz unerwarteten, jedenfalls aber höchst interessanten Resultate.

Die Masse war gelb, von aromatischem Geruche und schwach bitterlichem, schärflichem Geschmacke, aber die Merkmale gehörten, wie sich später erwies, nicht den Krystallen selbst, sondern nur dem sie umgebenden Extracte. Unter der Loupe erschienen die Krystalle als farblose, stachelnadelknopf- bis linsengroße Gruppen.

Auf Platinblech erhitzt blähte sich die Krystallmasse bedeutend auf, unter Verbreitung saurer, brenzlicher, spitz fast harnartig riechender Dämpfe, und hinterließ eine kohlenblasige Masse, welche bei stärkerem Erhitzen mit Hilfe der Löthrohrflamme sich unter Schmelzen zusammenzog und ein Kügelchen bildete, das nach dem Erkalten weiß porcellanartig erschien, aber noch kohlige Theile eingemengt enthielt. Da das vollständige Verbrennen dieser Kohle nur langsam von Statten ging, so wurde das Kügelchen in einem Reagenzglas mit Wasser zerrieben, worin es sich bis auf die Kohle vollständig löste.

Die filtrirte Lösung war farblos, färbte das Lackmuser lebhaft weinroth, das *Curcumapapier* dagegen nach *braun-orangeroth*.

Schon beim Blasen mit dem Löthrohre hatte sich die Resenheit des Natrons erwiesen. Mittelst Weinsteinsäure wurde auch kein Kali gefunden werden.

Salpetersaurer Baryt erzeugte keine Trübung; als nun salpetersaures Silberoxyd hinzukam, entstand eine weißliche Trübung, welche sich auf Zusatz von Salpetersäure in einige kleine weißliche Flocken umwandelte.

Salpetersäure und molybdänsaures Ammoniak ertheilte Lösung beim Erhitzen eine licht-citronengelbe Farbe.

Ammoniak rief in der Lösung einige kaum bemerkbare Trübungen hervor, ein dann erfolgender Zusatz von oxalsaurem Ammoniak verursachte sofort eine deutliche weißliche Trübung.

Der Rest der Lösung wurde in einem Porcellantiegelchen getrocknet, der höchst geringe weißliche krystallinische Rückstand mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure angefeuchtet, starker Alkohol hinzugefügt und dieser angezündet.

Die Flamme zeigte sofort, und noch mehr beim Umrühren an einem Glasstabe, eine *schöne grüne Färbung*.

Hiernach enthielt die Krystallmasse: Chlor, Phosphorsäure, Kalk und — *Borsäure*.

Wir glaubten jedoch hinsichtlich der Borsäure uns mit dem Vorstehendem noch nicht begnügen zu dürfen, sondern wählten eine Anzahl rein ausgelesener Saoriasamen in einer Porcellanschale ein, und prüften auch diese *Asche* (etwa Gran am Gewicht) auf Borsäure. Der wässrige Auszug der *Asche* wurde mit Schwefelsäure übersättigt, eingedampft, mit Alkohol versetzt und derselbe angezündet; eine grüne Färbung der Flamme war nur auf Momente wahrnehmbar, woran offenbar vorzüglich die Gegenwart von Natronsalz Schuld trug; aber nach dem Verlöschen der Flamme und

Verdünnen des Rückstandes mit etwas Wasser färbte sich ein in die saure Flüssigkeit getauchter Streifen Curcumapapier beim Trocknen deutlich braun-orangeroth. Besser konnte die grüne Färbung der Alkoholflamme wahrgenommen werden, als die durch Wasser extrahirte Asche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, mit Alkohol versetzt und dieser angezündet wurde. Die Reaction auf Curcuma trat hier ebenfalls entschieden ein.

Folglich war die *Anwesenheit der Borsäure in der Substanz* auch auf diesem Wege festgestellt.

Es ist dieß, so viel wir wissen, das erste Beispiel der Auffindung der Borsäure im Pflanzenreiche, und man hat bei Analysen von Pflanzen und Pflanzenaschen auch auf die Gegenwart der Borsäure Rücksicht zu nehmen.

Ueber das Nitroform; von L. Schischkoff*).

Ich habe in einer früheren Untersuchung über die Knallsäure **) bei der Beschreibung der Eigenschaften des Trinitroacetonnitrils $C_4(NO_2)_3N$ eines neuen Körpers erwähnt, welcher sich aus dem ersteren bei Einwirkung von Wasser oder Alkohol bildet. Ich habe für diesen Körper — eine gelbe, krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz — die Zusammensetzung $C_2(NO_2)_3NH_4$ gefunden. Man kann denselben als Ammonium-Trinitromethylür oder als eine Ver-

*) Compt. rend. XLV, 144.

**) Vgl. diese Annalen CI, 213.

ung von Ammoniak mit Trinitromethyl-Wasserstoff be-
 ten. Die weitere Untersuchung dieses Körpers hat diese
 achtungsweise bestätigt. In der That giebt das Am-
 monium-Trinitromethylür bei Behandlung mit Kalk in der
 That eine reichliche Entwicklung von Ammoniak; concen-
 trirte Schwefelsäure entwickelt daraus eine saure Substanz,
 welche mit Ammoniak zusammengebracht das Ammoniaksalz
 mit allen seinen Eigenschaften wieder hervorbringt. Der
 durch Schwefelsäure ausgeschiedene Körper ergab die Zu-
 sammensetzung des Trinitromethyl-Wasserstoffs :

	berechnet	gefunden		
C ₃	7,04	9,03	7,50	7,94
H	0,66	0,84	0,87	0,89
N ₃	27,81	27,05	28,00	—
O ₁₂	63,59	—	—	—
	<hr/> 100,00.			

Die hiernach sich ergebende Formel C₃(NO₂)₃H ist die
 Nitroforms, d. h. eines Körpers, der dem Chloroform-
 zugehört und sich von dem Sumpfgas ableitet, wenn
 sich in diesem 3 At. Wasserstoff durch 3 NO₂ ersetzt
 hat.

Das Nitroform ist ein farbloser, unter 15° fester Körper;
 krystallisirt in Würfeln oder vielleicht in Rhomboëdern;
 löst sich ziemlich leicht in Wasser und theilt diesem eine
 gelbliche Färbung mit. Es ist sehr brennbar und leicht
 zerfallend; es riecht sehr unangenehm und schmeckt sehr
 bitter. Rasch erhitzt explodirt es mit Heftigkeit. Unter ge-
 wöhnlichem Luftdruck läßt es sich nicht unzersetzt destilliren,
 bei 100° tritt eine lebhafte Einwirkung ein, bei welcher
 viel Gas entwickelt, das eine ziemlich große Menge
 zeretzten Nitroforms mit sich reißt.

Die Salze des Nitroforms sind krystallisirbar, schön gelb,
 zerfallend; sie zersetzen sich bisweilen freiwillig unter Gas-

entwicklung. Das wasserfreie Nitroform läßt sich an einem kühlen Ort ohne Zersetzung aufbewahren.

Zur Darstellung des Nitroforms kann man zwei verschiedene Methoden befolgen.

Entweder man behandelt die Verbindung $C_2(NO_2)_2$ mit concentrirter Schwefelsäure, wo sich das Nitroform an der Oberfläche als eine sehr dünnflüssige, bei dem Erhitzen erstarrende Schichte ansammelt; die Schwefelsäure verbindet sich hierbei mit Ammoniak. Man trennt mittelst einer Pipette das Nitroform von der Schwefelsäure und reinigt es, indem man es zwei- bis dreimal durch Abkühlen krystallisiren läßt und jedesmal das flüssig Bleibende abgießt.

Oder man behandelt das Trinitro - Acetonitril mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali, wo sich ein krystallinisches gelbes Salz bildet, das mit concentrirter Schwefelsäure behandelt Nitroform giebt.

Die Analyse hat nachgewiesen, daß nach diesem beiden Verfahren ein und dasselbe Product erhalten wird.

Ueber die Oxydation des Glycols und die Formel der Kohlensäure; nach A. Wurtz *).

Nach Wurtz entsteht bei gemäßigter Oxydation des Glycols $C_2H_4O_2$ **) erst Glycolsäure $C_2H_4O_3$, dann Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

Platinschwarz wird bei dem Auftröpfeln von reinem Glycol glühend und es entwickelt sich Kohlensäure. An

*) Compt. rend. XLIV, 1306.

**) Diese Annalen C, 110.

Das Glycol mit dem mehrfachen Volum Wasser ver-
setzt dem Platinschwarz zugesetzt wird, geht unter Erhitzung
beträchtliche Kohlensäureentwicklung vor sich, und
Platinschwarz finden sich dann nur Spuren von Glycol-
e beigemischt.

Als Glycol in dem vierfachen Volum schwacher Salpeter-
e (von 1,33 spec. Gewicht) gelöst und die Lösung nach
rätigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in dem
eren Raume über Aetzkalk concentrirt wurde, blieb ein
er syrupdicker Rückstand; die Lösung desselben in Wasser
de mit Kreide neutralisirt und das Filtrat mittelst Alkohol
ült; der sich bildende Niederschlag wurde aus Wasser
rystallisirt und bildete nun aus feinen verfilzten Nadeln
ebende Büschel und Warzen von der Zusammensetzung
glycolsauren Kalks *). Das bei 120° (wobei es 22 pC.
asser verlor) getrocknete Kalksalz ergab :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	24,87	25,00	C ₄	25,26
Wasserstoff	3,52	3,40	H ₈	3,15
Sauerstoff	—	—	O ₈	—
Kalk	28,93	—	CaO	29,47.

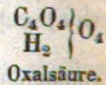
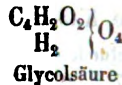
*) Die Glycolsäure wurde zuerst von Strecker und Socoloff (diese
Annalen LXXX, 38 ff.) als ein Oxydationsproduct des Glycocolls
kennen gelehrt. Cloëz (daselbst LXXXIV, 282) fand eine damit
isomere oder identische Säure, die er Homolactinsäure nannte, in
den Mutterlaugen von der Bereitung des Knallquecksilbers. Wurtz
erinnert, daß die Glycolsäure vielleicht, wie die homologe Milch-
säure, in zwei verschiedenen Modificationen auftreten kann. Das
oben beschriebene glycolsaure Kalksalz schien ihm in Wasser we-
niger löslich zu sein, als der gewöhnliche glycolsaure Kalk. Die
aus jenem Kalksalz durch genaue Ausfällung des Kalks mittelst
Oxalsäure frei gemachte Glycolsäure (welche, wie die gewöhn-
liche Glycolsäure, Silbersalze leicht reducirte) schied sich bei dem
Stehen der concentrirten Lösung im leeren Raum in Krystallen aus;
Wurtz erinnert, daß auch die von Dessaignes (diese Annalen
LXXXIX, 340) aus dem Glycolid dargestellte Glycolsäure in Kry-
stallen erhalten werden konnte.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich der glycolsaure Kalk abgeschieden hatte, enthielt keine aldehydartige oder mit zweifach-schweflign. Natron verbindbare Substanz.

Als Glycol mit dem vierfachen Volum schwacher Salpetersäure während einiger Minuten zum Sieden erhitzt wurde, trat lebhaftere Einwirkung und Entwicklung rother Dämpfe ein, und die Flüssigkeit erstarrte dann über Nacht zu einem Brei von Oxalsäurekrystallen.

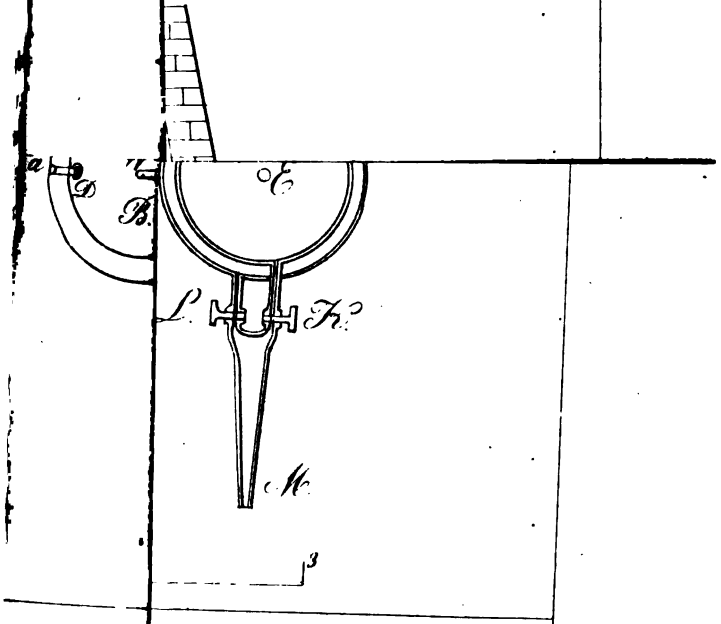
Salpetersäurehydrat wirkt auf das Glycol noch energischer ein, es entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und auch etwas Glycolsäure.

Bei der successiven Oxydation des Glycols entstehen als Glycolsäure, als intermediäres Oxydationsproduct, und Oxalsäure, welche letztere bei sehr energischer Oxydation in Kohlensäure umgewandelt werden kann;



Die zweibasische Oxalsäure kann somit als zu dem zweisäurigen Glycol in demselben Verhältniß stehend betrachtet werden, wie die Essigsäure zu dem gewöhnlichen Alkohol. Dafs die Oxalsäure die dem Glycol in dieser Weise entsprechende Säure ist, dient zur Bestätigung dafür, dafs die Oxalsäure als zweibasische Säure die Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$ hat. — Die der Oxalsäure homologen zweibasischen Säuren entsprechen anderen Glycolen, deren Existenz durch Wurtz bereits nachgewiesen ist.

Pharmacie, Bd. III, Tafel I.



ANNALEN
DER
HEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
**FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.**

BAND CIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1857.

ANNALEN
DER
H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.
1857.

1948

Inhaltsanzeige des CIV. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
rsuchungen über die Phosphorbasen; von A. Cahours und A. W. Hofmann	1
icken-Analysen vom Hochofen zur Teichbütte bei Gittelde am Harz; von Dr. Th. Gerding	40
r ein neues Reagens auf Stickstoffbasen; von Dr. Sonnenschein	45
rsuchung einiger Sorten württembergischer Weine aus den Jahren 1783, 1811, 1846, 1854, 1855 und 1856; von Dr. Paul Bronner in Stuttgart	55
r die näheren Bestandtheile des Scammoniums; von Dr. Franz Keller in Speyer	63
r das Fraugulin; von Dr. Arthur Casselmann	77
r neue Verbindungen des Siliciums; von H. Buff und F. Wöhler	94
r einige neue Salicylverbindungen, und die Jodverbindungen einiger organischen Säureradiale; nach A. Cahours	109
r Parabenzol; nach A. H. Church	111
r die Einwirkung des Chlors auf Alkohol; nach A. Lieben	114
r die Copulation des Benzols mit Säuregruppen; nach N. Zinin	116
r die Pimelinsäure und einige ihrer Verbindungen; nach E. Marsh	121
r die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze einiger unorganischer Säuren; nach H. B. Nason	126
r das spezifische Gewicht des Ozongases; nach Th. Andrews und P. G. Tait	128

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

Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale; von Aug. Kekulé	12
Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen; nach W. Gibbs und F. Genth	15
Ueber das Chloräthylen; nach A. Wurtz	17
Beobachtungen über das Oxamid; nach C. Bertagnini	17
Zur Farbenlehre; von Ernst Lenfsen	17
Ueber die Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n mit Wasserstoffsäuren; nach M. Berthelot	21
Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron; nach J. Fritzsche	21
Ueber ein neues Zeretzungsproduct des Jodoforms mit Kali; von Adolf Brüning	21
Ueber die Milchsäure und einige ihrer Salze; von Demselben	21
Notiz über die Einwirkung von Alkalien auf Schwefelcyanäthyl; von Demselben	21
Notiz über die Darstellung des Tetraäthylharnstoffs; von Demselben	21
Ueber die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls; von Demselben	21
Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase; von C. Boedeker	21
Ueber die Aequivalentgewichte des Nickels und Kobalts; nach R. Schneider	21
Ueber das Verhalten einiger Gase zu einander in hoher Temperatur und über arsenfreies Antimon; von Dr. J. Schiel	21
Ueber einige Derivate des Benzols; nach A. Couper	21
Ueber die Platinmetalle und ihre Behandlung auf trockenem Wege; von H. Sainte-Claire Deville und H. Debray	21
Ueber das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen; von H. Sainte-Claire Deville und H. Caron	21
Untersuchung des japanischen Pfeffers, der Frucht von <i>Xanthoxylum piperitum</i> De Candolle; von J. Stenhouse	21
Verfahren, aus einigen Arten Leder Leim darzustellen; von Demselben	21
Ueber einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen; nach A. Wurtz	21

	Seite
er einige Verbindungen aus der Nitroessigsäure-Reihe; von L. Schischkoff und A. Rosing	249
er das Stickstoffsilicium	256

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

er Untersuchung über die zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_6$; von C. Wirz	257
er ammoniakalische Kobaltverbindungen; nach W. Gibbs und F. Genth (Schluß)	295
er neue Bildungsweisen des Carbaminsäureäthers oder Urethans; nach S. Cloëz	323
er einige Cadmiumverbindungen; von Dr. Hugo Schiff	325
er einige Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung; von Demselben	330
er gesetzmäßigen Beziehungen zwischen spec. Wärme, Dampfdichte und Zusammensetzung der Gase; von Demselben	332
er neue Zuckerpflanze	335
er zwei neue Metalle in schwedischem Magneteisenstein	336
er die Einwirkung des Königswassers auf Alkohol; nach H. Bonnet	337
er vulkanische Salmiakbildung; von Angelo Ranieri in Neapel	338
er die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper; von Dr. Karl Voit	341
er den Platingehalt der Platinrückstände; von Dr. A. Mucklé und F. Wöhler	368
er Analysen von Mineralien des Großherzogthums Baden; mitgetheilt von C. Weltzien :	
7. Analyse des Perowskits von Schelingen am Kaiserstuhl; von F. Seneca	371
er ein neues Anilid der salicyligen Säure; von L. Schischkoff	373
er Diamoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens	374

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CIV. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Phosphorbasen; von *A. Cahours* und *A. W. Hofmann*.

(Gelesen vor der Royal Society of London.)

In einer bereits vor mehr als zehn Jahren dem Institut theilten Note *) über die Einwirkung des Chlormethyls das Phosphorcalcium hat Paul Thénard die Existenz einer Reihe von Körpern nachgewiesen, welche den Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff entsprechen, und sich in der That als Phosphorwasserstoffe betrachten lassen, in denen der Wasserstoff durch äquivalente Mengen anderer Körper vertreten ist.

Eines dieser Producte, flüchtig, widerwärtigsten Geruchs, höchst entzündlich und explosiv in hohem Grade, entspricht dem Phosphorwasserstoff, und scheint in der Phosphorreihe den Rang einzunehmen, welcher dem Kakodyl unter den Arseaverbindungen zukommt. Dieser Körper ist eine ölige, etwas zähe Flüssigkeit, welche bei ungefähr 250° C. unter der langsamen Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, sich in eine wohlkrystallisirte, stark saure Verbindung, welche wahrscheinlich das Analogon der Kakodylsäure ist.

Compt. rend. XXI, 144 und XXV, 892.

Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV. Bd. 1. Heft.

Es bilden sich bei der Einwirkung des Chlormethylphosphorcalcium neben der flüssigen Verbindung noch mehrere andere Producte, namentlich zwei feste Substanzen, denen nach Paul Thénard die eine dem festen Phosphorwasserstoff entsprechen würde, während die andere, Hauptproduct der Reaction, aus dem chlorwasserstoffsauren Salze einer sehr flüchtigen Base besteht, die ihrer Zusammensetzung nach sich als Ammoniak betrachten läßt, dessen Stickstoff durch Phosphor und dessen Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Methyl vertreten ist. Bei einer Wiederholung seiner Versuche in der Aethylreihe erhielt Paul Thénard ähnliche Resultate, welche er sich begnügt zu erwähnen.

Zur Zeit, in der Paul Thénard seine Versuche über diese Phosphorverbindungen anstellte, waren die Ammonbasen noch nicht entdeckt. Der Gegenstand bot auf allen Seiten Schwierigkeiten der verschiedensten Art dar und die Forschungen dieses Chemikers sind daher unvollendet geblieben. Diefs wird Niemanden Wunder nehmen, der sich den Schwierigkeiten der gedachten Reaction vertraut gemacht hat, der aus eigener Erfahrung die Gefahr, mit der diese Versuche verbunden sind, und den furchtbaren Geruch kennen, den einige der Verbindungen besitzen.

Paul Thénard's höchst wichtige Forschungen erreichten zur Zeit ihrer Veröffentlichung kaum das Interesse, welches sie beanspruchen. Es waren nur wenige Thatsachen bekannt, an die sich die neuen Resultate naturgemäfs anlehnen ließen. Es bedurfte in der That der Entdeckung der Ammonbasen, um die außerordentliche Tragweite der Versuche über die Phosphorkörper in ein klares Licht zu stellen. Erst nachdem diese Basen mit so großer Sorgfalt studirt worden waren, fanden die Forschungen Thénard's ihre wahre Würdigung und der bemerkenswerthe, stets bestimmter hervortretende

Melismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs konnte nicht fehlen, das Interesse der Chemiker auf das lebhafteste in Anspruch zu nehmen.

Paul Thénard hat sich schon seit vielen Jahren nicht mit dem Studium der Phosphorverbindungen beschäftigt, in dem die Untersuchung geblieben war, und die erste Kenntniss man ihm dankt. Der unvollendete Zustand, in dem die Untersuchung geblieben war, und die reiche Ernte, welche inzwischen die angrenzenden Gebiete der Wissenschaft geliefert hatten, forderten gleichwohl fast nothwendig eine Revision dieses Gegenstandes. Die Entdeckung des Methylamins, des Dimethylamins und des Trimethylamins und der entsprechenden Glieder der Aethyl- und Propylreihe hatten gezeigt, dass der Wasserstoff im Ammoniak ganz oder theilweise durch binäre Moleküle, wie Methyl, Aethyl, Amyl und Phenyl, vertreten werden kann, ohne dass die neu gebildeten Verbindungen den basischen Character des ursprünglichen Systems verlören, während durch die Erzeugung des Triäthylstibins und des Triäthylarsins der Beweis geliefert worden war, dass sich durch die Gesamtvertretung des Wasserstoffs in dem indifferenten Antimon- und Arsenwasserstoff, der chemische Character dieser Verbindungen in keiner bemerkenswerthen Weise potenzirt, indem diese äthylierten Metallwasserstoffe nunmehr basische Eigenschaften zeigen, welche denen des Ammoniaks an Intensität kaum nachgeben. Es war zu erforschen, ob sich diese Verhältnisse auch bei dem Phosphor würden nachweisen lassen, der seiner chemischen Individualität nach eine Stelle zwischen dem Wasserstoff und Arsen findet; ob man in dem Phosphorwasserstoff den Wasserstoff ebenfalls theilweise substituiren könne; auf welcher Weise endlich das allmälige Eintreten von Alkoholen die Natur der ursprünglichen Verbindung verändere. Andererseits hatte die Entdeckung der tetraäthylirten Ammoniumbasen ein neues Feld eröffnet, auf welchem die ent-

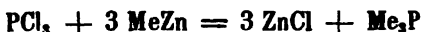
sprechenden Glieder der Antimon- und Arsenreihe schon in den ersten Tagen gefördert worden waren. Es konnte mit Sicherheit angenommen werden, daß sich bei richtig gewählter Methode auch die analogen Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs wieder erhalten lassen. Der Zeitpunkt für die Wiederaufnahme des Studiums der Phosphorkörper schien in der That gekommen zu sein. Wir haben uns seit einer geraumen Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt und wollen nun auf den folgenden Blättern die Resultate mittheilen, zu denen wir bei unseren Versuchen gelangt sind.

Wir haben uns zunächst bemüht, die dem Phosphorwasserstoff entsprechenden Basen auf einem Wege zu erhalten, welcher der von Paul Thénard befolgten Methode analog ist. Die Erfahrungen der letzten Jahre ließen es zweckmäßiger erscheinen, statt des gasförmigen Chlormethyls eine flüssige, leichter zu handhabende Jodmethyl, statt des Phosphorcalciums eine Verbindung von Phosphor und Natrium (durch directe Vereinigung der Elemente erhalten) anzuwenden. In der Wärme reagiren diese beiden Körper mit großer Energie auf einander; es bilden sich brennbare und explosiv wirkende Verbindungen, so daß der Versuch nicht ohne Gefahr ist und man jedenfalls befürchten muß, das Product der Oxydation zu verlieren. Dieses Product ist von sehr complicirter Zusammensetzung, und nur mit Mühe gelingt es, eine annähernde Trennung der einzelnen Bestandtheile zu bewerkstelligen. Wir haben uns überzeugt, daß das Product aus der Einwirkung des Jodmethyls auf Phosphornatrium vorzugsweise aus drei verschiedenen Substanzen besteht, nämlich einer Flüssigkeit, die wahrscheinlich Me_2P ist und dem Carbonylphosphid entspricht, einer zweiten Flüssigkeit Me_3P , dem Trimethylphosphin und dem Trimethylamin entsprechend, und endlich einer schön krystallisirten festen Substanz Me_4PJ , dem Analogon in der Phosphorreihe des Tetramethylammoniumjodids.

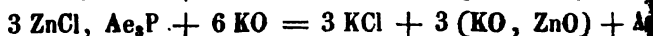
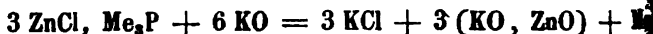
Wir enthalten uns jeder Einzelbeschreibung der in dieser
angestellten Versuche, da wir im weiteren Verlaufe
er Arbeit diesen Weg vollkommen verlassen haben.
Darstellungsweise ist ganz unsicher und die Trennung
gebildeten Producte ist mit beinahe unübersteiglichen
wissen verbunden, der Schwierigkeit, welche die Ge-
ng eines reinen, für die Reaction geeigneten Phosphor-
ms bietet, nicht zu gedenken. Der Zweck unserer Ver-
war eine Methode zu ermitteln, welche die fraglichen
enzen mit Sicherheit, gefahrlos, in reichlicher Menge und
nem Zustand vollendeter Reinheit liefern würde. Es
uns, daß die Einwirkung des Phosphorchlorürs, PCl_3 ,
as Zinkmethyl und Zinkäthyl u. s. w. zum gewünschten
führen müsse. Der Versuch hat diese Voraussetzung
ommen bestätigt.

Dr. Frankland's merkwürdige Beobachtungen über das
itten des Zinks gegen das Jodmethyl und Jodäthyl bei
er Temperatur sind noch frisch im Gedächtniß der
ker. Neben den Kohlenwasserstoffen Methyl und Aethyl
sich in dieser Reaction das Zinkmethyl und Zinkäthyl,
te sich wie wahre organische Metalle verhalten und
hlich der Intensität ihrer Verbindungsfähigkeiten den
opositivsten Elementen an die Seite gesetzt werden
n.

Bei der Einwirkung eines Chlorids auf ein solches zu-
engesetztes Metall mußte sich das Chlor auf das Zink wer-
ährend neben dem stabilen Zinkchlorid die Bildung einer
l- oder Aethylverbindung in bestimmten Proportionen
t wahrscheinlich war. Bei der Einwirkung des Phos-
chlorürs durfte man mit Sicherheit die Erzeugung einer
l- oder Aethylverbindung des Phosphors erwarten, in
Zusammensetzung dem Phosphorchlorür entsprechend :



Diese Erwartung hat sich denn auch wirklich bestätigt. Die Basen Me_3P und Ae_3P , welche wir Trimethylphosphin und Triäthylphosphin nennen wollen, bleiben nach vollendeter Reaction mit dem Zinkchlorid verbunden, und es bedarf noch einer einfachen Destillation mit einem Alkali, um sie in Freiheit zu setzen :



Man erhält sie auf diese Weise als flüchtige Oele mit scharf ausgesprochenem, eigenthümlichem Geruch, welche basische Eigenschaften besitzen. Es war uns nicht schwer auf diesem Wege die gedachten Körper in hinreichender Menge und von vollendeter Reinheit zu erhalten, um ihre Eigenschaften genauer erforschen zu können.

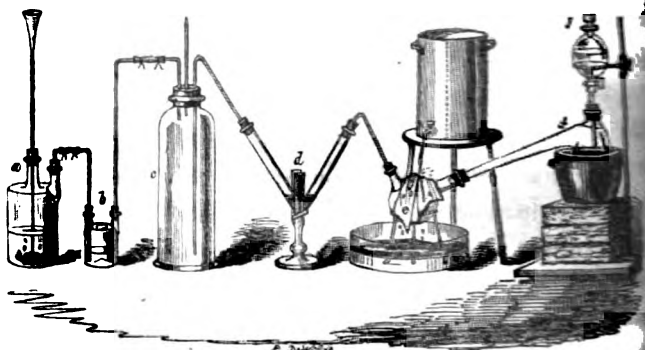
Aus dem Umriss, den wir auf den folgenden Seiten geben, erhellt, daß diese Körpergruppe die schlagendsten Analogieen mit den Ammoniakbasen darbietet. Wir werden in der That oft nur das zu wiederholen haben, was der Herr Verfasser von uns bereits vor acht Jahren *) über die Ammoniakbasen veröffentlicht hat. Die Versuche, die wir mitzutheilen beabsichtigen, beziehen sich vorzugsweise auf die Methyl- und Aethylverbindungen, hier und da haben wir uns des Amyls als Nebenbedient. Da wir mit Vorliebe in der Aethylreihe gearbeitet haben, so stellen wir die Beschreibung der Aethylverbindungen voran.

*) Beiträge zur Kenntniss der organischen Basen; von A. W. Hofmann. Diese Annalen LXXIV, 117 u. LXXVIII, 253.

Versuche in der Aethylreihe.

Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Zinkäthyl.

Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen ist erst heftig und veranlasst häufig gefährliche Explosionen, wenn man nicht die gehörige Vorsicht beobachtet. Wir haben in der Regel folgendes Verfahren eingehalten. Eine tubulirte Retorte mündet in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem kleinen Glasrohre verbunden ist, welches in einem Winkel von 70° gebogen sich wie eine zweite Vorlage verhält. Die Röhre endlich, deren Knie mit einer dünnen Schichte Phosphorchlorür gesperrt ist, steht mit einem grossen Gefässe in Verbindung, welches durch einen geeigneten Apparat mit kohlensäurehaltiger Luft gespeist wird. Sobald die Kohlensäure die Luft aus dem Reservoir, aus Knierohr, Vorlage und Retorte verdrängt hat, öffnet man eine Abzugsröhre des Reservoirs, die bis jetzt mit einer Caoutchouc-Kappe verschlossen war, um der fortentwickelten Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparat zu gestatten. Der Tubulus der Retorte wird ferner mit der Kupferröhre verbunden, in welcher man Zinkäthyl bereitet hat, und die Kupferröhre erhitzt, bis ein Drittel der Retorte mit der ätherischen Lösung von Zinkäthyl gefüllt ist. Alsdann befestigt man in denselben Tubulus einen kleinen Tropfapparat, im Wesentlichen aus einer tubulirten Glaskugel bestehend, deren Ansatzrohr durch einen Glasstopfen gesperrt werden kann. Die Disposition des Apparates in seinen verschiedenen Theilen ist aus der folgenden Zeichnung ersichtlich.



a. Kohlensäureapparat; b. Schwefelsäure-Waschflasche; c. Kohlensäure-reservoir; d. Knieröhre, mit Phosphorchlorür gefüllt; e. Vorlage; f. Retorte mit Zinkäthyl gefüllt; g. Tropfapparat, Phosphorchlorür enthaltend.

Der Tropfapparat ist mit Phosphorchlorür gefüllt und durch geeignete Stellung des Hahns und Oeffnen und Schliessen des Glasstöpsels läßt sich der Zufluß der Flüssigkeit nach Belieben reguliren. So langsam man aber auch die Einwirkung vor sich gehen läßt und so gut man außerdem die Retorte und Vorlage mittelst Wasser oder Eis abkühlt, so ist die Reaction doch so heftig, daß stets fast aller Aether mit ihm eine nicht unbedeutliche Menge von Zinkäthyl in die Vorlage übergeht. Selbst bis in die Knieröhre werden die Dämpfe bei dem häufig eintretenden stoffsweisen Aufwollen fortgerissen, und man würde nicht unbedeutlichen Verlust an Zinkäthyl erleiden, wäre diese Röhre nicht mit Phosphorchlorür gesperrt, welches jede Spur dieser Verbindung mit Begierde absorhirt. Dieses flüssige Ventil, welches während der Einwirkung in der Röhre auf- und absteigt, regulirt die Function des Apparats so vollkommen, daß man die Operation, welche bei großen Mengen Stunden in Anspruch nimmt, wenn sie einmal begonnen hat, füglich sich selbst überlassen kann. Bisweilen ist die Absorption so heftig, daß das Phosphorchlorür aus der Röhre zurück in die Vorlage gerissen wird; allein da die Röhre in das mit Kohlensäure

alte Reservoir mündet, so ist selbst dann kein Verlust befürchten.

Die ersten Tropfen Phosphorchlorür, welche in die Zinklösung fallen, zischen wie Wasser, das mit rothglühendem Eisen in Berührung kommt. Die Reaction wird nachher weniger stürmisch. Sobald keine Wärmeentwicklung stattfindet, ist sie beendet. Man hat alsdann in der Vorlage, in der Knieröhre und mitunter selbst im Kohlensäurereservoir zwei Schichten, ein schweres, strohgelb gefärbtes, dickflüssiges trübes Liquidum, auf dem eine durchsichtige farblose bewegliche Flüssigkeit schwimmt. Erstere, eine Verbindung der Phosphorbase mit Phosphorchlorid, wird nach dem Erkalten in der Regel fest, jedoch nicht entfernt krystallinische Structur zu zeigen; letztere ist ein Gemisch von Aether mit überschüssigem Phosphorchlorür. Man gießt sie nach dem Auseinandernehmen des Apparats von dem zähen Liquidum ab; sie kann bei einer neuen Benutzung der Base wieder mit Nutzen statt reinen Phosphorchlorürs verwendet werden. Um die Phosphorbase aus der Verbindung abzuscheiden, bedarf es nunmehr nur noch einer Destillation mit Kali. Diese nimmt man, um eine Zersetzung des Glasgefäßes, an dem die Verbindung mit großer Zähigkeit anhängt und Verlust kostbaren Materials zu vermeiden, zweckmäßig in der Weise vor, daß man auf dem Boden, in der Retorte sitzenden Harzkuchen feste Stücke von Kalihydrat wirft und alsdann durch den Tropfapparat langsam Aether zufließen läßt. Die Wärmeentwicklung ist hinreichend, die allmählig freiwerdende Base mit den Wasserdämpfen abzutreiben, welche man durch einen gewöhnlichen Kühler condensirt. Die auf dem Wasser schwimmende Base wird nunmehr mit dem Scheidetrichter abgehoben, einen Tag über dem Kalihydrat stehen gelassen und alsdann im trockenen Wasserstoffstrome rectificirt.

Triäthylphosphin.

Auf diese Weise erhalten, stellt das Triäthylphosphin eine farblose durchsichtige, äußerst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche das Licht stark bricht. Die Verbindung leichter als Wasser; ihr spezifisches Gewicht wurde bei 15° zu 0,812 gefunden. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether. Der Geruch des Triäthylphosphins ist durchdringend, fast betäubend, allein nicht widerwärtig. Der unausstehliche Geruch der das Arbeiten mit Phosphorkörpern so sehr erschwert gehört anderen Producten an, welche besonders bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium in beträchtlicher Menge auftreten. Im verdünnten Zustand hat der Geruch des reinen Triäthylphosphins, seltsam genug, die größte Aehnlichkeit mit dem der Hyacinthe*). Längere Arbeiten mit dieser Substanz bewirkt Kopfweh und Schläfrigkeit.

*) Dafs sich der Geruch einer Substanz wesentlich durch Verdünnung ändern kann, ist nichts Neues. Vor einigen Jahren mit der Darstellung verschiedener Aetherarten beschäftigt, welche in der Parfümerie vielfache Anwendung gefunden haben, hatte ich die Gelegenheit, zu beobachten, wie das gewünschte Aroma, der reinen Substanz fast völlig fehlte, alsbald durch Verdünnung mit Weingeist zum Vorschein kam. — Der Hyacinthengeruch der verdünnten Phosphorbasis ist so auffallend, dafs ich eines Morgens in meinem Laboratorium einen ungeheuren Korb mit Hyacinthenblüthen vorfand — das Geschenk einer mir befreundeten Person, welche, meinen Arbeiten ein freundliches Interesse schenkend, der Ueberzeugung gekommen war, dafs die Hyacinthe Triäthylphosphin enthalten müsse. Im Interesse der Wissenschaft war die ganze Flor des Gartens unbarmherzig gefallen. — Deswegen halber liefs ich die Blumen destilliren, und ich bedauere nur, dafs sich die Vermuthung der gütigen Geberin, die mir eine so wichtige Entdeckung zuwenden wollte, nicht bestätigt hat. Die Hyacinthen enthalten kein Triäthylphosphin.

A. W. R.

Der Siedepunkt des Triäthylphosphins ist $127^{\circ},5$ bei einem Barometerstand von $0^m,744$. Der Versuch wurde mit einer reinen Substanz angestellt. Die Destillation der Phosphorbase muß in einem Strom trockenen Wasserstoffs vorzukommen werden, da sie, besonders bei höherer Temperatur, großer Begierde Sauerstoff anzieht. Man kann die Flüssigkeit nicht aus einem Gefäße ins andere gießen, ohne daß sie sich sehr deutlich erwärmt. Das hierbei gebildete Oxydationsproduct giebt sich deutlich im letzten Stadium der Destillation zu erkennen; wenn der grössere Theil der Base abgegangen ist, beginnt die Quecksilbersäule im Thermometer plötzlich zu steigen, und noch ehe die Temperatur stationär geworden ist, hat sich der Hals der Retorte und das Kühlrohr mit einem Netze glänzender Krystalle überzogen, welche selbst bis in die Vorlage gerissen werden. Diese Krystalle sind permanent, so lange man sie vor der Wirkung der feuchten Luft bewahrt; beim Auseinandernehmen des Apparats versucht man vergeblich, sie zu sammeln; die geringste Menge Feuchtigkeit verflüssigt diesen Körper, auf den wir zurückkommen werden, zu einem im Wasser löslichen schweren Liquidum. Aus dieser Bemerkung erhellt, daß das Triäthylphosphin fast immer mit einer kleinen Menge der gedachten Substanz verunreinigt ist, die sich unmerklich bildet, wenn man den Stöpsel einer Flasche selbst momentan öffnet. Wird die Phosphorbase mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so bilden sich alsbald weisse Dämpfe, die bei Erhitzung nicht selten bis zur Entzündung und der Verbrennung des Körpers verbrennt dann unter Bildung weisser Phosphorsäurekörnchen. Steckt man einen mit Triäthylphosphin getränkten Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre und senkt dieselbe in warmes Wasser, so bildet der Dampf des Phosphorkörpers mit dem Sauerstoff ein explosives Gemenge, welches nach einigen Augenblicken mit großer Heftigkeit

detonirt. In einen mit Chlorgas gefüllten Ballon gegossen, entzündet sich jeder Tropfen, unter Ausscheidung von Kohle und Entwicklung von Phosphorchlorid und Chlorwasserstoffsäure. Mit Brom und Jod vereinigt sich das Triäthylphosphin unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich gleichfalls bis zur Entzündung steigern kann; mäßigt man die Einwirkung, so entstehen hierbei krystallinische Verbindungen. In Cyangas erstarrt die Base zu braunem zähem Harze. Wirft man ein Stück Schwefel in einer Proberöhre auf Triäthylphosphin, so schmilzt die Wärmeentwicklung den Schwefel, der in Kugelform auf der Flüssigkeit tanzt, wie Natrium auf Wasser, und endlich völlig verschwindet. Die klare Flüssigkeit erstarrt bei Erkalten zu prachtvoller Krystallmasse. Der Versuch erheischt einige Vorsicht, indem der in der Reaction aufsteigende Dampf des Phosphorkörpers gewöhnlich mit der Luft des Gefäßes explodirt. Selen bewirkt ähnliche Erscheinungen, nur minder kräftig.

Das Triäthylphosphin, obwohl seinen Verbindungsverhältnissen nach eine wohl characterisirte Base, besitzt keine alkalische Reaction; frisch bereitet ist es ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben, aber kaum der Luft ausgesetzt, zeigt eine zunehmende saure Reaction, welche dem bereits erwähnten Oxydationsproducte eigen ist. Mit den Säuren verbindet es sich langsam, aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche sich bei Anwendung concentrirter Säuren bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der gebildeten Verbindungen krystallisiren, sind aber außerordentlich löslich und zerfließlich.

Die Zusammensetzung des Triäthylphosphins war durch die Bildungsweise und zahlreiche Analogieen theoretisch gegeben. Wir haben dieselbe nichts desto weniger experimentell bestätigt.

0,369 Grm. frisch bereiteten Triäthylphosphins, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,8106 Grm. Kohlensäure und 112 Grm. Wasser.

Der Formel $C_{12}H_{18}P = Ae_3P$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	72	61,01	60,00
15 „ Wasserstoff . .	15	12,71	12,68
1 „ Phosphor	31	26,28	—
<hr/>			
1 Aeq. Triäthylphosphin	118	100,00.	

Die Verbrennung zeigt, wie man sieht, einen kleinen Verlust an Kohle; wenn man aber bedenkt, mit wie großer Heftigkeit die Phosphorbase Sauerstoff anzieht, und dass die verschiedenen Manipulationen in atmosphärischer Luft vorgenommen wurden, so kann dies nicht auffallen. Es ist eine Zeitverschwendung gewesen, den Versuch zu wiederholen, zumal wir in dem Folgenden eine sehr große Anzahl analytischer Bestimmungen zu erwähnen haben, welche, obwohl anderen Substanzen geltend, nichts destoweniger einen nicht minder sicheren Rückschluss auf die Zusammensetzung des Triäthylphosphins gestatten.

Die Phosphorbase bildet krystallisirbare Verbindungen mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, mit Schwefelsäure und Salpetersäure; allein alle diese Salze, welche man durch Eintrocknen im Exsiccator erhält, eignen sich nur wenig zur Analyse.

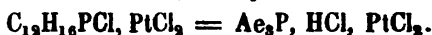
Dagegen liefert die Chlorwasserstoffsäurelösung ein krytallinisches, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Platinsalz, welches seiner leichten Zersetzbarkeit wegen im Exsiccator getrocknet werden muss. Im Wasser unlöslich schmilzt es unter Zersetzung.

Die Platinbestimmung in Phosphorverbindungen bietet Schwierigkeiten. Man kann das Platin in diesen Körpern nach der gewöhnlichen Weise durch einfaches Glühen be-

stimmen. Mit den Phosphordämpfen verflüchtigt sich stets eine beträchtliche Menge Platin, so langsam und sorgfältig man auch erhitzen mag. Wir fanden dies leider erst, nachdem uns eine grössere Anzahl schlechter Analysen in die Irre umhergeführt hatte. Durch Glühen mit einem grossen Ueberschuss von kohlen saurem Natrium im Porcellantiegel den man langsam bei steigendem Feuer auf einem Sandbade erhitzt, gelingt die Bestimmung ohne Schwierigkeit. Man muss indess, nach der Entfernung des in Wasser Löslichen stets mit Kieselsäure verunreinigten Platinrückstandes mit Königswasser lösen, zur Trockene verdampfen und wieder in Säure lösen. Erst durch Abdampfen dieser Lösung erhält man ein genaues Resultat. Diese Methode ist etwas zeitraubend, man wird aber einigermaassen durch die gleichzeitige Chlorbestimmung entschädigt.

Die Analyse des Triäthylphosphin-Platinchlorids ergab Folgendes :

0,2795 Grm. Platinsalz gaben 0,3725 Grm. Chlorplatin und 0,0855 Grm. Platin, entsprechend der Formel



	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	72	22,21	—
16 „ Wasserstoff	16	4,94	—
1 „ Phosphor	31	9,56	—
3 „ Chlor	106,5	32,85	32,96
1 „ Platin	98,7	30,44	30,59
1 Aeq. Platinsalz	324,2	100,00.	

Die vorstehenden Versuche fixiren hinreichend die Zusammensetzung des Triäthylphosphins. Dieser Körper ist der That Triäthylamin, in welchem der Stickstoff durch eine äquivalente Menge Phosphor vertreten ist. Die vollkommene Analogie mit dem Triäthylamin zeigt sich auch in dem Verhalten der Phosphorbasis mit den Jodüren des Aethyl-

lyls und Amyls. Das Triäthylphosphin verbindet sich mit diesen Substanzen zu wohlkrystallisirten, scharfgezeichneten Salzen, welche sich als Jodammonium betrachten lassen, in denen der Stickstoff durch Phosphor, der Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist.

Phosphäthylumjodür. — Vermischt man Triäthylphosphin mit Jodäthyl, so tritt nach einigen Augenblicken eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit zeigt ein explosionsartiges Aufwollen und erstarrt beim Erkalten alsbald zu weißer Krystallmasse. Wendet man statt der reinen Base eine ätherische Lösung an, so bilden sich dieselben Krystalle, nur langsam. Die neue Verbindung ist äußerst löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung krystallisirt auf Zusatz von Kalilauge, in der die Verbindung, die Jodüre des Tetramethyl- und Teträthylammoniums, wenig löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt das Salz auf Zusatz von Aether als weißes Krystallpulver nieder. Versetzt man eine kalte alkoholische Lösung so lange mit Aether, als sich der gebildete Niederschlag beim Kochen wieder auflöst, so scheiden sich beim Erkalten gut auskristallisierte Krystalle aus.

Bildungsweise und Analyse lassen über die Natur dieser Verbindung keinen Zweifel. Sie enthält die Elemente von 1 Aeq. Triäthylphosphin und 1 Aeq. Jodäthyl :

$C_{12}H_{15}P$	+	C_4H_5J	=	$C_{16}H_{20}PJ$
Triäthylphosphin		Jodäthyl		Neue Verbindung.
0,743 Grm.		Jodverbindung gaben	0,630 Grm.	Jodsilber,
0,648	"	"	0,555	"
0,412	"	"	0,3555	"
	I.	II.	III.	Mittel.
Jodprocente	45,82	46,30	46,62	46,25.

Die Formel $C_{16}H_{20}PJ = Ae_4PJ$ verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphorkörper	147	53,65	—
1 „ Jod	127	46,35	46,25
1 Aeq. Jodür	274	100,00.	

So wenig Zweifel man über die Constitution dieser Verbindung hegen kann, so ist man doch in Verlegenheit über eine geeignete Nomenclatur. Von den Bezeichnungen Phosphoteträthylammonium, Phosphoteträthylum und Phosphäthylum, welche nahe liegen, wählen wir die letzte, der Kürze halber. Die Jodverbindung ist also Phosphäthylumjodür.

Phosphäthylumoxyhydrat. — Die Entjodung der vorhergehenden Verbindung bietet keine Schwierigkeit. Silberoxyd entfernt das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig. Man erhält eine stark alkalische Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Silber in Lösung hält. Die Flüssigkeit ist geruchlos und hat einen bitteren, an Phosphor erinnernden Geschmack. Ueber Schwefelsäure trocknet sie zu einer krystallinischen, äußerst zerfließlichen Masse. Hierbei scheidet sich gewöhnlich das gelöste Silber als schwarzes Pulver oder als glänzender Metallspiegel aus. Das Auflösen in Wasser erhält man alsdann eine farblose silberfreie Lösung, die aber gewöhnlich etwas Kohlensäure enthält. Die Begierde, mit der Phosphäthylumoxyd Kohlensäure im Wasser anzieht, hat uns verhindert, den Körper selbst zu analysiren; allein die Bildungsweise, die Zusammensetzung des Jodürs und die weiter unten mitzutheilende Untersuchung der Platin- und Goldverbindung leisten hinreichende Bürgschaft für die Formel $C_{16}H_{21}PO_2 = Ae_4PO, HO$.

In seinem Verhalten gegen andere Körper gleicht Phosphäthylumoxyd dem Oxyd des Teträthylammoniums. Wir verweisen wir zu dem Ende auf die ausführlichen Mittheilungen, welche der Eine von uns über diesen Gegenstand

cht hat*). Die Lösung zeigt in der That sämtliche Ionen der Kalilauge, nur lösen sich die Niederschläge, Zinkoxydhydrat und Thonerde, nicht mit derselben Leichtigkeit. Die Einwirkung der Wärme veranlaßt eine eigentliche Umbildung, auf welche wir sogleich zurückkommen werden. •

Mit Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelsäure, mit Salpêtre bildet das Phosphäthylum krystallisirbare Salze; alle diese Verbindungen zeigen dieselbe Zerfiesslichkeit, wie das Oxyd. Auch in Alkohol sind sie äußerst löslich, in Aether dagegen fast durchgehends unlöslich. Dann liefert die chlorwasserstoffsäure Lösung mit Platinchlorid Goldchlorid schwer lösliche Niederschläge, welche sich zur Analyse eignen.

Phosphäthylum-Platinchlorid. — Dieses Salz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu mäßig verdünnter Lösung der Chlorbindung als blafs orangegelber Niederschlag, welcher erst, aber ohne Zersetzung in kochendem Wasser löslich, löslich in Alkohol und Aether ist. Das Salz verändert sich bei 100°.

0,1108 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium geglüht, gaben 0,135 Grm. Chlorsilber und 0,0305 Grm. Platin.

0,5510 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,6710 Grm. Chlorsilber.

0,5535 Grm. Platinsalz gaben 0,1547 Grm. Platin.

0,3180 Grm. Platinsalz gaben 0,089 Grm. Platin.

Der Formel $C_{16}H_{30}P\text{Cl}$, $\text{PtCl}_2 = \text{Ae}_4\text{P}\text{Cl}$, PtCl_2 entspricht

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
1 Aeq. Phosphäthylum	147	41,75	—	—	—
3 „ Chlor	106,5	30,23	30,14	30,12	—
1 „ Platin	98,7	28,02	27,53	—	27,95
<hr/>					
1 Aeq. Platinsalz . .	352,2	100,00.			

Phosphäthylum-Goldchlorid. — Krystallinischer Niederschlag, beim Vermischen der beiden Lösungen niederfällt. Aus siedendem Wasser schießt die Verbindung in schnee- goldglänzenden Nadeln an.

0,317 Grm. Goldsalz, bei 100° getrocknet, lieferten beim Glühen 0,1275 Grm. Gold.

Diese Bestimmung führt zu der Formel $C_{16}H_{30}P\text{Cl}$, $\text{AuCl}_3 = \text{Ae}_4\text{P}\text{Cl}$, AuCl_3 , wie folgende Vergleichung zeigt

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphäthylum	147	30,25	—
4 „ Chlor	142	29,22	—
1 „ Gold	197	40,53	40,22
<hr/>			
1 „ Goldsalz	486	100,00.	

Einwirkung der Wärme auf das Phosphäthylum-Triäthylphosphinoxyd. — Die Spaltung, welche das Tetraammoniumoxyd unter dem Einflusse der Wärme erleidet, ist bekannt; unter Entwicklung ölbildenden Gases und Wasser verwandelt sich dieser Körper in Triäthylamin



Wir erwarteten zuversichtlich eine analoge Umbildung des Phosphäthylumoxyds; allein der Versuch hat gezeigt, dass dieser Körper eine andere Zersetzung erleidet.

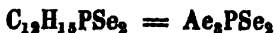
Unterwirft man frisch bereitetes Phosphäthylumoxyd der Destillation, so geht im Anfang nur Wasser über; wenn die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, so entsetzt plötzlich unter Aufschäumen ein brennbares, perma-

welches über Wasser aufgefangen werden kann. Dieses enthält Kohle und Wasserstoff, keinen Phosphor. Es mit Bromwasser zusammengebracht werden, ohne die beste Absorption zu erleiden. Dieser Versuch zeigt, daß es kein Aethylen enthält; mit fast gleicher Sicherheit läßt sich daraus die Abwesenheit sämtlicher Kohlenwasser- C_nH_n erschließen. Die Gasentwicklung hört auf, lange bevor der ganze Inhalt der Retorte überdestillirt ist. Man behauptet im Gegentheil, daß die Destillation nach der Gasentwicklung beinahe gänzlich nachläßt, und erst wieder ansetzt, wenn die Temperatur über 200° gestiegen ist. Nun läßt es bei langsam zunehmender Hitze ein dickflüssiges, beigerachloses Liquidum überzugehen. Bei etwa 240° zeigt es einen constanten Siedepunkt, und was nunmehr destillirt, fällt in der Regel im Hals der Retorte zu strahlig-krySTALLINER Masse. Schmilzt man diese Masse mittelst einer Vorlage, so daß sie in die Vorlage fließt, so erstarrt sie oft schon in einigen Augenblicken wieder krystallinisch; oft aber ist sie selbst nach längerer Zeit nicht wieder fest geworden. Die Substanz ist ganz außerordentlich zerfließlich; ein wenig, nur Minuten lang der Luft ausgesetzt, verflüssigt sie sich vollständig. In Wasser löst sich dieser Körper in jedem Verhältniß, ebenso in Alkohol, weniger leicht in Aether. Die wässrige Lösung wird durch Kalilauge gefällt; die gefällte Substanz wird in diesem Falle in farblosen Oeltropfen abgeschieden, welche selbst bei starker Concentration nicht flockig werden und sich auf Zusatz einer verhältnißmäßig kleinen Menge von Wasser leicht und schnell wieder lösen. In Aether löst sich dieses Oel ebenfalls mit Leichtigkeit. Man ersieht auf den ersten Blick, daß der in Frage kommende Körper mit dem durch die Einwirkung der Luft auf Phosphin entstehenden Product identisch ist. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen

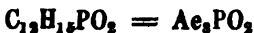
stellt diese Identität außer Zweifel. Man erkennt über leicht, daß die Substanz ein Oxydationsproduct ist. Man versetzt Triäthylphosphin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure und versetzt die stark eingedampfte Lösung mit Kaliumhydroxyd, scheidet sich augenblicklich die charakteristischen, auf Wasser wieder verschwindenden Oeltropfen aus. Quecksilberoxyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Triäthylphosphin nicht ein; erhitzt man aber das Gemenge, beobachtet man eine beträchtliche Wärmeentwicklung, während sich Quecksilber ausscheidet. Das gebildete Product hat alle die mehrfach beschriebenen Eigenschaften und scheidet sich nicht selten krystallinisch an den oberen Theil der Röhre. Mit Silberoxyd zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen. Mit Natrium erwärmt entwickelt das Oxydationsproduct augenblicklich wieder Triäthylphosphin.

Es ist schwer, den in Frage stehenden Körper in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. Kaliumhydroxyd zersetzt es nicht; destillirt man aber beide Substanzen, so geht die Verbindung nichtsdestoweniger unverändert über, indem das Kaliumhydroxyd bei der Destillationstemp. etwas Wasser verliert. Trennt man die Substanz von der Destillation von dem Kaliumhydroxyd, so hat sie während des Manipulirens so viel Wasser angezogen, daß sie sich bei der Destillation nur unvollkommen krystallinisch absetzt. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure geht die Verbindung krystallinisch über; leider zerlegt sie aber in diesem Fall ein Theil unter Ausscheidung von Phosphor, welcher das Destillat verunreinigt. Es ist endlich nicht gelungen, den Körper in krystallinischen Verbindungen überzuführen. Platinchlorid, salpetersaures Silber wurden vergeblich versucht. Man sieht, daß der Darstellung dieser Substanz ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen stehen. Diese Schwierigkeiten lassen sich ohne

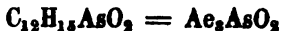
siegen, allein wir glauben in dem weiter unten mitzu-
 den Verhalten des Triäthylphosphins gegen den Schwefel
 das Selen Anhaltspunkte gefunden zu haben, welche
 sichern Rückschluss auf die Zusammensetzung des durch
 tionsprocesse aus der Phosphorbase gebildeten Products
 en. Die Analyse einer scharf gezeichneten Schwefel-
 lelenverbindung von der Zusammensetzung :



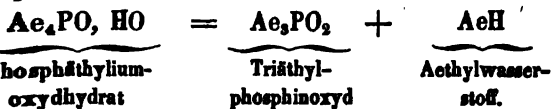
ist hinlänglich, dass die in Frage stehende Verbindung das
 rechnende Oxyd, d. h. eine Verbindung von Triäthyl-
 kin mit 2 Aeq. Sauerstoff ist :



schluss, der überdies in der Existenz ähnlicher und ähn-
 gebildeter Verbindungen in der Antimon- und Arsenreihe

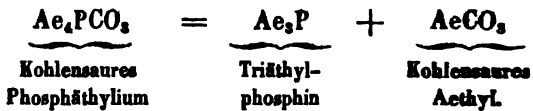


weitere Stütze findet. Die Bildung eines solchen Oxyds
 em Phosphäthylumoxyd erklärt sich ohne Schwierigkeit,
 man den sich entwickelnden Kohlenwasserstoff für
 bhydrür AeH gelten lässt, wofür alle Eigenschaften des-
 a sprechen.



Nir hätten gerne diese Gleichung durch eine Analyse
 r begründet, allein nach mehrfachen Versuchen, den
 r in hinreichender Menge rein zu erhalten, mussten
 von diesem Vorsatze abstehen. Schon die Darstellung
 wer Mengen von Phosphäthylumoxydhydrat ist mühsam,
 rierig und kostspielig; allein es gesellt sich so vielen
 lerigkeiten noch ein weiteres Hindernis hinzu, welches
 auf den ersten Blick ganz räthselhaft erschien. Unter

gewissen Bedingungen liefert die Destillation des Phosphoräthylumoxyds entweder kein, oder nur Spuren eines brennbaren Gases; ebenso findet die Bildung des krystallisirten Körpers entweder gar nicht, oder nur sehr unvollkommen statt. Wir haben uns überzeugt, daß dies immer der Fall ist, wenn die alkalische Lösung durch Aussetzen an der Luft eine beträchtliche Menge Kohlensäure angezogen hat. Statt Aethylwasserstoffs und des Triäthylphosphinoxyds erhält man unter diesen Umständen die Phosphorbasis, gemischt mit anderen, nicht phosphorhaltigen, flüssigen Producten. Durch Lösen in Aether und Zusatz von Schwefel, welcher die Phosphorbasis fixirt, läßt sich leicht eine Trennung bewerkstelligen. Nach dem Verdampfen des Aethers wird ein auf Wasser schwimmende, aromatische, brennbare Flüssigkeit erhalten. Wir hatten nicht mehr als ein Paar Tropfen dieses Oeles zu unserer Verfügung; so daß jeder Gedanke an eine Analyse ausgeschlossen war; allein wir glauben uns nicht zu täuschen, wenn wir sie für Kohlensäureäther ansehen.



Triäthylphosphin-Chlorid, -Bromid und -Jodid. — Das Triäthylphosphinoxyd verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in die entsprechende Chlor-, Brom- und Jodverbindung, welche in allen Eigenschaften dem Oxyde gleicht. Es sind dies flüchtige Körper, die im Exsiccator allmählich erstarren. Bei Erwärmen schmelzen die Krystalle und fangen an sich zu verflüchtigen, obwohl der Siedepunkt sehr hoch liegt. Die Verbindungen des Triäthylphosphins mit Chlor, Brom und Jod lassen sich auch direct durch die Einwirkung der freien Elemente in wässriger oder alkoholischer Lösung auf die Phosphor-

ellen. Auf beiden Wegen erhält man nur schwierig ein
s Product.

Diese Verbindungen, sowie die Salze des Triäthylphosphoxyds mit Schwefelsäure und Salpetersäure, welche im
icator zu halb gummigem, halb krystallinischem Rückstand
acknen, haben unsere Aufmerksamkeit nur wenig in An-
h genommen, da uns die Bildung eines schönen Schwefel-
und Selenkörpers hinreichenden Aufschluss über die Ver-
mungsverhältnisse dieser Körperclassen im Allgemeinen ge-
t haben.

Triäthylphosphinsulfid. — Die bemerkenswerthen Er-
nungen, unter denen sich die Phosphorbase mit Schwefel
nigt, sind bereits im Vorhergehenden erwähnt worden.
erhält die Verbindung gleichfalls, wenn man das Tri-
phosphin mit Zinnober destillirt, der hierbei zu Queck-
sulfür und selbst zu Metall reducirt wird. Durch Be-
den des Oxyds mittelst Schwefelwasserstoffs oder Schwefel-
moniums wird die Verbindung nicht erhalten.

Der beste Weg, diesen schönen Körper darzustellen, ist
. In eine verdünnte Lösung von Triäthylphosphin in
r trägt man allmählig Schwefelblumen ein. Bei jedem
s wallt die Flüssigkeit auf und der Schwefel verschwin-
ollkommen. Sobald ungelöst bleibender Schwefel die
ndung der Reaction andeutet, verdampft man den Aether
behandelt das zurückbleibende Gemenge von Triäthyl-
hinsulfid und Schwefel mit siedendem Wasser. Beim
en scheidet sich die Verbindung in blendend weissen
llen von vollkommener Reinheit ab. Die Schwefelver-
ng ist einer der schönsten Körper, mit denen wir im
unserer Untersuchungen bekannt geworden sind. Seine
llisationsfähigkeit ist so groß, daß man beim lang-
Erkalten in einer Probiröhre nicht selten Krystalle
bis 6 Zoll Länge erhält, die als Aggregat dünner ver-

tical stehender Nadeln die ganze Flüssigkeitssäule durchziehen. Der Unterschied der Löslichkeit der Schwefelverbindung in kaltem und siedendem Wasser ist sehr groß, so dass bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Quantität in Lösung bleibt. Versetzt man die kalte Lösung mit einem Alkali, so trübt sie sich und scheidet nach einigen Augenblicken kleine Krystalle aus. Die Schwefelverbindung gibt also in dieser Beziehung dem Oxyd, das in alkalischem Wasser ebenfalls weniger löslich ist, als in reinem. Am auffallendsten ist diese Erscheinung, wenn man zu der sich gesättigten wässerigen Lösung Kalilauge setzt; augenblicklich scheidet sich der Schwefelkörper in klaren Oeltropfen ab, welche bei sinkender Temperatur schnell zu sphärisch gruppirten Krystallen erstarren. Noch leichter als in Wasser löst sich die Verbindung in Alkohol und Aether; auch aus diesen Lösungen krystallisirt sie, ob wohl weniger schön als in Wasser. Fast unbegrenzt ist ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff; aus dieser Lösung krystallisirt sie beim Abdampfen, aber unvollkommen. Der Schmelzpunkt des Triäthylphosphinsulfids liegt bei 94° ; es erstarrt bei 8° über den Siedepunkt des Wassers hinaus erhitzt, verflüchtigt sich die Verbindung rasch, unter Ausstossung weisser Dämpfe und Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen schwefelartigen Geruchs, welcher bei gewöhnlicher Temperatur wenig bemerkbar ist. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers zum Sieden erhitzt, steigt die Schwefelverbindung als klares Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit und verflüchtigt sich reichlich mit den entweichenden Wasserdämpfen.

Die Lösung des Triäthylphosphinsulfids hat keine Wirkung auf Pflanzenfarben; doch scheint die Verbindung schwach basische Eigenschaften zu haben; sie löst sich leichter in Chlorwasserstoffsäure, besonders in concentrirter, als

Wasser und die Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen weissen Niederschlag, der indessen schnell harzig zusammenbleibt und Zeichen von Zersetzung, Bildung von Schwefelwasserstoff u. s. w. kund giebt, so dass er sich zur Analyse nicht eignet. Auch in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst sich die Verbindung; concentrirte zerstört den Körper, wesshalb sie unter Verpuffung. In wässriger Lösung wird die Schwefelverbindung weder von essigsaurem Blei noch von salpetersaurem Silber angegriffen; auch Quecksilberoxyd ist ohne merkliche Wirkung, selbst beim Sieden, dagegen erleidet sie in salpetersaurer Lösung augenblickliche Zersetzung, unter Auscheidung von Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelquecksilber. Die von dem Niederschlag abfiltrirte und von überschüssigem Metall geeigneter befreite Lösung enthält nunmehr Triäthylphosphinoxid entweder frei, als Acetat oder als Natriumacetat, woraus es durch Zusatz eines Alkalis in Gestalt von Natriumacetat gefällt wird. Natrium scheidet aus der Verbindung unter Bildung von Schwefelnatrium die Phosphorbase ab.

Das Triäthylphosphinsulfid hat die Zusammensetzung :



0,1355 Grm. Substanz, mit einer Mischung von Kochsalz und chloressigsaurem Kalium in einer Glasröhre verbrannt, gaben 0,219 Grm. schwefelsaures Baryum.

0,4007 Grm. Substanz gaben 0,623 Grm. schwefelsaures Baryum.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	Mittel
g. Triäthylphosphin	118	78,67	—	—	—
Schwefel . . .	32	21,33	22,14	21,35	21,74
g. Triäthylphosphinsulfid	150	100,00.			

Die Bildung dieser Schwefelverbindung geht so leicht von Statten und ihre Eigenschaften sind so characteristisch,

dafs wir Schwefelblumen nicht selten als Reagens auf die Phosphorbase benutzt haben.

Triäthylphosphinselenid. — Bei der Einwirkung des Selen auf das Triäthylphosphin wiederholen sich sämtliche Erscheinungen, welche man bei dem Schwefel beobachtet. Nur ist die Reaction, wie sich dies erwarten läfst, minder kräftig.

Die Selenverbindung krystallisirt aus Wasser mit der selben Leichtigkeit, wie die Schwefelverbindung, allein die Lösung erleidet leicht an der Luft eine partielle Zersetzung. Selbst die trockenen Krystalle röthen sich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 112° ; sie verflüchtigt sich leicht, scheint aber auch hierbei theilweise zersetzt zu werden. Der Selenkörper enthält $C_{12}H_{18}PS_2 = Ae_2PS_2$. Bei der Analyse benutzten wir die grosse Leichtigkeit, mit welcher die Selenverbindung in alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silber zerlegt wird.

0,378 Grm. Substanz gaben 0,557 Grm. Selen Silber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Triäthylphosphin . . .	118	59,9	—
2 „ Selen	79	40,1	39,45
1 Aeq. Triäthylphosphinselenid	197	100,0.	

Noch haben wir zur vollständigeren Entwicklung der Geschichte der Phosphorbasen die Körper untersucht, welche sich durch die Einwirkung des Jodmethyls und des Jods auf das Triäthylphosphin bilden; allein da sich die Produkte dieser Reactionen in jeder Beziehung wie die reinen Aethylverbindungen verhalten, so haben wir kaum mehr als analytische Resultate anzuführen.

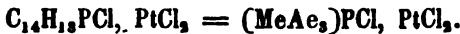
Phosphomethyltriäthylselenjodid. — Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Triäthylphosphin wiederholen sich

le Erscheinungen, die wir bei dem entsprechenden Ver-
suche mit Jodäthyl berichtet haben. Die Einwirkung ist nur
sehr rascher und kräftiger, so daß man eine explosions-
artige Reaction zu befürchten hat, wenn man keinen Aether
zusetzt.

Die gebildeten Krystalle enthalten $C_{14}H_{18}PJ = (MeAe_3)PJ$.
0,544 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,491 Grm.
Silber.

	Theorie		Versuch
Aeq. Phosphomethyltriäthylum . . .	133	51,15	—
„ Jod	127	48,85	48,77
Aeq. Phosphomethyltriäthylumjodür	260	100,00.	

Wenn man die Lösung dieser Verbindung, welche in
einer Beziehung dem reinen Aethylkörper gleicht, mit Silber-
jod entjodet und die so erhaltene stark alkalische Lösung
mit Phosphomethyltriäthylumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure
ersetzt und mit Platinchlorid fällt, so erhält man ein Platin-
salz, welches in schönen Octaëdern krystallisirt, an denen
die Würfelflächen besonders stark hervortreten. Das Salz ist
in Alkohol und Aether unlöslich, läßt sich aber aus siedendem
Wasser umkrystallisiren. Es enthält :

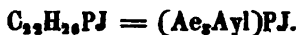


0,4297 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium erhitzt,
gaben 0,551 Grm. Chlorsilber und 0,127 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
Aeq. Phosphomethyltriäthylum	133	39,20	—
„ Chlor	106,5	31,49	31,72
„ Platin	98,7	29,31	29,55
Aeq. Platinsalz	338,2	100,00.	

Phosphomethyltriäthylumjodür. — Das Jodamyl wirkt nur
geringfügig auf die Phosphorbase. Aus einer Mischung der bei-
den Körper in Aether setzen sich nach einigen Tagen schöne

Krystalle ab, die man durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigen kann. Sie enthalten :



0,577 Grm. Salz gaben 0,432 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphamyltriäthylum	189	59,80	—
1 „ Jod	127	40,20	40,45
1 Aeq. Jodür	316	100,00.	

Behandlung dieser Verbindung mit Silberoxyd liefert das freie Phosphamyltriäthylumoxyd mit allen Eigenschaften, welche der Klasse angehören. Aus dem entsprechenden Chlorür fällt Platinchlorid eine in Prismen mit gerader Endfläche schön krystallisirte Verbindung, welche in Wasser ziemlich löslich, weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Aether ist. Ihre Formel ist $C_{22}H_{26}P\text{Cl}, \text{PtCl}_2 = (Ae_2Ayl)P\text{Cl}, \text{PtCl}_2$.

0,3494 Grm. Platinsalz gaben 0,3873 Grm. Chlorsilber und 0,0880 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphamyltriäthylum	189	47,94	—
3 „ Chlor	106,5	27,02	27,42
1 „ Platin	98,7	25,04	25,18
1 Aeq. Platinsalz	394,2	100,00.	

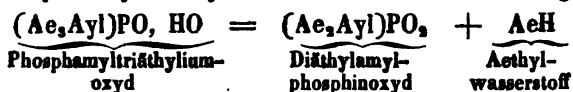
Einwirkung der Wärme auf das Phosphamyltriäthylumoxyd

Erhitzt man dieses Oxyd, so entwickelt sich eine kleine Menge brennbaren Gases und gleichzeitig bildet sich eine bei etwa 280° siedende Flüssigkeit, welche offenbar dem Triäthylphosphinoxyd entspricht. Allein es lassen sich hier zwei Fälle denken; je nachdem man annimmt, daß bei dieser Zersetzung Aethyl oder Amyl eliminirt wird, muß diese Flüssigkeit



enthalten. Der höhere Siedepunkt der Verbindung und das Verhalten der correspondirenden Stickstoffbase, des Amyl-

triäthylammoniumoxyds, welches bei der Destillation in Diäthylamin und ölbildendes Gas zerfällt, sprechen zu Gunsten der ersten Ansicht. Hiernach schied sich auch in diesem Falle Aethylwasserstoff aus und die Zerlegung des triäthylammoniumoxyds müßte durch die Gleichung :



gedrückt werden. Experimentell bleibt die Frage vor der Hand unentschieden.

Versuche in der Methylreihe.

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Versuche liefern ein hinreichend ausgeführtes Bild der Phosphorbasen. Wir dürfen uns daher bei der Beschreibung unserer Versuche mit den Methylkörpern kürzer fassen.

Trimethylphosphin. — Wir haben diesen merkwürdigen Körper nach demselben Verfahren erhalten, welches wir für die Darstellung der Aethylbase ausführlich beschrieben haben. Zinkmethyl und Phosphorchlorür liefern die Verbindung von Zink und Trimethylphosphin, aus welcher man die Base mittelst Kali austreibt. Alle Vorsichtsmaßregeln, welche wir bei der Darstellung der Aethylbase angegeben haben, gelten im erhöhtem Grade für den Methylkörper. Da das Zinkmethyl weniger Sauerstoff noch viel gieriger anzieht, so muß man den Strom möglichst lang und stätig unterhalten. Die Wirkung des Zinkmethyls auf Phosphorchlorür steht an Heftigkeit der Reaction zwischen wasserfreier Schwefelsäure und Aetzbaryt nicht nach. Man kann daher die Mischung sehr langsam genug vornehmen.

Bei der Austreibung des Trimethylphosphins aus der Zinkverbindung mittelst Kali ist Kühlung mit Eis absolut noth-

wendig, da dieser Körper ungleich flüchtiger ist, als die Aethylbase. Die Destillation muß in wasserstoffgefülltem Raume vorgenommen werden und der Strom des Gases möglichst langsam fließen, indem sonst trotz der sorgfältigsten Abkühlung eine beträchtliche Menge des Körpers in dem Wasserstoff verdampft, was schon des beinahe unerträglichen Geruchs der Methylbase halber zu vermeiden ist.

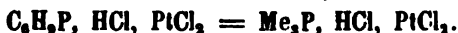
Das Trimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von unbeschreiblichem Geruch, welche auf Wasser, in dem sie unlöslich ist, schwimmt. Der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt zwischen 40° und 42° , was mit Paul Thénard's Beobachtung übereinstimmt. Das Trimethylphosphin zeigt eine noch weit größere Anziehung für den Sauerstoff, als die entsprechende Aethylbase. An der Luft raucht es und entzündet sich leicht. Destillirt man selbst frisch bereitete Base, so bekleidet sich die Retorte am Ende der Operation mit einer ähnlichen Netze von Krystallen, wie es bei der Destillation der Aethylbase beobachtet wurde. Diese Krystalle, welche eben so zerfließlich sind, lassen sich leicht in größerer Menge erhalten, wenn man die Methylbase einem langsamen Strom trockener Luft preisgibt. Sie sind, wie kaum erwähnt zu werden braucht, das Oxyd des Trimethylphosphins.

Gegen Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen, endlich gegen die Säuren verhält sich das Trimethylphosphin wie die Aethylbase, nur sind die Wirkungen wo möglich noch rascher und kräftiger.

Wir haben uns begnügt, das aus Zinkmethyl dargestellte Trimethylphosphin durch eine Platinbestimmung zu identificiren.

Trimethylphosphin-Platinchlorid. — Die Lösung der Methylbase in Chlorwasserstoffsäure liefert mit Platinchlorid einen orangegelben, undeutlich krystallisirten Niederschlag, der dem entsprechenden Aethylkörper ähnlich, sich bei 100°

etzt und deshalb für die Analyse über Schwefelsäure
 ocknet werden muß. Er enthält :



4021 Grm. Platinsalz hinterließen 0,1402 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
Aeq. Trimethylphosphin . . .	76,0	26,94	—
„ Chlorwasserstoffsäure . . .	36,5	12,93	—
„ Chlor	71,0	25,16	—
„ Platin	98,7	34,97	34,86
Aeq. Platinsalz	282,2	100,00.	

Phosphomethylumjodür. — Weiße Krystallmasse, durch
 irkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von
 ethylphosphin erhalten. Diese Verbindung, welche sich
 siedendem Alkohol besonders leicht umkrystallisiren läßt,
 is schönste Product der Reihe. Frisch bereitet zeigt es
 Silberglanz des sublimirten Naphtalins. An der Luft
 st es sich langsam.

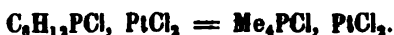
Die Zusammensetzung dieses Körpers ist durch die For-
 $C_3H_{12}PJ = Me_4PJ$ ausgedrückt.

455 Grm. Jodür gaben 0,5870 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethylum . . .	91	41,75	—
1 „ Jod	127	58,25	58,14
1 Aeq. Jodür	218	100,00.	

Behandelt man die Lösung dieses Jodürs mit Silberoxyd,
 erhält man die äußerst kaustische Lösung des Phospho-
 methylumoxyds.

Phosphomethylum - Platinchlorid. — Die Lösung dieses
 s mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt
 t ein schönes Platinsalz, welches aus siedendem Wasser
 hlausgebildeten Octaëdern anschießt; in Alkohol und
 r ist es unlöslich. Es enthält :



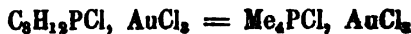
0,6365 Grm. Platinsalz gaben 0,2120 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethylum	91,0	30,73	—
3 „ Chlor	106,5	35,95	—
1 „ Platin	98,7	33,32	33,30
1 Aeq. Platinsalz . . .	296,2	100,00.	

Phosphomethylum-Goldchlorid. — Darstellung und Eigenschaften sind denen des entsprechenden Aethylkörpers vollkommen ähnlich.

0,3545 Grm. Goldsalz, bei 100° getrocknet, hinterließ nach dem Glühen 0,1630 Grm. Gold.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethylum	91	21,17	—
4 „ Chlor	142	33,02	—
1 „ Gold	197	45,81	45,80
1 Aeq. Goldsalz . . .	430	100,00.	

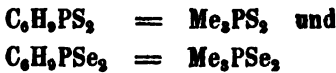
Einwirkung der Wärme auf das Phosphomethylum-Trimethylphosphinoxyd. — Dieselben Erscheinungen wie bei der Aethylreihe, Bildung von Trimethylphosphinoxyd aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, der, man kann sich daran zweifeln, Methylwasserstoff (Sumpfgas) ist.



Die directe Bildung dieses Oxyds durch Sauerstoffaufnahme ist bereits erwähnt worden.

Trimethylphosphin-Sulfid und -Selenid. — Diese Verbindungen gleichen denen der Aethylreihe, nur sind sie leichter und flüchtiger. Die Schwefelverbindung krystallisirt aus der concentrirtesten wässerigen Lösung in dicken, wohl ausgebildeten

seitigen Prismen, welche bei 105° schmelzen. Die Selen-
 ndung krystallisirt gerade wie die Aethylverbindung ;
 schmelzpunkt liegt bei 84° ; sie schwärzt sich, der Luft
 esetzt, unter Abscheidung von Selen, hierbei entwickelt
 auffallend der Geruch des Mesitylens. Auch ohne Ana-
 kann man mit Sicherheit annehmen, das diese beiden
 ndungen



iten.

Schliesslich sei noch der Einwirkung des Jodäthyls und
 odamyls auf das Trimethylphosphin kurz gedacht.

Phosphäthyltrimethyliumjodür bildet sich rasch bei der Ein-
 ng von Jodäthyl auf die ätherische Lösung der Methyl-

Die Verbindung, welche besonders aus siedendem
 ol sehr schön krystallisirt, enthält $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{PJ} = (\text{Me}_3\text{Ae})\text{PJ}$.

135 Grm. Salz gaben 0,4403 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Aethyltrimethylium	105	45,24	—
1 „ Jod	127	54,76	53,67
1 Aeq. Jodür	232	100,00.	

Phosphäthyltrimethylium-Platinchlorid. — Durch Behand-
 mit Silberoxyd erhält man das kaustische Oxyd, welches
 Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid ein in Wasser
 lösliches, in grosen, wohlausgebildeten Octaëdern
 schmelzendes Platinsalz liefert.

95 Grm. Platinsalz gaben 0,700 Grm. Chlorsilber und
 1 Grm. Platin.

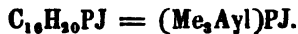
Die Formel



ist :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Aethyltrimethylium	105,0	33,86	—
3 „ Chlor	106,5	34,33	33,95
1 „ Platin	98,7	31,81	31,72
<hr/>			
1 Aeq. Platinsalz	310,2	100,00.	

Phosphamyltrimethyliumjodür. — Die Verbindung lässt sich nur langsam in ätherischer Lösung; sie ist außerordentlich löslich in Wasser. Enthält die ätherische Lösung Phosphorbase oder das Jodäthyl die geringste Menge Feuchtigkeit, so scheidet sich die neue Verbindung als Syrup ab, der nur sehr allmählig erstarrt. Wird, obwohl nur schwach, aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten. Ihre Zusammensetzung ist :



0,5495 Grm. Salz gaben 0,4700 Grm. Jodsilber.

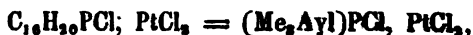
	Theorie		Versuch
1 Aeq. Amyltrimethylium	147	53,65	—
1 „ Jod	127	46,35	46,22
<hr/>			
1 Aeq. Jodür	274	100,00.	

Phosphamyltrimethylium-Platinchlorid. — Das mit Sauerstoff in Freiheit gesetzte Oxyd giebt mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid eine in Wasser sehr lösliche Verbindung, welche in prachtvollen tief orangegelben sphärisch gruppierten Nadeln anschießt. Sie löst sich ohne Zersetzung und krystallisiren.

I. 0,8275 Grm. Platinsalz gaben 1,009 Grm. Chlorwasserstoff und 0,231 Grm. Platin.

II. 0,2455 Grm. Platinsalz gaben 0,3010 Grm. Chlorwasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel :



wie folgende Vergleichung zeigt :

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
mg. Amyltrimethylium	147,0	41,74	—	—
Chlor	106,5	30,24	30,16	30,33
Platin	98,7	28,02	27,91	—
<hr/>				
mg. Platinsalz	352,2	100,00.		

Die Analyse dieses Platinsalzes beschließt den experimentellen Theil unserer Arbeit. Zur leichteren Uebersicht bringen wir noch folgende Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen :

Methylreihe.

Methylphosphin	Me_3P
„ -Platinchlorid	$\text{Me}_3\text{P}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$
Methylphosphinoxyd	Me_3PO_2
„ sulfid	Me_3PS_2
„ selenid	Me_3PSe_2
Phosphomethylumjodür	Me_4PJ
„ -Platinchlorid	$\text{Me}_4\text{PCl}, \text{PtCl}_2$
„ -Goldchlorid	$\text{Me}_4\text{PCl}, \text{AuCl}_3$
Phosphäthyltrimethylumjodür	$(\text{Me}_3\text{Ae})\text{PJ}$
Phosphäthyltrimethylum-Platinchlorid	$(\text{Me}_3\text{Ae})\text{PCl}, \text{PtCl}_2$
Phosphamyltrimethylumjodür	$(\text{Me}_3\text{Ayl})\text{PJ}$
Phosphamyltrimethylum-Platinchlorid	$(\text{Me}_3\text{Ayl})\text{PCl}, \text{PtCl}_2$

Aethylreihe.

Aethylphosphin	Ae_3P
„ -Platinchlorid	$\text{Ae}_3\text{P}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$
Aethylphosphinoxyd	Ae_3PO_2
„ sulfid	Ae_3PS_2
„ selenid	Ae_3PSe_2
Phosphäthylumjodür	Ae_4PJ
Phosphäthylum - Platinchlorid	$\text{Ae}_4\text{PCl}, \text{PtCl}_2$

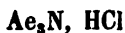
Phosphäthylum-Goldchlorid . . .	$Ae_4PCl, AuCl_3$
Phosphomethyltriäthylumjodür . .	$(MeAe_3)PJ$
Phosphomethyltriäthylum-Platinchlorid	$(MeAe_3)PCl, PtCl_3$
Phosphamyltriäthylumjodür . . .	$(Ae_3Ayl)PJ$
Phosphamyltriäthylum-Platinchlorid .	$(Ae_3Ayl)PCl, PtCl_3$

Indem man die in vorstehender Abhandlung gezeichneten Phosphorkörper nochmals überblickt, läßt sich kaum eine Vergleichung derselben mit den entsprechenden Verbindungen der Stickstoff-, Arsen- und Antimonreihe abweisen. Ob man die Zusammensetzung dieser Körpergruppen betrachtet, man ihre Eigenschaften ins Auge faßt, die schlagendsten Analogieen, ein fast vollkommener Parallelismus lassen sich nicht verkennen; dieselben Formeln, dieselben Verbindungsverhältnisse, dieselben Zersetzungen.

Diese Analogie spricht sich besonders deutlich in diesen Körpern aus, welche dem Ammoniumtypus angehören. In diesen seltsamen Verbindungen scheint der Stickstoff, Phosphor, das Arsen und das Antimon absolut dieselbe Rolle zu spielen. Namentlich sind es die Oxyde dieser organischen Metalle, in denen die Analogie der Zusammensetzung eine Uebereinstimmung der Eigenschaften, — und zumal der hervorstechender Eigenschaften, — bedingt, welche fast in allen Richtungen verfolgt werden läßt. Begnügt man sich in der That, die Reactionen dieser Oxyde zu studiren, wäre es schwer, so verschiedene Elemente, wie Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, in so gleichartigen Verbindungen zu vermuthen, und man könnte überdiets in dem kommen, diese Körper mit dem Kali oder Natron zu wechseln, denen sie an kaustischer Energie nicht nachstehen. Nur das Verhalten der Oxydhydrate in der Wärme ist

det die Abkömmlinge des Stickstoffs von den entsprechenden Verbindungen in der Phosphor-, Arsen- und der Antimonreihe.

Betrachtet man auf der andern Seite die Verbindungen, welche dem Ammoniaktypus angehören, so erkennt man, wie electropositiv der Character dieser Körper von dem Stickstoff gegen das Antimon hin an Intensität gewinnt. Dem Triäthylamin und dem Triäthylamin geht in der That die Fähigkeit ab, sich mit dem Sauerstoff, dem Chlor, dem Brom, dem Schwefel u. s. w. zu verbinden, welche den entsprechenden Gliedern der Phosphor-, Arsen- und Antimonreihe in hohem Grade eigen ist. Das Triäthylamin vereinigt sich nur mit den Säuren zu Verbindungen von der Formel :



welche offenbar Ammoniumverbindungen sind.

Die entsprechenden Ammonium-Glieder der Arsen- und Antimonreihe hat man bis jetzt noch nicht darstellen können. Triäthylarsin und das Triäthylstibin verbinden sich nur mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel u. s. w. zu salzartigen Verbindungen von der Zusammensetzung :



In der Phosphorreihe endlich sind beide Klassen repräsentirt. Das Triäthylphosphin bildet sowohl die Analoga des Triäthylamins, als auch die Körper, welche den Verbindungen des Triäthylarsins und Triäthylstibins entsprechen. Es hat zunächst die dem Ammoniumtypus angehörenden Verbindungen :



dann aber auch die Salze :



Die Phosphorverbindungen stehen also zwischen Gliedern der Stickstoffreihe auf der einen und der Arsen-Antimonreihe auf der andern Seite in der Mitte. Doch es sich nicht verkennen, daß sie sich ihrem ganzen Verhalten nach eher den Arsen- und Antimonverbindungen schmiegen, als den Verbindungen des Stickstoffs. Und es kann nicht auffallen, wenn man die innigen Beziehungen zwischen Phosphor und Arsen nach anderen Richtungen verfolgt. Phosphor und Arsen bilden wohl charakteristische polybasische Säuren; die Säuren des Antimon sind bis jetzt kaum hinreichend untersucht, aber die Säuren des Stickstoffs, die so genau erforscht sind, hat man bis jetzt sämtlich basisch befunden. Endlich scheint sich diese nähere Beziehung zwischen Phosphor, Arsen und Antimon auch bei Betrachtung der Aequivalente dieser Körper herauszustellen. Zwischen den Aequivalenten des Phosphor und Arsens bemerkt man dieselbe Differenz, welche das Aeq. des Arsen von dem des Antimons unterscheidet.

	Differenz	
Phosphor	31	} 44
Arsen	75	
Antimon	120	} 45

Das Stickstoffäquivalent zeigt diese Beziehung nicht.

Die angedeutete relative Stellung der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon findet sich ebenfalls in dem Verhalten der Wasserstoffverbindungen



gesprochen.

Das Ammoniak ist ein starkes Alkali, der Phosphorwasserstoff verbindet sich nur noch mit der Jod- und Bromwasserstoffsäure. In dem Arsen- und Antimonwasserstoff ist die Fähigkeit, mit den Säuren Verbindungen einzugehen, vollkommen erloschen. In diesen Wasserstoffverbindungen ist in der That die Abstufung in dem chemischen Verhalten noch weit entschiedener gegeben, als in trimethylirten und triäthylirten Abkömmlingen. Betrachtet man die beiden Endglieder der Reihe, das Ammoniak und Antimonwasserstoff, so gestalten sich hier die Eigenschaften so verschieden, daß man auf den ersten Blick nur mit einem Zusammensetzungsparallelismus zu thun zu können scheint.

In den methylirten und äthylirten Abkömmlingen dieser Wasserstoffverbindungen ist der chemische Character im Allgemeinen außerordentlich potenzirt, und schon aus diesem Grunde müssen hier die Unterschiede der ursprünglichen Verbindungen minder scharf hervortreten.

Wir können diese Abhandlung nicht schliessen, ohne dem unermüdllichen Hülfen zu gedenken, welche uns während der langwierigen Untersuchung bei den analytischen Bestimmungen von Herrn Dr. A. Leibius, bei den zahlreichen Vervollständigungen von den Herren William Perkin und Chr. Mann geleistet worden ist, für welche wir denselben dankbarem Danke verpflichtet sind.



Schlacken-Analysen vom Hochofen zur Teichhütte bei Gittelde am Harz;

von Dr. Th. Gerding.

Durch Herrn Fr. Ulrich (früher Hüttengehülfe auf der Teichhütte bei Gittelde, jetzt zu Ocker) wurde ich ersucht, einige bei der dortigen Verhüttung von Eisensteinen abfallende Schlacken der Analyse zu unterwerfen, deren Resultate hier mitgetheilt werden mögen.

Die Eisensteine, welche die Teichhütte verschmilzt, sind, den Berichten des Herrn Ulrich zufolge, kalkige und kieselige Braun- und Spatheisensteine vom Iberge bei Grund, wozu noch öfters häufig Schwerspath bricht, ferner kieselige Spatheisensteine, weniger Braun- und Rotheisensteine aus den Gruben des Gegenthals bei Lautenthal, und schliesslich ein kalkhaltiger Rotheisenstein mit häufigen Liasversteinerungen, aus dem hervorgeht, dass er von Echte und Kohlefeld. — Besondere schlackebildende Bestandtheile werden nicht zugesetzt, sondern sucht durch eine zweckmäßige Gattirung der mannichfaltigen Eisensorten eine günstige Schlackenbildung zu erzielen. Vor dem Schmelzen werden die gröbereren Eisensteine einer Röstung, theils in freien Haufen, theils in einem Schacht unterworfen. Der Durchschnittsgehalt der Beschickung beträgt 37 pC., und man erzeugt, indem man mit kalter Luft und Holzkohlen arbeitet (welchen letzteren mitunter Kalkscheite zugesetzt werden), ein weisses Roheisen, das sich dem Spiegeleisen nähert, und vorzügliches Stabeisen sowie auch guten Stahl liefert. — Feinere Gufswaaren lassen sich jedoch aus diesem Eisen nicht bereiten.

Besonders bemerkenswerth ist eine der bei diesem Hochofenproceß abfallenden krystallisirten Schlacken, grü-

ie Varietät, welche dem quadratischen Systeme angehört deren specifisches Gewicht 2,602 entspricht.

Zur Analyse wurden die am deutlichsten ausgeprägten Kugeln nebst den dieselben umgebenden kugelig-strahligen Kugeln verwendet, welche sich durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von gallertartiger Kieselerde und Entwicklung von Schwefelwasserstoff, vollständig auflösen ließen. Zur höheren Oxydation des nachgebliebenen Eisens und Mangans wurde ein wenig Salpetersäure zugesetzt, und nach dem Abdampfen zur Trockne, nach der Wäschung der trockenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure Verdünnung mit Wasser wurde die abgeschiedene Kalkerde abfiltrirt, mit den später gesammelten Mengen getrocknet, gegläht und gewogen. — Das Filtrat wurde nach möglichem Eindampfen, zur Fällung von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniak versetzt. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde die darin enthaltene Kalkerde durch saures Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde gewaschen, nachdem derselbe unter gelinder Digestion sich vollständig abgesetzt hatte, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gegläht, mit kohlen-saurem Ammoniak benetzt, eingetrocknet und nach abermaligem gelindem Glühen als kohlen-saurer Kalk gewogen. Die in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Talkerde wurde als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niedergeschlagen und nach bekannter Art in Form von phosphorsaurer Talkerde gewogen und daraus berechnet.

Der ursprünglich durch Fällung mit Ammoniak erhaltene Niederschlag (von Fe, Mn und Al) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit vielem Wasser verdünnt, und dann allmählig, unter beständigem Umrühren, mit kohlen-saurem Natron neutralisirt. Die hierdurch erhaltenen Basen (Eisenoxyd und Thonerde) wurden nach

der bekannten Methode in Salzsäure aufgelöst und die Thonerde durch wiederholtes Ausziehen mit Kalilauge getrennt und mit Chlorammonium gefällt. Das auf diese Weise abgeschiedene Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und durch Titiren mit übermangansaurem Kali bestimmt.

Die vom Eisen- und Thonerdeniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit unterchlorigsaurem Natron versetzt und das dadurch gefällte Manganoxydhydrat geglüht und als Oxyd-Oxydul gewogen. — In der vom Manganoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit wurde die noch vorhandene Talkerde nach bekannter Art gefällt und mit der früher erhaltenen größeren Menge bestimmt.

Von Kali und Natron zeigten sich bei der qualitativen Analyse nur unwesentliche Spuren. — Der Schwefelgehalt wurde aus einer besonders gewogenen Menge der Schlacke durch Umwandlung in Schwefelsäure und Fällung der entstandenen Säure mittelst Chlorbaryum bestimmt und berechnet. — Außerdem mag noch erwähnt werden, daß bei der Controle der Analyse für die Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxyds noch ein anderes Verfahren angewandt wurde. Die durch Ammoniak gemeinschaftlich gefällten Thonerde-Basen wurden zu dem Ende in Salzsäure gelöst und die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt. Aus dem einen Theile wurden wiederum beide Basen durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde alsdann auf einem Filter gesammelt, nach dem Aussüßen getrocknet, geglüht und gewogen. In dem andern Theile wurde das Eisen durch Titiren mit übermangansaurem Kali bestimmt, die betreffende Menge auf Eisenoxyd berechnet und so das Verhältniß des Eisenoxyds zur Thonerde in dem Niederschlage ermittelt.

Als procentische Zusammensetzung der erwähnten Schlacke ergab sich demnach folgende :

Procentische Zusammensetzung	Sauerstoffmengen	
SiO ₂	44,65	23,62
Al ₂ O ₃	17,00	7,96
CaO	20,97	5,98
MgO	6,98	2,79
FeO	6,40	1,42
MnO	2,54	0,51
S	0,74	—
K u. Na	0,72	—
<hr/>		
100,00.		

Zur Analyse einer anderen Schlackenvarietät wurde ein s abweichendes Verfahren angewendet.

Diese bräunliche, *poröse* Schlacke ist sehr undeutlich tallisirt und das spec. Gewicht derselben entspricht 2,482.

Nach der Abscheidung der Kieselsäure vermittelt Salzsäure wurde das Filtrat, wie früher angegeben worden ist, Ammoniak im Ueberschufs versetzt; der dadurch erhaltene Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd wurde in Salzsäure gelöst, während Kalkerde und Thonerde wie bei dem ersten Verfahren bestimmt wurden. Die salzsaure Lösung wurde zur Trennung der Thonerde wiederholt mit Kalilauge behandelt, und nachdem die alkalische Lösung von dem gefällten Eisen- und Manganoxyd abfiltrirt worden war, wurde die Thonerde aus der Lösung mit Chlorammonium gefällt.

Das ungelöste Eisenoxyd und Manganoxyd wurde nach gründlichem Auswaschen in Salzsäure gelöst, dann erhitzt zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxyd mit kohlensaurem Natron annähernd gesättigt, mit essigsäurem Ammoniak im Ueberschufs versetzt und nach gehöriger Verdünnung einer dem Siedepunkt ziemlich nahen Temperatur ausgesetzt.

Das hierdurch gefällte Eisenoxyd wurde auf früher angeführte Weise bestimmt. Das in Lösung gebliebene essigsaure Manganoxydul wurde durch kohlensaures Natron gefällt und dann aus dem durch Glühen erhaltenen Manganoxydoxydul die Menge des Manganoxyduls berechnet. Der Schwefelgehalt wurde, wie bei der ersten Analyse angegeben worden ist, bestimmt.

	Procentische Zusammensetzung	Sauerstoffmengen
SiO ₂	44,00	23,28
Al ₂ O ₃	16,69	7,81
CaO	20,96	5,97
MgO	7,05	2,82
FeO	6,62	1,47
MnO	3,09	0,69
S	1,16	—
K u. Na	0,43	—
	100,00.	

Die procentische Zusammensetzung der beiden Schlackenvarietäten ist, wie leicht ersichtlich, fast übereinstimmend. Faßt man nun die $\bar{A}l$ und $\bar{S}i$ als isomorph zusammen, ergibt sich für die erste Schlacke das Sauerstoffverhältniß von R zu $\bar{S}i + \bar{A}l$, wie $11,70 : 31,62 = 2 : 5,4 = 3 :$ Hierfür läßt sich als einfachstes Verhältniß durch Zerlegung folgendes aufstellen :

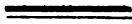
$$\begin{array}{l} 2 : 6 \\ + 1 : 2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2 : 6 \\ + 1 : 2 \end{array}} \right\} \text{oder} \quad \begin{array}{l} 6 : 18 \\ + 3 : 6 \end{array}, \text{ so da\ss die Schlacke}$$

demnach als eine Verbindung von einem Trisilicat und einem Silicat betrachtet werden könnte, in welcher sich die Äquivalente der einatomigen Basen = 2 : 1 verhalten, und die Formel $R_2\bar{S}i_2 + 6 R\bar{S}i$ entsprechen.

Für die andere Schlackenvarietät, deren Zusammensetzung mit der ersten nahe übereinstimmt, stellt sich ebenfalls eben dasselbe Verhältniß heraus, und mithin könnte jene Annahme der Isomorphie auch hierfür eben dieselbe Formel aufgestellt werden.

Nimmt man nun aber die $\bar{A}l$ als Basis an, so findet in Zusammensetzung der ersten Schlacke das Sauerstoffverhältniß von $\bar{R} : \bar{A}l : \bar{S}i = 11,70 : 7,96 : 23,62$ statt, oder zu $= 3 : 2 : 6$.

Für die zweite Schlacke ergibt sich das Sauerstoffverhältniß von $\bar{R} : \bar{A}l : \bar{S}i = 10,95 : 7,81 : 23,28$, oder ebennahezu $= 3 : 2 : 6$. Demnach läßt sich für eine jede beiden Schlackenvarietäten die Formel $3 \bar{R}\bar{S}i + 2 \bar{A}l\bar{S}i$ stellen.



Ueber ein neues Reagens auf Stickstoffbasen;

von Dr. *Sonnenschein*.

Phosphormolybdänsäure giebt nach früher schon von mitgetheilten Beobachtungen in sauren Lösungen mit Ammoniumsalsen eine durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnete Färbung *).

Fortgesetzte Untersuchungen über das Verhalten dieser Färbung gegen andere dem Ammoniak entsprechende Körper ergeben, daß sie sich gegen die übrigen stickstoffhaltigen Basen fast ohne Ausnahme ähnlich verhält.

Um ich näher zu den erlangten Resultaten übergehe, so gebe ich hier noch einmal die practisch bewährteste Darstellungsweise einer das oben erwähnte Reagens enthaltenden Lösung an:

Molybdänsäures Ammoniak wird durch c-phosphorsaures Ammonium gefällt, der wohl ausgewaschene gelbe Niederschlag

in Wasser suspendirt und mit kohlensaurem Natron bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Diese wird bis zur Trockne abgedampft und dann zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks geglüht. Ist hierbei die Molybdänsäure theilweise reducirt worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockene Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und dann mit so viel Wasser vermischt, dafs aus 1 Theil der trockenen Salzmasse 10 Theile Lösung entstehen. Diese nach dem Filtriren goldgelbe Flüssigkeit mufs möglichst geschützt vor dem Einflufs ammoniakalischer Dämpfe aufbewahrt werden.

Setzt man zu einer solchen Lösung Ammoniak, irgend ein Alkaloid oder ein Salz derselben, so entsteht, auch wenn nur eine verschwindend geringe Menge verwendet wird, ein Niederschlag, der wie folgt beschaffen ist :

von Aethylammonium	hellgelb flockig,
Diäthylammonium	„ „
Triäthylammonium	„ „
Teträthylammonium	„ „
Mercuroteträthylammonium	„ „
Mercuramin	„ pulverig,
Methylammonium	„ flockig,
Dimethylammonium	„ „
Trimethylammonium	„ „
Tetramethylammonium	„ „
Amylammonium	„ „
Diamylammonium	„ „
Triamylammonium	„ „
Tetramylammonium	„ „
Mercurotetramylammonium .	„ „
Anilin	„ „
Morphium	„ „

on Narcotin	bräunlichgelb flockig,
Chinin	weißgelb „
Cinchonin	„ „
Codein	bräunlichgelb voluminös,
Strychnin	weißgelb „
Brucin	ockergelb flockig,
Veratrin	hellgelb „
Jervin	„ „
Aconitin	„ „
Emetin	„ „
Thein	„ voluminös,
Theobromin	„ „
Solanin	citrongelb pulverig,
Atropin	hellgelb flockig,
Colchicin	orangegeb „
Delphinin	graugelb voluminös,
Berberin	schmutziggelb flockig,
Chinolin	citrongelb „
Sinamin	schwefelgelb „
Daturin	hellgelb „
Coniin	„ voluminös,
Nicotin	„ „
Piperin	braungelb flockig.

iese Niederschläge verhalten sich im Allgemeinen dem beschriebenen phosphormolybdänsauren Ammoniak. Sie sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich oder sehr schwer löslich. Am besten in verdünnter Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure löst sie theilweise beim Kochen zu einer klaren, beim Erkalten sich wieder trübenden Flüssigkeit auf. Salpetersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum von Wasser löslich, beim Kochen aber löst sie den Niederschlag auf und

scheidet ihn beim Erkalten wieder größtentheils ab. Zuweilen erhält der Niederschlag hierbei ein etwas verändertes Ansehen; so z. B. wird der ursprünglich hell gefärbte Morphin-niederschlag als braungelbes Pulver aus der Essigsäure wieder ausgeschieden.

In Oxalsäure ist der Niederschlag in der Kälte ebenfalls unlöslich, beim Kochen löslich, ohne beim Erkalten wieder ausgeschieden zu werden.

Weinsteinsäure und Citronensäure verhalten sich ähnlich; bei letzterer findet besonders leicht eine Reduction der Molybdänsäure statt.

In caustischen, kohlen-sauren, borsäuren und phosphorsäuren Alkalien ist der Niederschlag, meistens unter Abscheidung des Alkaloïds, leicht löslich, etwas schwieriger in essigsäuren und weinsäuren Alkalien.

Alkalische Erden und die Verbindungen derselben mit Kohlensäure, so wie Silberoxyd, Bleioxyd und deren kohlensaure Salze zersetzen den Niederschlag bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsäuren Erd- oder Metalloxydsalzes und Abscheidung des Alkaloïds. Hierbei wird ein gutes Mittel geboten, aus dem Niederschlag das Alkaloïd abzuscheiden.

Wie schon erwähnt entstehen die Niederschläge auch bei einer außerordentlichen Verdünnung der Alkaloïdlösungen. So z. B. bringt 0,000071 Grm. Strychnin in einem Centimeter Lösung des Reagens noch einen sehr deutlichen Niederschlag hervor. Der Umstand, daß die Niederschläge in verdünnter Salpetersäure, die etwas von dem Reagens gelöst enthält, unlöslich sind, macht es nach direct angestellten Versuchen möglich, Alkaloïde *quantitativ* aus ihren Lösungen zu fällen, worüber ich noch das Nähere mittheilen werde.

Die meisten nicht stickstoffhaltenden organischen Verbindungen, wie Digitalin, Mekonin u. s. w., geben bei

Niederschläge; andere zu den Farbstoffen gezählte Körper zwar Niederschläge, jedoch sind dieselben von denen Basen hervorgebrachten sehr leicht zu unterscheiden. Auch einige stickstoffhaltende Körper verhalten sich das Reagens indifferent. Zunächst alle Säuren, als: Wasserstoffsäure, Hippursäure, Harnsäure u. s. w. Dann noch, nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen: Sinaplin und Asparagin.

Wollte man annehmen, daß der basischen Eigenschaft oben aufgezeichneter Reihe von Stickstoffverbindungen ähnlichen Körper das dem Ammoniak analoge Verhalten das Reagens zuzuschreiben sei, so könnte die Nichtreaktion des Harnstoffs und des Sinaplins auffallen, da ausgeprägtere basische Eigenschaften besitzen, als das in dieser Reihe befindliche Piperin.

Man wird aber von dem Grade der Basizität abgesehen und annehmen, daß nicht diese, sondern die Constitution der Stickstoffverbindungen das Verhalten gegen das Reagens bedingt, daß nur Ammoniak-(Ammonium-)Basen Niederschläge hervorbringen, so könnte, wenn der Harnstoff als Amid betrachtet wird, die Abweichung im Verhalten durch die Annahme erklärt werden, daß die oben verzeichneten Basen zu den Ammoniakbasen gehören. Demnach würde Piperin, als aus einer Verbindung des Stickstoffs mit dem Amin isomeren Picolin mit einem andern bisher nicht näher definirbaren Stoff bestehend, einen Niederschlag hervorbringen, während die Amide: Asparagin, Harnstoff und die Stickstoffverbindungen derselben keine Niederschläge hervorbringen. Sinaplin gehört aber zu den Harnstoffverbindungen, da es in den Untersuchungen von Hofmann und Cahours als Harnstoff zu betrachten ist.

Das angegebene Verhalten giebt der erwähnten Verbindung eine ausgedehnte Anwendbarkeit in der Chemie.

Sie wird dadurch zunächst ein allgemeines Reagens für Alkaloïde (nach oben, mit Ausschluß der Amide), welche vor den übrigen Reagentien dieser Art den Vorzug hat, daß es in sehr verdünnten und sauer reagirenden Auflösungen Niederschläge hervorbringt, und somit ein vortreffliches Mittel giebt, Auszüge organischer Körper auf ihren Alkaloïdgehalt zu prüfen, bei Körpern von zweifelhafter Natur sofort festzustellen, ob sie zu den Basen gehören u. s. w.

Außer dem allgemeineren wissenschaftlichen Interesse, welches die Phosphormolybdänsäure nach den gegebenen Andeutungen darbietet, scheint dieselbe auch noch von praktischer Bedeutung werden zu können durch ihre Anwendung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Alkaloïde.

Es ist genugsam bekannt, daß bei Untersuchungen dieser Art die Hauptschwierigkeit darin besteht, aus organischen Gemengen diese Körper so abzuscheiden, daß die spezifische charakteristische Reaction damit vorgenommen werden kann. Diese Schwierigkeit wird bedeutend vermindert, wenn die Abscheidung des Alkaloïds aus einer sauren wässrigen Lösung bewerkstelligt werden kann, weil hierbei von diesen herein Körper, als Eiweiß, Fette u. s. w., ausgeschlossen werden, welche bei dem weiteren Gange der Untersuchung hinderlich sein können. Da nun die Phosphormolybdänsäure die Benutzung solcher Lösungen gestattet, also bedeutende Vortheile vor den übrigen gebräuchlichen Scheidungsmitteln darzubieten schien, so habe ich zur Feststellung eines günstigen die Benutzung derselben basirten Untersuchungsganges verschiedene Versuche angestellt, von welchen ich einige hier mittheile :

I. Der zerstofsene Samen von *Colchicum autumnale* wurde mit Chlorwasserstoffsäure haltendem Wasser ausgezogen.

der Auszug im Wasserbade concentrirt, von der wäh-
 les Abdampfens ausgeschiedenen braunen Masse abfiltrirt
 un so lange mit Phosphormolybdänsäure versetzt, als
 h noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde mit
 r, welches etwas Phosphormolybdänsäure enthielt, aus-
 chen und noch feucht mit kohlen saurem Baryt im
 schufs gemengt, die gewonnene Masse unter Umrühren
 asserbade eingetrocknet und dann mit Aether aus-
 n.

nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges blieb
 morphe glänzende gelblich gefärbte Masse zurück, von
 n kratzendem Geschmack, welche außerordentlich
 krystallisirt erhalten werden konnte, dann aber ein
 erk von blumenkohlartigen Krystallen bildete. Dieser
 übte eine außerordentliche reducirende Kraft auf
 loid aus, als der Versuch gemacht wurde, ein Doppel-
 nit demselben darzustellen. Mit Jodtinctur entstand
 eine braunrothe Masse, starke Salpetersäure wurde da-
 violett gefärbt. Ein Kaninchen, welchem etwas von
 Körper (Colchicin?) eingegeben wurde, starb, nach-
 sehr vermehrte Darmentleerung gehabt hatte, nach
 r 6 Stunden. Der Inhalt des Magens und der Ge-
 wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezo-
 nd mit dem erhaltenen Auszug wie mit dem aus dem
 erhaltenen verfahren. Hierbei erhielt ich dieselbe in
 und Alkohol lösliche Masse, welche sich gegen Jod-
 und starke Salpetersäure vollständig eben so verhielt

Ein Loth gepulverte Krähenaugen wurden mit ven-
 nen organischen Substanzen, als Amylum, Zucker,
 s. w. gemengt und das Gemenge mehrere Wochen
 gelassen. Die in Fäulnifs übergegangene Masse wurde
 orwasserstoffsäure digerirt, das Filtrat mit Phosphor-
 änsäure gefällt und der Niederschlag durch Digestion

mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zersetzt, dann getrocknet und mit Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten derselben blieb eine krystallinische Masse zurück, in welcher sich Brucin als Strychnin auf die bekannte Weise dargestellt werden konnte.

III. 60 Tropfen Opiumtinctur Pharmacop. Boras. wurden mit organischen Körpern verschiedener Art gemischt. Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde die Masse wie oben behandelt. Hierbei erhielt ich eine deutliche Reaction auf Morphin.

IV. Ein Gran Strychnin wurde mit vegetabilischen und animalischen Substanzen der verschiedensten Art gemischt. Die halbflüssige Masse blieb mehrere Monate stehen. Es trat zuerst eine sehr starke Fäulnis ein, worauf die Masse allmählig eintrocknete, bis zuletzt eine stark verschimmelte trockene Substanz zurückblieb. Diese wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen und der Auszug in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit Phosphormolybdänsäure ohne Weiteres gefällt und der Niederschlag mit caustischer Baryterde im Ueberschuss gemengt und getrocknet. Die eingetrocknete Masse mit Alkohol behandelt lieferte eine Lösung, die, selbst braun gefärbt, einen braun gefärbten Rückstand beim Verdunsten hinterließ, in welchem deutlich Krystalle wahrnehmbar waren. Diese gaben auf Schwefelsäure und chromsaurem Kali die bekannte Strychninreaction. — Der andere Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung wurde mit einer heißen Auflösung von Chlorblei lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Nach dieser abfiltrirt und das überflüssige Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas entfernt worden war, erhielt nach dem Filtriren eine helle Lösung, welche nach dem Abjagen des Schwefelwasserstoffs mit Phosphormolybdänsäure den reinen hellgelben Niederschlag gab, aus welchem

Das Alkaloid ausgeschieden und in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung war ungefärbter als bei dem vorhergehend beschriebenen Verfahren, und hinterließ fast ganz reine Strychninlösung, welche die bekannte Reaction auf eine ausgezeichnete Weise zeigten.

Ein Kaninchen wurde mit einer Strychninlösung, die 1 Gran enthielt, getödtet. Der Cadaver wurde bis zur vollständigen Fäulnis liegen gelassen, und da hierbei die Leiche in einer fauligen Masse zergangen war, aus welcher keine bestimmten Theile mehr absondern ließen, so wurde das Ganze mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure beaufschlagt und der Auszug mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Hierdurch erhaltene Niederschlag war sehr voluminös und durch theilweise Reduction der Molybdänsäure grünlich gefärbt. Nachdem er durch caustische Baryterde zersetzt wurde durch Alkohol eine sehr bitter schmeckende Lösung erhalten, welche beim Verdunsten eine amorphe, beim durchscheinenden Firnis eintrocknende Masse liess, mit welcher die Strychninreaction nicht deutlich erhalten werden konnte. Dieses war nur möglich, nachdem der Rückstand mehreremal mit Aether behandelt worden und die erhaltenen Auszüge wieder verdunstet waren. Hierbei wurde eine dem Leim ähnliche Substanz als in Aether unlöslich ausgeschieden.

I. Da nun nach dem Vorhergehenden der durch das Strychnin in einem Auszug organischer Körper entstandene Niederschlag neben dem Alkaloid auch noch fremdartige färbende Substanz, und, wie directe Versuche bestätigten, auch noch Leim enthalten kann*), so wird es in manchen Fällen nöthig, das durch den Niederschlag abgeschiedene Alkaloid vor Anstellung

*) Leim wird durch Molybdänsäure vollständig aus seinen Lösungen gefällt.

der speciellen Reaction zu reinigen. Der hierbei zu folgende Weg wird durch die jedesmaligen Umstände be Manchmal ist es nützlich, vor Anwendung des Reagens färbenden fremden Stoffe durch ein Metallsalz zu meistens aber ist es vorzuziehen, ohne Rücksicht auf durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen färbenden Salzen, das Alkaloid durch das Reagens zu fällen, es aus Niederschlag durch eine Basis abzuscheiden und dann zu reinigen, welches bei den in Aether löslichen am besten dieses Lösungsmittel geschieht.

VII. Mit Berücksichtigung der angeführten Thatsachen kann nun folgender Gang zur Abscheidung von Alkaloiden aus organischen Gemengen befolgt werden :

Das Gemenge wird mit Wasser, welches mit Salzsäure stark angesäuert worden ist, wiederholt ausgezogen, der Auszug bei 30° bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft, dann mit Wasser verdünnt und nach mehrstündigem Stehenlassen an einem kühlen Orte filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Phosphormolybdänsäure im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag filtrirt, mit Wasser gewaschen, dem etwas Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure zugesetzt worden, ausgewaschen und dann nach vollständigem Auswaschen noch feucht in einen Kolben gespült. In denselben wird caustischer Baryt bis zur alkalischen Reaction hinzugesetzt, und nachdem der Kolben mit einem Entwicklungsvorrichtung versehen worden, welches mit einem salzsäurehaltigen Kugelapparat in Verbindung steht, anfangs gelinde, dann stärker erhitzt. Ammoniak und die etwa vorhandenen flüchtigen Alkaloide werden ausgetrieben, an die Salzsäure gebunden und können nun auf eine passende Weise untersucht werden. Der Rückstand in dem Kolben wird vorsichtig bis zur Trockne eingedampft, nachdem vorher durch einen Strom von Kohlensäure die überschüssige Baryt-

worden, und dann mit starkem Alkohol ausgezogen. Verdunsten des Alkohols bleibt das Alkaloid nun entweder in einem so reinen Zustande zurück, daß die specifischen Reactionen damit angestellt werden können, oder es vorher noch durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Aether gereinigt werden.

Außer den hier mitgetheilten haben vielfach in meinem Laboratorium wiederholte Versuche die Zweckmäßigkeit der angegebenen Verfahrensweise und besonders die Brauchbarkeit der Phosphormolybdänsäure als Fällungsmittel für Alkaloide ergeben, so daß ich auf dieselbe als ein bei chemischen Untersuchungen in vielen Fällen sehr schätzbares Mittel aufmerksam mache.

Untersuchung einiger Sorten württembergischer Weine
den Jahren 1783, 1811, 1846, 1854, 1855
und 1856;

von Dr. *Paul Bronner* in Stuttgart.

Die neuere chemische Literatur ist reich an Arbeiten über eine große Zahl europäischer und außereuropäischer Weine. Die meisten dieser Untersuchungen haben spanische, böhmische, ungarische und Rhein-Weine zum Gegenstand; württembergische Weine ist mir dagegen keine vollständige Arbeit bekannt geworden, wohl aber sind Bestimmungen des spec. Gewichts, des Zucker- und Säuregehalts

von *Weinmosten* vorhanden. Es schien mir defstalb ganz unnützes Unternehmen zu sein, württembergische Weine aus guten Lagen auf ihren Alkohol-, Säure-, Extract- und Zuckergehalt zu untersuchen.

Das Material ist mir aus dem Keller der königl. Kammer zur Verfügung gestellt worden. Nr. 3 ist in Fässern, alle übrigen in Fässern.

Durch diese Untersuchung suchte ich mir zugleich Gewissheit zu verschaffen, ob die Balling'sche saccharometrische Weinprobe hinreichend genaue Resultate gebe, wenigstens für die Praxis — namentlich die *Weinveredlung* anwendbar zu sein. Die unten folgende Tabelle enthält

a. Das spec. Gewicht des frischen Weins, bei $12^{\circ},5 = 15^{\circ},6$ C.

b. Das spec. Gewicht des auf etwa $\frac{1}{2}$ eingekochten und mit Wasser wieder bis zum anfänglichen Volumen verdünnten Weins.

c. Den Alkoholgehalt, durch Destillation bestimmt. 100 CC. Wein wurden unter Zusatz von etwas Kreide (die etwa vorhandene Essigsäure zurückzuhalten) auf etwa $\frac{1}{2}$ abdestillirt, das Destillat mit Wasser wieder auf 100 CC. gebracht und von diesem Gemisch bei $15^{\circ},6$ C. das spec. Gewicht bestimmt. Offenbar hat der so erhaltene verdünnte Weingeist genau denselben Gehalt an absolutem Alkohol, wie der Wein. Die Tabelle von Drinkwater (*Muspraktische technische Chemie*, S. 271) giebt die dem spec. Gewicht entsprechenden Gewichtsprocente an absolutem Alkohol an. Ich wählte die Drinkwater'schen Bestimmungen, weil dieselben durch die Zahlen von Fownes (daselbst S. 281) vollkommen bestätigt worden sind, während die Tabelle von Meissner mit den Beobachtungen Anderer weniger genau übereinstimmt.

1. Den Alkoholgehalt, durch Rechnung aus a und b
den. Bekanntlich drückt, wenn a und b die oben ange-
gebene Bedeutung haben, $1 + a - b$ das spec. Gewicht
Weingeistes aus, der denselben Gehalt an absolutem
Alkohol besitzt, wie der Wein. Die Zahlen c und d mußten
übereinstimmen; da dies bei vier Bestimmungen hin-
reichend genau der Fall war, habe ich das fernere Destil-
lation unterlassen.
2. Den Alkoholgehalt, nach Balling's Formeln be-
rechnet. Bezeichnet m die Saccharometeranzeige des frischen
Weins, n die des gekochten und wieder auf sein ursprüng-
liches Volumen gebrachten, c die Attenuationsdifferenz, so
ist der Alkoholgehalt $A = (n - m) c$. (Balling, Wein-
prüfung, S. 112.)
3. Den Extractgehalt, direct bestimmt. 20 Cubikcenti-
meter Wein wurden im Wasserbad eingedampft, der Rück-
stand noch zwei Stunden lang der Temperatur des kochenden
Wassers ausgesetzt, unter eine Glasglocke über concentrirte
Phosphorsäure gebracht und nach 6 bis 8 Stunden die Menge
des Extracts bestimmt.
4. Den Extractgehalt nach Balling. Die Saccharometer-
anzeige n des gekochten Weins ist zugleich der Extract-
gehalt.
5. Die Menge des Zuckers, oder, richtiger gesagt, die
Menge sämmtlicher auf alkalische Kupferlösung reducirend
wirkender Substanzen des Weins, als wasserfreier Trau-
cker berechnet. Zur Erkennung der Beendigung der
Reduction mußte die Kersting'sche Probe (Blutlaugensalz-
lösung und verdünnte Säure) zu Hülfe genommen werden,
die überstehende Flüssigkeit stets gelblich oder bräunlich
war. Nur bei ziemlichem Ueberschuss an caustischer
Natronlauge konnten übereinstimmende Resultate erlangt wer-

den. Bei alledem ist die Bestimmung des Zuckers die wenigsten sichere. Siehe ferner unten.

i. Die Menge der freien Säure, als Weinsäurehydrat berechnet. Die Bestimmung geschah durch Titiren einer verdünnter kohlenstofffreier Natronlauge, die auf Zehntel-Normalkleesäure gestellt war. Jeder Cubikcentimeter dieser Zehntel-Normalnatrons entsprach daher 0,0075 Grm. Weinsäurehydrat. Die Beendigung der Reaction ist, der dunkeln Färbung wegen, die der Wein annimmt, nicht mit Lackmuspapier, sondern nur mit Lackmuspapier zu erkennen.

k. Das spec. Gewicht des Weinmosts, aus welchem Wein entstanden ist, nach Balling, durch Berechnung gefunden. Hierzu diente die Formel $p = \frac{n - m}{q - 1} + n$, bei n und m die bei e angegebene Bedeutung haben, q die Attenuationsquotienten vorstellt. Da jedoch im Traubenmost auch Weinstein enthalten ist, der bei der Gährung und beim Lagern sich zum größten Theil ausscheidet, so ist, um den Einfluss desselben auf Vergrößerung des spec. Gewichts des Weinmosts einigermaßen Rechnung zu tragen (nach Balling, S. 115), etwa 0,5 zu obigem Werth von p zu addiren. Die so erhaltenen Saccharometerprocente wurden nach Tabelle IV in Balling's Gährungschemie in spec. Gewicht umgewandelt.

l. Das spec. Gewicht des Weinmosts durch Beobachten an der Kinzelbach'schen Mostwage in den betreffenden Jahrgängen bestimmt.

Nr.	Spec. Gewicht		Alkohol in Gewichts-			Extract in pC.		Zucker	Freie	Spec. Gewicht des	
	a. fri-	b. ge-	c. durch	d. durch	e. nach	f. direct	g. nach	in pC.	i. als Wein-	k. durch	l. durch
	d. schen	koch-	Destil-	Rechn.	Balling's	bestimmt	Balling	als was-	säure-	Rechnung	Beobach-
	Weins	ten	lation	a. a. u. b	Formeln	bestimmt		serfreier	hydrat	nung	tung
	Weins	Weins						Trauben-			
								zucker			
1. 1783r	0,9971	1,0085		6,69	6,96	2,25	2,12	0,18	0,70	1,0810	94°=1,094
2. 1811r	0,9971	1,0093		7,23	7,47		2,32	0,20	0,77	1,0784	92°=1,092
3. 1846r	0,9944	1,0092	9,20	9,05	9,12		2,30	0,21	0,58	1,0756	86°=1,086
4. 1854r	0,9941	1,0086		8,84	8,91		2,15	0,13	0,67	1,0679	80°=1,080
5. 1855r	0,9938	1,0079	8,55	8,55	8,66	1,98	1,97	0,09	0,73	1,0725	82°=1,082
6. 1855r	0,9944	1,0070		7,50	7,74		1,75	0,08	0,65	1,0725	80°=1,080
7. 1855r	0,9944	1,0078	7,92	8,06	8,24		1,95	0,11	0,69	1,0725	87°=1,087
8. 1855r	0,9951	1,0084		7,99	8,17		2,10	0,16	0,65	1,0725	82°=1,082
9. 1855r	0,9980	1,0115		8,13	8,29	2,82	2,87	0,20	0,56	1,0702	80°=1,079
10. 1856r	0,9981	1,0105		7,37	7,60		2,62	0,16	0,90	1,0767	79°=1,079
11. 1856r	0,9982	1,0117		8,13	8,30		2,92	0,13	0,75	1,0767	80°=1,080
12. 1856r	0,9937	1,0084	8,80	8,98	9,04		2,10	0,11	0,70	1,0788	92°=1,092
13. 1856r	0,9941	1,0083		8,62	8,71		2,07	0,13	0,83	1,0766	84°=1,084

Aus dieser Zusammenstellung lassen sich nun, wie es scheint, folgende Schlüsse ziehen :

a) *In Bezug auf die Weine selbst.*

Die rothen Weine haben ein entschieden größeres spezifisches Gewicht und damit zusammenhängend einen größeren Extractgehalt, als die weissen. Bei Nr. 1 und 2 ist das spezifische Gewicht durch das Alter und die damit verbundene Concentration (in den Fässern) größer geworden, als es ursprünglich war.

Auffallend ist der geringe Alkoholgehalt der beiden ältesten Weinsorten 1 und 2; ohne Zweifel war derselbe ursprünglich größer, denn nur stärkere Weine konnten sich so lange Zeit gut erhalten. Der Alkoholgehalt hat also durch das Zehren bedeutend abgenommen; es verhalten sich demnach die Wände der Fässer durchaus nicht in gleicher Weise zum Wein, wie die Thierblase (in den bekannten Sömering'schen Versuchen). Es wäre durch Versuche zu entscheiden, ob dem Zehren durch äußerliches Ueberziehen der Fässer mit Wasserglas entgegengewirkt werden könnte, ob dadurch der Qualität des Holzes zu schaden, d. h. ohne zum „Ersticken“ zu disponiren.

Wenn man von Nr. 1 und 2, als abnormen Qualitäten absieht, so erkennt man, daß die besseren württembergischen Weine einen Gehalt an freier Säure zwischen 0,5 und 0,8 Proc. und einen Alkoholgehalt von über 8 Gewichtsprocenten zeigen. Beim Veredeln der Weine ist demnach hierauf Rücksicht zu nehmen.

Der sogenannte Zucker macht nur einen kleinen Theil des Extracts aus, in obigen Weinen höchstens 1/10 desselben. Uebrigens scheint es mir zweifelhaft, ob der Körper, welcher auf alkalische Kupferlösung reducirend wirkt, wirklich Zucker ist; denn es ist auffallend, daß sich eine so geringe Zuckermenge

ige neben einer verhältnismässig bedeutenden Menge hefebildender Stoffe, die in jedem nicht *sehr* alten Wein noch vorhanden sind, unzersetzt hätte erhalten sollen. Ist man nämlich zu abgelagerten Weinen (denen sogar nach mehrmaliger Schönung ein beträchtlicher Theil ihrer hefebildenden Substanzen entzogen worden sein kann) käuflichen Traubenzucker (d. h. mittelst Schwefelsäure bereiteten Reiszucker) zu, so geräth der Wein bei geeigneter Temperatur früher oder später in erneuerte Gährung. Nr. 4 enthält noch so viel hefebildende Stoffe, dass $\frac{1}{10}$ seines Gehalts an Traubenzucker, den ich innerhalb 10 Tagen nachher zugesetzte, vollständig vergohr; möglich, dass die hefeerregende Kraft des Weins dadurch nicht erschöpft ist; denn ich führte den Versuch nicht zu Ende.

b) *In Bezug auf die Untersuchungsmethoden.*

Die Zahlen c und d stimmen, wie zu erwarten stand, überein. Die Zahlen e nach Balling's Formeln sind niedriger, mit Ausnahme von Nr. 3, sämmtlich zu hoch. Der Unterschied ist jedoch unbedeutend und nicht gröfser, als der Unterschied zwischen d und denjenigen Zahlen, die man auf Grund der Zugrundelegung der Meissner'schen Tabelle statt der Balling'schen erhalten haben würde. Man wird daher, wenigstens für die Praxis, die durch ihre grofse Einheit sich auszeichnende Untersuchungsmethode Balling's anwenden können.

Die Uebereinstimmung zwischen f und g ist ebenfalls vollkommen befriedigend. Eine genaue directe Bestimmung des Extractgehalts ist äufserst zeitraubend; sobald nämlich das Extract Syrupconsistenz angenommen hat, hält es mit grofser Zähigkeit Wasser zurück, so dass nur eine über 100° gehende Temperatur oder mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad darauf folgendes längeres Verweilen über Schwefelsäure

zu constanten Zahlen führt. Es wird deshalb der Extrahalt zweckmäßiger nach Balling, als direct, bestimmt werden.

Zwischen den Zahlen k und l ist jedoch keine Uebereinstimmung zu bemerken. Offenbar ist der Einfluss der Traubensaft enthaltenen hefebildenden Stoffe auf Vergrößerung seines spec. Gewichts kein geringer; diesen Balling jedoch nicht oder nicht genügend berücksichtigt Ueberhaupt dürfte die Richtigkeit einiger in Balling's W aufgeführter Zahlen bezweifelt werden müssen; dort ist z. S. 112 bis 116 angegeben, daß ein rother Melniker W von 9,016 Gewichtsprocenten Alkohol und 2,35 pC. Extrahalt eine ursprüngliche Mostconcentration von 19,175 pC. — d. h. ein spec. Gewicht von $1,079 = 79^{\circ}$ — gehabt habe. Dies ist jedoch sicherlich viel zu wenig; denn Nr. 3 und Nr. 4 sind die beiden einzigen der von mir untersuchten Weine, die einen gleich hohen Alkoholgehalt und nahezu denselben Extractgehalt besitzen, zeigten 92° und 94° (an der Kiazbach'schen Wage). Ferner soll weißer Czernoseker W von 9,80 Gewichtsprocenten Alkohol- und 2,12 pC. Extrahalt nur einer ursprünglichen Mostconcentration von 20 pC. entsprechen. Dies ist ebenfalls zu niedrig; denn wenn der ganze Extractrückstand aus Zucker bestanden hätte, wären $20,26 - 2,12 = 18,14$ pC. Zucker in der Gärung verschwunden und diese hätten im günstigsten Falle 9,25 pC. Alkohol liefern können; war aber kein Zucker im Extrahalt enthalten, so war im Most nur $20,26 - 2,12 = 18,14$ pC. Zucker vorhanden, der bei vollständiger Vergärung ohne allen Verlust höchstens 9,25 pC. Alkohol, aber nicht 9,80 pC. liefern konnte.

Man sieht, daß die für die Praxis allerdings nicht so wichtige, aber wissenschaftlich interessante Aufgabe:

gegebenen Wein dessen ursprüngliche Mostconcentration zu bestimmen, noch nicht gelöst ist.

In Bezug auf die von Kletzinsky in der Wiener medicinischen Wochenschrift 1855 aufgestellte Behauptung, dass die Menge der Phosphorsäure im Wein ein ganz richtiges Kriterium zur Beurtheilung der Güte der Weine abgibt, besser als die Menge des Extracts und Alkohols, untersuchte er Nr. 1 auf seinen Phosphorsäuregehalt. 100 Cubikcentimeter Wein wurden mit Salmiak und Ammoniak vermischt, welches jedoch nicht reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, sondern ein Gemenge derselben mit einem flockigen dunkelbraunen Niederschlag *) abgeschieden wurde, der, getrocknet und gegläht, 0,067 Grm. wog. Dieses beträgt, als phosphorsaure Ammoniak - Magnesia betrachtet, nahe 1 pC., eine Menge, die so gering ist, dass eine fernere Anwesenheit der Phosphorsäure in den übrigen Weinsorten nicht mehr überflüssig erscheinen mußte.

Der Gehalt an Asche in Nr. 1 betrug 0,25 pC.

Stuttgart, im Juni 1857.



zur die näheren Bestandtheile des Scammoniums;
von Dr. *Franz Keller* in Speyer.



Unter dem Collectivbegriffe „Harze“ pflegt man in der organischen Chemie eine Menge von Körpern verschiedenster Art zu vereinigen, welche nur den einen gemeinschaft-

Ein Beweis, dass der Wein früher roth gewesen und nur durch das Alter weiß oder vielmehr gelb geworden war.

lichen Gattungscharacter haben, daß man, etwa mit Ausnahme der aus ätherischen Oelen durch einfache Oxy- oder Wasserstoffsubstitution entstandenen Harze, über ihren chemischen Grundbestand wenig mehr als gar Nichts weiß. Schon die Verschiedenheit der Bildung und Gewinnung deutet auf wohl eben so verschiedene Constitutionen. Während die einen als normale Absonderungen zu betrachten sind, werden andere erst durch Einschnitte in Stengel und Wurzel gewonnen, sind sonach Säfte, welche noch zur Ernährung der Pflanze bestimmt sind. Wieder andere erhält man sich erst durch den einfachen Stich oder die Einimpfung fermentartigen Stoffen durch Insecten, namentlich der Cochenille und Aphisarten auf verschiedenen Pflanzentheilen. Der Honigthau scheint ebenfalls nichts anderes zu sein, als durch massenhafte Anhäufung von Blattläusen und Verletzung der Blätter entstandene zuckerhaltige Ausschwitzung.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Menge verschiedener Harze nach gewissen Grundsätzen zu ordnen, denen jeder den Character der herrschenden chemischen Richtung an sich trug. So z. B. hat Unverdorben nach ihrem Verhalten zu Basen in stark, mäßig- und schwach electronegative und in indifferente Harze eingetheilt. Johnston hat die Radicale zu bestimmen gesucht, welche Harzgruppen zu Grunde liegen, und so die schwefelhaltigen der Ferulaarten von den schwefelfreien getrennt. Auch seine Systematik der Harze, die er sämmtlich auf Typen von der Formel $C_{40}H_{32}O_x$ und $C_{40}H_{24}O_x$ zurückführen will, einseitig genannt werden muß, so gebührt ihm das große Verdienst, durch gute Elementaranalysen der dargestellten Harze sichere Anhaltspunkte für spätere Untersuchungen geliefert zu haben. Namentlich sind es die wenigen s. g. Harze mit hohem Sauerstoffgehalte, die schon früher die Vermuthung erweckten, daß sie zer-

uppen enthielten. Als die erste Arbeit in dieser Richtung veröffentlichte Dr. G. Kayser die in diesen Annalen enthaltene Untersuchung über das Jalappenharz, zu- über das in Aether unlösliche Harz der Wurzel von *Convolvulus schiedeanus*. Er erkannte, daß dieses Harz durch ein mit Alkalien unter Aufnahme von Wasser in eine übergeführt und durch Salzsäure in einen neutralen Körper und in Zucker gespalten wird. Er stellte das von ihm Rhodeoretin genannte Harz in die danach sehr kleine Reihe von Glucosiden.

äter unterwarf Dr. W. Mayer (diese Annalen LXXXII) das Harz einer wiederholten Untersuchung, welche zur Aufklärung einer rationelleren Formel für das später von ihm als Convolvulin genannte Harz, so wie zu einer genaueren Kenntniss in die Bildung der Glucosidsäure und deren Spaltung.

In einer anderen Abhandlung macht uns Dr. Mayer bekannt, daß auch in Aether löslichen Harze von *Convolvulus orizabum* dem Jalappin, bekannt, welches er ebenfalls als ein Glucosid erkannte und dessen Spaltungsproducte nach ihm beschrieben sind.

Die vorliegende Arbeit gilt einem anderen sog. Harze der Familie der Convolvulaceen, dem Scammonium, welches ebenfalls als ein Glucosid erwies, das den beiden genannten Harzen wenigstens in seiner elementaren Zusammensetzung homolog zu sein scheint.

Das Scammonium wird bekanntlich durch Einschnitte in die Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., welche namentlich in Kleinasien cultivirt wird, und Ausfliefsenlassen des Milchsaftes gewonnen. Auch von *Periploca Secamone* L. Theil des in den Handel gebrachten Harzes stammen. Haupt läßt die pharmaceutische Waarenkunde für eine weitere Unterscheidung der Scammoniumsorten und ihrer Verwandtschaften Abstammung noch Manches zu wünschen übrig.

Durch Austrocknen desselben an der Sonne erhält man das sog. Jungfernsammonium, *Sc. virgineum*, *Sc. in lacrya*. Nach Landerer's Mittheilungen wird in vielen Gegenden (Smyrna) die Wurzel (samt Stengel und Blättern?) gekocht und das Extract in einem Kessel erkaltet lassen. Das reine Harz schwimmt oben an und bildet die beste Sorte, während die unteren Schichten als geringere Qualität ebenfalls in den Handel kommen. Als so gewonnenes Harz scheint die in manchen Apotheken sich findenden, von Blascaris durchsetzten halbverkohlten Massen betrachtet werden müssen, deren Wirksamkeit sehr in Frage zu stellen. Nach dem bekannten Droguisten Hasselquist kommt das beste Scammonium aus der Umgebung von Aleppo.

Nach Russel liefert eine Wurzel in 12 Stunden 1 Drachmen Harz, so dafs bei dem hohen Preise selbst schlechter, mit Brodteig, Kalk u. a. Stoffen verfälschter Waare, dem gegenwärtigen enormen Preise von 24 Gulden per Pfund die Arbeit gewifs als eine recht lohnende erscheinen mag.

Ich hatte Gelegenheit, bei der nachstehenden Untersuchung sehr verschiedene Sorten von Harz kennen zu lernen; unter anderen kamen mir muschelige Stücke von hellgrauer Farbe, von grofser Härte, nur an der Oberfläche mit hellem Harz überstrichen, vor, welche an Weingeist 20 pC. abgaben und deren unlöslicher Rückstand fast ganz aus Stärkmehl bestand.

Ein sehr reines Harz erhielt ich durch die Basset'sche Handlung in Mannheim in hellgrauen bestäubten Stücken unter der Bezeichnung Jungfernsammonium. Auf dem Papier glänzend, grünlich-schwarz. Beim Befeuchten mit Wasser auf der Oberfläche matt werdend, mit Wasser zusammengerieben eine Emulsion gebend. Es erweichte schnell auf der Zunge und hinterliefs einen kratzenden Geschmack im

purgirende Wirkung war schon in kleinen Dosen bar.

Im Zerreiben verbreitete es einen eigenthümlichen Geruch.

Weingeist und Aether mit Zurücklassung eines geringen Rückstandes löslich. Eine andere Sorte von gelber Farbe und mattem Bruch enthielt viel Chlorwasser, was die Reinigung sehr erschwerte. Zur Darstellung des Harzes wurde dasselbe gepulvert, mit Alkohol versetzt und mit frisch ausgeglühter Knochenkohle ausgekocht, die filtrirte Lösung mit Wasser bis zu anfängender Trübung versetzt und noch ein- oder zweimal mit Knochenkohle behandelt, bis die Lösung völlig farblos erschien.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterließ beim Verdunsten im Wasserbad unter Wasserzusatz ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Harz, welches man durch Ziehen mit einem Glasstabe den schönsten Seidenstrich ziehen konnte. Es wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und im Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei es brüchig und durchsichtig wurde und leicht gepulvert werden konnte.

Das Pulver erschien vollkommen weiß.

Man zog diese Behandlung einer Auflösung in Aether vor, welche mich überzeugte, daß dem Harze kleine Mengen von Harz anhafteten, wie dies auch von Pelouze und Recker bei der Gerbsäure beobachtet worden.

Zur Vorbereitung für die Analyse wurde das Harz längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bis es kein Wasser mehr an Gewicht abnahm.

Zur Verbrennung geschah mit der von Prof. v. Liebig empfohlenen Mischung von reinem Bleioxyd mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes von doppelt-kohlensaurem Kali.

0,1942 Grm. Harz gaben 0,404 CO₂ und 0,146 H₂O.

0,1624 Grm. Harz lieferten 0,3375 CO₂ und 0,1224 H₂O.

Hieraus berechnet sich die im weiteren Verlaufe
Untersuchung zu rechtfertigende Formel :

	berechnet		gefunden		Mittel d. Analysen
C	76 = 456	56,78	56,69	56,67	56,65
H	67 = 67	8,34	8,34	8,42	8,39
O	35 = 280	34,88	—	—	34,96
	803	100,00			100,00

Johnston stellte für das Scammonium die Formel C₄₀H₃₃O₂₀ auf; die von ihm erhaltenen Resultate, nach dermaligen Kohlenstoffäquivalent zu 6 (H=1) berechnet, folgende :

	berechnet		Mittel der Analysen
C	40 = 240	55,42	54,69
H	33 = 33	7,69	7,72
O	20 = 160	36,89	36,59
		433.	

Kohlenstoff und Wasserstoff sind sonach zu niedrig, Sauerstoff zu hoch gefunden. Die verdoppelte Formel C₈₀H₆₆O₄₀ mit der obigen verglichen würde 41 O erforderlich, sonach gegenüber obigen Resultaten um 6 Aeq. Sauerstoff und 4 Aeq. Kohlenstoff zu hoch erscheinen.

Da mir Johnston's Originalabhandlung in den Philosophical Transactions nicht zu Gebote steht, muß ich mich auf die Vermuthung beschränken, daß das Harz vor der Analyse auf 100° erhitzt oder geschmolzen wurde.

Trägt man reines Scammonium in eine kochende Lösung ein, so wird es unter Entwicklung eines aromatischen an Hopfenöl erinnernden Geruches zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, aus welcher das Harz durch Salzsäure wieder gefällt wird. Man entfernt den Baryt durch verdünnten Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und kocht

seitig kleiner Mengen überschüssig zugesetzter Schwefelsäure mit frisch gefälltem aufgeschlämmtem Bleioxyd. Die filtrirte Lösung ist eine kleine Menge gelösten Bleisulfid abzuscheiden. Man erhält so eine klare Flüssigkeit, welche beim Abdampfen im Wasserbade eine amorphe, rissige, gummiartige Masse, ohne Spuren von Crystallisation, darstellt. Läßt man dieselbe kurze Zeit stehen, so scheiden sich sternförmige Gruppen eines fetten Oils ab, welcher im Wasser unlöslich ist und daher leicht abgedampft werden kann.

Das Scammonium geht sonach durch Kochen mit Alkalien über Schwefelsäure über, welche ich als *Scammoninsäure* bezeichne. Neutrale Metallsalze geben mit derselben keine Niederschläge, basisch-essigsäures Bleioxyd erzeugt einen voluminösen Niederschlag.

Ich zog es vor, statt der Säure, die ohnehin wegen ihrer sehr hygroskopischen Eigenschaften und ihrer großen Neigung, sich zu zersetzen, keine genauen Resultate verspricht, ein Salz zu analysiren. Zu diesem Behufe wurde eine Lösung von Scammoninsäure mit einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak versetzt und mit neutralem essigsäurem Bleioxyd gefällt. Der flockige, leicht sich absetzende Niederschlag wurde wiederholt in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der kleinsten Menge von Ammoniak abgeschieden. Am Filter läßt er sich nicht gut auswaschen, da er bald nach zu einer harzigen Masse zusammensinkt, die vom Papier zu entfernen ist, daher wurde er durch Decantiren gereinigt. Der über Schwefelsäure ausgesetzte Niederschlag konnte ohne Gewichtsverlust auf 130° erhitzt werden.

15 Grm. gaben $0,6052 \text{ CO}_2$ und $0,2250 \text{ H}_2\text{O}$.

1 Grm. lieferten $0,2478 \text{ PbO}$, $\text{SO}_2 = 0,181 \text{ PbO}$.

7 Grm. lieferten $0,0752 \text{ PbO}$.

Hieraus berechnet sich unter Annahme derselben Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten wie im Harze nachstehende Formel :

	berechnet	gefunden ^{*)}
C 76 = 456	34,77	34,55
H 64 = 64	4,88	5,23
O 43 = 344	26,29	26,86
4 PbO = 446,4	34,06	33,36
	<hr/> 1310,4	<hr/> 100,00

Freilich ist es nur diese eine Analyse, die ich vor zur Aufstellung der Formel benutzen kann; doch war Verbrennung ziemlich befriedigend, nur die Different Bleiverbindung läßt den Sauerstoff wechselnd erscheinen. Wenn man bedenkt, wie schwer es ist, nicht krystallisirende Bleiverbindungen mit organischen Körpern von constanten Zusammensetzung zu erhalten, scheint es allerdings geringer, andere Salze zur Bestimmung des Aequivalentes zu benutzen. Dennoch zeigt obige Analyse zur Genüge, bei dem Uebergang des Scammonins in die Glucoside nicht einfach die Elemente des Wassers aufgenommen werden, sondern dafs ein nothwendig mit Wasserzersetzung verbundener Eintritt von Sauerstoff stattfindet.

Es ergibt sich hieraus, dafs das wasserfreie Scammonin unter Aufnahme von 11 Aequivalenten Sauerstoff in eine Säure übergegangen ist, welche 4 Aequivalente Basis sondern nach noch 4 Wasser mehr besitzt. Die vierbasische Säure möchte sich theils aus der Aufnahme von 4 Aequivalenten Wasser zur Ueberführung der 2 Aequivalente Kohlenstoff

^{*)} Besser stimmt allerdings die Formel : $C_{76}H_{64}O_{43} = C_{31}H_{64}O_{11} + 4(C_2H_2O_1)$ wobei sich als Endproduct der Zersetzung nach Abzug aller deren Factoren $C_2H_2O_1 = 4(C_2HO_1) =$ Ameisensäure ergibt würde.

in?) $C_{24}H_{20}O_{20}$ in Zucker $C_{24}H_{24}O_{24}$, oder durch die
 sische, darin enthaltene Scammonolsäure und die den
 ten nach darin befindlichen 2 Aeq. Buttersäure er-

ersetzt man die Lösung der Glucosidsäure oder eine
 ng des Harzes in Kalilauge mit einem Ueberschufs
 hwefelsäure und kocht mit der Vorsicht, dafs man das
 pfende Wasser fortwährend erneuert, da sonst leicht
 ng der Flüssigkeit eintritt, so trübt sich dieselbe bald;
 eiden sich zahlreiche Oeltröpfchen auf der Oberfläche
 es entweicht viel flüchtige Säure mit dem eigenthüm-
 von Mayer bei dem Jalappaharz ebenfalls bemerkten
 nach Johannisbrod. Nach dem Erkalten findet man
 ige Schichte zu einer strahlig - krystallinischen Masse
 arkem Seidenglanz erstarrt, welche sich ringförmig an
 andungen des Gefäßes angelegt hat.

urch wiederholtes Auswaschen mit heißem Wasser er-
 an sie rein, ihr Schmelzpunkt liegt bei 55 bis 56° C.;
 sser ist sie nicht löslich, wohl aber in Alkohol und
 ; ihre Lösungen reagiren entschieden sauer. Aus
 ol krystallisirt dieselbe in mikroskopischen Nadeln mit
 : Basis; sie zeigen eine matte Farbe und sind wohl
 ydrat der Säure.

ie mehrmals in heißem Wasser umgeschmolzene Säure
 cuo über Schwefelsäure getrocknet, zeigte beim Er-
 en in einem Luftstrom von 100° keine Gewichtsab-
 .

lit der oben erwähnten Mischung verbrannt lieferten :

4 Grm. 0,473 CO_2 und 0,198 HO.

7 Grm. 0,504 CO_2 und 0,240 HO.

7 Grm. 0,43 CO_2 und 0,223 HO.

als die hierzu passende Formel erscheint :

	berechnet		gefunden			Mittel d. Analyse
C	36 = 216	70,13	70,01	69,74	70,28	70,01
H	36 = 36	11,68	11,95	12,03	12,06	12,00
O	7 = 56	18,19	—	—	—	17,99
	<hr/> 308.					

Das Barytsalz gab folgende Daten :

0,113 Grm. gaben 0,048 $\text{BaOCO}_3 = 32,92$ pC. BaO

0,117 „ „ 0,059 $\text{BaOSO}_3 = 33,33$ „ „

0,106 „ „ 0,054 $\text{BaOSO}_3 = 33,39$ „ „

sonach im Mittel 33,21 pC., entsprechend einem Aequivalent von 310,6, die Säure als zweibasisch angenommen.

Ich nenne diese Säure, deren Salze noch einer genaueren Untersuchung bedürfen, ihrer jedenfalls nahen Beziehungen zu der Jalappinol- und Convolvulinolsäure *Scammonolsäure*. Die zweibasische Natur wird noch wahrscheinlicher durch eine andere Reihe von Salzen einer neuen Darstellung, welche im Mittel 20,54 pC. Baryt ergab.

Behufs Darstellung des Barytsalzes setzt man zu einer warmen weingeistigen Lösung von Scammonolsäure Barytwasser bis zum Vorwalten der alkalischen Reaction. Es erfolgt ein reichlicher voluminöser Niederschlag, der in Wasser so gut wie unlöslich ist, von kochendem Alkohol aber leicht aufgenommen wird. Kocht man zu lange, so daß sich der Weingeist verflüchtigt, so scheiden sich saure Salze ab, welche ein heftiges Stossen bewirken, so daß der Inhalt des Kolbens leicht herausgeschleudert wird.

Man muß durch einen erwärmten Trichter filtriren, bei schon geringer Temperaturerniedrigung das Salz sich abscheidet. Das beim Erkalten der weingeistigen Lösung erhaltene Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Der Niederschlag schwindet beim Trocknen bedeutend und stellt dann eine talkartig glänzende bläuliche Masse dar.

In der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, aus welcher die feste Säure abgeschieden hat, ist Zucker mit der Mayer'schen Probe in reichlicher Menge nachzuweisen. Kupferoxydul fällt ganz besonders schön aus. Ich ver-
e seine quantitative Bestimmung, um weitere Anhalts-
te zur Feststellung des Aequivalents zu gewinnen.

0,454 Grm. reinstes Harz wurden in Kalilauge gelöst, Schwefelsäure unter aller Vorsicht längere Zeit im Ko-
erhalten, nach 24stündigem Stehen von der ausgeschie-
e Säure getrennt und mit einer frisch bereiteten alkali-
e Kupferlösung versetzt.

Die aufgelösten 1,2475 Grm. Kupfervitriol, entsprechend
Aequivalent oder 0,18 Zucker, wurden auf 100 CC. ver-
t, die Lösung des Harzes auf eben so viel. 10 CC. der
erlösung entsprechen 0,018 Zucker. Es wurden ver-
ht für 10 CC. Kupferlösung :

im Mittel 8,5 CC.,

$$\text{sonach } 8,5 : 0,018 = 100 : X = 0,210,$$

ch sind in obigen 0,454 Harz 46,2 pC. Zucker enthalten
daraus gebildet worden, was für ein Kohlenhydrat von
Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ auf ein Aequivalent von 350, für
stzucker ein Aequivalent von 388, oder bei der An-
e von 2 Zucker auf 776 (gefunden 803), auf das Harz
stet.

Auch die Menge der flüchtigen Säure wurde zu be-
nen gesucht, welche beim Kochen der alkalischen Harz-
g mit Schwefelsäure entsteht. Mayer erwähnt des
chs nach Siliqua, der bei der Zersetzung der Glucosid-
i des Jalappenharzes mit Säuren auftritt, doch war die
re nicht bedeutend genug (circa 1 pC. der aus dem
e dargestellten Jalappinsäure), um sie näher zu unter-
en, oder bei Aufstellung der Formel in Rechnung zu
en.

Die Bestimmung des Silbersalzes gab 55,339 pC. Silber, sie ist sonach Buttersäure, für welche die Rechnung 55,339 pC verlangt. Kocht man nicht mit sehr verdünnter Säure, so geht eine kleine Menge von schwefliger Säure über, welche später beim Sättigen mit Barytwasser kleine, normal ausgebildete rhombische Tafeln von Schwerspath erzeugt, die mit den Krystallen des buttersauren Baryts gemengt sind und beim Umkrystallisiren leicht davon getrennt werden können.

Der buttersaure Baryt ist bekanntlich schwer krystallisirbar. Ich erhielt in der dicken Mutterlauge, welche an allen Seiten hin rechtwinkelige Krystallskelette zeigte, deutliche Tetraëder mit gerade abgestumpften Ecken, eine Form welche bis jetzt nicht angegeben wurde.

0,608 Grm. Harz wurde in Kalilauge gelöst und die flüchtige Säure unter guter Abkühlung aufgefangen. Das Destillat forderte zu seiner Sättigung 3,7 CC. einer Barytlösung, wovon 92 CC. zur Sättigung 10 CC. einer Schwefelsäure von 0,679 SO₂ erforderlich waren, sonach entsprechen obige 3,7 CC. = 0,0273 SO₂ = 0,0539 wasserfreier Buttersäure. In 100 Theilen des Harzes sind sonach enthalten circa 10 pC. Buttersäurehydrat, was auf ein Aequivalent von 8 pC. hindeutet.

Ein anderer Versuch gab freilich 406, aber immerhin nahe genug, um zu erkennen, dass in dem Gesamtgewicht des Harzes nur 1 Aeq. Zucker und $\frac{1}{2}$ Aeq. Buttersäure, oder von ersterem 2, von letzterem 1 Aeq. enthalten ist.

Fassen wir die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so ergibt sich im Wesentlichen Folgendes:

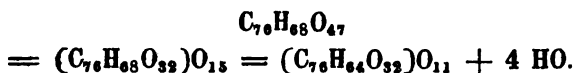
Das sogenannte Scammonium enthält ein Kohlenhydrat (C₁₂H₁₀O₁₀ Dextrin?), gepaart mit mehreren Säuren. Die Zusammensetzung dieses Glucosides im reinen Zustande, das Scammonin, kann dargestellt werden durch die Formel:



Beim Kochen mit caustischen Alkalien entsteht aus dem Oxide eine Säure, die Scammoninsäure, welche bei gleich-

Kohlenstoffäquivalenten sich von dem wasserfreien Harze ein plus von 4 Wasserstoff und 11 Sauerstoff, sonach einen Mehrgehalt von 4 Wasser und 7 Sauerstoff unterliegt. Vier von diesen Wasseräquivalenten sind durch Hydroxyd vertretbar.

Ihre Zusammensetzung ist :

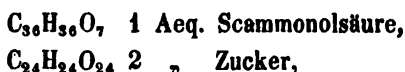


Durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf die Oxidsäure oder die alkalische Harzlösung spaltet sich dieselbe in eine neue Säure, die Scammonolsäure,



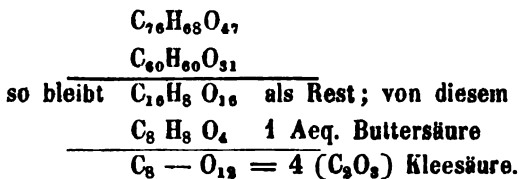
in Zucker. Außerdem bildet sich eine flüchtige Säure, welche als Buttersäure erkannt wurde.

Stellen wir die erhaltenen Spaltungsproducte zusammen, erhalten



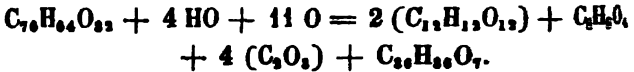
Atomcomplex von $C_{60}H_{60}O_{31}$.

Nehmen wir denselben von der wasserhaltigen Scammoninsäure ab,



Ich hatte anfangs die Formel $C_{76}H_{66}O_{35}$ aufgestellt, aber das von Mayer für das Convolvulin und Jalappin aufgestellte Schema $C_nH_{n-1}O_{31}$ veranlafte mich zu dieser Aenderung, die später durch die Analyse der Scammoninsäure gerechtfertigt erschien.

Der Proceß der Spaltung ist daher folgender :



Die Nachweisung der Kleesäure ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Eine genauere Erkenntniß der Constitution des Scammoniumharzes ist nicht allein von allgemein theoretisch-chemischem und pflanzenphysiologischem Interesse, sondern auch von pharmakodynamischem Werthe, da es gleich dem Jalappenharz zu den kräftigsten Purgirmitteln gehört. Die Bestandtheile für sich können die Ursache dieser Wirkung nicht wohl sein; die Scammonolsäure so wenig, wie die Buttersäure, noch weniger der Zucker; oder wäre die Zersetzung, die das Harz in Berührung mit dem Magensaft oder dem Speichelfermente erleidet, ein Moment des Anstosses zu beschleunigter Verdauung? Immerhin ist die Sache weiterer Versuche werth.

Vorliegende Untersuchungen werden noch ihre weitere Vervollständigung finden durch die Darstellung der Oxydationsproducte des Scammoniums mit Salpetersäure (der jetzt erhaltene Körper hat in seinen physikalischen Eigenschaften mit der Ipomsäure große Aehnlichkeit); fern durch das Verhalten des Harzes zu anderen Oxydationsmitteln, wie der Mischung von Braunstein und Schwefelsäure. Vorläufige Versuche gaben als saures Product Ameisensäure (aus dem Zucker?), ein noch nicht näher untersuchtes Aldehyd und einen neutralen, fettartigen, mit Wasserdampf übergehenden Körper, von dem auch kleine Mengen bei Erhitzen von Harz mit sehr concentrirter Kalilösung erhalten werden.



Ueber das Frangulin;

von Dr. *Arthur Casselmann*.

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Prof. Zwenger in Marburg.)

Die *Cortex Rhamni Frangulae* ist in neuerer Zeit sowohl in chemischer, wie in pharmacologischer Hinsicht mehr untersucht worden. Nach diesen Untersuchungen enthält diese Rinde ausser verschiedenen Salzen, Gerb- und Activstoffen, einen gelben krystallisirbaren Farbstoff, dessen Eigenschaften, Zusammensetzung und Zersetzungsproducte, seit es mir möglich war, dieselben zu erforschen, vorwiegend in der vorliegenden Abhandlung beschrieben werden sollen. Da nämlich die medicinische Wirkung der *Cortex rhamni frangulae* eine grosse Analogie mit der der Rhabarberwurzel zeigt, und da ferner vor nicht langer Zeit der Farbstoff in der Rhabarberwurzel, die *Chrysophansäure* *), als eigentlich wirksame Princip erkannt worden ist, so konnte ich annehmen zu dürfen, dass beide Farbstoffe identisch seien, und von dieser naheliegenden Idee ausgehend, habe ich die Untersuchung dieser Rinde unternommen und in allen Dingen die Natur dieses Farbstoffs zu erkennen festzustellen versucht.

Dieser Farbstoff ist zuerst in Biswanger's Schrift **) *Rhamnus frangula* und *cathartica* erwähnt. Er bezeichnet denselben als einen von Buchner jun. entdeckten und vorwiegend *Rhamnoxanthin* benannten Farbstoff. Ein weiteres

Neues Repertorium für Pharmacie von Buchner, V. Bd., 8. und 9. Heft, S. 392. (Schroff's Versuche über die wirksamen Bestandtheile der Rhabarberwurzel.)

Pharmacologische Studien über *Rhamnus frangula* und *Rhamnus cathartica*. München 1850.

Eingehen auf die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung dieses gelben krystallisirbaren Farbstoffs ist vom Verfasser gänzlich vermieden.

Von Buchner*) selbst erschien weit später, wie die Abhandlung, eine Mittheilung über diesen Farbstoff, wofür er fand, daß ein längere Zeit im pharmacognostischen Cabinet der Universität München aufbewahrtes Stück Wurzelrinde von *Rhamnus frangula* das weiße Stück Papier, worin es eingewickelt, gelb gefärbt hatte. Der Ursache nachforschend, bemerkte er, daß die innere Fläche der Rinde mit einer Menge prächtig goldgelber, seidenartig glänzender Kryställchen bedeckt war. Dieselben für einen eigenthümlichen Farbstoff haltend, versuchte er durch Extraction der Rinde mit Alkohol und mehrfache Behandlung des alkoholischen Extracts mit Aether denselben rein darzustellen. Allein dieses Verfahren sowohl, wie das, ihn mittelst Sublimation in der Art der Benzoësäure zu erhalten, führte zu keinem günstigen Resultat, so daß ich annehmen darf, daß er denselben niemals ganz rein erhalten hat, zu welchem Schluß die Thatsache berechtigt, daß er bei Aufzählung der Eigenschaften der leichten Löslichkeit des Farbstoffs in Alkohol und Aether erwähnt, eine Thatsache, die nur dann eintritt, wenn fremde Beimengungen, hier insbesondere harzige Stoffe, die leichte Auflöslichkeit des reinen Farbstoffs bedingen.

Buchner hat selbst von diesem unreinen Farbstoff nur so geringe Quantitäten erhalten, daß er die chemischen Eigenschaften nicht einmal genau hat studiren können und eine spätere Zeit vertrösten zu müssen geglaubt hat.

Schließlich giebt er an, daß der Farbstoff nicht in der Wurzel, sondern, wenn auch in geringerer Menge, in der Stammesrinde vorkäme.

*) Diese Annalen LXXXVII, 218. 1853.

Diese letztere, der Gegenstand meiner Untersuchung, ist auch von mehreren Andern der Untersuchung unterworfen worden, doch bis jetzt ohne besondern Erfolg. So stellte Vinckler*) in Darmstadt aus der Rinde ein weiniges Extract dar. Hinsichtlich der Gewinnung des Farbzog er die Rinde mit Ammoniak aus und fällte mit Aether, eine Methode, welche ich ebenfalls angewendet

Winckler fand hierbei zwei Farbstoffe, der eine, in Aether ausziehbar, wäre Buchner's „Rhamnoxanthin“, der zweite sei in Aether unlöslich und von dunkelblauer (?) Farbe. Durch wiederholtes Lösen in Aether kann nach ihm der Farbstoff gereinigt (?) werden, mit welcher Methode jedoch ein sehr grosser Verlust an Material verbunden sei. Sublimation wollte Winckler nicht gelingen.

Aus vorliegenden Thatsachen geht zur Genüge hervor, dass der Reindarstellung des krystallisirbaren Farbstoffs keine grossen Schwierigkeiten in dem Wege standen, um genugsam viel zur Untersuchung der Eigenschaften, Zusammensetzung u. s. w. u. s. w. zu erhalten.

Vor Allem lag die Schwierigkeit darin, diesen krystallisirbaren Farbstoff von einem zweiten zu trennen, welcher sehr harziger Natur ist. Ausserdem kommt der krystallisirbare Farbstoff nicht in jeder Rinde vor, vorzugsweise aber in der älteren Rinde der Zweige, während die jüngere frische denselben in so geringem Masse enthält, dass gar oft die Arbeit vergebens ist, wie ich dies leider im Anfang erfahren. Dagegen fand sich hierbei mehr von dem unlöslichen, harzigen Farbstoff vor, der möglicherweise durch Feuchtigkeit und äussere Einflüsse in krystallisirbaren Farbstoff übergehen kann. In dieser Ansicht bestärkt mich besonders der Umstand, dass die Ausbeute von der älteren, so zu

sagen bei den Materialisten abgelagerten Rinde am grünen war.

Ehe ich zu meinen eigenen Arbeiten übergehe, sei mir erlaubt, hier kurz anzuführen, daß Kane in den Beeren der *Rhamnus cathartica* und *lincitoria* ein Zersetzungsprodukt eines eigenthümlichen Farbstoffs (Rhamneïn, Chrysothamnin) entdeckt hat, das er Xanthorhamnia nannte. Um jede Verwechslung zu vermeiden wegen der Aehnlichkeit der Namen habe ich für den Farbstoff, der zuerst rein von mir aus *Rhamnus frangulae* dargestellt worden ist (im unreinen Zustande von Buchner dargestellt „Rhamnoxanthin“ genannt), den Namen „*Frangulin*“ gewählt, und glaube, daß dieser Name um so passender ist, als dieser Farbstoff der *Rhamnus frangula* eigenthümlich zu sein scheint.

Frangulin.

Darstellung. Zur Gewinnung des Frangulins verfährt man folgendermaßen: Die zerkleinerte Rinde wird mehrmals mit ammoniakhaltigem Wasser kochend ausgezogen, wozu am besten die zinnerne Destillirblase eines Dampfapparats zu nutzen kann. Die dunkelroth gefärbten Colaturen versetzt man mit Salzsäure und läßt ruhig absetzen. Beim nächsten Auszug dauert dieß gewöhnlich mehrere Wochen, bei folgenden nur etliche Tage. Die schwarzbraunen Niederschläge werden abfiltrirt, ausgewaschen und unter Zusatz von essigs. Bleioxyd mit 80grädigem Alkohol kochend behandelt. Alkohol löst sich beinahe der ganze Niederschlag mit intensiver braungelber Farbe auf. Durch essigsäures Bleioxyd werden Verunreinigungen, Gerbstoff u. s. w. niedergeschlagen, während die Lösung, die noch heiß filtrirt wird, den Farbstoff in Auflösung enthält. Diese Lösung versetzt man mit dem einfachsten mit Wasser bis zur starken Trübung, erhitzt, bis dieselbe wieder verschwunden, und läßt ruhig stehen.

ten Wochen setzt sich dann meist schon etwas kristal-
das Frangulin ab, welches so lange aus siedendem
umkrystallisirt wird, bis es sich aus der noch heißen
mit Seidenglanz ausscheidet. Nur auf diese Weise
es, den hartnäckig anhängenden amorphen harzigen
stoff zu entfernen, wobei jedoch ein großer Verlust an
kaum zu vermeiden ist.

Die zweite Methode, die rascher zum Ziele führt und
den Verlust des Alkohols vermeidet, welcher
bei obiger Methode durch Verdünnen mit Wasser so
verloren geht, besteht darin, die alkoholische Lösung
abfiltration vom essigsäuren Bleiniederschlag mit Blei-
drat, oder in dessen Ermangelung mit basisch-essig-
Bleioxyd zu schütteln, wodurch alles Frangulin gefällt
Der ausgewaschene, abfiltrirte Niederschlag wird am
mit sehr verdünntem Weingeist übergossen und ver-
Einleiten eines starken Stromes von Schwefelwasser-
zersetzt. Das gebildete Schwefelblei hält, wenn nun
Brei mit kochendem Alkohol ausgezogen wird, den
harzigen Farbstoff zurück. Die so erhaltene Lösung
mit wenig Wasser verdünnt und das sich absetzende
lin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol
gt. Bei dieser Methode ist jedoch der Uebelstand zu
sichtigen, daß beim Einleiten von überschüssigem
elwasserstoffgas, was nicht zu vermeiden ist, dieses
icht zersetzt und Schwefel abscheidet, welcher letztere
ehendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in farblosen
mit dem Frangulin sich ausscheidet und so nicht allein
unreinigungen des Präparats selbst, sondern auch zu
ungen Veranlassung geben kann.

Eigenschaften. Das reine Frangulin bildet citronengelbe
inische Massen mit mattem Seidenglanz. Unter dem
cop erscheint es in hellgelben, durchsichtigen, qua-

dratischen Tafeln. Es schmilzt bei ungefähr $+ 249^{\circ} \text{C}$. dem es unter Entwicklung von gelben Dämpfen und weiser Zersetzung anfängt, in goldgelben, mikroskopischen Nadeln zu sublimiren. Es ist ohne Geruch und Geschmack in Wasser fest und ganz unlöslich, dagegen vollständig in 160 Theilen 80procentigem warmem Alkohol, welcher Lösung es sich beim Erkalten beinahe vollständig krystallinisch wieder ausscheidet, sogleich aber beim dünne mit Wasser. Kalter Aether löst fast gar nicht, kochender nur eine geringe Menge, dagegen löst es sich wieder in kochenden fetten Oelen, Benzol und Terpentin.

Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte in dunkelrubinrother Farbe, die beim Erhitzen in braun übergeht, auf Zusatz von Wasser wird es wieder gelb gefällt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich beim Kochen vollständig auf, beim Erkalten scheidet es sich, ohne verändert zu werden, in goldgelben mikroskopischen Nadeln wieder aus. rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte wenig, in Wärme dagegen in der Weise verändert, daß sich Oxalsäure eine in goldgelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirende Nitroverbindung, die ich „Nitrofrangulin“ nennen will, bildet.

Alkalien lösen das Frangulin mit prachtvoll purpurner Farbe auf, Ammoniak in der Kälte erst nach einiger Zeit sogleich beim Erwärmen. Aus diesen Lösungen wird durch Säuren wieder gelb gefällt. Metallsalze fallen es nicht, dagegen die meisten Metalloxydhydrate, zum Theil auch gefärbte Lacke damit bildend. Trotz aller Vorsicht ist mir nicht möglich gewesen, mit Basen eine bestimmte organische Verbindung zu erzielen.

Zur Elementaranalyse wurde das nach verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnene Frangulin genommen. Die Analyse selbst wurde nach Liebig's Methode mit dem

Bleioxyd ausgeführt und das Frangulin dazu bei
 10 C. im Wasserbade getrocknet.

0,141 Grm. Substanz gaben 0,2965 Kohlensäure und
 0,0695 Wasser.

0,1612 Grm. Substanz gaben 0,337 Kohlensäure und
 0,0723 Wasser.

0,132 Grm. Substanz gaben 0,277 Kohlensäure und
 0,06 Wasser.

Demnach besteht das *Frangulin* in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,35	57,01	57,22
Wasserstoff	4,92	4,99	5,04
Sauerstoff	37,73	38,00	37,74
	100,00	100,00	100,00.

Daraus berechnet sich für das Frangulin als die ein-
 Formel $C^{12}H^6O^6$, wie folgende Zusammenstel-
 lung zeigt :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
stoff	12 = 72	57,1	57,35	57,01	57,22
stoff	6 = 6	4,7	4,92	4,99	5,04
stoff	6 = 48	38,0	37,73	38,00	37,74
	126		100,00	100,00	100,00.

Die Eigenschaften des Frangulins zeigen in der That die
 Aehnlichkeit mit der Chrysophansäure, von der es
 sich in folgenden Punkten unterscheidet :

1. durch seine verschiedene Löslichkeit in Alkohol und
 Wasser, in welchem letzteren sich die Chrysophansäure
 auflöst ;

2. dafs es in der Kälte von concentrirter Salpetersäure
 auflöst wird, wie die Chrysophansäure, ferner, dafs es
 beim Erhitzen damit unverändert bleibt, während die Chryso-
 phansäure in einen rothen Körper verwandelt wird ;

3) daß die Chrysophansäure nicht, wie das Frangulin mit rauchender Salpetersäure die erwähnte Nitrofrangulinsäure bildet;

4) daß das Frangulin eine andere Krystallform zeigt endlich

5) daß vor allen Dingen die chemische Formel Frangulins eine ganz andere ist. Die Chrysophansäure steht bekanntlich aus $C^{10}H^4O^8$.

Es geht demnach positiv hieraus hervor, daß, so groß die Aehnlichkeit das *Frangulin* auch mit der *Chrysophansäure* zeigt, es doch ein ganz anderer, wesentlich verschiedener Körper ist.

Nitrofrangulinsäure.

Darstellung. Wie schon erwähnt, wird die Nitrofrangulinsäure aus dem Frangulin auf die Weise dargestellt, man das letztere mit rauchender Salpetersäure vorsichtig der Wärme behandelt. Die Flüssigkeit schäumt unter rascher Entwicklung von untersalpetersauren Dämpfen auf. Nach dem Erkalten scheiden sich meist goldgelbe, glänzende Krystalle, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwebend, sowie kleine weißse (Oxalsäure) am Boden des Gefäßes aus. Bei der Darstellung ist wesentlich darauf zu achten, daß die Einwirkung der Salpetersäure nicht zu heftig erfolge und die Temperatur zu sehr erhöht werde, sonst alle gebildete Nitrofrangulinsäure in Oxalsäure verwandelt wird. Man verdünnt die so erhaltene Flüssigkeit nebst Krystallen mit Wasser, dampft vorsichtig auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne ein, bringt den so erhaltenen breiigen Rückstand auf ein Filter und wäscht so mit destillirtem Wasser aus, bis die ablaufenden Tropfen dunkelroth gefärbt erscheinen. Diefs erfolgt, sobald alle freie Salpetersäure und Oxalsäure ausgewaschen

reinigung löst man sie entweder in kochendem Wasser, sie eine dunkelblutrothe Flüssigkeit bildet, und setzt man etwas Salz- oder Salpetersäure zu, um die Auslösung rascher zu bewirken. Nach längerer Zeit scheidet sich in gelben nadelförmigen mikroskopischen Krystallen. Oder man löst sie in Alkohol, in dessen geringster Menge sie sich mit dunkelrother Farbe löst und setzt der Lösung etwas Säure zu. Indessen dauert bei diesen Methoden vollständige Auskrystallisation oft Monate lang. Die meisten zu empfehlende Methode ist drittens die, dass das Silbersalz darstellt, dessen Bereitung ich weiter angeben werde, dieses in kochendem Wasser oder Alkohol löst, durch Salzsäure zersetzt und die Lösung vom ungelösten Chlorsilber durch Filtration trennt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Nitrofrangulinsäure nach dieser Methode rascher und schöner, aus Alkohol in orangerother mikroskopischen Nadeln in Gestalt eines Filzes auf der Oberfläche der Flüssigkeit, aus Wasser in kleinen gelben Krystallen aus, die unter dem Mikroskop an Gestalt den rhombischen Tafeln gleichen.

Diese verschieden gefärbten und krystallisirten Formen der Nitrofrangulinsäure sind jedoch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung gleich, so dass dieselben also nicht von einem verschiedenen Wassergehalt, wie ich anfänglich geglaubt habe, abhängig sind.

Eigenschaften. Die reine Nitrofrangulinsäure krystallisirt, wie oben erwähnt, entweder aus Wasser in kleinen gelben rhombischen Tafeln, oder aus Alkohol in langen seideglänzenden, büschelig gruppirten orangerother Nadeln. Ihr Geschmack ist bitterlich adstringirend, den Speichel purpurroth färbend, Geruch. Beim Erhitzen verpufft sie, eine schwer verbrennbare Kohle zurücklassend. In kaltem Wasser ist sie unlöslich; dagegen vollständig in kochendem Wasser mit dunkel

carmoisinrother Farbe löslich, aus welcher Lösung sie beim Erkalten langsam in krystallinischen Flocken ausscheidet, auf Zusatz von Säuren rascher. Die geringe Menge von Alkohol und Aether bewirkt sofort eine dunkelrothe Lösung. Beim Verdunsten der Lösung bleibt die Substanz gelb zurück. Concentrirte Säuren wirken kalt kaum darauf ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie hellgelb, beim Erhitzen rothbraun gefärbt. Von concentrirter Salpetersäure wird sie gelöst und krystallisirt sie aus dieser Lösung in goldgelben mikroskopischen Nadeln wieder aus. Alkalien lösen sie mit violettrother Farbe. Die Baryt-, Strontian- und Kalksalze geben mit einer Lösung der Nitrofrangulinsäure feuerroth gefärbte Niederschläge, eben so verhalten sich Cadmium- und Bleisalze, am ausgezeichnetsten sind die Kupfer- und Silberverbindungen. Wird durch eine heisse Lösung der Säure in Wasser anhaltend Schwefelwasserstoffgas geleitet, so geht die dunkelrothe Lösung sehr bald unter Abscheidung von Schwefel in veilchenblau über, welche Farbe durch zugesetztes Alkali noch erhöht wird. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein veilchenblauer Niederschlag.

Zur Elementaranalyse wurde die Säure bei + 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

a) *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

- I. 0,24 Grm. Substanz gaben 0,344 Kohlensäure
0,046 Wasser.
- II. 0,2535 Grm. Substanz gaben 0,360 Kohlensäure
0,042 Wasser.
- III. 0,176 Grm. der aus Alkohol in orangerothen Nadeln krystallisirten Säure gaben 0,2496 Kohlensäure
0,033 Wasser.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

Kohlenstoff	39,0	38,6	38,6
Wasserstoff	2,1	1,9	2,0.

b) *Stickstoffbestimmung.*

Die Erfahrung gelehrt, daß in dem Falle, wo der Stoff als Untersalpetersäure in eine Verbindung eingeht, was ich bei der Nitrofrangulinsäure annehmen konnte, die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Verbindung misslingt, wenn man die Methode vermittelst Glühen mit Natron und Bestimmung als Platinsalmiak anwendet, weil hierbei der ganze Stickstoffgehalt der Verbindung als Ammoniak wird, so mußte ich eine andere Methode versuchen und hierzu die sogenannte Bunsen'sche Methode, welche wesentlich auf der genauen Ausmittelung des Verhältnisses Kohlenensäure zum Stickgas beruht. Man verbrennt zu dem Ende die Substanz mit Kupferoxyd in einer zugeschmolzenen, verschmelzbaren Glasröhre, durch welche vorher längere Zeit Wasserstoff geleitet und dann leer gepumpt ist, öffnet vorsichtig unter Quecksilber und läßt die gasförmigen Verbrennungsproducte, Kohlenensäure und Stickgas, in eine genau calibrierte, mit Quecksilber gefüllte Eudiometer-Apparatur aufsteigen. Hat man sich nun Volumen, Temperatur und Barometerstand gemerkt, so bringt man vorsichtig eine Kugelnadel zu dem Gasgemenge, die Absorption der Kohlenensäure erfolgt und der Rückstand muß reines Stickgas sein.

Da nun 2 Volumina Stickgas gleich sind 1 Atom Stickstoff und ferner 2 Volumen Kohlenensäure einem Atom Kohlenstoff entsprechen, so kann man leicht, da der Kohlenstoffgehalt der Säure bekannt ist, den Stickstoffgehalt aus der Zusammensetzung der beiden berechnen.

Auf die angegebene Weise führte ich zwei Stickstoffbestimmungen im Gaszimmer des Hrn. Prof. Dr. Kolbe, welcher freundlich war, mir dasselbe zu Gebote zu stellen, aus. Ich nahm die aus Alkohol krystallisirte Säure, und veränderte das Silbersalz.

I. Reine Säure.

	Beob- achtetes Vol.	Temp.	Barom.	Höhe d. Queck- silbersäule über der Wanne	Con- st. bei n. 10° Bar.
1) Anfängl. Volum (feucht) . .	169,0	6,2	744,3	404,2	80
2) Nach Absorpt. d. CO ² (trocken)	27,1	5,4	732,7	406,0	9

II. Silbersalz.

1) Anfängl. Volum (feucht) . .	172,1	5,4	732,6	407,3	8
2) Nach Absorpt. d. CO ² (trocken)	27,7	2,4	743,7	407,2	9

Nach dieser Stickstoffbestimmung ergibt sich aus Verhältniß der Kohlensäure zum Stickgas, dafs auf 8 Kohlenstoff 1 Atom Stickgas kommt. - Mithin besteht die frangulinsäure in 100 Theilen :

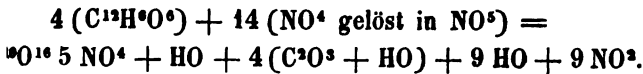
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,0	38,6	38,6
Wasserstoff	2,1	1,9	2,0
Stickstoff	11,4	11,4	11,4
Sauerstoff	47,5	48,1	48,0
	100,0	100,0	100,0.

Daraus berechnet sich folgende Formel : $C^{40}H^{11}N^5O^{37}$
wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	40 = 240	38,8	39,0
Wasserstoff	11 = 11	1,7	1,9
Stickstoff	5 = 70	11,3	11,4
Sauerstoff	37 = 296	47,9	47,7
	617	99,7	100,0.

Nimmt man die Nitrofrangulinsäure als eine einfache Säure an, wie aus der folgenden Untersuchung des Salzes hervorgeht, so wäre die rationelle Formel für $C^{40}H^{10}O^{16} 5 NO^4 + HO$.

Die Bildung der Nitrofrangulinsäure aus dem Frangulin demnach durch folgende Gleichung anschaulich gemacht
en :



Von Verbindungen der Nitrofrangulinsäure mit Metallen
sind die beiden ausgezeichnetsten, die Silber- und Kupfer-
verbindung, welche ich darstellte und der näheren Unter-
suchung unterwarf, anführen.

Nitrofrangulinsaures Silberoxyd.

Darstellung. Dieses Salz kann auf doppelte Weise be-
reitet werden. Entweder setzt man zu der heißen Lösung
der Nitrofrangulinsäure in Wasser eine Lösung von salpeter-
saurem Silberoxyd im Ueberschuss, worauf sogleich, oder,
wenn die Lösung sehr heiß, erst nach einiger Zeit ein schön
gelber Niederschlag entsteht; oder man löst die Säure
in verdünntem Alkohol und setzt eine concentrirte Lösung
von salpetersaurem Silberoxyd hinzu. Da man nur wenig
von demselben zur Lösung bedarf, so entsteht hierbei sofort der
gelbe Niederschlag der neuen Verbindung, die man
leicht in kochendem Wasser, Filtration und lang-
samem Abkühlen schön krystallisirt erhält.

Eigenschaften. Das nitrofrangulinsaure Silberoxyd kry-
stallisirt in zinnoberrothen, prismatischen Nadeln mit mattem
Glanz, löst sich leicht in Alkohol und Aether mit dun-
kelrother Farbe, wenig in kaltem, dagegen vollkommen
in kochendem Wasser. Für sich erhitzt verpufft es unter hef-
igen Detonation, weshalb bei der Analyse die Bestimmung
des Silberoxydgehaltes durch bloßes Glühen in Porcellan-
gefäßen nicht ausgeführt werden konnte.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei $+ 100^\circ \text{C.}$ ge-
glüht und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

a) *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

- I. 0,247 Grm. Substanz gaben 0,298 Kohlensäure und 0,0343 Wasser.
- II. 0,23 Grm. Substanz gaben 0,2792 Kohlensäure und 0,0332 Wasser.
- III. 0,3065 Grm. Substanz gaben 0,37 CO² und 0,0392 Wasser.
- IV. 0,2045 Grm. Substanz gaben 0,2466 Kohlensäure und 0,0304 Wasser.
- V. 0,202 Grm. Substanz gaben 0,247 Kohlensäure und 0,029 Wasser.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	32,8	33,0	32,8	32,8	32,9
Wasserstoff	1,5	1,6	1,2	1,6	1,5

b) *Silberoxydbestimmung.*

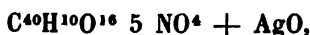
Zu diesem Zweck löste ich das nitrofrangulinsäure Silberoxyd von verschiedenen Bereitungsarten entweder in kochendem Wasser, zersetzte mit Salzsäure, filtrirte vom Niederschlage rasch ab und wusch so lange mit heissem Wasser aus, bis jede Spur Säure verschwunden, oder ich löste in verdünntem Alkohol, zersetzte mit Salzsäure, filtrirte und wusch mit Alkohol rein aus. Das erhaltene Chlorsilber wurde vorsichtig getrocknet und geglüht.

- I. 0,5172 Grm. Substanz gaben bei +100° C. getrocknet 0,1026 AgCl, welche gleich sind 0,07292 AgO.
- II. 0,968 Grm. Substanz gaben 0,192 AgCl, welche gleich sind 0,1552 AgO.
- III. 0,7563 Grm. Substanz gaben 0,15 AgCl, welche gleich sind 0,1212 AgO.

Darnach besteht das nitrofrangulinsäure Silberoxyd in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	32,8	33,0	32,8	32,8	32,9
Wasserstoff	1,5	1,6	1,2	1,6	1,5
Stickstoff	9,6	9,6	9,6		
Sauerstoff	40,1	39,8	40,4		
Silberoxyd	16,0	16,0	16,0		
	100,0	100,0	100,0.		

Daraus berechnet sich für das Silbersalz die Formel :



folgende Zusammenstellung zeigt :

	Atome	At.-Gew.	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	40	240	33,1	33,0
Wasserstoff	10	10	1,3	1,5
Stickstoff	5	70	9,6	9,6
Sauerstoff	36	288	39,7	39,9
Silberoxyd	1	116	16,0	16,0
		724	99,7	100,0.

Nitrofrangulinsaures Kupferoxyd.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung *nur* auf diese Weise, daß man zu essigsaurer Kupferoxydlösung eine alkoholische Lösung der Säure setzt. Alsdann scheidet sich die Verbindung mit veilchenblauer Farbe, die seidenglanzartige Schillern zeigt, aus, ohne daß unter dem Mikroscope seltene Krystallformen erkannt werden können. Setzt man umgekehrt die essigsaurer Kupferoxydlösung zur Lösung der Säure, so scheidet sich ein Salz in rothen Flocken aus, was ebenfalls geschieht, wenn die Säure statt in Alkohol in Wasser gelöst war. Leider konnte ich die rothe Salz wegen Mangel an Material der Analyse nicht unterwerfen und mußte dieselbe auf das ersterwähnte Salz beschränken, welchem mir auch nur eine geringe Menge zu Gebote stand.

Eigenschaften. Diefs so bereitete nitrofrangulinsäure Kupferoxyd ist ein Körper von dunkel violettrother Farbe, der sich in Wasser äusserst wenig, etwas mehr in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure mit veilchenblauer Farbe löst. Die Lösung wird auf Zusatz von concentrirter Salzsäure durch Frangulin werden von Nitrofrangulinsäure roth. Beim Erhitzen verpufft es mit bei weitem stärkerer Detonation, als das Silbersalz.

Zur Analyse wurde das Salz wie die früheren bei $+100^{\circ}$ getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Bei Kupferbestimmung mußte ich durch anhaltendes Kochen des Salzes mit reiner Aetzlauge vornehmen.

a) *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

0,16 Grm. Substanz gaben 0,218 Kohlensäure und 0,011 Wasser, welche in 100 Theilen entsprechen :

Kohlenstoff	37,1
Wasserstoff	1,8.

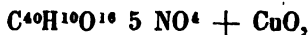
b) *Kupferoxydbestimmung.*

0,664 Grm. Substanz gaben 0,044 Cu.

Darnach besteht das Kupfersalz in 100 Theilen :

Kohlenstoff	37,1
Wasserstoff	1,8
Stickstoff	10,8
Sauerstoff	43,7
Kupferoxyd	6,6
	<hr/>
	100,0,

woraus sich folgende Formel berechnet :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Atome	At.-Gew.	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	40	240	37,0	37,1
Wasserstoff	10	10	1,5	1,8
Stickstoff	5	70	10,8	10,8
Sauerstoff	36	288	44,4	43,7
Kupferoxyd	1	39,7	6,1	6,6
		<hr/>	<hr/>	<hr/>
		647,7	99,8	100,0.

aus vorstehender Untersuchung geht demnach hervor :

1) dafs der in der Faulbaumrinde enthaltene eigentliche Stoff nicht, wie ich anfänglich vermuthete, mit in der Rhabarberwurzel vorkommenden Chrysophane identisch sei, sondern dafs er einen neuen eigentlichen Körper darstelle, welchem ich den Namen „Frangulin“ gegeben habe und der nach der Formel $C^{12}H^6O^6$ zusammengesetzt ist. Diese Zusammensetzung des Frangulins ist in naher Beziehung zu der Zusammensetzung der Farbe des Krapps.



wesentliche Unterschied liegt daher im Kohlenstoffgehalt.

2) dafs der Farbstoff, den Buchner in Händen gehabt nicht rein gewesen ist, und endlich

3) dafs das Frangulin mit rauchender Salpetersäure umsetzt eine neue Nitroverbindung, nach der Formel $C^{10}O^{10} 5 NO^2 + HO$ bildet, die sich namentlich dadurch auszeichnet, dafs sie mit schweren Metalloxyden schön kry- stallisirende Salze bildet.

Ob aber das Frangulin das wirklich wirksame Princip der *Rhamni frangulae* sei, diese Frage zu unterscheiden ist nicht dem Chemiker ob, sondern mufs erst durch pharmakologische Versuche festgestellt werden.

Indem ich hiermit diese kleine Abhandlung beschliesse, es mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Zwenger, für seinen gütigen Rath und Anleitung meinen besten Dank abzustatten.



Ueber neue Verbindungen des Siliciums; von H. Buff und F. Wöhler.

(Aus dem VII. Bd. der Abhandl. der K. Gesellschaft der Wissenschaften
zu Göttingen.)

Die Untersuchungen über das Siliciumwasserstoffgas, die wir in dem CIII. Bd. dieser Annalen, S. 218 publicirt haben, veranlafsten uns zu Versuchen, diese merkwürdige Verbindung auch ohne Mitwirkung des electricischen Stroms hervorzubringen. Diese Versuche führten nicht zum Ziel, sie führten aber zur Entdeckung einer Reihe anderer neuer Siliciumverbindungen, die wir in dem Folgenden beschreiben wollen.

1. Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff, $\text{Si}^2\text{Cl}^2 + 2\text{HCl}$.

Es ist eine flüchtige Flüssigkeit, und entsteht, wenn man krystallinisches Silicium bis noch nicht zum Glühen in einen Strom von Chlorwasserstoffgas erhitzt. Man schüttet das Silicium in ein langes Glasrohr, worin man es der ganzen Länge nach ausbreitet, verbindet das eine Ende mit einem Entwicklungsapparat für getrocknetes Chlorwasserstoffgas, das andere mit einem langschenkelligen, Uförmig gebogenen Rohr, das man durch ein Gemenge von gestossenem Eis und Kochsalz abgekühlt erhält, und versehen mit einem Gasableitungsrohr, dessen Mündung trichterförmig erweitert ist. Letztere taucht in ein großes Gefäß mit Wasser, abgekühlt bis zu 0°.

Sobald der Apparat mit Salzsäuregas erfüllt ist, und man das Rohr mit glühenden Kohlen und erhitzt es bis noch nicht zum sichtbaren Glühen. Es ist wichtig, die Temperatur auf diesem niedrigsten erforderlichen Grad zu erhalten, weil bei höherer viel gewöhnliches Siliciumchlorid gebildet wird. Das Gas wird nun sehr leicht zersetzt und fortwährend gebildet.

n von entzündbarem Wasserstoffgas durch das vorgegebene Wasser, indem sich nun zugleich durch Zersetzung nicht condensirtem, mit dem Wasserstoffgas weggeführtem Chlorür eine weiße Substanz in Menge abscheidet, welche die Öffnung der Röhre verstopfen würde, wenn sie nicht durch einen Stopfen abgeregelt wäre, oder wenn man sie nicht, wie es auch dann notwendig wird, durch Einführung eines gebogenen Drahtes offen erhielt. Diese Substanz ist ein neues Siliciumoxyd, das man hierbei in Menge als Nebenproduct erhält. Um es unzersetzt zu erhalten, muß das Wasser während 0° kalt sein, oder es muß mit neuem vertauscht werden, wenn es sich zu erwärmen anfängt.

Nach beendigter Operation findet man das Chlorür in dem U-Rohr angesammelt. Es ist gewöhnlich trübe und, wie es scheint, stets ein Gemenge von mehreren Verbindungen. Um es zu reinigen, unterwirft es daher einer fractionirten Destillation, indem man den einen Schenkel des U-Rohrs mit einem Stopfen verschließt und den anderen mit einer gebogenen Gasröhre versieht, die in ein mit Eis abgekühltes, an dieser Stelle verengtes und daher leicht zuschmelzbares Rohr mündet. Auch kann man als Condensationsgefäß bei der Operation eine kleine tubulirte Retorte anwenden, deren Hals nach unten ausgezogen und abwärts gebogen ist und aus der die Rectification um so leichter geschehen kann. Diese Operation führt man im Wasserbade mit eingesenktem Thermometer. Das Wasser begann gewöhnlich bei 28° bis 30°, die Temperatur stieg aber rasch bis zu 40° bis 43°, wobei sie sich am längsten erhielt. Die dabei übergehende Portion, die den größten Theil ausmachte, fingen wir für uns auf. Wir halten sie für das Hauptproduct. Zuletzt erhöhte sich der Siedepunkt bis zu 60°, einmal selbst bis zu 92°. Auf dieses letztere Product kommen wir weiter unten zurück.

Das Siliciumchlorür, wie wir es der Kürze wegen nennen wollen, ist ein farbloses Liquidum, sehr leicht beweglich von sehr reizendem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauch belegend. Sein Siedepunkt ist 42° , sein spec. Gewicht 1,65. Doch können beide Zahlen nicht auf Genauigkeit Anspruch machen, sie sind nur Approximationen zu betrachten und müssen mit Anwendung gröfserer Mengen Materials, als uns zu Gebote stand, genau festgestellt werden. Den electricischen Strom leitet es durch nicht. Sein Dampf ist so leicht entzündlich wie Aetherdampf und es brennt dann mit schwach leuchtender grünlicher Flamme unter Verbreitung von Dämpfen von Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure von selbst fort. Läßt man ein Tropfen in einem Verpuffungsrohr über Quecksilber zu Sauerstoffgas treten und darin abdunsten, so läßt sich das Gemenge durch den electricischen Funken leicht entzünden und explodirt sehr heftig mit weifsem Feuer, indem sich die innere Wand des Rohrs mit weifser Kieselsäure belegt. Der rückständige Gas ist rauchend und enthält Siliciumchlorid und Chlorwasserstoffgas. Diese Verbrennungen beruhen darauf, dafs die Hälfte des Siliciums zu Kieselsäure oxydirt wird.

Wird der Dampf des Chlorürs durch ein enges glühendes Rohr geleitet, so wird es sehr leicht zersetzt in amorphes Silicium, welches als brauner Spiegel das ganze innere Rohr auskleidet, und in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoffgas. Aus diesem Verhalten ist zu ersehen, warum man bei seiner Bereitung Glühhitze vermeiden mufs.

Wird der Dampf des Chlorürs über schmelzendes Aluminium geleitet, so wird er mit grofser Leichtigkeit zersetzt es wird eine Menge Wasserstoffgas frei, es sublimirt Aluminiumchlorid und das übrige Aluminium findet nachher mit einer leicht ablösbaren Rinde von schwarzem

allinischem Silicium bedeckt. Die innere Wand des ; ist außerdem mit dunkelbraunem amorphem Silicium t von der durch die Hitze für sich bewirkter Zersetzung Theils des Chlorürs. Dieses Verhalten war es, welches die wahre Zusammensetzung des Chlorürs verrieth, das nfangs nach den Analysen für Si^2Cl^5 zu halten geneigt t, indem die 2 Wasserstoffäquivalente, die nur 0,9 pC. icken, das relative Verhältnifs zwischen Chlor und Sili- nach Procenten kaum merklich ändern. Diese Zusam- stzung erklärte auch, warum wir es nicht erhalten en, als wir den Dampf des gewöhnlichen Chlorids, , über erhitztes Silicium leiteten.

Mit Wasser zersetzt sich das Chlorür momentan und starker Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure und weifses , sehr verschieden im Ansehen von Kieselsäure durch weifse, nicht gelatinöse Beschaffenheit. Stellt man eine e Schaale voll Chlorür über eine Wasserfläche und eckt beide mit einer Glocke, so ist es nach kurzer Zeit hwunden und die Wasserfläche mit einer dicken Rinde Dxyd bedeckt.

Von absolutem Alkohol und von Aether wird das Gas hlorürs, wie wir es einige Mal bei der Bereitung ver- en, in großer Menge und ohne Abscheidung von Oxyd irt. Diese Lösungen rauchten an der Luft und hinter- n beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure und ydrat ein theils weifses erdiges, theils durchscheinendes , welches aber eine Aethylverbindung (Kieselsäureäther?) thalten schien. Die Alkohollösung gestand nach einiger zu einer durchscheinenden Gallerte.

Die Analysen dieses Chlorürs waren wegen seiner Flücht- t und leichten Zersetzbarkeit mit der Feuchtigkeit der nicht ohne Schwierigkeiten. Mehrere derselben, die ngeföhrt lassen, gaben schlecht stimmende Resultate,

weil das angewandte Material, wie wir erst später finden, Chlorid beigemischt enthielt, für dessen vollständige Abwesenheit auch bei den folgenden Analysen wir keine sichere Garantie haben.

I. 0,672 Grm. Chlorür, mit Wasser zersetzt, das abfiltrirt, die Lösung zur Verwandlung des aufgelösten Oxids in Kieselsäure mit Ammoniak schwach alkalisch und dann mit Salpetersäure sauer gemacht und mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 2,209 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

II. 1,069 Grm. Chlorür, in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die Masse mit Wasser behandelt, die Kieselsäure abfiltrirt und die Lösung mit Silber gefällt, gaben 3,490 Grm. geschmolzenes Chlorsilber (die Kieselsäure ging verloren).

III. 1,463 Grm. Chlorür, mit Ammoniak zersetzt, abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salzes vorsichtig erhitzt, gaben 0,601 Grm. Kieselsäure.

IV. 2,513 Grm. auf dieselbe Art behandelt, gaben 1,010 Grm. Kieselsäure.

Verglichen mit der aus diesen Analysen abgeleiteten Formel geben die obigen Data folgende Zahlen :

	Theorie	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Si ²	19,180	—	—	19,30	18,98
Cl ⁵	79,919	81,26	80,70	—	—
H ²	0,901	—	—	—	—

Die zur Analyse I genommene Portion war zwischen 45° und 50° übergegangen, sie enthielt also wahrscheinlich Chlorid, dessen Siedepunkt 59° ist und welches 83,33 pC. Chlor enthält. Nach dem gefundenen Chlorgehalt könnte es 39,3 pC. Chlorid enthalten haben, was wir nur anführen, um zu zeigen, daß dem Chlorür eine bedeutende Menge Chlorid

menget sein kann, ohne dafs das Verhältnifs der vorherigen Zusammensetzung dadurch bedeutend geändert wird.

3. *Siliciumbromür-Bromwasserstoff*, $\text{Si}^2\text{Br}^3 + 2 \text{HBr}$. — Wurde mit Anwendung von Bromwasserstoffgas auf die Weise dargestellt wie das Chlorür und bildete sich denselben Erscheinungen. Es war anfangs gelb gefärbt etwas freies Brom, welches durch Behandeln mit Queckwergewonnen wurde.

Es ist ein farbloses, an der Luft sehr stark rauchendes Pulver. Nach einer approximativen Wägung ist sein specifisches Gewicht 2,5. In Wasser umgiebt es sich augenblicklich mit einer Hülle von Oxyd, die das übrige eine Zeit lang vor der Zersetzung schützt.

0,560 Grm. Bromür gaben 0,471 Kieselsäure, entsprechend einem Gehalt von 8,63 pC. Silicium. Nach der obigen Berechnung müfste es 9,76 enthalten. Das Bromid enthält 8,3 pC. Sauerstoff, mithielt also wahrscheinlich von diesem beigemischt.

4. *Siliciumjodür-Jodwasserstoff*, $\text{Si}^2\text{I}^3 + 2 \text{HI}$. — Die Darstellung geschah wie bei den beiden anderen Verbindungen, nur war hier ein Recipient nicht nöthig, da sich das Jodür als fester, weniger flüchtiger Körper schon in dem abgekühlten Ende des Glühröhrs condensirte. Das Jodür bildet eine dunkelrothe, spröde Masse, die anfangs stark raucht und dabei anfangs lebhaft zinnberroth, später schneeweifs wird. Es ist leicht schmelzbar und erst beim Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt geräth es in Bewegung und destillirt über. Ob, wie es schien, sein Gas Wasserstoff ist, konnten wir nicht mit Sicherheit sehen. Von Wasser, worin es sich augenblicklich zinnberroth färbt, wird es langsam zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist es in grosser Menge mit blutrother Farbe löslich. Wird diese Lösung durch Destillation concentrirt, so scheidet es sich beim Erkalten in dunkelrothen Krystallen aus.

I. Zur Bestimmung des Siliciumgehalts wurden 2,3 Grm. Jodür in Wasser gelöst, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gegläht. Gaben 0,316 Kieselsäure.

II. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Siliciums und Jods wurden 2,513 Grm. von einer anderen Bereitung reiner Natronlauge aufgelöst, bereitet durch Oxydation von Natrium auf Wasser. Die Auflösung des Jodürs fand bis zu den letzten Antheile unter Wasserstoffgasentwicklung statt. Die Flüssigkeit wurde mit gewaschenem Kohlensäuregas gesättigt und dadurch ein großer Theil der Kieselsäure gelöst, die sich leicht abfiltriren und auswaschen liefs und nach dem Glühen 0,208 wog. Die abfiltrirte Lösung wurde vollständig mit Silberlösung ausgefällt, aus dem Niederschlage das kohlensaure Silber durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen und das Jodsilber geschmolzen. Es wog 4,440. Die aus demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand nahe bei Glühhitze geschmolzen, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Kieselsäure abfiltrirt. Sie wog 0,091. Die ganze Menge der Kieselsäure also 0,299.

		Gefunden	
	Theorie	I	II
Si ³	6,26	6,22	5,59
I ⁵	93,44	—	94,11
H ²	0,30	—	—

Das Siliciumjodid, SiI³, enthält 94,72 Jod und 5,28 Silicium.

Höchst wahrscheinlich existirt auch eine entsprechende Fluorverbindung. Wir haben darüber keine Versuche gemacht in Betracht der voraussichtlichen Schwierigkeiten wegen der anzuwendenden Gefäße und der Gefahr, mit Fluorsäuredämpfen zu operiren.

Ehe wir wußten, daß diese Verbindungen Wasser

ten, erhitzten wir Silicium in Fluorkieselgas bis zum n. Es war ohne alle Einwirkung. Dasselbe Resultat ten wir, als wir Silicium in dem Dampf von Cyanwasser- und in Schwefelwasserstoffgas theils bis zum nahen, bis zum vollen Glühen erhitzten. Auch war Schwefel- stoffgas ohne Wirkung auf das Chlorür.

l. *Siliciumoxydhydrat*, $\text{Si}^2\text{O}^3 + 2 \text{HO}$. — Es entsteht er Zersetzung der vorhergehenden Verbindungen mit sr. Man erhält es, wie oben erwähnt, am leichtesten nbenproduct bei der Bereitung des Chlorürs, indem man it letzterem gesättigte Wasserstoffgas und überschüssige iaregas in Wasser leitet. Dieses muß bis zu 0° abge- erhalten werden, weil sich das Oxyd bei gewöhnlicher eratur mit dem Wasser zu zersetzen anfängt. Nachdem es abfiltrirt hat, wascht man es mit eiskaltem Wasser egt das Filtrum zwischen Löschpapier, preßt es allmählig aus und läßt es dann bei gewöhnlicher Temperatur am a über Schwefelsäure trocknen.

Das Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweißer, amorpher r. Es ist sehr leicht und voluminös und schwimmt auf er. In Aether sinkt es unter. Von Alkalien, sowohl schen als kohlen sauren, selbst von Ammoniak wird es schäumender Wasserstoffgasentwicklung zu kiesel- m Alkali aufgelöst. Säuren, selbst concentrirte Salpeter-, sind ohne Wirkung darauf; nur von Flufssäure wird ater lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Es bis 300° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren sich sonst zu verändern. Stärker erhitzt entzündet es sich erglimmt lebhaft und mit phosphorescirendem Licht, indem ugleich Wasserstoffgas entwickelt, das sich mit Explosion ndet. In Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es mit glänzender erscheinung. In einem bedeckten Tiegel erhitzt verbrennt nfalls, aber die zurückbleibende Kieselerde ist dann mehr

oder weniger braun von amorphem Silicium und die Wand des Tiegels findet man mit einem Beschlag von Kieselsäure belegt. Bei näherer Untersuchung dieses Verhaltens zeigt es sich, daß dieses Hydrat beim Erhitzen in der That Siliciumwasserstoffgas entwickelt, aber leider erst bei einer Temperatur, wobei dieses selbst wieder grofsentheils zersetzt wird. In einer Röhre erhitzt entwickelt es ein an der Luft rauchendes Gas, das sich aber wegen des beigemengten Wasserstoffgases an der Luft nicht von selbst entzündet. Angezündet verbrennt es aber unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Kieselsäure in der Röhre ist braun von Silicium. Als das Hydrat in einem Strom von Wasserstoff getrocknet und zum Glühen erhitzt und das weggehende Gas durch eine enge, an einer Stelle glühende Röhre geleitet wurde, belegte sich diese hier mit einem braunen Spinnweb von Silicium, und das Gas, angezündet, verbrannte unter Ablagerung eines Hauchs von Kieselsäure auf einer dagegen gehaltenen Glasfläche. Die im Rohr zurückbleibende Kieselsäure war durch Silicium braun gefärbt, und die innere Wand des Rohrs selbst war mit einer dünnen Lage von braunem Silicium belegt. $3 \text{ Aeq. Oxyd} = 3 (\text{Si}^2\text{O}^3 + 2 \text{H})$ könnten 5 SiO^2 , 5 H und 1 SiH geben, vorausgesetzt, daß das Siliciumwasserstoffgas wirklich diese Zusammensetzung hätte.

Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich. Bei seiner Bereitung davon abfiltrirte saure Wasser befindet sich fortwährend wie in einer Gährung und ist mit aufsteigenden Bläschen von Wasserstoffgas erfüllt, das sich rasch und nach in solcher Menge entwickelt, daß von einem geschlossenen Gefäfs der Stöpsel abgeschleudert wird. Je rascher geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Ammoniak vermischt entwickelt diese Lösung sogleich lebhaftes Wasserstoffgas. Sie wirkt, wie die folgenden Reactionen

n, kräftig reducirend, behält aber diese Eigenschaft nur
Zeit.

Mit Goldchlorid vermischt beginnt nach wenigen Augen-
en die Abscheidung von metallischem Gold, das die Glas-
e vergoldet.

Aus Palladiumchlorürlösung fällt sie augenblicklich ein
arzes Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge von Metall
kieselsaurem Palladiumoxydul.

Silberlösung fällt daraus zuerst Chlorsilber, dann kommt
unkelbrauner Niederschlag, wahrscheinlich identisch, ob-
n dunkler an Farbe, mit dem braunen Körper, in den
gewaschene Oxyd in Substanz beim Uebergießen mit
lösung verwandelt wird. Uebergießt man diesen brau-
Körper mit Ammoniak, so wird er sogleich schwarz.
ere schwarze Substanz ist ohne Zweifel kieselsaures
roxydul. Es ist in Ammoniak unlöslich und wird von
tersäure nur schwer zersetzt, unter Abscheidung von
lsäure. Beim Glühen wird es grau. Nun mit Salpeter-
erhitzt wird es in bräunlichgelbes kieselsaures Silber-
verwandelt, das selbst durch kochende Säure nicht ver-
rt wird. Vor dem Löthrohr wird es von Borax mit gelber,
ich-schillernder Farbe aufgelöst.

Wird das oxydhaltige saure Wasser mit einem Kupfer-
salz und dann allmählig mit Alkali vermischt, so wird
es Kupferoxydulhydrat gefällt.

Aus seleniger Säure reducirt es rothes Selen, aus einer
ng von telluriger Säure in Salzsäure graues Tellur, aus
ksilberchloridlösung krystallinisch-schimmerndes Chlorür,
mit einem Ueberschuß der Lösung in Berührung gelas-
allmählig zu grauem Metall wird.

Mit schwefliger Säure vermischt trübt sie sich allmählig
scheidet weissen Schwefel aus.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird dadurch augenblicklich entfärbt.

Sie ist dagegen ohne Wirkung auf Chromsäure, Platin-, Iridium- und Indiglösung.

Die vielen Analysen, die wir von dem Siliciumoxydhydrat machten, gaben uns anfangs sehr abweichende Resultate, weil wir mit Kieselsäure gemengte Präparate anwandten, von denen wir noch nicht die Umstände kannten, unter denen es erhalten wird. Den Siliciumgehalt bestimmten wir aus der Kieselsäuremenge, die eine gegebene, bei 150° getrocknete Quantität bei der Oxydation lieferte; der Wassergehalt wurde nach Art einer organischen Analyse durch Glühen mit Kupferoxyd und Ansammlung des Wassers in einem Chlorcalciumrohr bestimmt.

- I. 0,1067 Grm. Oxyd gaben 0,1157 Kieselsäure.
- II. 0,1869 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,20 Kieselsäure.
- III. 0,1715 Grm. gaben 0,181 Kieselsäure.
- IV. 0,2605 Grm. gaben 0,0565 Wasser.
- V. 0,495 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,165 Wasser.

Diese Data geben für 100 Th. :

	Theorie	I u. IV.	II u. V.	III
Si ²	50,35	50,98	50,99	49,62
O ³	28,37	27,34	27,68	29,05
2 HO	21,28	21,68	21,33	21,33

Wir glauben, dass durch die gefundenen Zahlen die Annahme der Formel $\text{Si}^2\text{O}^3 + 2 \text{HO}$ gerechtfertigt wird; es kann das Oxyd nicht anders zusammengesetzt sein, weil das Chlorür, woraus es entsteht, die Zusammensetzung hat, die wir auf den Grund unserer Analysen angenommen haben. Indessen haben wir einige Beobachtungen gemacht, die sehr wahrscheinlich machen, dass es ein an Silicium

res Chlorür und folglich auch ein diesem entsprechendes
geres Oxyd giebt. Alle unsere Bemühungen, hierüber posi-
lewifsheit zu erlangen, waren bis jetzt fruchtlos; jedoch
wir diese Frage, sobald wir wieder im Besitz von Silicium
durch fernere Versuche noch beantworten zu können,
Vornahme um so mehr von Wichtigkeit ist, als sie die
noch nicht entschiedene Frage, ob die Kieselsäure
oder SiO^2 ist, zur Entscheidung zu bringen ver-
ten.

Vie man aus der obigen Aufstellung sieht, wurde in
der dort angeführten Analysen der Siliciumgehalt um
und 0,64 pC. zu hoch gefunden, während er durch die
ihnen Fehlerquellen eher zu niedrig werden müfste. Wir
aber selbst Arten von Oxyd analysirt, die einen noch
en Gehalt von Silicium gaben. Sie sind auffallend da-
characterisirt, dafs sie lebhafter verbrennen, und zwar
ther Flamme, und dafs sie selbst bei vollem Luftzutritt
weise, sondern eine durch unverbranntes Silicium mehr
weniger braun gefärbte Kieselsäure geben, so dafs sie
vollständigen Oxydation bei der Analyse durch Ammoniak
selsäure verwandelt werden mußten.

0,306 Grm. von einem solchen Oxyd gaben durch Glü-
hen 0,340 Kieselsäure = 51,96 pC. Silicium.

0,2785 Grm. von demselben mit Ammoniak oxydirt,
gaben 0,3125 Kieselsäure = 52,75 pC. Silicium.

0,2262 Grm. von anderer Bereitung gaben durch Glü-
hen 0,2462 Kieselsäure = 51,14 pC. Silicium.

0,3005 Grm. von derselben Bereitung, mit Ammoniak
oxydirt, gaben 0,3360 Kieselsäure = 52,54 pC. Silicium.

0,2852 Grm. gaben 0,0625 Wasser.

0,2605 Grm. gaben 0,0565 Wasser.

der folgenden Aufstellung lassen wir die Analysen
III weg, weil die zurückgebliebene Kieselsäure von

unverbranntem Silicium braun gefärbt war, obgleich die fast vollkommen mit der theoretischen Zahl stimmt.

	Theorie	II u. V.	IV u. VI.
Si ^s	51,99	52,75	52,54
O ⁴	26,70	25,34	25,78
3 HO	21,31	21,91	21,68

Diese Formel $\text{Si}^s\text{O}^4 + 3 \text{HO}$ würde sich in $\text{SiO} + \text{Si}^s + 3 \text{HO}$ auflösen lassen, also in eine Oxyd-Oxydulverbindung. Indessen sind wir weit entfernt, sie als sicher gemacht anzunehmen, zumal der gefundene Siliciumgehalt auch hier wieder höher ist, als der berechnete; aber so scheint aus diesen Thatsachen mit Gewifsheit hervorzugehen, dafs es ein Siliciumoxydul giebt, welches in allen Arten von Oxyd enthalten ist, deren Siliciumgehalt über 50,35 pC. geht. Es scheint, dafs vorzugsweise dieses Oxydul es ist, welches sich in Wasser löst und die oben erwähnten Reductionserscheinungen bewirkt, wie aus folgendem Versuch hervorgeht, der auch zeigt, wie schwierig es ist, ein Oxyd von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ein Theil des Oxyd, welches über 52 pC. Silicium gegeben hatte, wurde von Neuem mit Wasser vermischt und auf einem Filtermischel Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange ausgewaschen, bis Silberlösung in der ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr wie anfangs, einen braunen Niederschlag, sondern nur noch eine bräunliche Färbung hervorbrachte.

0,200 Grm. von diesem wieder bei 150° getrockneten Oxyd gaben beim Glühen, wobei es noch mit Flamme verbrannte, 0,2088 weifse Kieselsäure, entsprechend 49,05 pC. Silicium.

Diesem an Silicium reicheren Oxyd mufs ein Chlorür entsprechen, aus dem es entstanden ist, denn alles Oxyd, welches uns zu diesen Versuchen diente, war aus Chlorür gebildet. Es ist zu vermuthen, dafs dieses Chlorür viel flüchtiger sei.

es, als das oben beschriebene, da es bei den Bereitungen, ungeachtet der Abkühlung des Condensationses. *) bis -15° , von den Gasen so leicht bis in das schlagene Wasser fortgeführt wird. Eine Beobachtung es sogar wahrscheinlich, das dieses Chlorür bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Als wir nämlich zur Reinigung des Chlorürs *amorphes Silicium* **) anwandten, und in ansehnlicher Menge, wurde das darüber geleitete Wasserstoffgas ebenfalls noch unter der Glühhitze und fortwährendem Freiwerden von Wasserstoffgas sehr zersetzt; aber in dem bis zu -15° abgekühlten URohr sich kaum ein Tropfen liquides Chlorür angesammelt, und sich dagegen in dem vorgeschlagenen Wasser eine Menge weisses Oxyd gebildet hatte. Dieses Oxyd unter allen bis dahin erhaltenen das am lebhaftesten schmelzende und das, welches beim Verbrennen stets eine gefärbte Kieselsäure gab; es war dasselbe, welches bei Analyse 52,75 pC. Silicium gab.

Mit dieser Vermuthung, das es ein an Silicium reicheres, flüchtiges oder gasförmiges Chlorür gebe, welches dem gewöhnlichen mehr oder weniger beigemischt ist und dadurch seinen Siedepunkt bis auf 28° erniedrigen kann, steht eine

Als wir einmal zwei URöhren hinter einander und beide in Eis und Salz stehend anwandten, blieb die zweite ganz leer, obgleich sich in dem vorgeschlagenen Wasser eine große Menge Oxyd gebildet hatte.

Das amorphe Silicium läßt sich ebenfalls in einem Thontiegel darstellen. Es ist dabei vortheilhaft, das Fluorkieselnatrium mit etwa gleich viel geglühtem Kochsalz zu vermischen. Das Salzgemenge mit dem in kleine Stücke zerschnittenen Natrium wird dann in einen zuvor zum Glühen erhitzten Tiegel geschüttet und bedeckt bis zum schwachen Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das Silicium zuletzt noch mit Flußsäure gereinigt.

Beobachtung in anscheinendem Widerspruch, die wir nicht unerwähnt lassen dürfen, obgleich wir sie nur ein Mal gemacht haben. Wir hatten bei noch nicht zum Glühen gehender Hitze aus ungefähr 30 Grm. krystallinischen Silicium das Chlorür bereitet, das wir aus der kleinen Retorte, worin es condensirt worden war, einer fractionirten Destillation unterwarfen. Das Sieden begann schon bei 28° , dann stieg die Temperatur, wie früher, rasch bis auf 42° , wobei sie am längsten stehen blieb. Sie erhöhte sich dann bis zu 48° , bis wohin eben so viel als bis 42° überdestillirt war. Dann stieg sie fortwährend bis zu 92° , wo dann nur noch wenig Flüssigkeit übrig war. In Folge des Wechsels der Vorrichtung kühlte sich die Retorte zufällig etwas ab, so daß sie sich mit Luft erfüllte, und als nun von Neuem erhitzt wurde, trat eine heftige Explosion ein mit rothem Feuer, und die ganze innere Wand der Retorte belegte sich mit braunem Silicium. Zum Glück war noch eine kleine Menge Flüssigkeit in der Retorte zurückgeblieben, so daß noch ein Versuch gemacht werden konnte. An der Luft bildete sie weißen Nebel, als das gewöhnliche Chlorür. Als sie in einem offenen Schälchen zum Sieden erhitzt wurde, mit der Vorsicht, daß die Flamme der Spirituslampe nicht mit dem Dampf in Berührung kommen konnte, entzündete sich derselbe von selbst und brannte mit rother funkelnder Flamme und Verbreitung saurer Dämpfe von selbst fort, indem sich die ganze Oberfläche der Schaafe mit einer braunen Lage von Kieselsäure und Silicium belegte. Als in die Flamme eine Porcellanrinne gehalten wurde, belegte sie sich mit demselben dicken braunen Beschlag. Daß das Gas dieses Chlorürs wirklich die merkwürdige Eigenschaft hat, sich an der Luft von selbst zu entzünden, wurde auch noch dadurch bestätigt, daß der letzte Tropfen in der Retorte, so wie er durch Erhitzen von Außen verflüchtigt wurde, dieselbe heftige Explosion verursachte.

ter Feuererscheinung und Ablagerung von braunem Silicium hervorbrachte, wie sie das erste Mal zufällig statt fand. Es sieht es aus, als ob dieses selbstentzündliche Chlorür eine Verbindung mit Siliciumwasserstoff wäre, oder bei seinem Siedepunkt dieses Gas bildete.

ber einige neue Salicylverbindungen, und die Jodverbindungen einiger organischen Säureradiale;
nach A. Cahours *).

Bertagnini's Versuche**), nach welchen sich bei der Wirkung von Chloracetyl auf Benzoylwasserstoff in verschlossenen Gefäßen Zimmtsäure bildet, veranlaßten Cahours, zu untersuchen, ob bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Benzoylwasserstoff Cumarsäure entstehe (die Cumarsäure H_2O_6 steht zu dem Salicylwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ in derselben Beziehung, wie die Zimmtsäure $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_4$ zu dem Benzoylwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$). Diese Erwartung fand sich jedoch nicht bestätigt. Chloracetyl wirkt auf Salicylwasserstoff bei Erwärmen lebhaft ein, Chlorwasserstoff entwickelt sich und man erhält eine schöne krystallisirte Substanz, die in Wasser ganz neutral verhält. Dieselbe löst sich nicht in verdünntem wässerigem Kali oder Ammoniak; selbst festes Natriumhydrat und wasserfreier Baryt wirken auf sie beim Erhitzen nicht ein, eben so wenig wie eine alkoholische Kalilösung. Diese neutrale Substanz ist unlöslich in Wasser,

*) Compt. rend. XLIV, 1252.

**) Diese Annalen C, 125.

wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlicher löslich in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung sie sich bei dem Erkalten fast vollständig in schönen Nadeln abscheidet. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken auf diese Substanz energisch ein, unter Bildung krystallisirbarer Substitutionsproducte. Die neutrale Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_8O_6$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	65,91	65,72	65,85
Wasserstoff	4,81	4,89	4,78
Sauerstoff	—	—	29,37,

und ist somit isomer mit der Cumarsäure; Cahours bezeichnet sie als *Acetosalicyl*.

Unter denselben Umständen wird die Benzoësäure durch Einwirkung von Chloracetyl zu einer anderen isomeren Substanz, der s. g. wasserfreien Essigsäure-Benzoësäure, welche bei Einwirkung von Wasser zu Essigsäure- und Benzoësäurehydrat zerfällt.

Das Acetosalicyl hat eine bemerkenswerthe Beständigkeit selbst wenn es bei dunkeler Rothglühhitze über wasserfreies Baryt destillirt wird, erleidet es keine Veränderung. (Schon behandeltes Acetosalicyl ergab 66,05 pC. Kohlenstoff und 4,82 pC. Wasserstoff.)

Schon früher*) hatte Cahours gezeigt, dafs bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Salicylwasserstoff ein ähnlich krystallisirbarer Körper, das auch bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds entstehende Paracumarsäure sich bildet.

Die Chlorverbindungen des Cumyls, des Anisyls und des Succinyls verhalten sich ähnlich und bilden entsprechende

*) Diese Annalen LXXVIII, 228.

rale Verbindungen, die Cahours als *Cumosalicyl*, *Anisoyl* und *Succinosalicyl* bezeichnet.

Die Jodverbindungen der sauerstoffhaltigen Radicale der $C_nH_nO_4$ bilden sich bei Destillation von Jodphosphor wasserfreiem essigsäurem, buttersäurem oder valerianischem Kali; man erhält auf diese Art bräunliche, an der rauchende Flüssigkeiten, die durch Rectification und Uebersetzen mit Quecksilber fast farblos werden. Das *Jodacetyl* O_2J siedet zwischen 104 und 105° , hat ein hohes specif. Gew., sinkt in Wasser unter und zersetzt sich in Berührung damit zu Essigsäure und Jodwasserstoff; es wirkt auf Alkalien lebhaft unter Bildung von Essigäther ein. Das *Jodbutyryl* O_2J siedet zwischen 146 und 148° , das *Jodvaleryl* O_2J bei 168° ; letztere Verbindungen sind schwere Oelarten, die sich mit Wasser und Alkohol entsprechend als Jodacetyl zersetzen.

Ueber Parabenzol; nach A. H. Church *).

In der leichten Steinkohlen-Naphta fand Church stets einen Gehalt an einem bei 97° siedenden Kohlenwasserstoff, welcher letztere sich bei genauerer Untersuchung als ein Benzol isomerer Körper auswies. Das *Parabenzol*, welches Church diesen Kohlenwasserstoff nennt, siedet im reinen Zustand ganz constant bei $97^\circ,5$, wird bei -20° noch

nicht fest, riecht schwach lauchartig und unangenehmer als reines Benzol; die Zusammensetzung ergab sich:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	92,26	92,29	C ₁₂	92,31
Wasserstoff	7,69	7,68	H ₈	7,69.

Wird Parabenzol allmählig in kleinen Portionen kalt gehalten in reiner Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht zugesetzt so lange es sich noch sofort auflöst, die Lösung eine Stunde stehen gelassen und dann in Wasser gegossen, scheidet sich ein schweres Oel aus, welches mit Wasser und dann mit verdünntem wässrigem kohlensaurem Natron gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet orange gelblich aromatisch und dem aus gewöhnlichem Benzol dargestellten Nitrobenzol mindestens sehr ähnlich riechend ist und constant bei der Siedetemperatur dieses Nitrobenzols (213° C) kocht. — Bei tropfenweisem Zusatz von 2 Vol. Parabenzol zu einer Mischung von 2 Vol. rauchender Schwefelsäure und 3 Vol. starker Salpetersäure löste sich zuerst der Kohlenwasserstoff vollständig auf, zuletzt zeigte sich eine orangefarbene Oelschicht der Säuremischung aufschwimmend. Die Ganze wurde während einiger Zeit gekocht, die durch Wasser ausgefallte Nitroverbindung noch einmal mit einer Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure behandelt, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol gereinigt. Aus der Lösung in siedendem Wasser, in welchem sie nur in geringer Menge aufgenommen wird, scheidet sich diese Nitroverbindung in langen biegsamen weissen Nadeln ab, aus säurehaltiger Lösung in langen hart glänzenden Nadeln; sie schmilzt im reinen Zustand bei 83° und erstarrt bei 86° (denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt fand Church auch für Dinitrobenzol, das aus gewöhnlichem Benzol dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt war; nur aus Alkohol umkrystallisirtes Dinitro-

l ergab den Schmelzpunkt $85^{\circ},5$ und den Erstarrungs-
 $83^{\circ},5$).

ei mehrtägigem Zusammenlassen von 1 Vol. Parabenzol
 Vol. rauchender Schwefelsäure bildete sich eine röth-
 Lösung; nach dem Verdünnen derselben mit Wasser,
 alisiren mit Baryt und Concentriren des Filtrats im lee-
 laume wurde ein, nur Spuren von krystallinischer
 ur zeigendes, gummiartiges, in Aether unlösliches, in
 tem Alkohol nur sehr wenig lösliches Barytsalz er-
 , welches 51,03 pC. schwefelsauren Baryt ergab; der
 l $C_{12}H_8Ba$ 2 SO_3 entsprechen 51,22 pC. schwefelsaurer

Das aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit schwe-
 rem Kupfer dargestellte Kupfersalz war sehr leicht lös-
 i Wasser und liefs sich nur als eine durchscheinende
 be bläuliche Masse erhalten, die, unter 100° getrocknet,
 pC. Kupfer enthielt; der Formel $C_{12}H_8Cu$ 2 SO_3 ent-
 en 16,79 pC. Kupfer. Die aus dem Kupfersalz mittelst
 felwasserstoff abgeschiedene freie Säure krystallisirte
 m Verdunsten der wässerigen Lösung im leeren Raume
 rig in kleinen, nur wenig zerfliefslichen Prismen. —
 n dem Parabenzol gebildete Sulfosäure ist somit auch
 er gewöhnlichen Sulfobenzolsäure verschieden (letztere
 zerfliefsliche Krystalle; ihr Barytsalz krystallisirt in
 anzenden Blättchen; ihr Kupfersalz bildet Krystalle, die
 er löslich sind und erst gegen 170° wasserfrei werden),
 nd die Nitrosubstitutionsproducte des Parabenzols mit
 des gewöhnlichen Benzols identisch zu sein scheinen.
 hurch erinnert noch daran, dafs aus Kümmelöl berei-
 und durch Rectification über Natrium gereinigtes Cymol
 seiner Bestimmung bei $170^{\circ},7$ siedet, während das aus
 er durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink ent-
 de isomere Camphogen bei etwa 175° siedet. Er fand,
 das Cymol durch Behandlung mit concentrirter Schwefel-

säure in der Wärme und Abscheiden mittelst Wasser und nur den Geruch (wie schon Gerhardt angegeben), sondern auch den Siedepunkt (175 bis 176°) des Camphors annimmt.

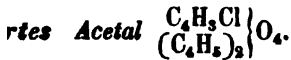
Ueber die Einwirkung des Chlors auf Alkohol;
nach A. Lieben *).

Chlorgas wurde in 80procentigen Alkohol, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingeleitet und die Flüssigkeit mit einer mäßig concentrirten Lösung von Chlorcalcium geschüttelt; es schied sich ein Oel ab, welches nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei der fractionirten Destillation größtentheils zwischen 170 und 185° überging. Diese Portion gab nach wiederholter Rectification ein in Wasser unlösliches, angenehm und aromatisch riechendes Oel mit 1,1383 spec. Gewicht bei 14°, welches durch Aetzkalk nicht angegriffen wurde, mit heller rufsender und grünlich-säumter Flamme brannte, und dessen Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$ entsprach, wonach Lieben es *zweifach-gechlortes Acetal* $\left. \begin{matrix} C_4H_2Cl_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ betrachtet; auch die Dampfdichte der Verbindung (6,45 gefunden; 6,46 berechnet) entsprach dieser Formel.

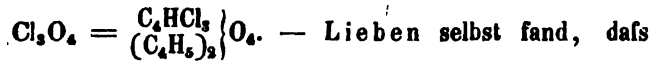
Die unter 170° übergegangenen Portionen des obigen Products wurden vereinigt und in der Wärme mit Aetzkalklösung behandelt; es schied sich ein Oel ab, welches

*) Compt. rend. XLIV, 1345.

reinigung durch fractionirte Rectification angenehm äther-
 roch, das spec. Gewicht 1,0195, die Dampfdichte 5,38,
 Siedepunkt 150 bis 160° und die Zusammensetzung
 $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_4$ ergab; Lieben betrachtet dasselbe als *einfach-*

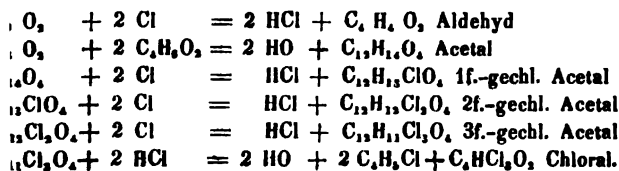


Nach früheren Untersuchungen von Dumas, deren Re-
 sultate der letztere an Lieben mittheilte, giebt sehr concen-
 trirter Alkohol bei der Einwirkung von Chlor einen Körper
 von anderer Zusammensetzung des *dreifach-gechlorten Acetals*



bei der Einwirkung von Chlor auf sehr verdünnten Alkohol,
 wenn die Temperatur man steigen läfst, bei der Destillation
 Wasser, Ameisensäureäther, Essigäther, Acetal und einfach-
 gechlortes Acetal übergehen (die Anwesenheit des Acetals
 ist in den Producten der Einwirkung des Chlors auf Alkohol
 schon von Stas nachgewiesen worden), und dafs in dem
 Rückstand aufser Salzsäure auch eine nicht flüchtige
 wahrscheinlich Glycolsäure, enthalten ist.

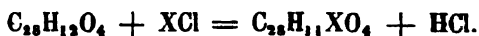
Bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol erhält man
 aufser Aldehyd, Acetal und chlorhaltige Substitutions-
 producte desselben, die um so reicher an Chlor sind, je
 concentrirter der angewendete Alkohol war. Die Bildung
 dieser Producte, und zuletzt die des Chlorals, erklären die
 folgenden Reactionen:



Die Beziehungen zwischen dem dreifach-gechlorten Acetal und dem Chloral
 sind dieselbe Beziehung statt, wie zwischen dem Acetal und
 Aldehyd.

Ueber die Copulation des Benzoïns mit Säuregruppen;
nach N. Zinin *).

Nach Zinin wirken die Chlorverbindungen der Säureradicalen leicht auf das Benzoïn ein, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Verbindungen, die sich dem Benzoïn durch Substitution von Säureradicalen (X) die Stelle von Wasserstoff ableiten :



Zinin hat bis jetzt die durch Einwirkung von Chlorbenzoyl und Chloracetyl auf Benzoïn entstehenden Verbindungen *Benzoyl-Benzoïn* und *Acetyl-Benzoïn*, genauer untersucht; bemerkt aber, daß auch die Chlorverbindungen der Radicalen zweibasischer Säuren, das Chlorsuccinyl z. B., in ähnlicher Weise auf das Benzoïn einwirken.

Benzoyl-Benzoïn. — Chlorbenzoyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzoïn nicht ein; beim Erwärmen auf 100° beginnt Einwirkung unter Schmelzen des Benzoïns und Brausen, durch Entwicklung von Chlorwasserstoff. Wird lange erwärmt, bis alles Benzoïn gelöst ist und auch bei einer dem Siedepunkt des Chlorbenzoyls nahen Temperatur keine Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar ist, erhält man eine schwach gelblich gefärbte ölarartige Flüssigkeit, aus welcher bei dem Erkalten warzenförmige, bläulich-krystallinische Massen sich absondern, und wenn nicht viel Chlorbenzoyl genommen wurde, so kann die ganze Flüssigkeit zu einer weißen festen Masse erstarren. Zur Reinigung des in kaltem 75procentigem Alkohol schwerlöslichen Products gießt man nach beendeter Reaction die noch flüssige

*) Petersb. Acad. Bull. XV, 281.

3 in solchen Weingeist und zertheilt sie darin durch
as Schütteln; das Benzoyl-Benzoin wird auf diese Art
krystallinisches Pulver erhalten, das man nach vollstän-
Erkaltung von der Flüssigkeit trennt und auf einem
mit kaltem Weingeist abwascht:

Bei Einwirkung von 1, 2 oder mehr Aeq. Chlorbenzoyl
Aeq. Benzoin entsteht immer dieselbe Menge, 1 Aeq.,
oyl-Benzoin; bei Einwirkung gleicher Aequivalente bei-
substanzen war aber eine längere und stärkere Erhitzung
wendig, wobei das Gemenge sich zuweilen dunkelgelb
sogar braun färbte.

Das Benzoyl-Benzoin ist in Wasser unlöslich, löst sich
inbedeutend in kaltem Alkohol, in der 6fachen Menge
nden 80procentigen Alkohols, und scheidet sich bei dem
hlen dieser Lösung fast vollständig in Form dünner
rser, dem Benzoin ähnlicher Nadeln ab. In Aether löst
ch leicht und reichlich, besonders bei dem Erwärmen,
bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung krystallisirt
großen glänzenden rhombischen Prismen. Es schmilzt
25° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten
üssig und zähe wird und dann zu einer amorphen Masse
rrt, welche sich selbst überlassen langsam, rascher wenn
inem harten Körper gerieben, und noch schneller wenn
varmem Aether oder Alkohol übergossen, trübe und kry-
sisch wird. Die Zusammensetzung ergab sich = $C_{42}H_{16}O_6$
 $_{18}H_{11}(C_{14}H_5O_2)_4$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	79,78	79,80	C_{42}	79,74
Wasserstoff	5,20	5,15	H_{16}	5,06
Sauerstoff	—	—	O_6	15,20.

Das Benzoyl-Benzoin löst sich leicht in Chlorbenzoyl,
aber selbst bei längerem Erhitzen auf 150° dadurch
verändert. Durch wässrige Kalilösung wird es nicht

zersetzt. Zu weingeistiger Kalilösung verhält es sich wie das Benzöin, d. h. es löst sich mit violetter Farbe und nach beendeter, durch Kochen unterstützter Einwirkung erhält man aus der Lösung benzoësaures und benzilsaures Kali, so daß also hier ein Zerfallen der Verbindung stattfindet: das Eintreten der Benzoylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs in Aetzkali und darauf die Bildung von benzilsaurem Kali aus dem regenerirten Benzöin durch das Aetzkali.

Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Benzoyl-Benzöin nicht ein, eben so wenig Schwefelsäure, ausser wenn sie concentrirt damit erhitzt wird, wo Zerstörung erfolgt. Chlor selbst auf geschmolzenes Benzoyl-Benzöin ohne Einwirkung. Salpetersäure bildet mit Benzoyl-Benzöin ein Nitro-Substitutionsproduct, während aus dem Benzöin durch Salpetersäure so wenig wie durch Chlor ein Nitro- oder Chlorsubstitutionsproduct hervorgebracht werden kann, da das Benzöin unter Einwirkung dieser Agentien unter Abgabe von 2 At. Wasserstoff sich in Benzil verwandelt. (Zinin bemerkt noch, daß die Chlorverbindungen von Säureradicalen auf das Benzöin auch bei höherer Temperatur nicht einwirken, welches letztere sich nur löst und bei dem Erkalten wieder unverändert abscheidet.)

Bei dem Zusammenbringen von Benzoyl-Benzöin (farbloser oder gelbgefärbter) Salpetersäure von 1,51 specif. Gewicht tritt Wärmeentwicklung ein, und das Benzoyl-Benzöin schmilzt. Bei Anwendung von wenig Säure löst es sich bei dem Erwärmen darin auf und scheidet sich bei dem Erkalten fast unverändert wieder ab; wird aber auf 1 Th. Benzoyl-Benzöin $1\frac{1}{2}$ Th. oder mehr Salpetersäure genommen, so löst es sich auch ohne äußere Erwärmung darin auf, ohne alle Bildung rother Dämpfe, und wird diese schmutzgelblich gefärbte Auflösung in kaltes Wasser gegossen, setzt sich daraus eine harzartige, in der Kälte harte,

dem Wasser aber leicht schmelzende Substanz ab. Letztere wird mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gelbe Färbung und saure Reaction annimmt. Das so erhalteneartige Product (sein Gewicht beträgt gewöhnlich das dritthe von dem des angewendeten Benzoyl-Benzoin) läßt sich durch Aether in zwei Bestandtheile zerlegen, einen in dem Aether sehr leicht löslichen *) und einen als krystallines Pulver ungelöst bleibenden. Diese krystallinische Verbindung (sie beträgt gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des Gewichts des angewendeten Benzoyl-Benzoins) erfordert die 12fache Menge kochenden Alkohols zur Lösung, scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung fast vollständig wieder in Form weißer glänzender Schuppen ab, die treppenförmig zusammengewachsenen rhombischen Tafeln ähneln und in Masse betrachtet Aehnlichkeit mit Borsäure hat. Sie schmilzt bei etwa 137° zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst bei 110° zu einer körnigen, dem Stärkekügel ähnlichen Masse erstarrt; in dünnen Schichten erstarrt sie zu einer gummiartigen Masse, die aber bei dem Reiben zu einem harten Körper bald undurchsichtig und krySTALLIN wird. Ihre Zusammensetzung ist $C_{42}H_{15}NO_{10} = 2(NO_2)O_5$:

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	69,88	69,66	C_{42}	69,80
Wasserstoff	4,28	4,17	H_{15}	4,15
Stickstoff	4,00		N	3,88
Sauerstoff	—		O_{10}	22,17 ;

unterschieden bleibt, ob die Substitution von Untersalpeter an die Stelle von Wasserstoff in der Benzoin- oder Benzoylgruppe stattfindet. — In Wasser ist diese Nitro-

Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung ist ein dickes Oel, welches sich in Alkohol nur schwierig löst und auch ein Nitroproduct ist, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

verbindung unlöslich. In starker Salpetersäure löst sie sich namentlich bei gelindem Erwärmen, sehr leicht in großer Menge auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden; bei dem Kochen mit Salpetersäure entsteht aber ein neuer Körper, welcher ziemlich leicht in Aether löslich ist, in Alkohol aber noch schwerer als die eben besprochene Nitroverbindung sich auflöst und bei dem Erkalten der Lösung sich pulverförmig abscheidet.

Acetyl-Benzöin. — Bei dem Uebergießen von Benzöin mit Chloracetyl (Zinin nahm gewöhnlich auf 4 Th. des ersteren 3 Th. des letzteren) beginnt die Einwirkung langsam, aber bei dem Erwärmen auf 40 bis 50° geht die Auflösung unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas vor sich; stärker darf man bis zur vollständigen Lösung des Benzöins nicht erhitzen, weil die Masse sonst leicht gelblich bräunt und die Reinigung des Products erschwert wird. Die Lösung wird im Wasserbade erhitzt, bis bei 100° kein Gas mehr entweicht; das Product (dessen Gewicht gewöhnlich das 4fache von dem des Benzöins betrug) erstarrt beim Erkalten nur langsam zu einer krystallinischen Masse, die sich in Aether und Alkohol leicht löst (von dem ersteren löst sie in der Wärme nur etwas mehr als die Hälfte ihres Gewichts). Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt diese Verbindung in großen rhombischen Prismen und sechsseitigen Tafeln, aus der heißen alkoholischen Lösung in glänzenden dünnen Krystallen. Sie löst sich nicht in Wasser. Sie schmilzt unter 100° zu einer dünnen flüssigen Flüssigkeit, die beim Erkalten dick wird und zähe bleibt, dann zu einer gummiartigen Masse erstarrt, die sich endlich, namentlich in dünnen Schichten, nur langsam zu einer weißen krystallinischen Masse umwandelt. Die in Alkohol und Aether umkrystallisirte Acetyl-Benzöin hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_6 = C_{28}H_{11}(C_4H_3O_2)_3O_1$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	75,62	75,59	C ₃₃	75,59
Wasserstoff	5,54	5,62	H ₁₄	5,51
Sauerstoff	—	—	O ₆	18,90.

Wässrige Kalilösung, Schwefelsäure und Chlorwasser sind ohne Wirkung auf das Acetyl-Benzoin; weingeistige Lösung giebt damit nach beendigter Reaction, dem Zerfall des Benzoyl-Benzoins entsprechend, ein Gemenge von saurem und benzoësaurem Kali. Starke Salpetersäure giebt damit ein Gemenge von zwei Nitroproducten in Form dickflüssigen, durchsichtigen, fast farblosen, terpentinartigen Masse, die in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen löslich und in Aether noch leichter löslich ist; aus der Lösung in Aether scheidet sich ein Nitroproduct in Form krySTALLINER Krusten ab.

über die Pimelinsäure und einige ihrer Verbindungen;

nach *E. Marsh.*

Laurent*) hatte gefunden, dass bei der Einwirkung Salpetersäure auf Oelsäure eine Reihe weniger flüchtiger Säuren entsteht, die in dem Rückstand bei der Operation zurückbleiben; er unterschied unter diesen Säuren namentlich Korksäure C₁₆H₁₄O₈, Pimelinsäure C₁₄H₁₂O₈, Adipinsäure C₁₂H₁₀O₈, Azeläinsäure, Azoleäinsäure und Azoleäinsäure. Die auf diese entstehenden Säuren wurden später von Bromeis**)

*) Diese Annalen XXVIII, 257.

**) Dasselbst XXXV, 93.

untersucht, die gleichzeitig bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure sich bildenden flüchtigeren Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (durch Redtenbacher*). Marsh**) hat nun namentlich über die Pimelinsäure, ihre Isolirung und einige ihrer Verbindungen Mittheilungen gemacht.

Zur Isolirung der Pimelinsäure schlug er folgendes Verfahren ein. Aus der Lösung, welche die verschiedenen weniger flüchtigen Säuren, die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure gebildet werden, enthielt, liess die Korksäure durch mehrmals wiederholte Krystallisationen möglichst vollständig sich ausscheiden. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde sehr stark concentrirt, das ausgeschiedene Gemenge von Säuren zwischen Fließpapier ausgepresst, in Wasser gelöst, die warme Lösung mit concentrirtem wässrigem kohlensaurem Natron bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt, der concentrirten Flüssigkeit Chlorbaryum zugesetzt, so lange sich korksaurer Baryt ausschied, die nach dem Abkühlen von dem Niederschlag decantirte Flüssigkeit mit einer warmen concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt (die Fällung darf nicht bei allzu hoher Temperatur vorgenommen werden, damit das sich ausscheidende pimelinsäure Kupferoxyd nicht theilweise schmelze oder zusammenbacke), der hellblaue Niederschlag von pimelinsäurem Kupferoxyd ausgewaschen, in Wasser zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt, die Flüssigkeit concentrirt und zur Krystallisiren gebracht, die zuerst auskrystallisirende Portion, die möglicherweise noch etwas Korksäure enthalten konnte, beseitigt, und das zuletzt Auskrystallisirende als reine Pimelinsäure betrachtet.

*) Diese Annalen LIX, 41.

**) *Pimelinic acid and some of its compounds* (Inaugural-Dissertation Göttingen 1857).

Die auf diese Art dargestellte Pimelinsäure krystallisiert in der wässrigen Lösung in harten warzigen Massen, sternförmigen Aggregaten nadelförmiger Krystalle. Sie schmeckt sauer, entfernt an Weinsäure erinnernd. Die vollständig getrocknete Säure erweicht bei 112° und schmilzt bei 114 bis 115° (unvollständig getrocknete Säure schmilzt schon bei 90°); bei dem Erkalten geseht sie zu einer spröden Masse nadelförmiger Krystalle. Sie löst sich schon leicht in kaltem, sehr reichlich in siedendem Wasser, auch in Alkohol und in Aether. Bei hoher Temperatur kocht sie ins Sieden, wobei sie sich etwas bräunt, und erstarrt als ein klares, bei dem Erkalten zu nadelförmigen Krystallen erstarrendes Oel über; ihr Siedepunkt scheint zwischen 230 und 235° zu liegen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_{14}H_{12}O_8$.

Salze der Pimelinsäure. — Eine Lösung von pimelinem Ammoniak wird durch Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Magnesiumsalze nicht gefällt. Mit Zinksalzen giebt sie einen voluminösen Niederschlag (bei Zusatz von schwefeltem Zinkoxyd erscheint derselbe erst nach dem Erwärmen), mit Bleisalzen einen anscheinend in Wasser und in Alkohol unlöslichen Niederschlag, mit Kupfersalzen einen ebenfalls unlöslichen blauen Niederschlag (essigsaures Kupferoxyd bringt indessen keine Fällung hervor; die Mischung der Salze hinterließ nach dem Verdampfen nur eine harthäutige Masse). Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt das pimelin-säure Ammoniak eine weiße Fällung; auch durch Zinn-, Zinn- und Quecksilbersalze wird seine Lösung ge-

Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert bei dem Kochen und selbst schon bei längerem Stehen, namentlich bei starker Wärme, Ammoniak. Eine Lösung der Pimelinsäure verliert bei längerem Kochen mit den frisch gefällten kohlen-

sauren Salzen von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia nicht so viel von diesen Basen auf, als zur Bildung neutraler Salze nöthig wäre. Auch scheint bei dem Eindampfen einer mit Barytwasser neutralisirten Lösung von Pimelinsäure das Baryt theilweise als kohlen-saurer abgeschieden zu werden.

Das Kupferoxydsalz ergab 35,2 und 34,25 pC. Kupferoxyd; nach der Formel 2CuO , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ berechnen sich 35,86 pC.

Das bei 100° getrocknete Silbersalz ergab 61,15 pC Silberoxyd; die Formel 2AgO , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ erfordert 62,03 pC.

Pimelinsaures Amyloxyd wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Säure in Amylalkohol, Abdestilliren des bei 130° Uebergehenden, nochmaliges Einleiten von Chlorwasserstoff in den mit einer neuen Menge Amylalkohol versetzten Rückstand und abermaliges Abdestilliren des bis zu 130° sich Verflüchtigenden dargestellt. Der dunkelrothe Rückstand zeigte erst bei 260° Sieden, und dies nur für kurze Zeit; das Thermometer stieg dann bis 280° , während eine dunkelrothe ölarartige Flüssigkeit überging. Die Flüssigkeit zusammen mit dem aus dem geschwärzten Rückstand in der Retorte durch Alkohol Ausziehbaren wurde rectificirt, das unter 150° Uebergehende beseitigt, das bei 170 bis 200° Uebergehende aufgesammelt. Dieses bildete eine dunkelrothe, etwas ölarartige, durchdringend und nicht angenehm riechende, in Wasser unlösliche, in Alkali und in Aether lösliche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der des pimelinsauren Amyloxyds $2 \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ entsprach :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	67,99	67,82	67,47
Wasserstoff	10,66	10,88	10,92
Sauerstoff	21,35	—	—

Pimelinsäures Aethoxyd — dargestellt durch wieder-
Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung von
Pimelinsäure in Alkohol, Abdestilliren des unter 100° Fluch-
s, Neutralisiren des Rückstands mit kohlen-säurem Natron
Entwässern des hierbei und bei weiterem Zusatz von
er sich abscheidenden dunkelrothen Oels mittelst Chlor-
zinn — bildet eine angenehm nach Früchten riechende
Substanzigkeit von der Zusammensetzung $2 C_4H_8O, C_{14}H_{10}O_6$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	61,11	61,03	61,85
Wasserstoff	9,25	9,96	9,56
Sauerstoff	29,64	—	—

Das neutrale Pimelinsäureäther kommt bei 185° vorüber-
gehend zum Sieden, dann steigt das Thermometer allmählig
an, Kohle scheidet sich aus. Es geht hierbei eine Flüssig-
keit über, die bei dem Erwärmen mit einigen Tropfen einer
Lösung von kohlen-säurem Natron ein Aufbrausen hervor-
ruft, und nachher mittelst Chlorcalciums getrocknet eine
Substanz der Formel $HO, C_4H_8O, C_{14}H_{10}O_6$ nahezu stimmende Zu-
sammensetzung ergab :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	57,44	57,03
Wasserstoff	8,50	9,10
Sauerstoff	34,06	—

Das **pimelinsäure Methyl-oxyd**, in entsprechender Weise
als die Aethylverbindung dargestellt, zersetzt sich bei dem
Erhitzen in ähnlicher Weise.

Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze einiger unorganischer Säuren;
nach H. B. Nason *).

Im Anschluss an Göfsmann's Beobachtung**), bei der Einwirkung von Jodäthyl auf wasserfreies wolframsaures Silberoxyd Jodsilber, freie Wolframsäure und Aether entstehen, hat Nason die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze mehrerer unorganischer Säuren untersucht.

Wird molybdänsaures Silberoxyd (aus salpetersaurem Silberoxyd durch molybdänsaures Ammoniak gefällt) mit Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschmolzen, so färbt sich die Masse bläulich und die nach einigen Tagen geöffnete Röhre zeigt den Geruch nach Aether. — Arseniksaures Silberoxyd (aus salpetersaurem Silberoxyd durch eine ammoniakalische Lösung von arseniger Säure gefällt) mit überschüssigem Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschmolzen färbte sich dunkler, nach 10 bis 12 Stunden aber hellbraun; die nach einigen Tagen vom festen Inhalt der Röhre getrennte Flüssigkeit enthielt gleichfalls Aether. — Als arsensaures Silberoxyd mit überschüssigem Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschlossen wurde, trat zuerst mäßige Einwirkung ein, die sich aber nach wenigen Minuten bis zum Kochen der Flüssigkeit steigerte; es bildeten sich Aether, freie Arsensäure und Jodsilber. Ganz entsprechende Resultate wurden nachher, durch Eintauchen in kochendes Wasser unterstüßter, durch die Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf antimonsaures Silberoxyd (aus salpetersaurem Silberoxyd durch antimonsaurem Silberoxyd)

*) Im Auszug aus dessen Dissertation: *On the formation of silver iodide*, Göttingen 1857.

**) Diese Annalen Cl, 218.

des Kali gefällt) in einem verschlossenen Glasrohr erhalten; eine solche bei Einwirkung von Jodäthyl auf zinnsaures Silberoxyd (aus einer Lösung von Zinnoxid in Aetzkali durch kohlensaures Silberoxyd gefällt), und bei Einwirkung von Jodäthyl auf borsaures Silberoxyd bei 100°. — Als einfach-chromsaures Silberoxyd (aus neutraler Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch einfach-chromsaures Kali gefällt) mit Jodäthyl befeuchtet in eine Glasröhre eingeschmolzen wurde, trat bald heftige Einwirkung ein, wobei sich das Jodäthyl rüchlich purpurrothe Salz dunkelgrün färbte und die Röhre stark erhitzte und alsbald explodirte; hierbei war der Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar. — Zweifach-chromsaures Silberoxyd (aus der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch zweifach-chromsaures Kali gefällt) zeigte mit Jodäthyl in einer Glasröhre eingeschlossen nicht eine so heftige Einwirkung; doch wurde die Röhre heiss und das Jodäthyl allmählig unter Bildung von Jodsilber gelb gefärbt; als nach einigen Tagen die Röhre zum Zweck des Oeffnens in Wasser taucht, explodirte sie, und auch hier war der Geruch nach Aldehyd bemerkbar. — Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf tellursaures Silberoxyd entstehen freie Tellursäure und Jodsilber.

Schwefelsaures Silberoxyd mit Jodäthyl befeuchtet in eine Glasröhre eingeschmolzen färbte sich nach 10 bis 12 Stunden blafs gelb, und noch intensiver wurde die Färbung nach 6stündigem Eintauchen der Röhre in siedendes Wasser; abdestillirte sich schwefelsaures Aethyloxyd, das aus der Masse mit Aether ausgezogen wurde und bei dem Abdestilliren des Aethers aus der Lösung zurückblieb. — Jodäthyl giebt bei langsamem Erhitzen mit Schwefelsilber in verschlossenen Gefässen auf 100° Schwefeläthyl, mit Schwefelcyansilber unter denselben Umständen Schwefelcyanäthyl.

Ueber das specifische Gewicht des Ozongases; nach *Th. Andrews* und *P. G. Tait* *).

Andrews und Tait geben in vorläufiger Mittheilung das Resultat, zu welchem sie bei Versuchen, das spec. Gewicht des Ozongases zu bestimmen, gekommen sind. Der Umstand, daß das Ozongas stets mit einer überwiegenden Menge Sauerstoff gemischt ist (der bei der Electrolyse einer Mischung von 8 Th. Wasser auf 1 Th. Schwefelsäurehydrat entwickelte Sauerstoff enthielt durchschnittlich $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Ozon, der durch Electrolyse einer Mischung gleicher Volume Wasser und Schwefelsäure entwickelte Sauerstoff etwa doppelt so viel Ozon) und daß Ozon durch Quecksilber rasch zerstört wird, so daß es nicht über diesem auffangen läßt, liefs als einzige Methode das spec. Gewicht des Ozongases zu bestimmen, die zu einer Volumänderung zu bestimmen, welche ozonhaltiger Sauerstoff beim Erhitzen auf 230° oder darüber erleidet. Hierbei trat stets Volumvergrößerung statt, die sich, indem die Elektroden der Schwankungen in der Temperatur und dem Druck während des Versuchs durch Vergleichung mit den Volumänderungen einer in ein ähnliches Gefäß eingeschlossenen Luft Gas eliminirt wurden, genau bestimmen liefs. Die bei den Versuchen benutzten Gefäße fafsen 200 bis 600 CC. und endigten in etwa 2 Millimeter weite Gasröhren, die U-förmig gebogen und mit Schwefelsäure abgesperrt waren; die Menge des darin enthaltenen Ozons wurde abgeleitet aus dem Ozongehalt zweier ähnlicher, zu beiden Seiten des ersteren angebrachter Gefäße.

Als allgemeines Resultat dieser Untersuchungen geben Andrews und Tait an, daß das spec. Gewicht des Ozongases — unter der Voraussetzung, daß dieses eine allotropische Modification des Sauerstoffs ist — das vierfache von dem des Sauerstoffgases ist.

* Chem. Gaz. 1857, 319.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIV. Bandes zweites Heft.

Über die s. g. gepaarten Verbindungen und die
Theorie der mehratomigen Radicale;

von *Aug. Kekulé*.

Über die Constitution der gepaarten Säuren überhaupt
der Sulfosäuren insbesondere sind in der letzten Zeit
(*Simprich* und *v. Uslar**) und von *Mendius***)
veröffentlicht worden, die mich dazu veranlassen,
nachfolgenden einige Bruchstücke aus einer Betrachtung
der chemischen Verbindungen mitzutheilen, deren ich
seit längerer Zeit bediene und die, wie mir scheint, von
den Beziehungen der chemischen Verbindungen eine
neue Vorstellung giebt, als die seither gebräuchlichen
sind.

Ich halte es nicht für geeignet, hier in eine ausführliche
Darlegung meiner Anschauungsweise einzugehen; gebe viel-
mehr nur das, was mit den von den genannten Chemikern
angestellten Fragen in nächster Beziehung steht; wesentlich
soll zeigen, dass selbst diese complicirt zusammengesetzten
(gepaarten) Verbindungen, für die man seither Separat-

Diese Annalen CII, 239.

Dasselbst CIII, 39.

hypothesen für nöthig hielt, in derselben Weise aufgestellt werden können, wie die übrigen, und dafs eine und dieselbe Anschauungsweise auf *alle* chemische Verbindungen anwendbar ist.

Um ausführliche historische Betrachtungen zu vermeiden, bemerke ich gleich von Anfang, dafs das Nachfolgende größtens Theil wenigstens nicht Anspruch auf Originalität macht; vielmehr nichts weiter sein soll, als eine weitausführung der leitenden Ideen, die Williamson*) gelegentlich mitgetheilt hat und die man wohl: „die Theorie der mehratomigen Radicale“ nennen könnte: Ideen, Odling**) in seiner Abhandlung über die Constitutionen der Säuren und Salze zuerst weiter ausführte; die, seit Gerhardts im IV. Band seines *Traité* zum Theil adoptirt (ohne sie jedoch, wie sich leicht zeigen läfst, streng im Sinn Williamson's aufzufassen), auch in deutschen Abhandlungen öfter wiederholt worden sind und deren Zweckmäßigkeit jetzt, nachdem sie zur Entdeckung einer großen Anzahl ausnehmend interessanter Verbindungen geführt hat, wohl nicht mehr bezweifelt werden kann.

Um den Unterschied der Ansichten hervortreten zu lassen ist es nöthig, die seither gebräuchliche an einem Beispiel zu erörtern.

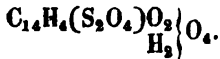
Limpricht und v. Uslar betrachten die Sulfobenzoesäure und die Sulfosäuren überhaupt der Analogie in der Bildungsweise mit den s. g. Nitrosubstitutionsproducten als Sulfosubstitutionsproducte. Aus der Existenz des Benzoylchlorürs und aus dem Verhalten dieses Chlorürs schliessen sie, die Sulfobenzoesäure enthielte das Radical



*) Chem. Soc. Qu. Journ. IV, 350.

**) Dasselbst VII, 1.

nüsse betrachtet werden als :



agen schliesslich, dieselben Gründe, die für die An-
 a des Radicals $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ in der Essigsäure und C_4H_5 im
 ol sprechen, ließen es nothwendig erscheinen, in der
 benzoësäure das Radical $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$ anzunehmen; es
 den Thatsachen geradezu widersprechen, wenn man
 ulfobenzoësäure noch ferner als gepaarte Schwefelsäure
 chten wolle.

fendius, im Allgemeinen mit diesen Ansichten ein-
 nden, ändert den Begriff von gepaart, und will gerade
 äuren, die man nach Limpricht und v. Uslar *nicht*
 gepaarte“ betrachten darf, als „gepaart“ bezeichnet
 n.

ch sehe nicht ein, worin die Vorzüge einer solchen
 auungsweise — die zudem im Wesentlichen nichts
 r ist als eine Wiederholung der Ansichten, die Ger-
 t und Chancel*) 1852 zuerst mittheilten und die
 ardt seitdem in seinem Traité**) ausführlicher ent-
 lte — bestehen; und ich glaube, die Wissenschaft wird
 an Klarheit und die neue Theorie wenig an Anhän-
 gewinnen, wenn man ohne Noth, und nur um auf ein-

Typen beziehen zu können, stets neue und namentlich
 mplicirt zusammengesetzte Radicale annimmt. Man ist
 nicht weit mehr entfernt von der Form von Radical-
 ie, die Berzelius in seinen letzten Jahren vertrat,
 ist eben so viel hypothetische Radicale als dargestellte
 ndungen kannte und die zu jedem neu entdeckten Körper
 neue Radicale erfand.

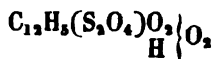
Compt. rend. XXXV, 690.

Wo Seite 610 u. 665 dieselbe Formel für die Sulfo-
 benzoësäure z. B. gegeben wird.

Wenn die Existenz des Sulfobenzoylchlorürs und die Zersetzung dieses Körpers mit Wasser oder Alkalien (welche Sulfobenzoësäure neben Chlorid erzeugt wird) dafür beweisen, daß die Sulfobenzoësäure das Radical $C_6H_4(S_2O_4)$ enthält; so muß man mit demselben Recht für das auf analoge Weise dargestellte Chlorschwefelsäurehydrat (welches eben mit Wasser zerfällt in Salzsäure und Schwefelsäure) dasselbe gelten lassen; man muß in ihm das Chlorid des Radicals S_2O_6H sehen und das Schwefelsäurehydrat betrachten als:



wodurch sie dann vollständig der Sulfoacetsäure entsprechen würde, deren Formel (nach Limpricht und v. Uslar a. a. O. S. 249)



ist.

Auf welche Weise durch einfache Substitution von S an die Stelle von H aus der *einbasischen* Essigsäure die *zweibasische* Sulfoessigsäure und aus der *einbasischen* Benzoesäure die *zweibasische* Sulfobenzoësäure entsteht, bleibt nach der von Limpricht und v. Uslar vertheidigten Ansicht vollends unerklärt. — Eben so wenig geben die Ansichten von Mendius eine Vorstellung davon, warum die Salicylsäure *zweibasisch* und nicht *dreibasisch* ist.

I. *Idee der Typen**).*

Die Moleculé der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen.

*) Vgl. Hugo Schiff, diese Annalen CII, 144.

***) In den folgenden Entwicklungen bediene ich mich der Gerhardt'schen Atomgewichte und der von Williamson für dieselben eingeschlagenen Zeichen: H = 1; O = 16; S = 32; N = 14 u. s. w.

Die Zahl der mit Einem Atom (eines Elementes, oder man bei zusammengesetzteren Körpern die Betrachtung bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines (des) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radicals) abhängig von der Basicität oder Verwandtschafts- der Bestandtheile.

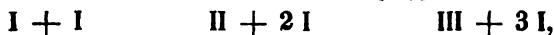
Die Elemente zerfallen in der Beziehung in drei Haupt-
gruppen :

Einbasische oder einatomige (I), z. B. H, Cl, Br, K;

zweibasische oder zweiatomige (II), „ „ O, S;

dreibasische oder dreiatomige (III), „ „ N, P, As*).

Daraus ergeben sich die drei Haupttypen :



in einfachen Repräsentanten :



Aus diesen Haupttypen entstehen die Nebentypen durch die Vertretung eines Atoms durch ein ihm äquivalentes
anderes Atom, z. B. :



Die Vereinigung mehrerer Moleküle der Typen, die ent-
weder gleichartig oder verschieden sein können, entstehen
multiplen und die gemischten Typen, z. B. :



Eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen kann
stattfinden, wenn durch Eintritt eines mehratomigen

Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen läßt und worauf ich
später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig;
d. h. 1 Atom Kohlenstoff = C = 12 ist äquivalent 4 At. H.

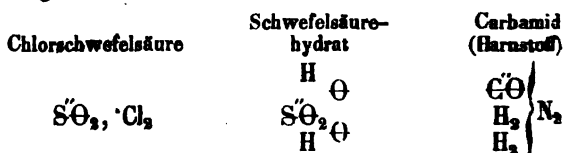
Die einfachste Verbindung des C mit einem Element der ersten
Gruppe, mit H oder Cl z. B., ist daher : CH₄ und CCl₄.

Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen H eine Umkehrung des Zusammenhaltes stattfindet.

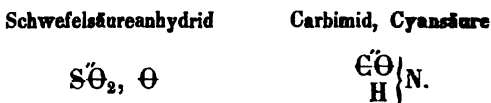
Das Wasser selbst kann z. B. betrachtet werden als 2 Moleküle Wasserstoff, in welchen 2 Atome Wasserstoff auftreten sind durch 1 Atom Sauerstoff u. s. w. Außer der schematischen Uebersichtlichkeit einer solchen Darstellung, sind für einzelne Fälle, für die zweibasische Natur des Θ und des S namentlich, experimentelle Argumente bekannt *).

Ein *Einatomiges* Radical kann also nie zwei Moleküle der Typen zusammenhalten **).

Ein *zweiatomiges* Radical kann zwei Moleküle der Typen vereinigen, z. B. :



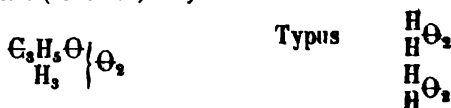
kann aber auch zwei H in einem Molekül des Typus einsetzen, z. B. :



Ein *dreiatomiges* Radical vereinigt ebenso drei Moleküle der Typen, z. B. :

*) Vgl. Kekulé's Thiocetsäure, diese Annalen XC, 309; Fremy's Zinkäthyl, diese Annalen XCV, 28.

***) Eine rationelle Formel ähnlich der, die Gerhardt für das Chloräthyl gebraucht (Traité IV, 629) :

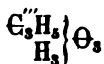


ist nach der Theorie der mehratomigen Radicale unzulässig.

Phosphorsäure
(nach Odling)



Glycerin
(nach Wurtz)



Trichlorhydrin



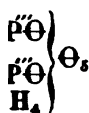
aber auch 3 Atome H in 2 Molecülen $H_2\Theta$ z. B. er-

Metaphosphorsäure
(nach Odling)

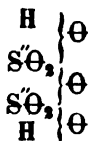


in mehratomiges Radical kann, indem es öfter in die Gruppe eintritt, eine größere Anzahl von Molecülen der vereinigen, z. B. :

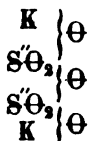
Phosphorsäure
(nach Odling)



Nordhäuser
Vitriolöl



Jacquelain's
Kalisals



Typus

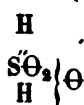


Gerade so wie zwei oder mehr Molecüle desselben Typus mehratomige Radicale zusammengehalten werden (multitypen), so können auch mehrere Molecüle verschiedener vereinigt werden (gemischte Typen), z. B. :

Typus



Schweflige Säure (in Salzen)^{*)}



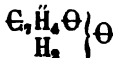
Die schweflige Säure steht also zur Schwefelsäure in ähnlicher Beziehung, wie der Aldehyd zum Alkohol, sie ist gewissermaßen ein Halbaldehyd der Schwefelsäure. Aehnlich ist die Beziehung von salicyliger Säure zu Salicylsäure :

Glycerin

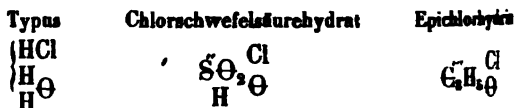
Satigenin

salicylige Säure

Salicylsäure



Demselben Typus (oder dem Nebentypus $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) ; hört das Chlorschwefelsäurehydrat und das Epichlorhydrin an *) :

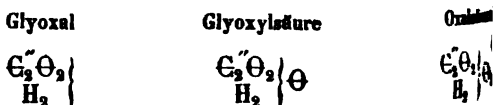


In ähnlicher Weise gehören gemischten Typen an :

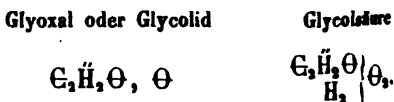


und

während das Saligenin der zugehörige Alkohol und das Salz der Aether, also das Anhydrid desselben zweiatomigen Radicals. In derselben Beziehung steht (wenn die neuerdings von Bel (diese Annalen CII, 20) gegebene Formel die richtige ist) die Oxylsäure zur Oxalsäure :

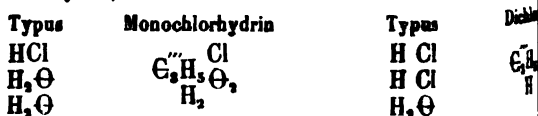


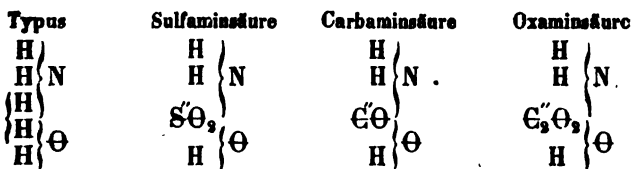
Das Glyoxal, nach der Auffassung Hydrat des zweiatomigen Radicals Oxalyl, könnte auch Anhydrid des Radicals $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ sein. Das Hydrat die Glycolsäure ist (Wurtz, diese Annalen CIII, 366 :



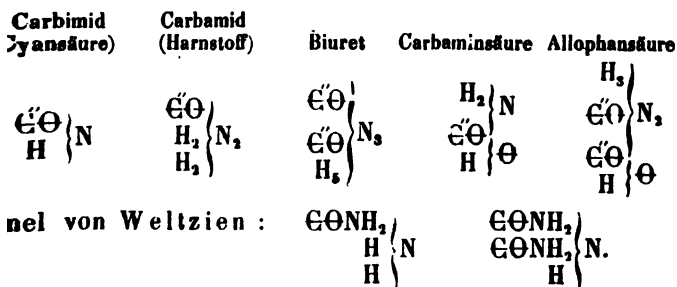
wenn nicht vielleicht eher das Glycolid dieses Anhydrid ist.

*) Während die zwei andern Chlorhydrine, das Mono- und das Dichlorhydrin, aufzufassen sind :





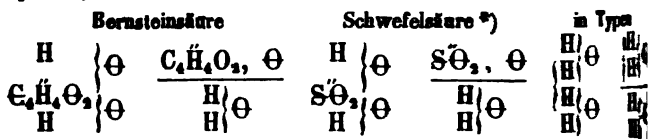
Die gegebenen Beispiele mögen genügen, um die Idee Vereinigung mehrerer Moleculé durch mehratomige Radicale zu veranschaulichen. Ich füge nur die Formeln der stoffhaltigen Verbindungen des Radicals Carbonyl bei, gerade für diese, oder wenigstens einzelne derselben, in früherer Zeit Formeln in Vorschlag gebracht worden sind*), welche, ähnlich wie die der Sulfosäuren, nur um auf einfache Beziehungen beziehen zu können, zu höchst complicirten Radicalen Zuflucht nehmen :



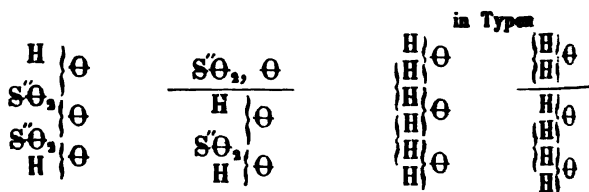
Die Theorie der mehratomigen Radicale giebt auch da eine gewisse Vorstellung, warum zweibasische Säuren leicht in Anhydride und Wasser zerfallen. Man kann nämlich denken, das zweiatomige Radical, welches hier, indem es 2 Atome H in zwei verschiedenen Molecul-H₂Θ vertrat, diese 2 Moleculé vereinigte, seine Stellung ändert, das es jetzt 2 Atome H, die demselben Molecul

*) Weltzien, diese Annalen XCIV, 106 und C, 191.

H₂Θ angehören, ersetzt; wodurch dann die Ursache des Zusammenhangs wegfällt und die Atomgruppe sich in 2 Moleküle spaltet, z. B. :



In ähnlicher Weise giebt das Nordhäuser Vitriolöl bei Erhitzen Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat**)

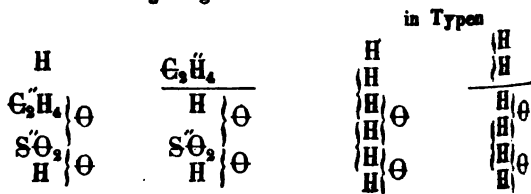


II. Gepaarte Verbindungen.

Mit dem Namen „gepaarte Verbindungen“ hat man sich complicirter zusammengesetzte, durch gewisse Eigenthümlichkeiten im Verhalten ausgezeichnete Körper bezeichnet; welche, fehlender Analogieen wegen, keine mit den bestehenden Ansichten zusammenhängende rationelle Formel gegeben werden konnten; zu deren Darstellung man also Separathypothesen seine Zuflucht nahm.

*) Marignac, Ann. de chim. et de phys. XXXIX, 184; diese Ann. LXXXVIII, 228.

***) Die Bildung des ölbildenden Gases beruht, wie es scheint, auf ebensolcher Umlagerung der Atome der Ischionsäure :



Auf Wiederholung und Kritik der natürlicherweise schwanken- den Ansichten über solche Verbindungen einzugehen ist deshalb unnöthig; wir constatiren vielmehr einfach Thatsache : Die s. g. gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt, wie die übrigen chemischen Ver- bindungen; sie können in derselben Weise auf Typen be- zogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radicale; folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemische Verbindungen gültig sind. (Wie dies besonders von Beketoff*) hervorgehoben worden ist.)

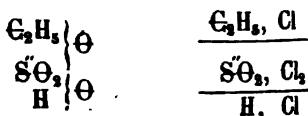
Als Beispiele gebe ich die Formeln einiger Sulfuryl- verbindungen :

	Typus	Schwefelsäure	Aethylschwefel- säure	Phenyl- schwefelsäure
I.	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$
	Typus	Schweflige Säure	Methylunter- schwefelsäure	Sulfo- benzolsäure**)
I.	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$
	Typus			Sulfobenzid
I.	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$			$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\Theta_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$

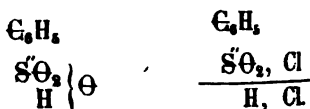
Beketoff, Petersb. Acad. Bullet. XII, 369.

Die Sulfobenzolsäure entspricht also vollständig dem Chlorschwefel- säurehydrat; das Sulfobenzid der wasserfreien Chlorschwefelsäure; man erhält die Formeln beider Körper, indem man an die Stelle des Cl in den Chlorschwefelsäuren das äquivalente Radical C_6H_5 einsetzt. Andererseits erscheint das Sulfobenzid als 2 Mol. Benzol = 2 H, C_6H_5 , in welchen die 2 At. H vertreten sind durch das zweiatomige Radical Sulfuryl = $\text{S}\Theta_2$.

Eine charakteristische Verschiedenheit der Säuren I und II findet durch diese Anschauungsweise leicht Erklärung: nämlich, daß die Säuren II eine größere Beständigkeit zeigen. In der That müssen alle die Reagentien, welche den $H_2\Theta$ Typus zugehörige Körper zersetzen, während sie den H_2 Typus zugehörige unzersetzt lassen — die Chloride des Phosphors z. B., deren Wirkung darin besteht, daß sie die Stelle des Θ die äquivalente Menge Cl bringen — die Säuren I völlig zerstören, während sie bei den Säuren II eine weit weniger tief gehende Zersetzung veranlassen. Es entsteht z. B. aus :



dagegen aus :

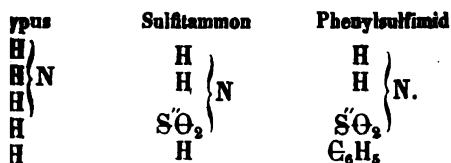


Aus der Sulfobenzolsäure entsteht also ein Chlorid, in dem zwei vereinigt bleibenden Radicale $\ddot{S}\Theta_2$ und C_6H_5 , die halb als Ein beständiges Radical, als gepaartes Radical erscheinen.

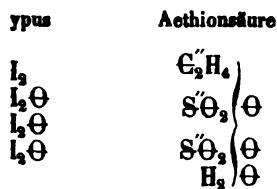
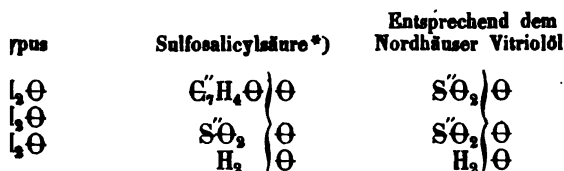
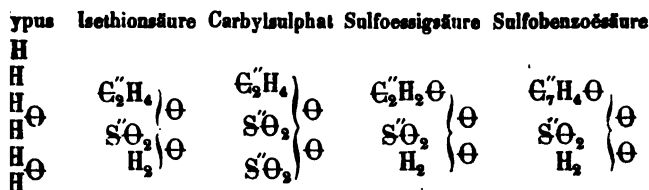
In derselben Weise können aufgefaßt werden z. B. :

Typus	Sulfaminsäure	Phenylsulfaminsäure	Sulfonaphthylsäure
$\begin{array}{l} H \\ H \\ \{H\} \\ \{H\} \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ \{H\} \\ \{H\} \\ H \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ \{H\} \\ \{H\} \\ H \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{l} H \\ H \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{l} H \\ C_{10}H_7 \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ C_{10}H_7 \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ C_{10}H_7 \\ \ddot{S}\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} \Theta$
	Oxaminsäure	Aethyloxaminsäure	Oxammin*)
	$\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array}} \right\} \Theta$	$\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{array}} \right\} N \\ \left. \vphantom{\begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{array}} \right\} \Theta$

*) Die Aethyloxaminsäure, isomer mit dem neutralen Oxamin verhält sich wie eine basische Säure, weil allgemein die



Das Eintreten mehrerer zweiatomigen Radicale erzeugt sich complicirtere Typen, z. B.

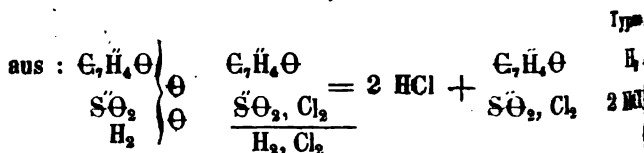


besonders leicht durch Metalle vertreten wird, der dem Typus $\text{H}_2\Theta$ angehört.

Die Bildung solcher Sulfosäuren (der Sulfobenzolsäure z. B.) kann in derselben Weise aufgefasst werden, wie das Zerfallen des Schwefelsäurehydrats zu Anhydrid und Wasser. Das zweiatomige Radical $\text{S}\Theta_2$, welches vorher die Stelle von 2 At. H im $\text{H}_2\Theta$ einnahm, tritt jetzt an die Stelle von 1 At. H des Wassers und 1 At. H des Phenylwasserstoffs und hält so beide zusammen. — Ebenso entspricht die Bildung der Sulfosalicylsäure vollständig der Bildung des Nordhäuser Vitriolöls aus Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure.

Typus	Methionure (Disulfometholsäure)	Disulfoätholsäure	Disulfobenzin
H ₂	€H ₂	€ ₂ H ₄	€ ₄ H ₄
H ₂	S"O ₂	S"O ₂	S"O ₂
H ₂ Θ	Θ	Θ	Θ
H ₂ Θ	S"O ₂	S"O ₂	S"O ₂
	H ₂	H ₂	H ₂

Wenn Phosphorpentachlorid auf eine solche Säure, z. B. auf Sulfobenzoesäure, z. B. einwirkt, so wird, wie bei allen Reactionen der Chlorverbindungen des Phosphors, der dem Wassertypus zugehörige Θ durch die ihm äquivalente Menge Cl ersetzt; da aber der einatomigen Natur des Chlors wegen keine Ursache des Zusammenhaltens mehr stattfindet, trennen sich 2 Molecüle HCl, und es entsteht :



Sulfobenzoylchlorid. Die Gruppe €₇H₄Θ(SΘ₂), obgleich offenbar aus zwei Radicalen bestehend, erscheint also bei dieser Reaction als *Ein* (s. g. gepaartes) Radical.

Die amidartigen Verbindungen solcher Säuren lassen sich offenbar in ähnlicher Weise aufgefaßt werden, z. B. :

Sulfobenzamid	Typus	Succinyl-sulfo-phenylaminsäure	Typus
€ ₇ H ₄ Θ	2 H ₂ N	H	H
S"O ₂	H ₂	€ ₆ H ₅	H
H ₄		€ ₄ H ₄ Θ ₂	H
		S"O ₂	H
		H	H
		Θ	H

Wir geben gerne zu, daß solche Formeln auf den ersten Blick etwas complicirt erscheinen und daß sie ungebührlich viel Raum in Anspruch nehmen, aber andererseits zugeben müssen, daß sie besser als die gewöhnlichen

gebrauchten die Beziehungen der Körper ausdrücken, die sie dargestellt werden sollen.

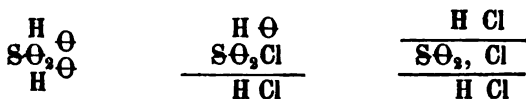
III. Begriff von Radical.

Nach unserer Ansicht sind Radicale nichts weiter als die in einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibenden Reste. In ein und derselben Substanz kann also, je nachdem ein grösserer oder geringerer Theil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder grösseres Radical angenommen werden.

Wenn man z. B. die Salzzersetzungen der Schwefelsäure betrachtet, so führt dies, weil bei ihnen nur 2 At. H aus-
geschieden werden können, zu dem Schluss: die Schwefel-

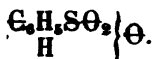
enthaltene das Radical $S\Theta_4$; sie erscheint dann als H_2, Θ , in welchem der Θ vertreten ist durch das Radical $S\Theta_4$ und wird so vergleichbar mit dem Schwefelwasserstoff:
 H_2, Θ H_2, S $H_2, S\Theta_4$.

Betrachtet man dagegen die Einwirkung des PCl_5 , so sieht man, dass diese Gruppe ($S\Theta_4$) 2 Atome Sauerstoff enthält, die durch Chlor vertretbar sind; man hat:

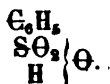


man muss darnach in der Schwefelsäure das Radical $S\Theta_2$ annehmen. Eine Zersetzung, die tiefer eingreift, zeigt also, dass die Gruppe, die bei anderen Reactionen unverändert bleibt (als Radical erscheint), nur die Verbindung mit anderen Radicals ist (Constitution der Radicale).

In ähnlicher Weise bleibt, wenn Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzol einwirkt, die Gruppe $C_6H_5S\Theta_2$ un-
verändert und erscheint als Radical, so dass die Sulfobenzol-
säure selbst die Formel erhält:



Die Entstehung der Säure aus Benzol und Schwefelsäure dagegen zeigt uns, daß die vorher als Radical erscheinende Atomgruppe zwei verschiedene Radicale enthält, so daß die Formel der Sulfobenzoësäure :



Die Annahme neuer (complicirt zusammengesetzter) Radicale in Verbindungen der Art ist also eben so berechtigt und zugleich eben so einseitig, wie die Theorie der Wasserstoffsäuren; sie berücksichtigt eine Art von Zersetzung und trägt dabei anderen offenbar eben so berechtigten Metamorphosen keine Rechnung.

IV. Basicität der Radicale.

Die Natur und besonders die Basicität der in bestimmten Reactionen unzersetzt bleibenden Reste (Radicale) ist wesentlich bedingt durch die Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemischen Eigenschaften stark differirenden Atome.

Da nämlich diese in chemischer Natur contrastirenden Atome die Hauptursache der Zersetzung sind, so wird eine Substanz als Verbindung eines *einatomigen* Radicals erscheinen, wenn sie ein Atom eines Elementes enthält, das seiner chemischen Natur mit dem Rest contrastirt.

Eben so wird eine Substanz, welche zwei solcher Atome (Cl z. B.) enthält, als Verbindung eines *zweiatomigen* Radicals erscheinen; und eine Zersetzung, die sie mit anderen Körpern erleidet, kann dann aufgefaßt werden als doppelter Austausch, bei welchem das *zweiatomige* Radical an die Stelle von *zwei* Atomen (H z. B.) getreten ist.

Dabei wird natürlich vorausgesetzt, daß solche in chemischer Natur differirende Atome an einer in der bestimmten Reaction wenigstens angreifbaren Stelle sich befinden.

Die einfachste Wasserstoffverbindung des (vieratomigen) Kohlenstoffs, das Sumpfgas, C_4H_4 z. B., verhält sich selber wie ein Radical, noch wie die Verbindung eines Radicals. Die Betrachtung des Sumpfgases als Methylwasserstoff ist nur schematisch; man kennt keine Reaction, durch welche aus Sumpfgas eine Methylverbindung erzeugt wird.

Wenn 1 Atom Kohlenstoff = C statt mit 4 At. H, mit 2 At. H und 1 At. Cl verbunden ist, und wenn das Chlor an einer angreifbaren Stelle befindet, so verhält sich diese Verbindung wie das Chlorid eines einatomigen Radicals (Methyl).

In derselben Weise erscheint das Chloroform C_3HCl_3 bei denselben Reactionen als Chlorid des dreiatomigen Radicals (Formyl).

Eben so ist C_3H_2 einbasisch, C_2H_2 zweibasisch und C_2H_4 vierbasisch.

Durch Verlust von H entsteht also aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges, durch Verlust von 2 H ein dreiatomiges; und umgekehrt kann jeder Kohlenwasserstoff (freilich schematisch) betrachtet werden als Hydrür eines wasserärmeren Radicals: das (zweiatomige) Ethyl als Hydrür des dreiatomigen C_3H_3 , das einatomige Aethyl als Hydrür des zweiatomigen Ethyls u. s. w.

Wenn aller Wasserstoff des Sumpfgases durch Chlor ersetzt wird, der Kohlenstoff also (wie im Sumpfgas selbst) mit gleichartigen Atomen verbunden ist, entsteht ein Chloroform, der (wie das Sumpfgas) zu den Methylverbindungen in schematischer Beziehung steht und der sich nicht anders verhält als das Chlorid eines gechlorten Radicals.

Aus diesen Betrachtungen ist klar, daß einatomige Radicale durch Eintritt von Chlor (oder chlorähnlichen Elementen oder Atomgruppen) in zweiatomige und resp. dreiatomige übergehen können.

Freilich sind bis jetzt nur wenig solcher Uebergänge mit Sicherheit bekannt. Ich erinnere an die Bildung des Glycerins *) aus Propylen und an die von Wurtz wenigstens wahrscheinlich gemachte Bildung von Amylglycerin aus einfach-gechlortem Chloramylen **).

Weit zahlreicher sind die Uebergänge einatomiger Radicale in mehratomige durch Einwirkung der dem Chlor ähnlichen Atomgruppe NO_2 .

Benzol giebt z. B. mit Salpetersäure :

Benzol	Nitrobenzol	Binitrobenzol
$\text{C}_6\text{H}_6, \text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2), \text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2, \text{H}$

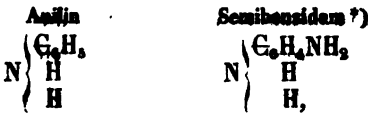
die beide als Substitutionsproducte von Phenylwasserstoff betrachtet werden können. Mit reducirenden Substanzen (Schwefelwasserstoff z. B.) geben beide

Phenylamin (Anilin)	Azophenylamin Semibenzidam
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2), \text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2, \text{H}$

Mit demselben Recht, mit welchem die beiden ersten Körper als Nitrosubstitutionsproducte betrachtet werden können die beiden letzteren als Amidosubstitutionsproducte angesehen werden. Die Chemiker haben sich indess für Anilin wenigstens bestimmt für die Eine Ansicht entschieden sie betrachten es als NH_2 , in welchem 1 At. H vertreten durch das einatomige Radical Phenyl; während das Semibenzidam entweder ohne rationelle Formel aufgeführt oder als Amidophenylamin betrachtet wird :

*) Wurtz, Compt. rend. XLIV, 780; diese Annalen CH, 339.

**) Wurtz, Compt. rend. XLIII, 478; diese Annalen C, 112.

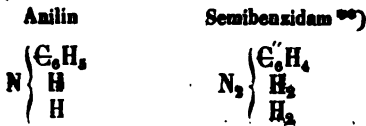


lafs in einer und derselben Formel das Product von offenbar identischen Reactionen (Reduction der Nitrogruppe) zwei völlig verschiedene Arten ausgedrückt wird.

Die Beziehungen, welche zwischen den beiden Nitroproducten des Benzols und den zwei aus ihnen entstehenden ammoniakartigen Verbindungen stattfinden, treten am deutlichsten hervor, wenn man Nitrobenzol und Dinitrobenzol als Nitrosubstitutionsproducte des Phenylwasserstoffs (was ihrer Entstehung nach sind) betrachtet als das Nitrit und Nitrit (den Chloriden entsprechend) der Radicale C_6H_5 und C_6H_4 . Wobei durch Eintritt von $\text{N}\Theta_2$ an die Stelle von H einatomigen Radical C_6H_5 , das zweiatomige Radical C_6H_4 entstanden ist.



Bei Reduction entstehen dann die dem Ammoniaktypus zugehörigen Verbindungen :



*) Eine Formel, die der von Weltzien a. a. O. für den Harnstoff und das Biuret vorgeschlagenen vollständig entspricht :

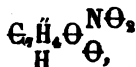


*) Das Semibenzidam entspricht dann vollständig dem Carbamid (Harnstoff); und die Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorid (Phosgen) und Ammoniak ist offenbar analog der Bildung des Semibenzidams aus Dinitrobenzol :

In ganz ähnlicher Weise kann die Bildung der Benzaminsäure aufgefasst werden. Die Nitrobenzoesäure kann ihrer Entstehung nach betrachtet werden als Nitrosubstitutionsproduct :



dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff nach erscheint sie als :



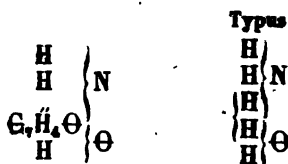
entsprechend dem Chlorschwefelsäurehydrat :



Durch Reduction entsteht aus ihr Benzaminsäure, die entweder als :



oder als :



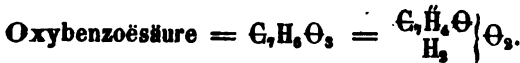
Amidobenzoësäure, oder als wirkliche Aminsäure des neutralen basisch gewordenen Radicals $C_6H_4\Theta$ betrachtet werden kann.

Die Annahme dieses zweiatomigen Radicals wird einigermassen gerechtfertigt durch die von Gerland *) beobachtete Umwandlung, welche die Benzaminsäure mit salpetriger Säure

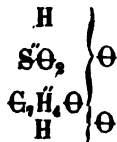
Phosgen	Binitrobenzol	Harnstoff	Semibenzidin
$C\Theta \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$	$N_2 \left\{ \begin{array}{l} C\Theta \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$	$N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_6H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

*) Diese Annalen XCI, 185.

idet; dabei entsteht nämlich (indem wie bei Einwirkung salpetrigen Säure auf andere Amide der dem Wasser zugehörige Körper erzeugt wird) Oxybenzoësäure, die über dasselbe zweiatomige Radical enthält :



Derselbe Uebergang einatomiger in zweiatomige Radicale ist, wie es scheint, auch bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoësäure (und auf Essigsäure) statt. Die Sulfo-benzoësäure :



hat dasselbe zweibasische Radical wie die Benzaminsäure die Oxybenzoësäure, sie ist keine eigentliche Benzoyl-Verbindung mehr, steht vielmehr zu den Benzoylverbindungen in derselben Beziehung, wie die Elaylverbindungen zu den Amylverbindungen.

Ich bin nun weit davon entfernt, behaupten zu wollen, die hier gegebene Anschauungsweise vor der gewöhnlichen in allen Fällen den Vorzug verdient; bin vielmehr der Meinung, daß beide Betrachtungsweisen gleich gerechtfertigt sind und daß man je nach den Metamorphosen, die man rücken, und je nach den Analogieen, die man hervorheben bald der einen, bald der andern den Vorzug geben soll. In welcher Weise man thatsächliche Analogieen in Formeln rückt, ist schliesslich von wenig Bedeutung; nöthig aber ist, daß man nicht Gegensätze da zu sehen vermeint, wo Analogieen stattfinden, und deshalb halte ich es für

unzulässig, für einzelne Körpergruppen ausschließlich eine, für andere ausschließlich die andere Darstellungsweise zu gebrauchen, und so offenbare Analogieen in verschiedener Weise auszudrücken.

Heidelberg, 15. August 1857.

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen: nach W. Gibbs und F. Gentz *).

Die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Kobaltlösungen entstehen, sind seitlich in den letzten Jahren der Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Chemiker gewesen. L. Gmelin **) hat 1822 zuerst den Farbenwechsel beschrieben, welchen solche Lösungen an der Luft stehend zeigen; er glaubte, in den gebräunten Flüssigkeiten sei eine Kobaltsäure enthalten (Dingler ***), welcher später die Menge des absorbierten Sauerstoffs zu bestimmen suchte, kam zu dem Schluss, die Kobaltsäure enthalte 2 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Kobalt (Winkelblech †) bestritt die Existenz einer Kobaltsäure in diesen Lösungen und wies nach, daß in ihnen Kobalt sesquioxyd enthalten ist, ohne indess weiter die Zusammensetzung der darin enthaltenen Verbindungen aufzuklären.

*) Im Auszug aus einer in den *Smithsonian Contributions to Knowledge* (Washington, December 1856) veröffentlichten Abhandlung.

***) *Neues Journal der Chemie u. Physik*, neue Reihe, V, 236.

****) *Kastner's Archiv* XVIII, 249.

†) *Diess Annalen* XLII, 148, 258.

Zusammensetzung der in solchen Lösungen enthaltenen, Manganoxyd und Ammoniak einschließenden Verbindungen war später der Gegenstand von Untersuchungen (Z's *) und Rammelsberg's **). Die erste Abhandlung, welche indessen die Existenz bestimmter und krystalliner Salze solcher Basen darthat, welche jetzt als ammoniakalische Kobaltbasen bezeichnet werden, war die von (Th ***) 1851 veröffentlichte; dieser folgten dann die Untersuchungen von Claudet †) und die ausführlichen Untersuchungen Fremy's ††). Weitere Beiträge zur Geschichte dieser Verbindungen gaben Rogojski †††) und Gregory *); Untersuchungen über diesen Gegenstand stellte in der neuesten Zeit auch Gentile **) an; Weltzien ***) suchte die für diese Verbindungen aufgefundene Zusammensetzung nach der Ammoniumtheorie zu deuten.

Eine sehr umfassende Untersuchung der ammoniakalischen Kobaltverbindungen liegt nun von W. Gibbs und E. Genth geführt vor, deren hauptsächlichste Resultate hier auszuweisen mitgetheilt werden.

Analytische Methoden.

Zur Bestimmung des Kobalts in diesen Verbindungen sind dieselben am besten mit reiner concentrirter Schwefel-

*) Pogg. Ann. LXI, 480, 490.

*) Pogg. Ann. XLVIII, 208; XLIV, 268.

*) Diese Annalen LXXX, 275.

*) Dasselbst 278.

†) Dasselbst 277 und LXXXIII, 227 u. 289.

†) Compt. rend. XXXIV, 186 und Journ. f. pract. Chem. LVI, 491.

†) Diese Annalen LXXXVII, 125.

†) Journ. f. pract. Chemie LXIX, 129.

†) Diese Annalen XCVII, 19.

säure durchfeuchtet in einem Platintiegel erst gelinde erhitzt, dann bis zum Verdampfen von Allem Flüchtigem bei vollkommen verschlossenem Tiegel (so daß Nichts wegsprießen kann) und zuletzt für einen Augenblick bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; es bleibt wasserfreies schwefelhaltiges Kobaltoxydul, in welcher Form das Kobalt genau gewogen werden kann und welches Salz durch Lösen in warmem Wasser, wobei kein schwarzer Rückstand bleiben darf, auf seine Reinheit geprüft wird. Sind die zu analysirenden Verbindungen chlorhaltig, so verhütet man das Auftreten von freiem Chlor durch Zusatz von etwas oxalsaurem Ammonium zu der Verbindung, bevor dieselbe mit Schwefelsäure befeuchtet wird. Enthält die zu untersuchende Verbindung außer Kobalt noch einen feuerbeständigen Bestandtheil, Phosphorsäure, Chromsäure o. a., so läßt sich das Kobalt in dieser Art genau bestimmen, daß man es durch Kochen der Verbindung mit Kalilauge als Sesquioxhydrat abscheidet, den Niederschlag gut auswascht, glüht, und das Gewicht des Rückstands Co_2O_3 , oder des daraus durch Reduction mit Wasserstoff erhaltenden metallischen Kobalts bestimmt. Das geglähte Co_2O_3 hält allerdings meistens, wie Fremy bemerkte, etwas Kali zurück, aber durch wiederholtes Auswaschen desselben mit siedendem Wasser und nochmaliges Erhitzen und Wägen läßt sich diese Fehlerquelle vermeiden.

Der *Wasserstoff* wurde bestimmt durch Verbrennung der Salze mit chromsaurem Bleioxyd, wobei metallisches Kupfer in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre gebracht wird.

Das *Chlor* ist in ammoniakalischen Kobaltverbindungen nur schwierig genau zu bestimmen. Durch salpetersaures Silber wird es nur unvollständig ausgefällt; selbst bei längerem Kochen mit freier Salpetersäure lassen sich nicht immer genaue Resultate erhalten. Als das beste Verfahren empfiehlt sich, das chlorhaltige Salz in einer Verbrennungsröhre

zu glühen, und in der gegläuteten Masse das Chlor zu zersetzen.

Der Gehalt an *Kohlenstoff* wurde durch Verbrennung der organischen Analyse ermittelt; zur Zerlegung sich bildenden Oxydationsstufen des Stickstoffs wurde das Peroxyd mit fein zertheiltem Kupfer gemischt angewendet. *Stickstoff* wurde meistens nach Simpson's Verfahren *) bestimmt.

Die Bestimmung der *Schwefelsäure* konnte nur in der genaueren ausgeführt werden, da das sie enthaltene ammoniakalische Kobaltsalz erst durch Kochen mit etwas Ammoniak zersetzt, nach vollständiger Abscheidung des Kobaltperoxyds Salzsäure zur Reduction und Lösung dieses Oxyds setzt und nun erst die Schwefelsäure mittelst Chlorammonium ausgefällt wurde.

Rosekobalt-Salze.

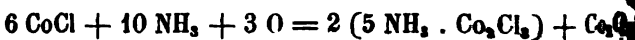
Die Beschreibung der Rosekobaltsalze giebt den besten Ausgangspunkt für die Darlegung der hier zu besprechenden ammoniakalischen Kobaltverbindungen. Diese Salze lassen sich leicht darstellen, und ihre Zersetzungsproducte umfassen mehrere der anderen Verbindungen. Sie sind meistens gut löslich, im Allgemeinen fast unlöslich in kaltem Wasser; unzersetzt löslich in schwach angesäuertem warmem Wasser; sie zersetzen sich leicht bei dem Sieden der neutralen Lösungen, unter Ausscheidung, von Kobalthyperoxyd und Entwicklung von Ammoniak. Die Rosekobaltsalze schmecken rein salzig, nicht metallisch; ihre Farbe wechselt zwischen Ziegel- und Kirschroth; sie zeigen gewöhnlich, doch in sehr verschiedenem Grade, Dichroismus.

*) Diese Amalen XCV, 68.

Im trockenen Zustande werden sie bei dem Erhitzen zerlegt, gewöhnlich unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung eines Ammoniak- und eines Kobaltoxydsalzes. Roseokobaltsalze lassen sich meistens durch directe Oxydation der ammoniakalischen Lösungen von Kobaltoxydsalzen darstellen. Das Roseokobalt ist eine dreistürige Base.

Roseokobalt-Chlorid. — Eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt absorhirt den Sauerstoff der Luft rasch, wobei sie sich erst braun und dann roth färbt; gewöhnlich namentlich wenn das Chlorkobalt und das Ammoniak ganz rein waren, sondert sich etwas Kobaltsesquioxyd ab. Die Absorption des Sauerstoffs geht je nach der Concentration der Lösung, der Beförderung der Einwirkung durch Schütteln u. s. w. schneller oder langsamer vor sich. Die Anwesenheit von Chlorammonium in der Lösung ist zur Leitung der Sauerstoffabsorption nicht erforderlich. Die gewordene Flüssigkeit enthält manchmal kein Roseokobalt, sondern, namentlich wenn die Einwirkung des Sauerstoffs bei etwas erhöhter Temperatur statt hatte, das aus dem Roseokobalt sehr leicht entstehende Purpureokobalt. Um aus der gerötheten Flüssigkeit des Roseokobalt-Chlorid abzuschleimen, versetzt man die erstere mit concentrirter Salzsäure, mit sorgfältigster Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Der entstehende ziegelrothe Niederschlag wird mit starker Salzsäure und dann mit eiskaltem Wasser gewaschen und möglichst niedriger Temperatur durch Auspressen getrocknet.

Die Bildung des Roseokobaltchlorids $5 \text{ NH}_3 \cdot \text{CoCl}_2 + 2 \text{ HO}$ unter Ausscheidung von Kobaltsesquioxyd geschieht nach der Gleichung



die Bildung jenes Chlorids ohne Abscheidung von Kobalt

oxyd unter der Voraussetzung, daß das letztere sich Ammoniak zu Rosekobalt vereinigt:



dann bei Zusatz von Salzsäure $3 (5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_2)$ entstehen. Kobaltsesquioxyd läßt sich in der That, wenn frisch mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen und während mehrerer Wochen hingestellt, mit Ammoniak einigen; durch nachheriges Kochen mit Salzsäure wurden die Chloride von Purpurekobalt, Lutekobalt und Praseokobalt erhalten.

Rosekobalt-Chlorid läßt sich auch erhalten durch Zusatz kalter starker Salzsäure zu einer vollständig oxydirten ammoniakalischen Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Kobaltoxyduls. Es entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher durch wiederholtes Waschen mit Salzsäure einigen ist. Starke Salzsäure fällt auch aus den Lösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Rosekobalts Chlorid. Doch wird letzteres nach diesem Verfahren nur wenig rein erhalten.

Das Rosekobalt-Chlorid schlägt sich gewöhnlich als ein rothes Pulver nieder, welches unter dem Mikroskop besteht aus undeutlichen körnigen Krystallen zu bestehen scheint. Es läßt sich, doch nur schwierig, durch Lösen in kaltem Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung in Kälte reinigen. Es löst sich in kaltem sowohl als in warmem Wasser mit dunkel- (aber nicht violett-) rother Färbung; vor der Lösung nimmt das Salz im Wasser eine violette oder Purpurfärbung an. Es wird sehr leicht zu Purpurekobalt-Chlorid umgewandelt; bei dem Abkühlen einer ammoniakalischen Lösung scheiden sich kleine glänzende Krystalle der Purpurekobalt-Substanz aus, und in der warmen reinen wässerigen Lösung selbst geht die Umwandlung theilweise vor sich, wie aus dem Farbenwechsel ersicht. Namentlich findet

dieselbe aber bei dem Kochen einer mit wenig Salzsäure versetzten Lösung von Rosekobalt-Chlorid statt; die Farbe der Flüssigkeit geht rasch aus Dunkelroth in schönes Violletroth über, und bei dem Abkühlen scheidet sich eine reichliche Krystallisation von Purpurekobalt-Chlorid aus. Auch bei dem Aufbewahren des Rosekobalt-Chlorids im trocknen Zustand verwandelt es sich langsam, doch selbst nach längerer Zeit in der Kälte nur unvollständig, unter violetter Färbung in Purpurekobaltchlorid*).

Das Rosekobalt-Chlorid ist rosenroth, und zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe erscheinen die ordentlich gebrochenen Strahlen blasser als die außerordentlich gebrochenen. Seine Formel ist $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{HO}$

	berechnet	gefunden	
Kobalt	21,97	21,99	22,10
Chlor	39,66	39,57	39,71
Wasserstoff	6,33	6,37	6,50
Stickstoff	26,08	26,16	—

Mit den Chloriden der electronegativen Metalle bildet Doppelsalze; das Platindoppelsalz scheint $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{PtCl}_2 + 8 \text{HO}$ zu sein.

Eine reine wässrige Lösung des Rosekobalt-Chlorids wird bei dem Kochen zersetzt, unter Ammoniakentwicklung und Fällung eines schwarzen Pulvers, das wahrscheinlich $\text{Co}_3\text{O}_4 + x \text{HO}$ ist.

Das Rosekobalt-Chlorid giebt mit Goldchlorid erst

*) Das Purpurekobalt-Chlorid ist mit dem Rosekobalt-Chlorid isomer, enthält aber kein Krystallwasser; das Oxyd des Rosekobalts ist dreisäurig, das des Purpurekobalts zweisäurig. Nach Gibbs und Genth sind bisher als Rosekobaltisäure-Salze Rosekobalt- und Purpurekobalt-Verbindungen zusammengeworfen worden; das Purpurekobalt-Chlorid ist, was Fremy als die Chlorverbindung des Rosekobaltisäures bezeichnete.

Die Zeit einen lila- oder purpurfarbigen Niederschlag (nicht unverändertes Roseokobalt-Chlorid), mit Platinchlorid einen blafs-orangerothern Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen hellrothen flockigen Niederschlag, mit Natriumcyankalium orangerothe schief-rhombische Krystalle, mit Ammoniumcyankalium einen zimmtfarbigen, dann chocoladebraunen Niederschlag, mit Kobaltidcyankalium schöne rothe Krystalle, mit oxalsaurem Ammoniak einen ziegelrothen, aus feinen körnigen Krystallen bestehenden Niederschlag, mit Kaliumdichromsaurem Kali keine Fällung, mit zweifach-schwefelsaurem Kali einen dunkel-ziegelrothen Niederschlag.

Schwefelsaures Roseokobalt. — Eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul absorbirt an der Luft Sauerstoff, unter brauner und dann dunkelrother Färbung.

Die Zeit, innerhalb deren sich die Sauerstoffabsorption vollendet, ist sehr verschieden; sie schwankt zwischen wenigen Tagen und mehreren Wochen. Aus der vollständigsten Lösung schlägt sich auf vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure gewöhnlich schwefelsaures Roseokobalt als ziegelrothes krystallinisches Pulver nieder, das sich nach Auswaschen mit kaltem Wasser leicht durch Umkrystallisiren reinigen läßt; eine kleine Menge Säure wird hierbei zugesetzt, um Zersetzung zu verhüten. Manchmal bilden sich auch schwefelsaure Salze anderer Kobaltbasen.

Remy's Angabe, daß aus einer oxydirten Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul durch Schwefelsäure ein saures Kobaltsalz $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 5 \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ gefällt werde, ist von Gibbs und Genth nicht bestätigt; es scheidet sich bei neutralem Salz aus, mit der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,71	17,72	17,79
Schwefelsäure	36,03	36,11	36,38
Wasserstoff	6,00	6,14	6,15
Stickstoff	21,02	20,95	21,08
Sauerstoff	19,24	—	—

Das schwefelsaure Rosekobalt ist schön kirschroth; die Lage der Krystalle zeigt in der dichroskopischen Loupe ordentlich gebrochenen Strahlen rosenroth, die außerordentlich gebrochenen orangeroth. Es krystallisirt nach Dana Bestimmung quadratisch, mit den Flächen $P \cdot 2P \cdot P \infty \cdot P \infty \cdot P \infty \cdot P \infty$, bald mit prismatischem Habitus durch das Vorherrschen von $\infty P \infty$, bald mit pyramidalem durch das Vorherrschen von $P \infty$; es ist $P : P$ in den Endkanten $107^\circ 20'$, die Hauptaxe in $P = 1,0866$. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber in vielem siedendem und krystallisirt bei dem Abkühlen der Lösung. Beim langsamen Verdunsten der Lösung wird es in großen Krystallen erhalten, die aber nur selten gut ausgebildete Flächen zeigen. Es löst sich in verdünntem wässerigem Ammoniak und krystallisirt aus der purpurrothen Lösung unverändert. Die neutrale Lösung des Salzes wird durch Kochen mit Ammoniakentwicklung und Ausscheidung von Co_2O_3 zersetzt, während schwefelsaures Luteokobalt in Lösung bleibt, das indessen auch theilweiser Zersetzung unterliegt. Wenn trockenes schwefelsaures Rosekobalt mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen, so wird ersteres zu röthlich gelbem schwefelsaurem Luteokobalt und die überstehende roth gefärbte Flüssigkeit enthält schwefelsaures Rosekobalt. Bei vorsichtigem Erhitzen von trockenem schwefelsaurem Rosekobalt wird Ammoniak entwickelt und es bleibt eine lilafarbige Masse, die schwefelsaures Luteokobalt und schwefelsaures Purpureokobalt enthält, und eine, vorläufig als

balt bezeichnete, lauchgrüne krystallinische Substanz. Salpetersäure (aus Salpetersäure und Stärkmehl ent-
 lt) verwandelt das schwefelsaure Roseokobalt, in
 wie in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, in
 ersaures Xanthokobalt. Bei mäßigem Erwärmen von
 felsaurem Roseokobalt mit wässriger schwefliger Säure
 ht nach einigen Minuten ein, in einer späteren Mittheil-
 usführlicher zu beschreibender, orangefarbener Nieder-
 r; welcher Ammoniak, Kobaltsesquioxyd, schweflige Säure
 Schwefelsäure enthält. Concentrirte Schwefelsäure lie-
 ei dem Digeriren mit schwefelsaurem Roseokobalt manch-
 schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Luteo-
 t, manchmal saures schwefelsaures Purpureokobalt.

Die Reactionen des schwefelsauren Roseokobalts sind
 denen des Roseokobalt-Chlorids etwas verschieden :
 dicyankalium giebt erst nach mehreren Stunden deutliche
 e schief - rhombische Krystalle; Kobaltdicyankalium in
 lben Weise rothe Krystalle, einfach - chromsaures Kali
 n Niedersehlag, zweifach - chromsaures Kali erst nach
 uren Stunden Gruppen röthlich - brauner Nadeln.

Wasserfreies salpetersaures Roseokobalt. — Eine am-
 alkalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul ab-
 rt an der Luft rasch Sauerstoff. Die Oxydation ist
 hnlich in wenigen Tagen vollendet. Es bildet sich
 stets und in erheblicher Menge salpetersaures Luteo-
 t, welches sich als glänzend gelber krystallinischer
 erschlag ausscheidet; häufig beobachtet man auch die
 ng der von Fremy als salpetersaures Oxykobaltiak
 ichaeten Krystalle, die indessen später wieder
 hwinden, wo die Flüssigkeit eine tief weinrothe
 ng annimmt. Diese Flüssigkeit enthält salpetersaures
 kobalt. Auf Zusatz von Salpetersäure entsteht ein zie-
 ether Niederschlag von gewässertem salpetersaurem Roseo-

kobalt, der sich leicht in Wasser löst und in dieser Lösung sich nicht verändert; bei dem Kochen der Lösung mit Salpetersäure entsteht aber ein violettrother krystallinischer Niederschlag von wasserfreiem salpetersaurem Rosekobalt. Die Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak befördert die Oxydation und Bildung von salpetersaurem Rosekobalt, aber nicht nothwendig.

Das gefüllte salpetersaure Rosekobalt enthält etwas salpetersaures Luteokobalt. Am besten reinigt man es durch Auflösen in mit etwas Ammoniak versetztem Wasser und freiwilliges Verdunstenlassen der filtrirten Flüssigkeit; es bilden sich größere rothe Krystalle und kleinere Krystalle von etwas verschiedener rother Farbe, welche indessen gleiche Zusammensetzung, $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{NO}_3$, besitzen:

	berechnet	gefunden		
Kobalt	17,87	17,82	17,92	17,90
Wasserstoff	4,55	4,64	4,79	4,57
Stickstoff	33,93	33,98	34,03	—
Sauerstoff	43,65	—	—	—

Die Krystalle des wasserfreien salpetersauren Rosekobalts sind nach Dana quadratische Combinationen (primatisch durch das Vorherrschen von $\infty P \infty$, bald pyramidal durch das Vorherrschen von P) mit den Flächen $P \cdot P \infty \cdot \infty P \cdot \infty P \infty \cdot 3 P 3$; es ist $P : P$ in den Seitenkanten $= 82^\circ 40'$. — In Ammoniak löst sich das Rosekobalt mit purpurrother Färbung; aus der Lösung krystallisirt es gewöhnlich wieder wasserfreies, seltener wasserhaltiges Rosekobalt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; in heissem Wasser ist es löslicher; wird aber in dieser Lösung (außer wenn sie angesäuert ist) rasch zersetzt, unter Ausscheidung von dunkelbraunem Kobaltoxyd und Bildung von salpetersaurem Luteokobalt und salpetersaurem Ammoniak, die gelöst bleiben. Bei dem Erhitzen explodirt das salpetersaure Rosekobalt.

α: Zurücklassung eines wasserfreien schwarzen Oxyds, wahrscheinlich Co_2O_3 ; die Zersetzung liefse sich einfach krücken durch die Gleichung :



β werden dabei stets auch salpetrige Dämpfe entwickelt. γ salpetersäure wird bei dem Einleiten in eine Lösung δ salpetersaurem Roseokobalt rasch absorhirt, und bald bilden sich Krystalle von salpetersaurem Xanthokobalt aus. ε wässrige schweflige Säure wird das salpetersaure Roseokobalt zuerst zu einem orangefarbenen, schweflige Säure enthaltenden Niederschlag, und dieser dann vollständig zu salpetersaurem und schwefelsaurem Kobalt und salpetersaurem Ammoniak.

Wird salpetersaures Roseokobalt in Wasser gelöst, das salpetersaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak enthält, und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so bilden sich purpurrothe schuppige Krystalle. Diese lassen sich nicht umkrystallisiren, da sie bei dem Lösen in Wasser zersetzt werden. Bei dem Kochen derselben mit Salzsäure tritt lebhaftes Aufbrausen ein und eine purpurrothe Flüssigkeit entsteht, die Purpureokobalt-Chlorid zu enthalten scheint. Die wahrscheinliche empirische Formel der schuppigen Krystalle ist nach Gibbs und Genth $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, \text{O}_2 + 7 \text{HO}$; das Aufbrausen mit Salzsäure mache die Formel $4 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, \text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_2 + 6 \text{HO}$ wahrscheinlich.

Wasserhaltiges salpetersaures Roseokobalt. — Wird die purpurrothe Flüssigkeit, die nach vollständiger Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul durch Salzsäure dem ausgeschiedenen salpetersauren Luteokobalt durch Filtration getrennt wurde, der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich wasserhaltiges salpetersaures Roseokobalt in schönen rothen Krystallen aus. Diese sind nach

Dane monoklinometrische Combinationen, mit den Flächen $\infty P \infty . (\infty P \infty) . + P \infty . - P \infty . \infty P$; ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 103^\circ$, $\infty P \infty : + P \infty = 140^\circ 30'$, $\infty P \infty : - P \infty = 136^\circ$. Dieses wasserhaltige Salz löst sich leicht auch in kaltem Wasser. Bei dem Erhitzen wird die neutrale Lösung leicht unter Entwicklung von Ammoniak und Fällung eines schwarzen Pulvers zerstört. Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure verhindert diese Zersetzung. Aus der kalten Lösung des Salzes fällt überschüssige Salpetersäure einen ziegelrothen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser leicht löst und das unveränderte wasserhaltige Salz ist; die Lösung ist ziegelroth, wird aber bei heftigem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure allmählig violett und der zuletzt bleibende Niederschlag ist das oben beschriebene wasserfreie salpetersaure Rosekobalt. Als die wahrscheinlichste Formel des wasserhaltigen salpetersauren Rosekobalts betrachten Gibbs und Genth $5 \text{NH}_3 . \text{Co}_2\text{O}_3 . 3\text{H}_2\text{O} + 2 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	16,95	17,05	17,09
Stickstoff	32,18	32,30	31,92;

sie bemerken jedoch, dass in anderen Krystallen dieses Salzes der Kobaltgehalt sehr nahe dem des wasserfreien Salzes entspricht.

Oxalsaures Rosekobalt. — Dieses Salz wird aus der Lösung des Chlorids durch oxalsaures Ammoniak fast vollständig gefällt, aus der Lösung des salpetersauren Salzes auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak nur sehr wenig (manchmal in deutlichen Krystallen) ausgeschieden; es lässt sich durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Wasser reinigen. Es bildet kirschrothe Krystalle (rhombische Formen von etwa $101^\circ 48'$ mit einem Brachydoma von 100°

in reinem Wasser fast unlöslich sind und die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 6 \text{HO}$ haben :

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,87	18,15	18,14
Oxalsäure	32,73	32,82	—

Rosekobalt-Kobaltidecyanid wird aus einer Lösung von Kobalt-Chlorid oder wasserhaltigem salpetersaurem Rosekobalt (auch von Purpurekobalt-Chlorid, wo das Purpurekobalt sofort in Rosekobalt überzugehen scheint) durch Kaliumidecyanid in kirschrothen Krystallen, anscheinend rhombischen Prismen, gefällt. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser wird es rasch zersetzt. Es hat die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_3 + \text{Co}_2\text{C}_2\text{O}_3 + 6 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	30,57	30,63	30,46
Stickstoff	39,89	40,18	—

Rosekobalt-Ferridcyanid wird entsprechend durch Zusatz von Ferridcyanid zu einer Lösung von Rosekobaltchlorid oder salpetersaurem Rosekobalt oder Purpurekobaltchlorid erhalten. Es bildet einen orangerothern, aus deutlichen (denen der vorhergehenden Verbindung ganz ähnlichen) Nadeln bestehenden Niederschlag. Es zeigt unter der mikroskopischen Loupe die ordentlich gebrochenen Strahlen violett-rosenroth, die außerordentlich gebrochenen orangefarbenen.

Es ist unlöslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser wird es unter Ammoniakentwicklung und Ausscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags zersetzt. Bei dem Erhitzen wird das trockene Salz sehr allmählich und gleichmäßig zersetzt, unter Zurücklassung eines schwarzen, viel Eisen enthaltenden Rückstands. Das Rosekobalt-Ferridcyanid hat die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_3 + \text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 6 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt u. Eisen	30,02	30,05
Kohlenstoff	18,79	18,69.

Roseokobalt-Oxyd läßt sich nur in Lösung darstellen durch Zersetzung des Chlorids mittelst Silberoxyd oder ein schwefelsaures Salz in kalter wässriger Lösung durch Barytwasser (letzteres Verfahren ist vorzuziehen, da es Chlorsilber in Lösungen von Roseokobalt-Chlorid löslich macht). Die so erhaltene Lösung ist roth, schmeckt alkalisch, ist metallisch, reagirt alkalisch und zersetzt sich leicht. An der Luft absorbirt sie Kohlensäure.

Nach Fremy ist das bei dem Kochen von Roseokobalt-Salzen in alkalischen Flüssigkeiten sich ausscheidende Kobaltoxyd Co_2O_3 , HO . Das bei dem Kochen einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Roseokobalt sich ausscheidende Oxyd ist indessen, gewaschen und an der Luft getrocknet nach Gibbs und Genth $\text{Co}_2\text{O}_4 + 3 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	60,00	60,05
Sauerstoff	21,69	21,38
Wasser	18,30	18,03.

Diese Substanz ist ein dunkelbraunes Pulver, getrocknet eine schwarze Masse mit gummiartigem Glanze. Oxydchlorid löst sie ohne Gasentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit, die bei dem Kochen zersetzt wird; Salzsäure löst sie unter Chlorentwicklung.

Bei der Zersetzung des Roseokobalt-Chlorids durch Erhitzen wird manchmal das wasserfreie Oxyd Co_2O_4 in kleinen stahlgrauen Octaëdern erhalten (gefunden 73,41 pC. Kobalt und 25,91 Sauerstoff, berechnet 73,44 pC. Kobalt und 26,56 Sauerstoff), die sehr hart sind, durch Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser nicht merklich angegriffen werden.

und nur durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure oder melzen mit schwefelsaurem Kali gelöst werden.

Purpurekobalt - Salze.

Die Purpurekobalt-Salze finden sich oft unter den vielen Producten der Oxydation von ammoniakalischen Lösungen der Kobaltoxydulsalze. Sie bilden sich häufig aus Kobalt-Salzen durch Erhitzen oder Kochen mit starken Säuren. Sie bilden sich auch in reichlicher Menge bei Einwirkung von Säuren auf die Xanthokobalt-Salze, und verhalten sich auch bei Zersetzung der Luteokobaltsalze. Sie haben eine schöne violettrothe oder purpurne Färbung, die von der dunkler rothen Färbung der Rosekobaltsalze sehr verschieden ist.

Sie sind im Allgemeinen etwas weniger löslich als die Rosekobalt-Salze, und lassen sich meistens in deutlichen Lösungen erhalten. Die neutralen Salze schmecken rein ammoniakartig, nicht metallisch. Durch Erhitzen werden sie zersetzt, und die Endproducte der Zersetzung sind dieselben wie die aus den Rosekobalt-Salzen sich bildenden. Die neutralen Lösungen werden bei dem Kochen rasch zersetzt, unter Entwicklung von Ammoniak, Ausscheidung eines schwarzen oder dunkelbraunen Kobaltoxyds und Bildung eines Ammoniak-Salzes; in einzelnen Fällen jedoch bilden sich hierbei Luteokobaltsalze als intermediäre Zersetzungsproducte. Alle Purpurekobalt-Salze geben bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure das Chlorid.

Purpurekobalt-Chlorid. — Diese Verbindung ist mitgetheilt von Fremy als Rosekobaltchlorid bezeichnet worden. Sie entsteht oft bei der directen Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür und bildet dann fast das ganze Oxydationsproduct, bald ist sie mit Rosekobalt-Chlorid gemischt. Gibbs und Genth glauben, dass

namentlich die Temperatur darauf, welcher Erfolg in dieser Beziehung eintritt, Einfluss habe; dass sich bei der Oxydation stets zuerst Rosekobalt-Chlorid bilde, welches aber bei mäßiger erhöhter Temperatur zu Purpurekobalt-Chlorid wandelt.

Für die Darstellung des Purpurekobalt-Chlorids ist ein Zusatz von Chlorammonium zu der ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür nicht nothwendig, aber er ist vortheilhaft, da dadurch das sich bildende Purpurekobalt-Oxyd sofort in Chlorid umgewandelt und die Entstehung eines Oxychlorids verhindert wird. Die oxydirte Flüssigkeit wird mit überschüssiger Salzsäure gekocht, das sich niederschlagende eisenschüssige Pulver von der Flüssigkeit (die bei Anwendung eines reinen Kobaltsalzes, und wenn die Oxydation vollständig war, fast farblos ist) getrennt und in einer großen Menge siedenden Wassers gelöst, dem so viel Salzsäure zugesetzt ist, dass die Lösung deutlich sauer reagirt; bei dem Abkühlen bilden sich kleine, fast reine Krystalle des Chlorids, die durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Auch aus einem Arsen-, Nickel-, Eisen u. a. enthaltenden Kobaltchlorür lässt sich auf diese Weise reines Purpurekobalt-Chlorid erhalten, und aus diesem wiederum, durch Erhitzen in einem Porcellantiegel bis die Entwicklung von Ammoniak und Chlorammoniumdämpfen aufhört, reines Kobaltchlorür.

Das Purpurekobalt-Chlorid lässt sich auch noch auf anderen Methoden darstellen. So z. B. durch Einwirkung starker Salzsäure auf irgend ein, am besten das salpetersaure Salz des Xanthokobalts ($\text{NO}_3 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Bei dem Kochen des salpetersauren Xanthokobalts mit Salzsäure wird ersteres langsam aus einem branngelben zu einem lilapurpurfarbigen Pulver, das in der überstehenden sauren Flüssigkeit unlöslich ist. Nach 1- bis 2ständigem starkem Kochen ist fast alles angewendete Salz zersetzt, Sichte-

l während des Kochens reichlich entwickelt, während ein arbiges unkrystallinisches Salz sich am Boden des Glasens findet. Dieses wird nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit siedendem Wasser übergossen, wo gewöhnlich eine braungelbe oder dunkel-weinrothe Lösung sich bildet, letztere wiederum abgegossen und das Auswaschen wiederholt, bis die Flüssigkeit hell purpurfarbig wird. Die Masse wird dann in siedendem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser gelöst; aus dem Filtrat scheidet sich bei Abkühlen das Purpureokobalt-Chlorid in kleinen glänzenden Krystallen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen sind. Die Waschwasser geben bei Kochen mit salpetersaurem Wasser neue Mengen des Chlorids. Die hierbei stattfindende Reaction läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$5\text{NH}_4.\text{Co}_2\text{O}_7 + 2\text{NO}_3 + 3\text{HCl} = \text{NO} + 2\text{NO}_2 + \text{HO} + 5\text{NH}_4.\text{Co}_2\text{Cl}_2 + \text{HO}.$$

Auch durch Kochen des Chlorids oder des salpetersauren Oxids von Rosekobalt mit Salzsäure erhält man Purpureokobalt-Chlorid, oder auch durch Kochen des sauren schwefelsauren Purpureokobalts mit Salzsäure, in welchem letzteren es, wie stets bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Lösung, das Chlorid zur Befreiung von etwas schwefelsaurem Purpureokobalt mit etwas Chlorbaryum gekocht und wiederholt umkrystallisirt werden muß.

Das Purpureokobalt-Chlorid ist schön violettroth oder purpurfarbig. Es zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Richtung sind die ordentlich gebrochenen Strahlen farblos, die unordentlich gebrochenen tief violettroth. Seine Lösung ist violettroth. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber ohne Zersetzung in siedendem, mit wenigen Tropfen salpetersaurem versetztem Wasser, und scheidet sich bei dem Abkühlen dieser Lösung in kleinen glänzenden Krystallen aus, nach Dana's Bestimmung dem quadratischen Systeme angehören (sie zeigen die Flächen $P . \infty P \infty . P \infty ; P : P$

in den Seitenkanten = $114^{\circ}8'$, in den Endkanten = 107°
 Länge der Hauptaxe = 1,0916; die Krystallform kommt der
 schwefelsauren Roseokobalts sehr nahe); ihr spec. Gew
 ist = 1,802 bei 23° C. Ihre Zusammensetzung ist 5
 Co_2Cl_3 :

	berechnet	gefunden			
Kobalt	23,55	25,38	23,57	23,55	23,55
Chlor	42,50	42,49	42,31	42,52	42,40
Wasserstoff	5,98	6,04	6,19	6,10	6,11
Stickstoff	27,97	28,05	27,93	28,12	28,11

Durch Salzsäure und durch Chloralkalimetalle wird
 Purpureokobalt-Chlorid aus seinen Lösungen, in der
 nur langsam aber bei dem Kochen augenblicklich, fast
 ständig ausgefällt. In einem Strom von Wasserstoffgas
 glüht hinterläßt es metallisches Kobalt als eine graue schw
 mige Masse. Beim Erhitzen in einem offenen Tiegel sch
 das Salz und schwillt auf, unter Entwicklung der Dä
 von Chlorammonium und Ammoniak, wobei reines Kob
 chlorid in lavendelblauen Blättchen zurückbleibt; un
 jedoch ist diesem metallisches Kobalt beigemischt, un
 kommt auch vor, wenn das Glühen bei freiem Luftzutritt
 hat, daß sich glänzende eisenschwarze Octaëder von Co
 bilden. Untersalpetersäure (durch Einwirkung von Salp
 säure auf Stärkmehl entwickelt) verwandelt das Purp
 kobalt-Chlorid in salpetersaures Xanthokobalt. Schwef
 Säure fällt aus den Lösungen des Purpureokobalt-Chlor
 einen dunkel-orangebraunen Niederschlag, wahrscheinlich
 schwefligsaures Salz, der bei dem Kochen mit übersch
 wässriger schwefliger Säure zu sich lösendem Kobalt
 salz wird. Schwefelsäure verwandelt unter gewissen U
 ständen des Purpureokobalt-Chlorid in saures schwefel
 Purpureokobalt. Zink kann lange mit einer Lösun
 Chlorids gekocht werden, ohne Einwirkung zu zeigen:

ensäure und Oxalsäure wirken auf es nicht reducirend. Das Purpureokobalt-Chlorid hat große Neigung, sich Alormentallen (den Chloriden des Platins, Palladiums, Silbers, Zinns, Zinks u. a.) zu Doppelsalzen zu verbinden; es löst auch Chlorsilber in reichlicher Menge auf.

Eine reine Lösung von Purpureokobalt-Chlorid giebt mit Natriumcyankalium einen gelblichen, bald chocoladebraun werdenden Niederschlag, mit Ferridcyankalium einen orangefarbenen krystallinischen Niederschlag, mit Kobaltidcyankalium einen rothen krystallinischen Niederschlag, mit oxalsaurem Ammoniak eine aus purpurrothen Nadeln bestehende Fällung, mit phosphorsaurem Natron einen im Ueberschuss des Reagensmittels leicht löslichen lilafarbenen Niederschlag, mit Chromsäure-Kali einen ziegelrothen Niederschlag, mit chromsaurem Kali orangegelbe Blättchen, mit oxalsaurem Ammoniak einen gelben Niederschlag; Goldchlorid fällt unverändertes Purpureokobalt-Chlorid; Platinchlorid fällt zimtbraune krystallinische Blättchen, Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag; nach Zusatz von Quecksilberchlorid entstehen leichtzersetzbare rosenrothe Nadeln, nach Zusatz von Zinnchlorid blasen-pfirsichblüthrothe Nadeln, auf Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak blasen-pfirsichblüthrother Niederschlag. Alkalien, kohlensaure Alkalien, Jod- und Bromkalium bringen keine Fällung hervor.

Verbindung von Purpureokobalt-Chlorid und Platinchlorid. Bei Vermischung der Lösungen von Platinchlorid und Purpureokobalt-Chlorid entstehende braunrothe Niederschlag besteht aus mikroskopischen platten Nadeln. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. Sie widersteht der Einwirkung reducirender Agentien mehr, als die Verbindungen des Platinchlorids mit Chloralkalimetallen; bei sehr langem Kochen mit Zink und Salzsäure ist das

Platin vollständig reducirt. Die Verbindung ist $5\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$
 $+ 2 \text{PtCl}_2$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	10,10	9,93
Platin	33,50	33,51
Chlor	42,01	41,80.

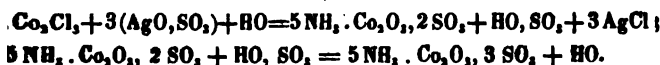
Oxalsaures Purpureokobalt. — Nach Zusatz einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zu einer Lösung von Purpureokobalt-Chlorid scheiden sich bald violettrothe Krystalle aus, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser vollkommen rein sind und die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{C}_2\text{O}_4$
 $+ 3 \text{HO}$ haben :

	berechnet	gefunden	
Kobalt	22,09	22,00	21,95
Oxalsäure	26,96	27,11	—

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem, auch wenn freie Oxalsäure zugesetzt wurde, wenig. Sie reagirt neutral und ist das einzige neutrale Salz, welches bis jetzt von Purpureokobalt und einer Säure erhalten wurde. Wahrscheinlich existirt auch ein saures (4 Aeq. Oxalsäure enthaltendes) oxalsaures Purpureokobalt.

Saures schwefelsaures Purpureokobalt. — Neutrales (2 Aeq. Säure enthaltendes) schwefelsaures Purpureokobalt liess sich nicht erhalten. Nach der Zersetzung einer Lösung von Purpureokobalt-Chlorid durch schwefelsaures Silberoxyd gab das vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit bei dem Verdampfen Krystalle von schwefelsaurem Roseokobalt. Auch nach der Zersetzung von Purpureokobalt-Chlorid durch salpetersaures Silberoxyd gab das rothe Filtrat Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt. Gibbs und Genth betrachten es als wahrscheinlich, dass bei diesen Zersetzungen zunächst schwefelsaures und salpetersaures Purpureokobalt ($5\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ und $5 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{NO}_3$) gebildet werden, dass aber

ich freigewordene Aequivalent Säure bei dem Abdampfen so entstandenen Purpureokobaltsalze in Roseokobaltsalze gehen läßt :



Wird so viel Vitriolöl zu Purpureokobalt-Chlorid gesetzt, ein dicker Taig entsteht, so färbt sich die Masse schön rufarben und schwillt zuerst sehr beträchtlich auf. Wird beendigter Entwicklung von Salzsäure die Lösung mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und einige Tagen stehen gelassen, so scheidet sich eine reichliche Menge schöner violettrother Nadeln aus. Diese Krystalle lassen sich rasch mit einer kleinen Menge kalten Wassers abwaschen und zwischen Fließpapier gepreßt; sie sind fast reines saures schwefelsaures Purpureokobalt. Auch in der Lösung läßt sich dieses Salz erhalten, daß man so viel Vitriolöl zu schwefelsaurem Roseokobalt setzt, um bei dem Erwärmen in Wasserbad eine ölige Flüssigkeit zu bilden, diese während 2 Stunden digerirt, unter der Vorsicht, daß sich kein Ammoniak entwickle, die dunkelpurpurrothe Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit einem gleichen Volum Wasser versetzt krystallisiren läßt.

Das saure schwefelsaure Purpureokobalt ist schwierig zu krystallisiren. Bei raschem Verdampfen seiner Lösung in einer kleinen Menge heißen Wassers wird es manchmal in kleinen Krystallen erhalten, aber bei dem langsamen Verdampfen einer solchen Lösung bilden sich Krystalle von schwefelsaurem Roseokobalt, während die überstehende Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält. Auch bei dem langsamen Verdampfen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren schwefelsauren Purpureokobalts bildet sich schwefelsaures Roseokobalt, aber bei raschem Eindampfen entstehen

manchmal dunkelrothe prismatische Krystalle, welche in einer für die Analyse hinreichenden Menge erhalten wurden; sie sind vielleicht neutrales schwefelsaures Purpureokobalt.

Das saure schwefelsaure Purpureokobalt krystallisiert in rothen prismatischen Krystallen, die nach Dana's Bestimmung rhombisch mit hemiëdrischer Ausbildung sind (sie zeigen Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty . \frac{\bar{P} 2}{2} . \infty \bar{P} 2$; es ist $\infty P . \infty \bar{P} \infty = 106^\circ$, $\frac{1}{2} P \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 122^\circ 42'$). Es löst sich leicht in Wasser, schmeckt und reagirt sauer, und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus. Seine Zusammensetzung ist $5 NH_3 . Co_2O_3, 4 SO_3 + 5 HO$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	15,81	15,82	15,86
Schwefelsäure	42,89	43,19	—
Wasserstoff	5,36	5,31	—
Stickstoff	18,76	19,00	—

Es giebt mit Kobaltidcyankalium keinen Niederschlag, sondern nur eine rothe Flüssigkeit, die bei dem Eindampfen eine rothe Masse zurücklässt. Bei dem Kochen mit Salzsäure giebt es Purpureokobalt-Chlorid. Durch Fällung seiner Lösung mit salpetersaurem Baryt erhält man eine rothe Flüssigkeit, wahrscheinlich eine Lösung von salpetersaurem Purpureokobalt, die aber bei dem Eindampfen Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt giebt (diese Lösung enthält auch etliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, der sich erst beim Verdampfen ausscheidet).

Saures oxal-schwefelsaures Purpureokobalt. — Wird schwefelsaures Roseokobalt während einiger Stunden mit einem Ueberschuss von einer Oxalsäurelösung gekocht, so erhält man eine hellrothe Flüssigkeit, die bei dem Verdampfen deutliche nadelförmige Krystalle von glänzend-rothem

er liefert. Letztere lösen sich in heißem Wasser ohne Zersetzung und lassen sich, wenn auch schwierig, durch Krystallisiren reinigen. Sie haben die Zusammensetzung $5 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3, 2 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,00	16,97	—
Schwefelsäure	23,05	23,49	23,50
Oxalsäure	20,74	20,88	—
Stickstoff	20,17	19,78	—

Neutrales oxal-schwefelsaures Purpureokobalt. — Vermischt man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit Ammoniak, so wird die Flüssigkeit violettroth, und wenn man so viel Ammoniak zusetzt, daß die saure Reaction gerade aufgehoben wird, so giebt die Flüssigkeit bei dem Verdunsten kleine prismatische Krystalle, die in Wasser viel weniger löslich sind als das vorhergehende Salz, rein salzig schmecken, die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, \text{C}_2\text{O}_3 + 7 \text{HO}$ hat :

	berechnet	gefunden
Kobalt	19,21	19,23
Schwefelsäure	13,02	13,12
Oxalsäure	11,72	—
Stickstoff	22,80	22,83.

Beim Kochen wird diese Verbindung leicht zersetzt.

Purpureokobalt-Oxyd scheint, wie das Roseokobalt-Oxyd, nur in Lösung bestehen zu können. Es läßt sich durch Zersetzung des sauren schwefelsauren Salzes mittelst Wasser, oder durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine Lösung des Chlorids in der Kälte erhalten; es entsteht eine violette Lösung, welche Kohlensäure aus der Luft rasch aufnimmt und sich bei dem Concentriren zersetzt.

Gibbs und Genth betrachten das Purpureokobalt eine zweisäurige Base, und glauben demgemäß, die rationelle Formel des Purpureokobalt-Oxyds $5\text{NH}_4\text{O}_2$ zu schreiben sei.

(Der Schluss der Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber das Chloräthylen; nach A. Wurtz *).

Bei allmählichem Zusatz von Phosphorsuperchlorid zu gehaltenem Glycol tritt lebhafte Einwirkung ein; Chlorwasserstoff entwickelt sich und das Glycol wird zu einer sauren Flüssigkeit ohne sich zu schwärzen. Bei Zusatz von Phosphorsuperchlorid wird die Mischung wieder dünnflüssig und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt und das weiter zugesetzte Superchlorid zwar beim Erwärmen noch in der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet. Wird nun das Product der Destillation unterworfen, so beginnt es unter 100° zu sieden, aber der Siedepunkt steigt allmähig bis über 150° . Der Rückstand schwärzt sich zuletzt. Das Destillat ist farblos; nach nochmaliger Destillation geht es vollständig unter 115° über. Es enthält Phosphoroxychlorid beigemischt, das man durch Schütteln mit Wasser zerstört, und es scheidet sich hierauf eine ölartige Flüssigkeit ab, die nach dem Waschen mit Wasser, Entwässern mittelst Chlorcalciums und Rectification alle Eigenschaften des Chloräthylens (Chloräthyls) zeigt. Die Zusammensetzung ergab sich :

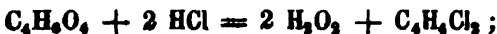
*) Compt. rend. XLV, 228.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	24,24	C ₆	24,24
Wasserstoff	4,27	H ₄	4,04
Chlor	—	Cl ₂	71,72.

Das Chloräthylen bildet sich hier aus dem Glycol C₂H₄O₂,
 nach der Gleichung :



Chloräthylen steht zu dem zweisäurigen Glycol in ent-
 sprechender Beziehung, wie das Chloräthyl zu dem einsäuri-
 gen Aethylalkohol :



der Chloräther des Glycols.

Beobachtungen über das Oxamid; nach C. Bertagnini *).

Die Versuche von Church**) über die Zersetzung der
 Oxalsäure und der Methylätheroxalsäure bei dem Er-
 hitzen mit Glycerin, wobei sich Ameisensäures Aethyl und
 Oxalsäures Methyl bilden, veranlafsten Bertagnini, die
 Zersetzung des Oxamids bei dem Erhitzen mit Glycerin zu
 untersuchen. Oxamid, mit der 10fachen Menge syrupdicken
 möglichst entwässerten Glycerins in einer Retorte im
 Wasserbad erhitzt, bleibt bei 100 bis 120° unverändert; gegen
 die Luft sublimirt reines kohlen-saures Ammoniak. Oxamid für

Im Auszug aus Il nuovo Cimento V, 55.
 Diese Annalen C, 256.

sich selbst längere Zeit auf 180° erhitzt verändert sich nicht.
Was sich außer kohlensaurem Ammoniak bei dem Erhitzen
des Oxamids mit Glycerin bildet, wurde nicht festgestellt.

Die Zusammensetzung des Oxamids differirt von der des
Cyanurs nur um die Elemente des Wassers. Wird Oxamid
mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickelt sich
das Thatsache Cyanogas, das indessen nicht rein ist. Nimmt
man auf 1 Th. Oxamid 4 Th. Phosphorsäure und erhitzt über
Lampe, so schwärzt sich das Gemenge und schwillt be-
trächtlich auf; erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Oxamid
8 oder mehr Theilen Phosphorsäure im Oelbad, so treten
diese Uebelstände nicht ein. Bei 120 bis 130° beginnt
die Gasentwicklung, und zwischen 150 und 160° ist diese
ziemlich lebhaft und regelmässig. Die Analyse ergab für
das sich entwickelnde Gas, erhalten durch Erhitzen I von
16 Th. wasserfreier Phosphorsäure mit 1 Th. Oxamid

	I.	II.
Cyangas	82,7 Vol. pC.	71,2
Kohlenoxydgas	6,1 „ „	9,1
Kohlensäuregas	11,2 „ „	19,7.

Chlorzink wirkt auf das Oxamid in anderer Weise.
Wird 1 Th. Oxamid mit 10 bis 12 Th. geschmolzenem
gepulverten Chlorzink erhitzt, so tritt erst bei 260 bis
280° die Einwirkung ein; das Gemenge schmilzt und es entwickelt
eine beträchtliche Menge Gas, das nach Cyan riecht
aber nur wenig davon enthält. In 100 Th. solchen Gases
wurde gefunden :

Kohlensäuregas	75,5 Vol. pC.
Kohlenoxydgas	22,9 „ „
Cyangas	1,6 „ „

Zur Farbenlehre; von *Ernst Lenssen*.

In Bd. CIII, S. 124 dieser Annalen habe ich versucht, bis jetzt bekannten Elemente in eine Reihe zu bringen, die den chemisch-physikalischen Character derselben zeigt. Es ergab sich hieraus das Gesetz der Triaden. — Ich habe am angeführten Orte gezeigt, wie das proportionale Verhältniß, was die Aequivalentzahlen einer Triade an, uns auf dieses Gesetz gewissermaßen hinweist. Ich erlaube mir jetzt gestattet, auf einige weitere Beziehungen aufmerksam zu machen, die zwischen dem spec. Gewicht und dem Aequivalentgewicht der Triaden herrschen, und welche die Farbenercheinungen, welche die Elemente als Elemente, oder in ihren Verbindungen mit Sauerstoff zeigen, eine feste Gesetzmäßigkeit zurückzuführen, welche wiederum mit dem Gesetz der Triaden innig zusammenhängt.

Die Farbenercheinungen, welche die Triaden zeigen, sei es in elementaren Zustände, oder in ihren analogen Verbindungen mit Sauerstoff, sind complementär.

Der Beweis für den ausgesprochenen Satz ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung :

1. *Kalium, Natrium, Lithium*. — Die Verbrennung von Kalium in Sauerstoff erzeugt eine röthlichblaue, die des Natriums eine rein gelbe, die des Lithiums eine bläulichrothe Färbung.

Röthlichblau + gelb + bläulichroth = weifs.

2. *Baryum, Strontium, Calcium*. — Bei der Verbrennung von Baryum zeigt sich eine grüne (blaugelbe), bei Strontium eine röthlichgelbe, bei Calcium eine weißliche Färbung.

eine bläulichrothe, bei Calcium eine gelblichrothe Farbenerscheinung.

Blaugelb + bläulichroth + gelblichroth = weifs.

3. *Cadmium, Zink, Magnesium.* — Cadmium verbrannt mit gelbrother, Magnesium mit blauer, Zink mit grünlichblauer Flamme.

Gelbroth + blau + grünlichblau = weifs.

4. *Kobalt, Eisen, Mangan.* — Die Kobaltoxydulsalze sind bläulichroth, die Eisenoxydulsalze grün (gelbblass), Manganoxydulsalze schwach röthlich gefärbt.

Bläulichroth + röthlich + gelbblass = weifs.

5. *Didym, Cer, Lanthan.* — Die Didymsalze sind bläulichroth, die Cersalze gelb, die Lanthansalze farblos.

Blauroth und gelb = weifs.

6. *Terbium, Erbium, Yttrium.* — Die Terbiansalze sind bläulichroth, die Erbinsalze röthlichgelb, die Yttersalze farblos. Oft sind die Salze aller drei Basen farblos. (?)

7. *Norium, Thorium, Aluminium.* — Bilden alle farblose Verbindungen.

8. *Uran, Zirkon, Beryll.* — Uranoxyd bildet mit Zirkon und Beryll farblose Verbindungen.

9. *Kupfer, Nickel, Chrom.* — Kupferoxyd, Nickeloxyd und ihre Salze sind blaugelb (grün), Chromoxyd und ihre Salze sind orange bis ziegelroth.

Blaugelb und roth = weifs.

10. *Silber, Blei und Quecksilber.* — Silberoxyd ist schwarz (violett?), Bleioxyd röthlichgelb, Quecksilberoxyd gelblich.

11. *Quecksilber, Gold und Wismuth.* — Quecksilberoxyd ist gelblichroth, Goldoxydul ist blauviolett, Wismuthoxydul schwarz.

Gelblichroth + blauviolett = weifs*).

*) HgO, AuO (Aeq. = 106) und BiO (Aeq. = 112) scheinen analoge Oxyde dieser Metalle zu sein.

12. *Osmium, Platin, Iridium*. — Die Oxydhydrate sind :
Osmium blau bis schwarz, bei Platin gelbroth, bei Iridium
blau.

Blau + gelbroth = weifs.

13. *Palladium, Ruthenium, Rhodium*. — Die wasserfreien
Oxyde zeigen bei Palladium gelbbraunliche, bei Ruthenium
blaue, bei Rhodium braune Farbe.

roth (d. i. gelbbraunlich und braun) + grünblau (d. i.
gelblichblau) = weifs.

14. *Wolfram, Molybdän, Vanad*. — Die Säuren der-
selben bilden farblose Verbindungen (die Vanadsäuresalze
zuweilen auch gelb).

15. *Tantal, Zinn, Titan*. — Bilden farblose Verbindungen.

16. *Antimon, Arsen, Phosphor*. — Bilden farblose Säuren.

17. *Tellur, Selen, Schwefel*. — Die Oxyde sind farblos.
Diese Elemente als solche scheinen complementäre Farben zu
bilden.

Selen = roth, Schwefel = gelb, Tellur = blau? *)

18. *Jod, Brom, Chlor*. — Jod = violett, Brom =
orange, Chlor = grün. violett, orange + grün = weifs.

19. Die übrigen Elemente zeigen keine Farbenerschei-
nungen mehr.

Aus der angeführten Uebersicht ersieht man, dafs die
Elemente, deren Glieder durch sorgfältige Untersuchungen uns
bekannt sind, am besten dem
erwähnten Gesetz entsprechen. Es zeigt sich dies
deutlich am besten bei den ersten drei Triaden; nur bei diesen
Triaden auch die Farbenerscheinungen, wie sie beim Ver-
brennen der gasförmigen Elemente in Sauerstoff sich zeigen,
erklärt werden. Bei den folgenden Triaden (mit Aus-

*) Ob fein zertheiltes Tellur blau erscheint, scheint nicht bekannt zu
sein.

nahme der Triade : Chlor, Brom, Jod) war eine solche Vergleichung nicht möglich, da die Metalle kaum im isolirten Zustande, geschweige im gasförmigen bekannt waren; es konnte daher nur die Farbenerscheinungen der Oxyde mit analogen Salze vergleichen. Dafs hierbei eine gewisse Willkür herrschte, war unvermeidlich, da die Oxyde oft in verschieden gefärbten Modificationen existirten, die Salze aber im wasserfreien und im krystallisirten Zustande häufig verschiedenartig gefärbt sind u. s. w. Ich habe mich jedoch bemüht, nur solche Verbindungen einer Triade zusammenzustellen, welche analog waren.

Ich führe hier noch an, dafs wohl alle die Farbenerscheinungen der Triaden sich zu weifs ergänzen werden, welche einzelnen Elemente bei Verbrennung ihrer Gase (wenn das möglich ist) zeigen werden; d. i. unter den Bedingungen unter welchen sich das Gesetz bei den ersten drei Triaden als richtig erweist.

Bemerkenswerth ist noch, dafs durchgängig das Element in einer Triade mit dem höchsten Aequivalent eine gewisse Farbe zeigt, während die Elemente mit dem mittleren Aequivalent meist eine reine Einfache Farbe zeigen.

v. Liebig machte vor nicht langer Zeit darauf aufmerksam, dafs eine Lösung eines Manganoxydul- und eines Eisenoxydulsalzes nach einem gewissen Verhältnifs gemischt eine farblose Flüssigkeit erzeuge, indem die blaugelbe Farbe des Eisensalzes und die rothe des Mangansalzes sich vermischt. — In gleicher Weise mufs eine Legirung von Kalium, Natrium und Lithium, oder von Baryum, Strontium und Calcium bei einem gewissen Verhältnifs farblos verbrennen; ob dieses Verhältnifs in Beziehung zu den Aequivalenten steht, ist noch zu erforschen übrig.

Das Gesetz der Triaden steht nicht allein mit den Farberscheinungen in Beziehung, auch die Gesetze des spec. Wärmes und der Wärmecapacität hängen damit zusammen. Theilungen hierüber behalte ich mir vor.

Professor Schönbein hat in einer Abhandlung, welche im Journ. f. pract. Chemie LXVI, 277 findet, die Farbenheunungen in der Art aufgefast, dafs er in den gefärbten stanzen den Sauerstoff in einen activeren (erregbareren) and voraussetzt, als in den farblosen Verbindungen. Er t an, dafs die stark oxydirenden Sauerstoffverbindungen, Chromsäure, Untersalpetersäure, Uebermangansäure, immer rbt seien.

Durch diese Annahme werden jedoch einige Erscheinun- keineswegs genügend erklärt, so die intensive Farbe Suboxyde (BiO , Cu_2O , Hg_2O , Sb_2O), in denen man doch en erregten Sauerstoff voraussetzen kann, und die statt s Oxydations- oft ein starkes Reductionsvermögen be- en; ferner zeigen die intermediären, tief blau gefärbten bindungen des Molybdäns, Titans, Wolframs, eher eine erte, Sauerstoff aufzunehmen, als solchen abzugeben t w. — Es sei mir erlaubt, meine eigenen Beobachtungen r diesen Gegenstand anzuführen.

Wird eine Lösung von Eisenchlorid mit ganz wenig Salz- re versetzt oder auch nur erwärmt, so nimmt dieselbe r bedeutend intensivere Farbe an. Es ist bekannt, dafs nchlorid am leichtesten reducirt wird, wenn es erwärmt r schwach angesäuert wird*). (Alkalische Lösungen von

*) Ein Beweis, dafs die schwach sauren und nicht die stark sauren Eisenoxydlösungen am leichtesten in Sauerstoff und ein Eisenoxydul-

Eisenoxyd können nicht reducirt werden.) Also unter denselben Bedingungen, unter denen Eisenchlorid am leichtesten zersetzt wird, nimmt dasselbe auch die intensivste Farbe an. Das saure chromsaure Kali wird beim Erhitzen schwarzbraun, und zwar um so dunkeler, je mehr die Temperatur sich dem Zersetzungspunkt nähert. Die alkalische oder neutrale Lösung des chromsauren Kali's ist hellgelb, nur wenn Körper vermögen in solchem Zustande diesem Salze Sauerstoff zu entziehen. Es kann sogar die stärkste Glühbirne tragen, ohne Sauerstoff zu verlieren. Wird das chromsaure Kali mit einer Säure versetzt, so erhöht sich in dem Maße als sich saures chromsaures Kali bildet, seine Farbenintensität bedeutend; unter diesen Umständen zerfällt aber die Chromsäure sehr leicht in Sauerstoff und Chromoxyd. — Das Quecksilberoxyd nimmt beim Erhitzen eine bei weitem dunklere Farbe an, und zwar steigt die Intensität derselben, je mehr sich die Temperatur dem Zersetzungspunkt nähert. Mit Begierde, sich zu zersetzen, steigt die Färbung dieser Körper.

Wismuthchlorid und Zinnchlorür in alkalischer Lösung zusammengebracht, liefern Wismuthoxydul von schwarzer Farbe, ein Product, was sehr leicht in Metall und Sauerstoff zerfällt.

Wird dem Platinoxid Sauerstoff entzogen, so entsteht Platinoxidul, so erhöht sich die Farbenintensität bedeutend, und es entsteht aus dem Platinoxid eine bei weitem losere Sauerstoffverbindung. — Platin vereinigt sich mit schwefeliger Säure und mit schwefeliger

säure zerfallen, liegt darin: Schweflige Säure reducirt die Eisenoxydlösungen schon vollständig bei gelindem Erwärmen, sauren werden jedoch erst nach stundenlanger Einwirkung vollständig reducirt. — Schwefelwasserstoff scheidet in neutralen Eisenoxydsalzen sogleich Schwefel ab, in sauren erst nach längerem Stehen.

den Alkalien zu Salzen, welche äußerst stabil*), aber farblos sind.

Aus diesen Erscheinungen, scheint mir, daß sich das folgende Gesetz für die Farbenlehre ergibt :

„Die Farbe der Metalloxyde hängt von der Affinität des Sauerstoffs zum Element ab. Die innigsten Sauerstoffverbindungen sind farblos, die loseren Verbindungen sind gefärbt“ (**).

Alle edlen Metalloxyde sind daher gefärbt. Die Alkalischen und alkalischen Erden sind ungefärbt, die Alkalioxyde sind gelb. Die Manganoxydulverbindungen sind weiß oder schwach röthlich, da sie feste chemische Verbindungen darstellen, alle höheren Oxyde des Mangans sind gefärbt, da sie leicht in Sauerstoff und Manganoxydullösen. Das Antimonsuboxyd (***) und Arsensuboxyd sind schwarz, sie zerfallen leicht in Oxyd und Metall. — Wisnithoxyd ist eine feste chemische Verbindung, in der Glühhitze zerfällt es sich intensiv gelb, es scheint alsdann den Sauerstoff mehr so innig binden zu können; Zinkoxyd verhält sich ähnlich. Die Nickeloxydulsalze sind hellgrün gefärbt, Bariumhyperoxyd ist tief schwarz, es zerfällt äußerst leicht in Nickeloxydul und Sauerstoff. Die blauen Oxyde des Titan, Wolframs und Molybdäns sind wenig stabile Verbindungen. — Man könnte aus diesen Thatsachen fast den Schluß ziehen, daß die Stabilität der Sauerstoffverbindungen

Das Platin ist in diesen Verbindungen durch gewöhnliche Reagentien nicht mehr nachweisbar.

Loselose chemische Verbindungen entstehen in alkalischer Lösung meist durch Reduction, in saurer meist durch Oxydation. — Es ist wohl selbstverständlich, daß die Farben der Oxyde auch durch den Character des darin enthaltenen Metalls bedingt werden.

Man kann das Antimonsuboxyd leicht darstellen, indem man oxalsaures Antimonoxyd einer höheren Temperatur aussetzt.

der Metalle durch die Intensität ihrer Farben gleichsam auf einer Scale ausgedrückt werde.

Die Farbenerscheinungen, die wir in unseren Umgebungen fortwährend beobachten und die der Natur ihren eigenthümlich belebten, immer von neuem wieder anziehenden Charakter verleihen, sind in ihren Ursachen und in den Bedingungen unter welchen sie sich kund geben, dem menschlichen Verstande so dunkel und räthselhaft geblieben, daß es uns nicht möglich ist, einige dieser Farbenerscheinungen unter einer anschaulichen Anschauungsweise zu bringen, — wenn dieselbe sich später als nicht richtig erweisen sollte, — wohl nicht billigt werden kann. Nur im Vertrauen hierauf habe ich gewagt, meine Beobachtungen der Oeffentlichkeit zu geben.

Wiesbaden, den 1. September 1857.

Ueber die Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n mit Wasserstoffsäuren; nach *M. Berthelot* *).

Propylengas C_3H_6 wird bei 70stündigem Erhitzen in wässriger Salzsäure auf 100° vollständig absorbiert, es erfolgt die Bildung von Chlorpropyl C_3H_7Cl . Diese Einwirkung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch nur sehr langsam vor sich; sie wird durch Schütteln nicht befördert. — Unter denselben Umständen vereinigt sich das Propylen mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zu Brom- und Jodpropyl.

*) Compt. rend. XLIV, 1350.

Die Verbindung dieser Verbindungen erhitzt man das Propylengas in geschmolzenen Ballons mit den in der Kälte gesättigten organischen Säuren auf 100° ; nach dem Erhitzen gewinnt man den gebildeten Aether durch Destillation des mit wässrem Kali geschüttelten Products.

Auch das Amylen $C_{10}H_{16}$ vereinigt sich, doch langsamer und weniger vollständig, unter den genannten Umständen mit Chlor- und Bromwasserstoff, unter Bildung von Chlor- und Bromamyl.

Das Caprylen $C_{16}H_{26}$ verhält sich entsprechend, doch ist die Vereinigung selbst nach 100stündigem Erhitzen auf 100° unvollständig. — Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Caprylen und Chlorwasserstoffgas in Berührung, so absorbiert der Kohlenwasserstoff sofort sein 7- bis 8faches Volumen an Gas, dann verlangsamt sich die Absorption, ohne dass sie durch längeres Schütteln merklich befördert würde. Nach 2 Stunden war sie = 10 Vol., nach 5 Tagen = 12 Vol., nach 11 Tagen = 13 Vol., nach 17 Tagen = 14 Vol., nach 25 Tagen = 15 Vol., u. s. w.

Ebenso verhält sich das Aethalen $C_{22}H_{42}$, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100° . Bei 100stündigem Erhitzen auf 100° verband sich nahezu die Hälfte des Kohlenwasserstoffs mit der Brom- oder der Chlorwasserstoffsäure zu neutralen Verbindungen, welche letzteren indess, da sie nicht ohne Zersetzung destillirt werden können, von dem unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff nicht getrennt werden konnten. Das Aethylen C_4H_6 wird bei 100stündigem Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° vollständig abgetrennt, unter Bildung einer neutralen Flüssigkeit, welche sich als dem Bromäthyl ähnlich oder damit identisch verhalten. Chlorwasserstoffsäure lieferte unter denselben Umständen nur Spuren einer neutralen chlorhaltigen Verbindung.

Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron;
nach *J. Fritzsche* *).

Nach *Fritzsche* krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten einer Bromnatrium und bromsaures Natron enthaltenden, namentlich der durch Eintragen von Brom in Natronlauge bereiteten Flüssigkeit neben Bromnatrium und bromsaurem Natron auch eine Verbindung beider. Diese bildet sich bald in größerer, bald in geringerer Menge. Die nadelförmigen Krystalle sind meistens mit Tetraedern von bromsaurem Natron durchwachsen, und auch nach dem Krystallisiren durch vorsichtiges Erwärmen der Krystalle in ihrer Mutterlauge auf 40 bis 50° C. und Abkühlenlassen ist das Doppelsalz von dieser Verunreinigung nicht frei. Meistens bildet das Doppelsalz feine Nadeln; einmal wurde es in bestimmbarern Krystallen erhalten, die nach *Kokscharow* monoklinometrische Combinationen sind, mit den Flächen $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot (\infty P \infty) \cdot + P \cdot 0 P$ (Verhältniß der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 0,71004 : 0,78714, Winkel der beiden ersteren Axen = 80° 43', ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77° 9', $\infty P : + P = 135^\circ$, $\infty P : 0 P = 84^\circ 16'$; häufige Zwillingbildung, mit $\infty P \infty$ Zusammensetzungsfläche). Die Krystalle werden durch Wasser und durch Alkohol zersetzt, unter Ausscheidung des schwerlöslichen bromsauren Natrons, welches auch bei Anwendung einer größeren Menge Wasser sich erst später als das Bromnatrium löst. Für die Ermittlung der Zusammensetzung wurde das Krystallwasser durch Erhitzen ausgetrieben, das Verhältniß von Bromnatrium und bromsaurem Natron

*) *Petersb. Acad. Bull.* XV, 273.

undlung mit 95procentigem Alkohol, außerdem der Sauer-
gehalt durch Glühen bestimmt; die Zusammensetzung
b sich = $2 \text{ NaBr} + 3 (\text{NaO}, \text{BrO}_2) + 6 \text{ HO}$ (den Was-
erhalt, welcher zwischen 7,9 und 9,55 pC. schwankte,
achtet Fritzsche als unsicher) :

	berechnet	gefunden im Mittel		berechnet	gefunden im Mittel
Br	28,90	28,26	5 NaBr	72,26	70,03
(NaO, BrO ₂)	63,53	61,66	18 O	20,18	21,50
H	7,56	8,73	6 HO	7,56	8,47.

über ein neues Zersetzungsproduct des Jodoforms
mit Kali;

von *Adolf Bruning*.

Man nimmt allgemein an, daß Chloroform, Bromoform,
Jodoform, drei entsprechend zusammengesetzte Körper, bei
Zersetzung wieder entsprechende Producte liefern. Nach
Dumas' Angaben erhält man durch Zersetzung des Chloro-
forms, Bromoforms und Jodoforms mit Kalilauge Ameisensäure
neben Chlor-, Brom- oder Jodkalium, wonach also einfach
Substitution des Chlors, Broms oder Jods durch Sauer-
stoff stattfindet. Für das Chloroform scheint diese Zersetzung
experimentell nachgewiesen worden zu sein, während sie für
andere Verbindungen nur aus der Analogie geschlossen
werden. Was nämlich das Bromoform angeht, so hat schon
Dumas*) gezeigt, daß dasselbe mit wässrigem Kali-
at Kohlenoxyd, Wasser und Bromkalium liefert: C_2HBr_3
 $+ 3 \text{ KO} = \text{C}_2\text{O}_2 + \text{HO} + 3 \text{ KBr}$, während bei alkoholi-

*) Diese Annalen XCV, 211.

schon bei der Kalilösung zugleich ein Theil des Alkohols zerlegt wird, so daß gleichzeitig ölbildendes Gas auftritt. Es wird hiernach ein Zweifel erlaubt, ob das Jodoform wirklich einfach in ameisensaures Kali übergeführt werden könne, was ich habe daher die Zersetzung des Jodoforms mit Alkoholen näher untersucht. Löst man Jodoform in wenig Alkohol auf, bringt die Lösung mit einer passenden Menge Kalilauge, so daß keine Abscheidung von Jodoform stattfindet, in einer Retorte zusammen, und läßt das Kali in der Siedhitze längere Zeit einwirken, indem man die Vorkehrungen getroffen, daß die gebildeten Dämpfe zurückfließen können, destillirt hierauf die Hälfte über, so erhält man ein Destillat, das sich durch einen angenehm aromatischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch auszeichnet, und durch Zusatz von Wasser unter Bildung von Oeltropfen milchig getrübt wird. Bei ruhigem Stehen vereinigen sich die fein vertheilten Oeltropfen zu einer röthlich gefärbten Schicht, die schwerer als Wasser, den Boden des Gefäßes bedeckt. Durch mehrmaliges Abspülen mit Wasser gereinigt, wurde der Körper über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, und nach einmaliger Rectification der Analyse unterworfen.

0,7575 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1222 Grm. Kupferoxyd, 0,1222 Grm. CO_2 und 0,7040 Grm. Substanz gaben 0,1186 Grm. CO_2 . — Das Jod wurde bestimmt durch Glühen in einem Verbrennungsrohr, das mit reinen Kupferstückchen gefüllt war. Diese wurden aufgelöst und das Jod mit Silber gefällt. Hierbei gaben 0,1596 Grm. Substanz 0,2755 Grm. AgJ , und ferner 0,3072 Grm. Substanz 0,5280 Grm. AgJ .

Nach diesen Resultaten drückt die Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ am besten die Zusammensetzung des Körpers aus :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₃	4,36	4,39	4,59
H	0,36	—	—
O	2,91	—	—
J ₂	92,35	93,55	92,84.

Der Wasserstoff konnte nicht bestimmt werden, weil indig Jod mit in das Chlorcalciumrohr sublimirte*).

Im Rückstand der Retorte fand sich Jodkalium, während Ameisensaures Kali nur spurenweise nachweisen liefs. Kali hat also nur ein Aequivalent Jod der Verbindung wegen und durch Sauerstoff ersetzt.

Eine Bestimmung der Dampfdichte, die vorgenommen wurde, bestätigte die Zusammensetzung.

Das Gefäfs mit Luft wog 16,3450 Grm.

Temperatur beim Wägen 16,9° C.

Barometerstand 750 MM.

Gefäfs + dem Gase der Verbindung bei

208° zugeschmolzen 16,6511 Grm.

Der Inhalt des Gefäfses 53 CC.

Beim Oeffnen unter Quecksilber war keine Luft zurück.

Die Dampfdichte ergibt sich nach diesen Angaben zu 9,50, während, wenn man sich die Verbindung auf vier Atome verdichtet denkt, die Dampfdichte sich nach obiger Formel zu 9,50 berechnet. Eine zweite Bestimmung bei 250° ebenfalls führte gab fast dasselbe Resultat. Der Siedepunkt der Verbindung liegt zwischen 181 bis 182° und bei — 6° erstarrt der Körper hübsch krystallinisch. Das spec. Gewicht 1,345, unter allen bis jetzt bekannten organischen Verbindungen das höchste. In Bezug auf Adhäsion zu festen

*) In beiden Verbrennungen entsprach die Zunahme des Chlorcalciumrohrs 0,8 pC. Wasserstoff.

Körpern verhält sich die Verbindung ähnlich wie Quecksilber, indem sie Glas u. s. w. nicht benetzt. Frisch dargestellt ist der Körper farblos, aber dem Lichte ausgesetzt färbt er sich bald röthlich durch etwas ausgeschiedenes Jod. In Alkohol und Aether leicht löslich, löst er sich so zu sagen nicht in Wasser, dem er jedoch den angenehmen Geruch mittheilt. Wie schon bei der Darstellung angegeben, verflüchtigt sich leicht mit Alkohol und Wasserdämpfen, obschon sein Siedepunkt viel höher liegt. In einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit mit Ammoniak oder Kali in der Siedehitze digerirt, zersetzt sich die Verbindung leicht in Jodammonium beziehungsweise Jodkalium und Ameisensaures Salz. Auch wird sie durch metallisches Quecksilber bei Gegenwart von Luft und Licht leicht zersetzt. Salpetersaures Silber fällt aus der alkoholischen Lösung beim Erwärmen sofort gelbes Jodsilber, während sich bei fortgesetztem Sieden metallisches Silber beimengt.

In Betreff der Constitution dieses Körpers kann man annehmen, daß sie der des Jodoforms entspricht, in dem nämlich, daß ein Aequivalent Jod durch ein Aequivalent Sauerstoff vertreten wäre. Schreibt man daher die Formel des Jodoforms $(C_2H)J_3$, so wird der neue Körper ein Jodid $(C_2H)J_2O$. Man könnte denselben jedoch auch als Oxyd des Radicals Bijodmethyl $\left. \begin{matrix} C_2H \\ J_2 \end{matrix} \right\}$ ansehen, ähnlich wie das von Regnault aus dem Methyloxyd durch die Einwirkung des Chlors erhaltene Product als Bichlormethyloxyd angesehen wird.

Der Körper gehört zu den seltenen organischen Stoffen, welche in vier Volumen Dampf nur ein Aequivalent Sauerstoff enthalten; nach Gerhardt's Atomgewichten geschätzt würde ein Aequivalent desselben 8 Volume Dampf liefern.

Ueber die Milchsäure und einige ihrer Salze;
von *Demselben*.

Seit ihrer ersten Entdeckung ist die Milchsäure, ver-
e der wichtigen Rolle, die sie in der organischen Chemie
t, Gegenstand mannigfacher Untersuchungen gewesen,
anstatt den Gegenstand zu erschöpfen, durch die vielen
essanten Resultate der weiteren Forschung ein immer
eres Feld zur Ausbeute überwiesen.

Zwischen der Milchsäure und der Salicylsäure lassen
einige Beziehungen nicht verkennen. Schreibt man die
eln beider Säuren auf eine gleiche Anzahl von Sauer-
atomen, so hat man als entsprechende Verbindungen :

	Salicylsäure-Anhydrid	Salicylid
Salicylsäure	(Gerhardt)*	(Gerhardt u. Socoloff)†)
$C_{14}H_8O_6$	$C_{14}H_8O_5$	$C_{14}H_4O_4$
Milchsäure	Milchsäure-Anhydrid	Lactid
$C_6H_6O_6$	$C_6H_4O_5$	$C_6H_4O_4$

Nachdem nun Piria ††) nachgewiesen hat, daß in der
ylsäure zwei Aequivalente Wasserstoff durch Metalle
retbar sind, entstand die Frage : ob nicht auch in der
hsäure, wenn man ihre Formel $C_6H_6O_6$ schreibt, zwei
äivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs ent-
n seien. Da das Molecul der gewöhnlichen Milchsäure
ssen ohne Zweifel durch $C_{12}H_{12}O_{12}$ ausgedrückt werden
, so war es also fraglich, ob Salze dieser Säure dar-
bar seien, welche vier Aequivalente Metalle an der

) Diese Annalen LXXXVII, 158.

) Dasselbst LXXXVII, 159.

) Dasselbst LXIII, 83.

Stelle von vier Aequivalenten Wasserstoff enthalten, oder kurz, ob die Milchsäure sich als vierbasische Säure betraachten lasse.

Die älteren Analysen verschiedener milchsaurer Salze von Engelhardt und Maddrell*) lassen diese Frage entschieden; zwar analysirten sie einige sogenannte basische Salze, wie das Kupferoxyd-, Zinnoxidul-, Quecksilberoxydsalz, worin auf 12 Aequivalente Kohlenstoff 4 Aequivalente Metall enthalten sind, aber sie untersuchten nicht genauer, ob die gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen ausgetreten sei, und nahmen bei der Berechnung der Formel an, daß nur 2 Aequivalente Wasser durch eine äquivalente Menge Metalloxyd vertreten worden sei. Ich habe daher diese genannten basischen Salze zuerst darzustellen gesucht.

Die zu allen Versuchen angewandte Milchsäure war nach Bensch's Vorschrift gewonnen, und aus der mit Aether gereinigten Säure immer zuerst das Zinksalz dargestellt, welches mehrere Male umkrystallisirt. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Das erste Salz, welches der Untersuchung unterworfen wurde, war das Zinnoxidulsalz, dessen Darstellung Engelhardt und Maddrell durch Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit milchsauerm Natron leicht zu bewerkstelligen ist. Das Salz verlor bei 100° kein Wasser:

0,5382 Grm. Substanz gaben 0,3920 Grm. SnO_2 .

I. 0,6987 Grm. Substanz gaben 0,4320 Grm. CO_2 ,
0,1228 Grm. HO .

II. 0,7360 Grm. Substanz gaben 0,4570 Grm. CO_2 ,
0,1269 Grm. HO .

*) Diese Annalen LXIII, 83.

Berechnet auf $C_{11}H_7Sn_2O_{11}$	Gefunden		Berechnet auf $C_{11}H_{10}Sn_2O_{11}$	Gefunden von Engelhardt u. Madd.
	I.	II.		
17,48	16,86	16,95	16,74	17,06
1,94	1,95	1,91	2,33	1,96
15,54	16,14	—	18,60	17,64
65,04	65,05	—	62,33	63,34
100,00	100,00		100,00	100,00.

Die Formel $C_{11}H_{10}O_{10} + 4 SnO$, welche Engelhardt Maddrell annehmen, ist wegen des bedeutend zu hohen Wasserstoffgehalts und des zu niedrigen Zinngehalts, wie sie verlangt, jedenfalls zu verwerfen, und es scheint durch meine Analyse bewiesen, dass in diesem Zinnsalz *Milchsäure vier Äquivalente Wasserstoff durch vier Äquivalente Zinn vertreten sind*. Dass das Salz wirklich ein Zinnsalz ist und kein Zinnoxid enthält, habe ich durch alle Versuche nachgewiesen.

Auf die von Engelhardt und Maddrell vorgeschriebene Weise gelang es mir nicht, ein vierbasisches Kupfersalz in reinem Zustande zu erhalten. Beim Sättigen von Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhielt ich wohl anscheinend verschiedene Salze, die ich durch Schlamm trennte, wie angegeben war, aber die Analysen zeigten, dass es Gemische von zwei- und vierbasischen Salzen sind. Oft aber entstand vorzugsweise nur das zweibasische in schönen blauen Krystallen. Auch durch Eintragen gefälltem Kupferoxyd in die Milchsäurelösung konnte besseres Resultat erlangt werden. Der höchste Gehalt an Kupferoxyd, den meine Salze enthielten, betrug 45 pC., während das zweibasische 33 pC., das vierbasische dagegen 17 pC. enthalten muss. Die Analysen von Engelhardt und Maddrell vergleichen sich in folgender Weise mit der berechneten Zusammensetzung :

	Berechnet auf $C_{12}H_8Cu_4O_{12}$	Gefunden von Engelhardt u. Maddrell	Berechnet auf $C_{12}H_8Cu_4O_{12}$
C_{12}	23,68	22,44	22,35
H_8	2,64	2,96	3,11
4 CuO	52,63	49,89	49,69
O_8	21,05	24,71	24,54
	100,00	100,00	100,00

Der hierbei zu gering gefundene Wasserstoff- und hoch gefundene Kohlenstoffgehalt liefs mich vermuten, auch in diesem Salz nicht 10 Aequivalente Wasserstoff halten sein möchten.

Ich versuchte nun das vierbasische Quecksilberoxyd darzustellen, und sättigte zu dem Ende nach der Vorschrift von Engelhardt und Maddrell verdünnte kochende Mächsäure mit Quecksilberoxyd. Hierbei konnte man eine Gasentwicklung und einen deutlichen Aldehydgeruch wahrnehmen, während später nach dem Eindampfen ein Salz auskrystallisirte, das sich jedoch nicht als Oxyd, sondern als Oxydsalz erwies, da mit Salzsäure der ganze Quecksilbergehalt als Calomel ausgefällt wurde. Die Eigenschaften dieses Salzes stimmten nicht mit denen des Engelhardt'schen Oxydsalzes überein, insofern die Krystalle nicht gefärbt, sondern weifs, von kochendem Wasser zersetzt wurden und auch bei 100° kein Wasser verlor. Dagegen sind sie mit dem von Engelhardt und Maddrell auf gleiche Weise dargestellten Salz, welches sie jedoch ein Oxydsalz hielten, übereinstimmend. Bei der Analyse gaben 0,5876 Grm. Substanz 0,2678 Grm. CO_2 , 12,8 pC. Kohlenstoff entsprechend, und 0,0916 Grm. H_2O , 1,57 pC. Wasserstoff entsprechend. Nach der Formel $C_{12}H_8Cu_4O_{12}$ berechnet sich 12,08 pC. Kohlenstoff und 1,68 pC. Wasserstoff. Es ist also ein zweibasiches Quecksilberoxydsalz. Unter Umständen schied sich beim Eindampfen des oben

ten Salzes ein sehr basisches Oxydsalz aus, dessen Formel jedoch zu keiner annehmbaren Formel führte. Durch Vermischen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit gewöhnlichem milchsaurem Natron suchte ich auf andere Weise ein Salz darzustellen, und erhielt ein sehr schön rothes, pulverförmliches Pulver. Bei der Analyse stellte sich jedoch heraus, daß der Körper weder Kohlenstoff noch Wasserstoff enthält und reines Quecksilberoxyd war.

Von weiterem Interesse schien mir noch das einbasische Wismuthsalz zu sein, dem von Engelhardt die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, BiO_3$ gegeben war. Da ich durch Vermischen von salpetersaurem Wismuth mit milchsaurem Natron ein reines Salz nicht bekommen konnte, ging ich zu einer einfacheren Methode über und sättigte Milchsäure mit Wismuthoxydhydrat. Beim Zusatz von viel Wismuthoxyd bildete sich ein basisches Salz aus, das mit dem Ueberschuß zugesetzten Wismuthoxyds vermischt zur Analyse unbrauchbar war. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung gab jedoch beim Verdunsten sandkörnigerartige Krystalle, welche bei 100° kein Wasser entließen und analysirt folgendes Resultat gaben.

0,3144 Grm. Substanz gaben 0,0627 Grm. HO, 0,2064 Grm. CO_2 und 0,1865 Grm. BiO_3 .

0,4975 Grm. Substanz gaben 0,0986 Grm. HO und 0,3215 Grm. CO_2 .

Berechnet auf $BiO_3, C_{12}H_{10}O_3$	Gefunden		Berechnet auf $BiO_3, C_{12}H_{10}O_{10}$	Gefunden von Engelh. u. Madd.
	I.	II.		
18,71	17,62	17,90	18,28	19,33
2,32	2,20	2,21	2,54	2,55
60,26	59,32	—	58,88	59,15
18,71	20,56	—	20,30	18,97
100,00	100,00		100,00	100,00.

Auch hier sprechen die Resultate der Analyse zu Gunsten der Formel $\text{BiO}_3, \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_9$, insbesondere die Wasserstoffbestimmung, die bei Analysen im Sauerstoffstrom immer sehr genau wird.

Im Allgemeinen sind die milchsauren Salze mit vier Aequivalenten Basis, weil sie in der Regel schlecht krystallisiren, nicht leicht so rein zu bekommen, daß die quantitative Analyse hinreichend ist, zu beweisen, daß in ihnen vier Aequivalente Wasserstoff durch Basis ersetzt seien. Nur bei Zinnsalze ist die Analyse der Art, daß eine solche Anzahl nothwendig wird, und obgleich hierdurch allein bewiesen wird, daß in der Milchsäure vier Aequivalente Wasserstoff durch Metalle vertreten werden können, so läugne ich nicht, daß die Darstellung anderweitiger vierbasischer Salze in reinem Zustande sehr wünschenswerth wäre, um die Frage über die Sicherheit zu entscheiden.

Die Einwirkung des Phosphorchlorids (PCl_5) auf Milchsäure (die durch längeres Erhitzen auf 130° größtentheils in Anhydrid verwandelt war) ergab keine einfachen Resultate. Schon in der Kälte fand eine lebhaftere Einwirkung statt, bei sich ein farbloses Gas entwickelte, ohne daß eine Flüssigkeit überdestillirte. Das Gas konnte durch Abkühlen auf -16° nicht verdichtet werden; es enthielt Salzsäuregas, welches durch Wasser entzogen wurde, worauf nach Methylchlorür riechendes Gas hinterblieb, das beim Erhitzen mit grün gesäumter Flamme verbrannte. Es ist nicht zu bezweifeln, daß das Gas Methylchlorür war. Bei Erhitzen schwärzte sich der Inhalt der Retorte, es entwickelten sich viel Salzsäuregas und ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas (Kohlenoxydgas). Der nicht zu stark erhitzte Rückstand löste sich in Aether, ohne daß die Flüssigkeit etwas Krystallinisches ausschied; bei der Behan-

Wasser blieb Milchsäure-Anhydrid zurück, während die
ng Phosphorsäure enthielt.

Ich versuchte ferner, ob das Lactamid etwa, ähnlich wie
ogenannte Salicylamid (Salicylaminsäure), den Character
Säure besitzt. Das Lactamid wurde durch Zersetzung
milchsäureäthers mit Ammoniak dargestellt. Der Aether
aus ätherschwefelsaurem Kali und milchsäurem Kali-Kalk
ten worden. In den Aether leitete ich trockenes Am-
akgas ein und stellte die Lösung zum Krystallisiren hin-
uert in der Regel sehr lange, bis sich ein Krystall ge-
, und meist erstarrt die ganze Masse auf einmal, was
Einlegen eines Krystalles von Lactamid schnell herbei-
rt werden kann.

Einmal krystallisirt ist die Verbindung sehr beständig
wird von der Feuchtigkeit der Luft nicht zersetzt. Ebenso
ie ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser und Al-
. Die ausgeführte Analyse gab folgende Zahlen :

1,2720 Grm. Substanz gaben 0,4142 Grm. CO₂ und
5 Grm. HO.

	Berechnet auf	Gefunden
	$C_{12}H_{10}O_2 \left\{ \begin{array}{l} N_2 \\ H_4 \end{array} \right.$	
C ₁₂	40,45	41,52
H ₁₄	7,87	7,94.

Die Versuche, Verbindungen mit Basen darzustellen, ga-
tein Resultat; es löste sich kein unlösliches Oxyd in
riger Lactamidlösung.

Es ist bekannt, dafs bei der Milchsäuregährung aus dem
r neben Milchsäure noch andere Producte entstehen,
ter Mannit und Gummi unter gewissen Verhältnissen
ders reichlich auftreten. Das von Kirchhoff bei der
säuregährung nachgewiesene Gummi habe ich in fol-
r Weise rein dargestellt. Nachdem die wässerige Lö-
des Milchsäuretopfes von dem Rückstande abcolirt war

und der Kalk mit Schwefelsäure ausgefällt worden, und die abfiltrirte Lösung mit Alkohol versetzt, und aus dem sich bildenden Niederschlag das Gummi erhalten. Das durch mehrmaliges Auflösen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und wiederholtes Fällen mit Alkohol gereinigte Gummi nach dem Trocknen bei 130°, bei der Analyse folgende Resultate:

0,3860 Grm. Substanz gaben 0,2174 Grm. H₂O
0,6170 Grm. CO₂.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₂	44,44	43,61
H ₁₀	6,17	6,25
O ₁₀	49,39	50,14
	<hr/> 100,00	100,00

Die bei der Gährung entstandene Gummiart ist wie mit Dextrin noch mit Arabin identisch. Sie reducirt in alkalischer Lösung das Kupferoxyd nicht, sondern es entsteht ein hellblauer Niederschlag, der beim Kochen seine Farbe nicht verändert; in dieser Beziehung gleicht sie dem Amygdalin. Die wässrige Lösung dagegen dreht die Polarisationschraube nach Rechts, wie das Dextrin. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure.

Notiz über die Einwirkung von Alkalien auf Schwefelcyanäthyl; von Denselben.

Bei der Zersetzung des Schwefelcyanallyls mit Wasserhydrat oder Bleioxyd tritt bekanntlich sämmtlicher Schwefel

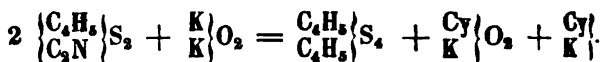
Form von Schwefelwasserstoff aus, indem gleichzeitig säure und ein Harnstoff entsteht (Diallylharnstoff). Es durch Löwig's Versuche bekannt, das Schwefeläthyl eine andere Zersetzung erleidet, doch schien der stand nicht befriedigend aufgeklärt, weshalb ich einige he anstellte.

Schwefelcyanäthyl wurde mit der wässerigen Lösung von Baryt in Glasröhren eingeschmolzen und mehrere iner Temperatur von 100° ausgesetzt. Wie beim Beller Operation war auch die Flüssigkeit gegen Ende en in zwei Schichten getheilt; der ölige Körper war er Oberfläche der Flüssigkeit nicht verschwunden. er wurde mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, edepunkt lag weit über 100°, so das Mercaptan nicht nthalten sein konnte; die kleine Quantität gestattete fractionirte Destillation. Die Analyse ergab folgende te :

- 3436 Grm. Substanz gaben 0,4587 Grm. CO₂.
- 2793 Grm. Substanz gaben 0,2021 Grm. HO.
- 2403 Grm. Substanz gaben mit Quecksilberoxyd und saurem Natron verbrannt 0,9476 Grm. BaO, SO₃.

Berechnet	Gefunden	Berechnet als C ₂ NS ₂ , C ₂ H ₂
39,3	36,4	41,4
8,2	8,0	5,7
52,4	54,1	36,8
<hr/> 100,0	<hr/> 98,5	

ie Eigenschaften und die Zusammensetzung weisen auf ch-Schwefeläthyl hin. Die wässerige Flüssigkeit entiel Cyankalium und auch cyansaures Kali, aber weder felkalium noch Schwefelcyankalium. Die Zersetzung uf sehr einfache Weise vor sich gegangen, indem das austrat und mit dem Kali cyansaures Kali und Cyan- bildete.



Nach den Angaben Löwig's *) entsteht Zweifelschwefeläthyl, Ammoniak und kohlen-saures Kali. Da die Bildung dieser Producte nicht durch eine Gleichung erklären liefs, so hatte Gmelin die Vermuthung ausgesprochen, dafs Mercaptan hierbei entstehen möchte. Das gleichzeitige Auftreten von *Cyankalium* und cyansaurem Kali, welches letzteres wieder kohlen-saures Kali und Ammoniak liefern kann, erklärt nun die sehr eigenthümliche Zersetzung vollkommen.

Notiz über die Darstellung des Tetraäthylharnstoffes von Derselben.

Nach der Angabe Hofmann's **) entsteht bei der Wirkung der Cyansäure auf Teträthylammoniumoxyd ein krystallinischer Körper, von dem er vermuthet, dafs es Tetraäthylharnstoff sei, ohne dafs er ihn näher untersucht hat. Da bis jetzt nur Harnstoffe genauer bekannt sind, welche höchstens 2 Aeq. Alkoholradical enthalten, so versuchte ich ob Basen mit 4 Aeq. Alkoholradical in ähnlicher Weise Amidbasen in Harnstoffe übergeführt werden können, wandte hierzu das Teträthylammoniumoxyd an. Das Tetraäthylammoniumoxyd wurde einfach durch Erhitzen von Tetraäthyl mit concentrirter Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Glasröhren bereitet. Der Inhalt der Röhren wurde in

*) Gmelin's Handbuch IV, 775.

**) Diese Annalen LXXVIII, 274.

Porte gegeben, und nachdem die flüchtigen Basen durch Erhitzen ausgetrieben, eine alkoholische Jodlösung zugesetzt und die schönen, von Weltzien entdeckten Krystalle des Tetraäthylammoniumpentajodids gesammelt. Dieselben wurden mit wässriger schwefliger Säure zersetzt, die entstandene Jodwasserstoffsäure theils durch Eindampfen entfernt, theils mit Silberoxyd ausgefällt und nach Entfernung des gelösten Silbers die freie Schwefelsäure mit Barythydrat niedergeschlagen. Die neutral reagirende Lösung von schwefelurem Tetraäthylammoniumoxyd wurde mit cyansaurem Kali versetzt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol bedampft, wobei das schwefelsaure Kali zurückblieb. Das Filtrat reagirte alkalisch, und gab, unter dem Exsiccator verunstet, Krystalle, die bei Zusatz von Salpetersäure stark zerfielen, während ein salpetersaures Salz in hübschen Krystallen sich abschied. Das Aufbrausen auf Zusatz von Säuren zeigte schon, daß kein Harnstoff, sondern ein kohlen-saures Salz entstanden war. Die nachstehende Analyse des Platinsalzes, das beim Zusatz von Salzsäure und Chlorplatin sich abschied, zeigt, daß sich kohlen-saures Tetraäthylammoniumoxyd gebildet hatte.

0,4036 Grm. Substanz gaben 0,4072 Grm. CO_2 , 0,2100 Grm. H_2O und 0,1195 Pt.

	Berechnet als	Gefunden
Chlorplatin-Tetraäthylammonium		
C_{16}	28,6	27,5
H_{30}	5,9	5,8
Pt	29,4	29,6.

Die Cyansäure war also mit den Elementen des Wassers zu Kohlensäure und Ammoniak zerfallen. Obgleich der Versuch die Frage, ob Harnstoffe mit vier Aequivalenten Alkoholaradicalen existiren können, nicht entscheidet, zeigt er

wenigstens, daß das cyansaure Salz der Ammoniumbase sich von den cyansauren Salzen der Ammoniakbase verschieden verhält.

Ueber die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls; von *Demselben*.

Die chemische Zusammensetzung und Constitution der Nelkensäure ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung von verschiedenen Chemikern gewesen. Dumas, Etlings und Böckmann haben Analysen der Säure veröffentlicht und verschiedene Formeln dafür aufgestellt. Liebig leitete aus dem Barytsalz der Säure die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ ab, welche neuerdings auch Gerhardt angenommen hat und durch Analysen von Calvi *) bestätigt worden ist. Auch meine Arbeit hatte zum Zweck, diese Formel zu prüfen, und insbesondere auch aus den Salzen das Aequivalentgewicht der Nelkensäure abzuleiten.

Die Darstellung der reinen Nelkensäure geschieht leicht durch Zersetzen des Nelkenöls mit Kali, wobei durch die Ausscheidung von nelkensaurem Kali die Mischung erstarrt. Das Oel kann man nun entweder durch Erhitzen von dem Salze trennen, oder durch Zusatz von Alkohol und mehrmaligem Pressen. Die zu meinen Versuchen angewandte Nelkensäure wurde gewöhnlich auf letzterem Wege gewonnen, weil bei ersterer Operation sich die Nelkensäure

*) Diese Annalen XCIX, 242.

zersetzt. Das Kalisalz wurde mit Schwefelsäure zer- und die rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete, deren Siedepunkt bei 248° lag, der Analyse unter-

0,5047 Grm. Substanz gaben 0,3314 Grm. HO und 1,3446 Grm. CO₂.

0,3228 Grm. Substanz gaben 0,2140 Grm. HO und 0,8590 Grm. CO₂.

	Berechnet	Gefunden	
	C ₂₀ H ₁₂ O ₄	I.	II.
C ₂₀	73,17	72,65	72,57
H ₁₂	7,31	7,29	7,36
O ₄	19,52	20,06	20,07
	100,00	100,00	100,00.

Die Analysen stimmen am besten mit der Formel C₂₀H₁₂O₄ in.

Aus der reinen Nelkensäure stellte ich nun das *Kalisalz* mit Zusatz von Kali, Vermischen mit Alkohol und mehrtem Pressen dar. Das Salz fängt beim Erhitzen auf 100° zu zersetzen an, ohne doch bemerklich sein Gewicht zu rn. Die Substanz wurde nur zur Kalibesimmung benutzt über Schwefelsäure getrocknet.

0,5952 Grm. Substanz gaben 0,1345 Grm. schwefelsaures = 12,22 pC. Kali. Dieser Kaligehalt entspricht nahezu Formel C₄₀H₂₃O₇, KO + 2 aq., welche 12,2 pC. Kali dert.

Das *Barytsalz* erhielt ich durch Mischen einer alkoholischen ng der Säure mit klarem, ziemlich verdünntem Barytwas- wo das Salz in hübschen weissen Krystallblättchen nie- el und auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen de. An der Luft nahm dieses Salz ebenso wie das vor- ehende eine braune Farbe an, die wohl von theilweiser

Zersetzung an der Oberfläche herrührte. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysirt.

- I. 0,5198 Grm. Substanz gaben 0,9640 Grm. CO_2 und 0,2392 Grm. H_2O .
- II. 0,2683 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5085 Grm. CO_2 und 0,1130 H_2O .
- 0,4948 Grm. Substanz gaben 0,2024 Grm. kohlensauren Baryt.

	Berechnet $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4, \text{BaO}$	Gefunden	
		I.	II.
C_{20}	51,81	50,55	51,68
H_{11}	4,75	5,11	4,68
O_8	10,36	12,58	—
BaO	33,07	31,76	—
	100,00	100,00.	

Das durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Nelkenöl dargestellte *Ammoniaksalz* der Säure wurde durch Behandlung mit Aether vom Kohlenwasserstoff befreit, und blieb in schönen krystallinischen Blättern zurück, die jedoch schon wenig über 0° schmolzen und Ammoniak verloren, weshalb ich sie nicht analysirte.

Weder durch die Einwirkung von Salpetersäure (wobei neben Oxalsäure ein braunes Harz entstand) noch durch Phosphorchlorid (wobei ein wie Chlormethyl mit grüner Flamme verbrennendes Gas sich entwickelte) konnte ich bestimmt characterisirte Producte gewinnen. Aus meinen Versuchen kann ich daher nur die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4$ für ein Aequivalent der Nelkensäure bestätigen, doch bleibt es zweifelhaft, ob nicht das Molecul $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_8$ zu setzen sei.

Ich stellte mir jetzt noch den Kohlenwasserstoff aus dem Nelkenöl rein dar. Das mit überschüssigem Kali destillirte Nelkenöl wurde nochmals mit wässrigem Kali geschüttelt und das aufschwimmende Oel mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt dieses Oels

nicht mehr den Geruch des Nelkenöls hat, sondern dem Terpentinsöl gleicht, wurde zu 255° bestimmt. Es kocht bei weit höherer Temperatur, als das Terpentinsöl.

0,3174 Grm. Substanz gaben 1,0170 Grm. CO₂ und 0,3400 Grm. H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₂₀	88,24	87,38
H ₁₆	11,76	11,90.

Am Schlusse dieser Arbeiten, welche ich im Laboratorium Christiania ausgeführt habe, fühle ich mich gedrungen, an Prof. Strecker, Director desselben, meinen innigsten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit der er mich in sein Laboratorium aufgenommen, und für die bereitwillige Unterstützung, die er mir nach allen Seiten hin zu jeder Zeit hat angedeihen lassen.

gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase;

von C. Boedeker.

Von einer Abhandlung, welche am 6. Juli der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt wurde und die ich auch ausführlicher publicirt vorliegt *), geben die Berichte der genannten Gesellschaft **) folgende Mittheilung Inhalts.

Unter obigem Titel; Göttingen 1857.

Nachrichten von der Universität und der K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1857, Nr. 11.

Der erste Theil : „über eine zweckmäßige Aenderung des gebräuchlichen Ausdrucks für das spezifische Gewicht der Gase“, beschäftigt sich mit dem Verhältnisse zwischen der Dichtigkeit und dem Aequivalentgewichte der Gase.

Der zweite Theil : „Entwicklung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme, der Dichtigkeit und der Zusammensetzung der Gase“, faßt speciell die spec. Wärme in ihren Beziehungen zur Zusammensetzung der Gase ins Auge, um schliesslich zur Feststellung der gesetzmäßigen Abhängigkeit der spec. Wärme von Qualität und Quantität der Bestandtheile zu gelangen, so daß man aus der bekannten chemischen Zusammensetzung eines Gases a priori dessen relative Wärme (d. h. die spec. Wärme, bezogen auf gleiche Masse bei constantem Druck) berechnen kann; natürlich kann man dann, wenn auch die Dichtigkeit des Gases bekannt ist, die spec. Wärme des Gases (bezogen auf gleiche Aequivalente bei constantem Druck) ebenfalls a priori berechnen.

Zu diesem Ziele gelangt der Verf. auf folgendem Wege. Zunächst ist statt des gebräuchlichen Ausdrucks für das spezifische Gewicht ein neuer gewählt. So lange man die Dichtigkeit der Luft als Einheit zu Grunde legt, lassen die darauf bezogenen Ausdrücke der Dampfdichte unmittelbar durchaus das Verhältniß zwischen Dichtigkeit und Aequivalent erkennen.

Dieses tritt aber unmittelbar hervor, wenn wir die Zahlen, sowohl die der Aequivalente, wie die der Dichtigkeit auf eine und dieselbe Einheit beziehen. Für diese Einheit bietet sich unstreitig am einfachsten der Wasserstoff. Statt nun aber im Allgemeinen an die Stelle der bisherigen Einheit, der Luft, jetzt wieder nur im Allgemeinen Wasserstoff zu setzen, so daß irgend ein beliebiges Gewicht Wasserstoff = 1 Gewichtstheil als Einheit angenommen wird, wird ein gewisses Mafß als Normalmafß festgestellt und

nicht eines solchen constanten Gasvolumens in absolutem nicht ausgedrückt.

Dieses Normalmafs soll bei 0° C. und 76 CM. Barometerhöhe von Wasserstoffgas 1 Decigramm, von Stickstoffgas 14 Decigramm, von Sauerstoffgas 16 Decigramm fassen. Jedem man nun von dem spec. Gewicht des einen oder anderen Gases ausgeht, findet man das geforderte Normalmafs nicht ganz unerheblich verschieden; bei den beiden Gasen zeigen die unter sich wesentlich abweichenden Angaben verschiedener Beobachter, wie grofse Schwierigkeit die genaue Bestimmung der Dichtigkeit von reinem Wasserstoff- und Stickstoffgas auch den geschicktesten Händen bietet. Dagegen haben beim Sauerstoffgas die Bestimmungen von Regnault, Saussure, Dumas und Boussingault Werthe ergeben, die mit der Mittelzahl 1,105643 (Luft) fast genau zusammenfallen. Aus diesem Grunde geht der Verf. von dieser Zahl aus. Um zu berechnen, welchen Raum 1 Decigrm. von dieser Dichte füllen, wird Regnault's Angabe zu Grunde gelegt, dafs 1000 Cubikcentimeter Luft 132 Decigrm. wiegen. Durch die Proportion

$$1) \quad 12,932 : 1000 : 1 : x; \quad x = 77,3283,$$

erhält sich, dafs 1 Decigrm. Luft 77,3283 CC. füllt. Da ferner 1,105643 Decigrm. Sauerstoffgas denselben Raum einnimmt, wie 1 Decigrm. Luft, so finden wir aus

$$2) \quad 1,105643 : 77,3283 : : 16 : y; \quad y = 1119,05,$$

dafs 16 Decigrm. Sauerstoffgas 1119,05 CC. füllen. Dieses wird als Normalmafs mit m bezeichnet. Natürlich schliesst sich das Zeichen, $1 m$, in concreten Fällen, sobald es vor einem einfachen oder zusammengesetzten Stoffe steht, in seine Bedeutung ein, dafs damit nicht blofs ein bestimmtes Mafs, sondern auch eine durch den bestimmten Fall bestimmte Gewichtsmenge eines Stoffes gegeben ist.

Wird das Gewicht von 1 m eines Gases in Decigramm ausgedrückt, so findet sich eine Zahl, die (kleine Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen bei Seite gelassen) mit dem Aequivalentgewichte entweder zusammenfällt oder als das Product der Aequivalentzahl mit einem höchst einfachen Factor sich unmittelbar darstellt. Um aus dem gebräuchlichen, auf Luft als Einheit sich beziehenden Ausdruck für das spec. Gewicht der Gase das Gewicht von m, aus 1119,05 CC. eines Gases zu finden, dient — wenn δ das auf Luft = 1 bezogene spec. Gewicht und m das Gewicht von 1 Normalmafs in Decigrammen ausdrückt — die Proportion :

$$3) \quad 77,3283 : 1119,05 :: \delta : m ;$$

$$m = \frac{1119,05}{77,3282} \delta ;$$

$$m = N (\log \delta + \log 1.1605112).$$

Auf diesem Wege ist für mehr als 150 Gase der Wert von m in mehreren Tabellen entwickelt, die den Vortheil dieses Ausdruckes, m, für die Dampfdichte statt des gebräuchlichen, δ , übersichtlich vor Augen führen. Von unorganischen Stoffen — einfachen, wie zusammengesetzten — sind alle bekanntgewordenen aufgenommen, von organischen zwar nicht alle, aber bei weitem die meisten der untersuchten; je nach den Umständen sind für alle typischen Gruppen einige Beispiele angeführt.

Das Verhältnifs der Dichtigkeit zu dem Aequivalentgewicht — das Atomvolum — drückte man bisher durch einen Bruch aus, dessen Zähler und Nenner eigentlich gar nicht unmittelbar zu einander in Verhältnifs gestellt werden konnten. Der Zähler, die Aequivalentzahl, gehört einer Zahlenreihe an, welche die Gewichtsverhältnisse ausdrückt, nach denen die Stoffe verbinden, entweder auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff

auf 100 Gewichtstheile Sauerstoff als Einheit bezogen; Nenner ist eine auf Luft als Einheit bezogene Zahl, welche die Gewichtsverhältnisse gleicher Masse angiebt. Als Ausdruck dieses gesuchten Verhältnisses zwischen zwei Zahlen, die nur ganz mittelbar in einem Causalnexus stehen, die auf verschiedene Einheiten basirt sind, erhält man Quotienten, die sich wohl als Producte einer gemeinschaftlichen Zahl mit verschiedenen einfachen Factoren darstellen, diese Grundzahl ist nicht die Einheit, sondern eine Übergangszahl, behaftet mit einer langen Reihe Decimalen.

Viel einfacher und bequemer wird die Behandlung dieses wichtigen Gegenstandes, viel übersichtlicher der Ausdruck des Atomvolum — also für das Verhältniss der Dichtigkeit zum Aequivalentgewicht, — wenn jene gemeinschaftliche Zahl die Einheit = 1 wird. Bezeichnet man mit m das Gewicht in Decigrammen, mit p das Aequivalentgewicht, hält man für den Wasserstoff (wo wir $p = 1$ und $m = 1$)

1) $\frac{p}{m} = 1$; er tritt also für die Zahlenreihe dieses Ver-

hältnisses als Einheit auf; beim Sauerstoffgas ist $\frac{p}{m} = \frac{8}{16} = \frac{1}{2}$;

Schwefel $\frac{p}{m} = \frac{16}{96} = \frac{1}{6}$; beim Alkohol $\frac{p}{m} = \frac{46}{23}$

beim Phosphorchlorid $\frac{p}{m} = \frac{208,5}{52,125} = 4$.

Diese Quotienten für $\frac{p}{m}$, hier Aequivalentvolum genannt, geben uns unmittelbar das Verhältniss zwischen Dichtigkeit und Aequivalentgewicht; sie sagen: um die durchs Aequivalentgewicht bezeichnete Anzahl von Decigrammen eines gasförmigen Körpers repräsentirt zu haben, bedürfen wir von folgenden

:

Wasserstoff : 1 Normalmafs ;

Sauerstoff : $\frac{1}{2}$ Normalmafs ; Alkohol : 2 NormalmafsSchwefel : $\frac{1}{2}$ „ Phosphorchlorid : 4 „

Leop. Gmelin (Handb. d. Chem. 4. Aufl., Bd. I, S. 3) hat bereits einen ähnlichen, wenn auch umgekehrten Weg betreten, indem er auf eine sehr umständliche Weise durch Division des spec. Gewichts (Luft = 1) mit dem Atomgewicht seine *Atomzahl* D berechnet; durch Division der Atomzahl mit der Atomzahl des Wasserstoffs 0,0693 gelangt er zu seiner *reducirten* Atomzahl E, seine *reducirte* Atomzahl ist also das Umgekehrte von dem hier aufgestellten Aequivalentvolum $\frac{P}{m}$.

Gmelin benennt danach die einfachen Gase 6, 2 und 1-atomige; bei zusammengesetzten Stoffen kommen außerdem $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ atomige Gase vor. Gegen diese Behauptung ist speciell das Weitere des ersten Theils gerichtet, indem Verf. dagegen entwickelt, dass die Gase bis jetzt untersuchten zusammengesetzten Stoffe entweder trimetrisch oder tetrametrisch sind.

Der Quotient $\frac{P}{m}$, das Aequivalentvolum ist zur Bestimmung und Classification der Gase gewählt; sie heißen hier,

- 1) $\frac{P}{m} = 1$ ist : monometrische oder einmalfsige Gase
- 2) „ „ $\frac{1}{2}$ „ : hemimetrische „ halbmalfsige
- 3) „ „ $\frac{1}{3}$ „ : hectometrische „ sechstelmalfsige
- 4) „ „ 2 „ : dimetrische „ zweimalfsige
- 5) „ „ 4 „ : tetrametrische „ viermalfsige
- 6) „ „ 6 „ : hexametrische „ sechsmalfsige

Die drei ersten Fälle werden hier ausschliesslich für Gase einfacher Stoffe reservirt; was den sechsten Fall betrifft, so müssen wir dem Gase des s. g. wasserfreien kohlensauren Ammoniaks von H. Rose eine besondere Classe bis auf

s einräumen; die fünfte Classe wird von den Ammonium-
iden und analogen Verbindungen gebildet, wozu der Verf.
das Phosphorchlorid rechnet, indem er dasselbe als dem
nonchlorür analog betrachtet, worin N durch P, und H_4
 $h Cl_4$ substituirt sind. Bisher sind als tetrametrisch nach-
gesehen die Gase von :

- a) NH_4Cl ; NH_4Te ; NH_4S , HS ; NH_4NC_2 ;
- b) PH_4Br ; PH_4J ;
- c) PCl_4 , Cl .

Nach Ausschluss dieser tetrametrischen Gase erklärt der
die Gase aller andern bisher untersuchten zusammen-
etzten Stoffe für dimetrisch. Freilich lässt sich dieser Satz
nur dann in allgemeiner Gültigkeit nachweisen, wenn
die bei einer gewissen Anzahl von Stoffen vorgenom-
men Aenderungen der Aequivalente und Formeln adoptirt.
Zuerst ist diese Gültigkeit bedingt durch Zulassung der
sehr vielseitig angenommenen verdoppelten Aequi-
valente und Formeln für :

Wasser, Schwefel-, Selen-, Tellurwasserstoff; H_2O_2 ,
u. s. w. statt HO , HS u. s. w.

Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd; C_2O_2 ; $C_2O_2Cl_2$ statt
 $COCl$.

Die zweibasischen Säuren und deren flüchtige Verbindungen;
z. B. C_2O_4 ; S_2O_4 ; $2C_4H_5O$, C_4O_6 u. s. w. statt CO_2 ;
 C_4H_5O , C_2O_3 u. s. w.

Die Radicale, Oxyde, Sulfurete, Bisulfurete der s. g.
ylreihen im weiteren Sinne des Wortes, z. B. C_8H_{10} =
yl; $C_{24}H_{10}$ = Phenyl; $C_{12}H_{10}$ = Allyl, $C_8H_{12}As_2$ =
yl; statt C_4H_5 ; $C_{12}H_5$; C_6H_5 ; C_4H_6As u. s. w. (Die-
sen Radicale aber, die, wie Stibäthyl, zur Bildung ihres
fürs Cl_2 aufnehmen, behalten ihre bisherige Formel, so-
für das isolirte Radical, wie auch für deren Oxyde und
urete.)

Die Formel von den Chlorüren, Cyanüren, Rhodanüren, Acetaten u. s. w. der Aethylreihe und deren Homologen und Analogen wird von dieser Aenderung nicht betroffen; sie sind an sich schon dimetrisch in ihren Gasen.

5) Die Anhydride der organischen Säuren, z. B. $C_2H_2O_2$ statt $C_4H_2O_2$.

Bis dahin stimmt der Verf. mit vielen Vorgängern auf diesem Wege ganz überein; es bedarf keiner Wiederholung der bekannten dazu nöthigenden Gründe; die vom Verf. vorgebrachten neuen Gründe können erst im zweiten Theile der spec. Wärme zur Sprache kommen.

Außer diesen bisher genannten kommen hier aber noch folgende Stoffe in Betracht :

6) Stickoxydul und Cyangas. Ersteres kann der Verf. eigentlich als eine Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachtet bei keiner Oxydation von N, bei keiner Reduction von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs tritt NO auf! Der einzige Weg seiner Bildung ist der, daß dem Ammoniak H_4O_4 entzogen wird; es ist das Nitryl der Salpetersäure $= N_2O$.

Das isolirte Cyangas ist das Nitryl der zweibasischen Oxalsäure : $2 NH_4O, C_4O_6 - H_2O_6 = N_2C_2 = 1 Aeq. Cy$. Diese Ansicht über die Formel des Cyans schließt keineswegs aus, daß in den Cyanüren NC_2 und nicht N_2C_2 enthalten ist: wir nehmen ja auch im isolirten Wasser, Aether, Essigsäure-Anhydrid, die Gruppen H_2O_2 ; $C_2H_2O_2$; $C_2H_2O_2$ an; aber nichts destoweniger im Essigäther C_4H_2O , C_2H_2O in dem Essigsäurehydrat $HO, C_4H_2O_3$, Gruppen von halb großem Aequivalent.

Auch Cyanwasserstoff betrachtet der Verf. als ein Element nämlich das der einbasischen Ameisensäure : $NH_4O, C_2H_2O - H_2O_2 = H, C_2N$; ihre Formel bleibt demnach ungeändert dem entsprechend ist sie auch dimetrisch als H, C_2N betrachtet.

) Schwefelchlorür und Schwefelchlorid erhalten, statt S_2Cl_2 ; die Formeln S_4Cl_2 und S_2Cl_4 ; unstreitig sind die letzteren wobei sich dann die Gase als dimetrische darstellen, wenigstens eben so wohl berechtigt, als die ersteren.

) Quecksilber-Chlorid; -Bromid; -Jodid erhalten die Formeln Hg_2 ; Hg_2Br_2 ; Hg_2J_2 ; nur der scheinbaren Einfachheit zu aus keinem besseren Grunde, hat man bisher in den Verbindungen der Oxydulreihe zwar Hg_2 , in denen der Oxyd- aber Hg angenommen; dann ist das Gas von Hg_2Cl_2 dimetrisch, das von $HgCl$ monometrisch. Giebt man dem Chlorid, consequent mit der Formel des Chlorürs, die Formel Hg_2Cl_2 , und beide dimetrisch. Allerdings fordert dies dann auch die Anwendung der Formeln Hg_2O_2 , Hg_2S_2 , Cu_2O_2 , Cu_2S_2 u. s. w., HgO , HgS , CuO , CuS u. s. w. Es wird dann zu zeigen sein, daß man die scheinbar grössere Einfachheit der vorigen Formeln wohl aufopfern darf gegen die Vortheile, dadurch erlangt werden.

) Titanchlorid und Zinnchlorid werden als Ti_2Cl_4 und Sn_2Cl_4 eingeführt; consequent dann für Titansäure und Zinn- Ti_2O_4 und Sn_2O_4 ; Zinnoxidul Sn_2O_2 ; Zinnchlorür Sn_2Cl_2 ; Sulfuret Sn_2S_2 u. s. w. Die Verhältnisse der spec. Wärme der Chloride fordern diese Formeln, wie später gezeigt wird.

) Die flüchtigen Verbindungen des Siliciums: Kieselfluorid, Aethylsilicat, Amylsilicat. Nehmen wir äquivalent vom Silicium ($H = 1$) die Zahl 21,3 und auch für die Kieselsäure die Formel SiO_2 an, so müßten diese vier obigen Verbindungen eine ganz besondere Classe für sich bilden, nämlich eine Klasse von anderthalb-atomigen Gasen; man kennt kein anderes Gas, bei dem $\frac{p}{m}$ wäre!

Setzen wir $Si = 14,2$ und die Kieselsäure SiO_2 , so wären diese Gase monometrisch; nimmt man aber $Si = 7,1$ und

für die Kieselsäure die Formel SiO , so würden jene Gase hemimetrisch; nur einen zusammengesetzten Stoff — und wenn wir der arsenigen Säure die Formel AsO_3 lassen — bilden man, der auch ein hemimetrisches Gas bildete; sonst keine

Giebt man der Kieselsäure die Formel Si_2O_4 , wo $\text{Si} = 14,2$ gesetzt ist, so sind jene Gase sämtlich dimetrisch. Da nun die spec. Wärme des Kieselchlorids, ähnlich wie die des Titan- und Zinnchlorids, nur zu letzterer Formel Si_2Cl_4 paßt, so sieht sich der Verf. gezwungen, nur diese als die richtige anzusehen. Dann bleibt auch die Analogie zwischen Si_2Cl_4 , Ti_2Cl_4 , Sn_2Cl_4 , zwischen C_2O_4 , Si_2O_4 , Ti_2O_4 , Sn_2O_4 bestehen, der sich vielleicht eine neue Analogie zwischen C_2O_2 , Ti_2O_2 , Sn_2O_2 und dem noch zu erwartenden Si_2O_2 , zwischen Sn_2Cl_2 , Ti_2Cl_2 und den angekündigten Entdeckungen eines Kieselchlorürs, Kieseljodür Si_2Cl_2 ? Si_2J_2 ? anreihen lassen.

Die Konsequenzen aus dieser Annahme der Formel Si_2O_4 für die Kieselsäure für die Formeln der Silicate sollen demnächst in einer besonderen Abhandlung folgen; hier mag nur erwähnt werden, daß der Verf. drei Hauptreihen von Silicaten annimmt; 1) $\text{RO}, \text{Si}_2\text{O}_4$: einbasische Silicate; 2) $2\text{RO}, \text{Si}_2\text{O}_4$: zweibasische Silicate; 3) $4\text{RO}, \text{Si}_2\text{O}_4$: vierbasische Silicate, durch deren Verbindungen unter einander entstehen zahlreiche Zwischenstufen.

11) Arsenige Säure giebt, so lange wir ihre Formel As_2O_3 schreiben, ein hemimetrisches Gas, wie kein anderer zusammengesetzter Körper, wenn wir nicht die eben besprochenen flüchtigen Kieselverbindungen entsprechend der Formel Si_2O_4 für Kieselsäure ($\text{Si} = 7,1$) auffassen wollen. Der Verf. giebt der arsenigen Säure die Formel As_4O_{12} beilegen zu wonach dann auch ihr Gas dimetrisch wäre.

Wer diese Formeln adoptirt, findet außer den vier tetrametrischen Gasen alle bisher untersuchten zusammengesetzten Gase dimetrisch.

Nach dieser Zusammenstellung der Gase, der einfachen -, $\frac{1}{2}$ - und 1mafsig, der zusammengesetzten als 2- und 1sig, stellt der Verf. die Frage: „wie haben wir uns die Elementargase in gasförmigen Verbindungen rücksichtlich Condensation vorzustellen?“ Es können hier nur die Sätze aufgeführt werden, die der Verf. bei dieser Gelegenheit aufstellt, um die bezüglichen Erscheinungen am einleuchtendsten zu erklären:

Erstes Gesetz: Wenn ein Mafs von einem Gase sich mit einem Mafs eines andern verbindet, so erfolgt die Verbindung ohne Verdichtung.

Zweites Gesetz: Wenn ein Mafs von einem Gase sich mit zwei Mafsen eines andern verbindet, so wird das eine Mafs des ersten nicht verdichtet, die zwei Mafse des letztern auf die Hälfte verdichtet.

Drittes Gesetz: Wenn vier Mafse Gas zur Verbindung eintreten, gleichviel ob ein Mafs des einen mit drei Mafsen des andern, oder zwei Mafse von jedem, so wird jedes eintretende Mafs auf die Hälfte verdichtet. Vier Tabellen liefern zahlreiche Beispiele für diese Sätze; diese Tabellen muß hier verwiesen werden.

In der Zusammenstellung der sehr verschiedenen Dichtigkeiten, die wir den Elementargasen in verschiedenen Verbindungen, ja oft in einer und derselben Verbindung beilegen können, schließt den ersten Theil.

Im zweiten Theile wird nun auch für die numerischen Werthe der specifischen und der relativen Wärme dieselbe Methode zu Grunde gelegt, wie für die Dichtigkeit und die Molekulargewichte. Um nicht Resultate, die von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden erhalten sind, zu vermischen, beschränkt sich der Verf. darauf, die von Berthollet für die specifische und die relative Wärme experimentell gefundenen Werthe zu benutzen. Unter Anwendung

der folgenden vier Zeichen werden sich am einfachsten die Resultate kurz hervorheben lassen, zu denen der Verf. gelangt ist :

\mathfrak{J} bedeutet die spec. Wärme, bezogen auf gleiche Gewicht bei constantem Druck; als Einheit liegt aber nicht die spec. Wärme von einem Gewichtstheil Wasser, sondern die spec. Wärme von einem Gewichtstheil Wasserstoff = 1 gesetzt, zu Grunde.

\mathfrak{J}' ist die relative Wärme; also die auf gleiche Weise bei constantem Druck bezogene spec. Wärme; als Einheit liegt die relative Wärme von 1 Maß Wasserstoffgas = 1 gesetzt zu Grunde.

\mathfrak{M} bedeutet wie im ersten Theile die Zahl, welche in 1 Gramm das Gewicht von 1119,05 CC. des Gases anzeigt.

\mathfrak{S} bezeichnet die Summe der thermischen Aequivalente der Verbindung.

So viel bisher zu übersehen ist, zerfallen die Elemente je nachdem sie zur relativen Wärme einer Verbindung beitragen, in drei Gruppen :

a) H = 1	C = 6	b) N = 14	c) Cl = 35,5
O = 8	Si = 14,2	P = 31	Br = 80
S = 16	Ti = 25		
Sn = 58.			

Bei Annahme dieser Aequivalente zählt jedes Aequivalent der Elemente aus der ersten Gruppe für ein thermisches Aequivalent, jedes Aequivalent der zweiten Gruppe zählt für zwei thermische Aequivalente, jedes Aequivalent der dritten Gruppe zählt für 3 thermische Aequivalente. In Betreff der übrigen Elemente können wir nur nach der Analogie schließen.

Nachdem nun die Resultate aus Regnault'schen Experimentalbestimmungen vom Verfasser tabellarisch in der gewöhnlichen Form, wo den Zahlen als Einheit die spec. und relative Wärme zu Grunde liegt, in die Form von \mathfrak{J} und \mathfrak{J}' gebracht sind, ergeben sich folgende Schlüsse :

1) Die auf gleiche Weise bezogene specifische oder die

Wärme der Gase, \mathcal{S}' , ist gleich der Summe der thermischen Aequivalente dieser Verbindungen dividirt durch vier; oder

$$\mathcal{S}' = \frac{s}{4}.$$

2) Die auf gleiche Gewichte bezogene spec. Wärme, als das Verhältniß der Dichtigkeit zur relativen Wärme, ist der durch Division der relativen Wärme \mathcal{S}' mit der Dichtigkeit (in der man von m ausgedrückt) sich ergebende Quotient :

$$\mathcal{S} = \frac{\mathcal{S}'}{m}.$$

3) Da die relative Wärme der Gase dem Viertel ihrer thermischen Aequivalentsumme gleich ist, so kann die spec. Wärme durch Division der Aequivalentsumme mit dem Vierfachen Mafsgewichtes gefunden werden :

$$\mathcal{S} = \frac{s}{4m}.$$

4) Ist die relative Wärme eines Gases und zugleich seine chemische Zusammensetzung bekannt, das Aequivalent aber unbekannt, so ergibt sich die Entscheidung durch Multiplication der relativen Wärme mit 4, indem so die Aequivalentsumme der Elementarbestandtheile gefunden wird :

$$s = 4 \mathcal{S}'.$$

Weniger bedeutend, als die Gleichungen 1, 3 und 4, dienen sich noch für die Dichtigkeitsberechnung die beiden Formeln $m = \frac{\mathcal{S}'}{\mathcal{S}}$ oder $m = \frac{s}{4\mathcal{S}}$ dar.

In mehreren Tabellen stellt der Verf. zur übersichtlichen Vergleichung die aus Regnault's Untersuchungen sich ergebenden Werthe für \mathcal{S} und \mathcal{S}' mit den nach 1) und 3) berechneten zusammen, und er kann nicht umhin, zu erklären, daß die Einfachheit dieser Formeln mehr stutzig gemacht als die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen. Einige Beispiele werden am besten zur Erläuterung so überraschender Verhältnisse dienen :

Gasarten	Formel	Relative Wärme = δ'		Specifische Wärme = δ	
		berechnet $\delta' = \frac{s}{4}$	gefunden nach Regnault	berechnet $\delta = \frac{s}{4} \cdot \frac{1}{m}$	gefunden nach Regnault
I s = 4 : Chlorwasserstoff	HCl	1,0	0,9771	1	0,05479
Kohlenoxyd	C ₂ O ₂	1,0	1,0182	1	0,07143
Stickoxyd	NO ₂	1,0	1,0212	1	0,06687
II s = 5 : Ammoniak	NH ₃	1,25	1,2706	1	0,14705
III s = 6 : Stickoxydul	N ₂ O ₂	1,50	1,4486	1	0,06617
Schweflige Säure	S ₂ O ₂	1,50	1,4909	1	0,04667
Kohlensäure	C ₂ O ₂	1,50	1,4041	1	0,06817
IV s = 11 : Phosphorchlorür	PCl ₃	2,75	2,7106	1	0,04004
Arsenchlorür	AsCl ₃	2,75	2,9766	1	0,03025
V s = 12 : Alkohol	C ₂ H ₅ O ₂	3,00	3,0487	1	0,13014
Aethylbromür	C ₂ H ₅ Br	3,00	2,8766	1	0,19255
VI s = 14 : Aceton	C ₂ H ₄ O ₂	3,50	3,5405	1	0,05505
Kieselchlorid	Si ₂ Cl ₄	3,50	3,2961	1	0,12068
Titanchlorid	Ti ₂ Cl ₄	3,50	3,6646	1	0,04109
VII s = 18 : Phenylen	C ₁₂ H ₈	4,50	4,2990	1	0,09847
VIII s = 20 : Aether	C ₂ H ₄ O ₂	5,00	5,2190	1	0,11536
Eaigäther	C ₂ H ₆ O ₂	5,00	5,1717	1	0,13515
IX s = 36 : Terpentiendl	C ₁₀ H ₁₆	9,00	10,0910	1	0,11365
				1	0,13239

Als ein paar Beispiele der Berechnung der relativen Wärme \mathcal{J}' aus den Elementen mögen folgende dienen :

Wasserstoff : H giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$
 Cl " $\frac{1}{2} "$

 HCl: $\mathcal{J}'=1$
 R. fand 0,9771

Sauerstoff : N giebt $\frac{2}{3} \mathcal{J}'$
 O₂ " $\frac{1}{3} "$

 NO₂: $\mathcal{J}'=1$
 R. fand 1,0212

Phosphorchlorür : P giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$
 Cl₂ " $\frac{1}{2} "$

 PCl₃: $\mathcal{J}'=2,75$
 R. fand 2,71

Alkohol : C₂ giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$
 H₂ " $\frac{1}{2} "$
 O₂ " $\frac{1}{2} "$

 C₂H₆O₂: $\mathcal{J}'=3$
 Regn. fand 3,0437

Kieselchlorid : Si₂ giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$
 Cl₄ " $\frac{1}{2} "$

 Si₂Cl₄: $\mathcal{J}'=3,5$
 Regn. fand 3,2981

Titanchlorid : Ti₂ giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$
 Cl₄ " $\frac{1}{2} "$

 Ti₂Cl₄: $\mathcal{J}'=3,5$
 Regn. fand 3,6648.

Ein paar Anwendungen von Nr. 4) $s = 4 \mathcal{J}'$ zur Entscheidung über das Aequivalent und die Formel von Verbindungen, deren procentische oder relative Zusammensetzung bekannt, deren Aequivalent aber zweifelhaft ist, mögen hier Platz finden : Regnault's Angaben für die relative Wärme werden auf die Form von \mathcal{J}' reducirt und mit 4 multipliziert, so erhält man die Summe der thermischen Elementarvalente in einem Aequivalente der Verbindung.

Gasarten	Formel	4 \mathcal{J}' das vierfache der gefundenen relativen Wärme	s berechnet aus der Formel
Wasserstoffoxyd	C ₂ O ₂	4,0728	4
Sauerstoffoxydul	N ₂ O ₂	5,9944	6
Phosphorchlorür	PCl ₃	10,8424	11
Kieselchlorid	Si ₂ Cl ₄	13,1924	14
Titanchlorid	Ti ₂ Cl ₄	14,6592	14
Alkoholdampf	C ₂ H ₆ O ₂	12,1748	12
Ätherdampf	C ₂ H ₁₀ O ₂	20,8760	20
Carbonoxyd	C ₂ H ₂ O ₂	14,1620	14
Benzol (Benzin)	C ₁₂ H ₆	17,1720	18

Ueber die Aequivalentgewichte des Nickels und
Kobalts ;
nach R. Schneider *).

R. Schneider hat zur Feststellung der Aequivalentgewichte von Nickel und Kobalt untersucht, in welchem Verhältniß Kohlenstoff und Metall in den neutralen oxalsauren Salzen derselben enthalten sind; auf 2 Aeq. = 12 Gewichttheile Kohlenstoff kommt in diesen Salzen 1 Aeq. = 16 Gewichtstheile Metall.

Zur Darstellung von reinem oxalsaurem Nickeloxyd wurde käufliches Nickel in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst, aus der verdünnten Lösung durch 24 stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelnickel und Schwefelarsen ausgefällt, aus dem eingeeengten Filtrat durch Uebersättigung mit Ammoniak das Eisenoxyd abgeschieden, das ammoniakalische Filtrat mit Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag auf dem Filter mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Der Rückstand (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) wurde durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand in etwas Salzsäure und vielem Wasser aufgelöst und dieser Lösung nach dem von H. Rose angegebenen Verfahren durch sorgfältig gewaschenes Chlor und reinen kohlensauren Baryt das Kobalt vollständig abgeschieden. Aus der abfiltrirten Nickellösung wurde der Baryt mittelst reiner Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden in vielem Wasser gelöst und aus der Salzsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit durch eine

*) Im Ausz. aus Pogg. Ann. CI, 387.

stigte Lösung von reiner Oxalsäure das oxalsaure Nickel
abgeschieden, welches mit kaltem Wasser andauernd
gewaschen wurde. Einige Zeit bei 100° in offenen Scha-
lgetrocknet ist dieses Salz $\text{NiO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$.

Zur Darstellung von reinem oxalsaurem Kobaltoxydul wurde
eines s. g. reines schwarzes Kobaltoxyd in Salzsäure
gelöst, die Lösung zur Abscheidung einer kleinen Menge
Nickel-erde zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand
mit Salzsäure und Wasser behandelt, in dem Filtrat das Ko-
baltoxydul zunächst in Form des salzsauren Rosekobaltiaks über-
führt, dieses durch reinen Wasserstoff reducirt, das metal-
liche Kobalt in Salzsäure gelöst, zur Krystallisation abgedampft,
die Lösung der Krystalle mit reinem kohlsaurem Natron
gelöst, das mit heißem Wasser vollständig ausgewaschene
oxalsaure Kobaltoxydul mit einem Ueberschuss von wässeri-
ger Oxalsäure anhaltend digerirt, und das oxalsaure Kobalt-
oxydul anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter mit
reinem Wasser vollständig ausgewaschen. Das bei 100° in
Schalen getrocknete Salz ist $\text{CoO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$.

Wird aus einer salz- oder schwefelsauren Lösung von
Kobaltoxydul oxalsaures Salz unmittelbar durch Zusatz von
Oxalsäure ausgefällt, so hält dieser Niederschlag bei dem Aus-
trocknen kleine Mengen von Salz- oder Schwefelsäure hart-
g zurück. Bei dem Nickelsalz zeigt sich Dieses nicht.
Für die Ermittlung der Aequivalentgewichte Ni und Co
in den oxalsauren Salzen nur das Verhältniß des Koh-
lenstoff- und des Kobaltgehaltes mit Schärfe zu bestimmen;
es ist unwesentlich, ob die Salze einen ganz bestimmten
Reinheitsgrad hatten. Das Kobaltsalz zerfällt, in lang-
samem Luftstrome erhitzt, geradezu zu Kohlensäure und
Kobalt ($\text{CoO}, \text{C}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{O}_4 + \text{Co}$); bei dem Erhitzen des
Nickelsalzes nimmt ein Theil des Wassergehalts an der Zer-

setzung Antheil und es entweichen neben Kohlensäure nur geringe Mengen von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd — Zur Ermittlung des Kohlenstoffgehalts in den oxalsäuren Salzen wurden dieselben nach Art der organischen Elementaranalyse mit Kupferoxyd in einem langsamen Strome trockensäurefreier Luft verbrannt; das reine Chlorcalcium, welche die gebildete Kohlensäure trocknete, absorbirte Nichts von derselben. — Zur Bestimmung des Metallgehalts wurden die oxalsauren Salze durch Erhitzen in einer Kugelhöhre in einem langsamen Strome von trockener atmosphärischer Luft gesetzt, ein Verlust durch Verstäuben mittelst Asbestpfropfen in der Kugelhöhre verhütet, das rückständige, gewöhnlich kohlehaltige Metall in einem Strom von trockenem Sauerstoff erhitzt bis kein Erglühen mehr stattfand, das erhaltene Oxyd zuletzt durch reines Wasserstoffgas bei möglichst niedriger Temperatur reducirt, und das reducirte Metall zuletzt bis zum oberflächlichen Zusammensintern erhitzt.

Es wurden in verschiedenen Portionen oxalsauren Nickeloxyduls gefunden :

	Kohlenstoff	Nickel	daraus Ni =
I.	12,055 pC.	29,107 pC.	28,974
II.	12,022 „	29,082 „	29,028
III.	12,004 „	29,066 „	29,056
IV.	12,016 „	29,082 „	29,043

im Mittel Ni = 29,025;

in verschiedenen Portionen oxalsauren Kobaltoxyduls :

	Kohlenstoff	Kobalt	daraus Co =
I.	13,024	32,552	29,993
II.	13,041	32,619	30,015
III.	13,005	32,528	30,014
IV.	13,014	32,523	29,989

im Mittel Co = 30,003.

Hiernach sind die Aequivalentgewichte des Nickels und Kobalts sehr nahe einfache Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs; Schneider ist der Ansicht, daß geringe Abweichung davon auf Rechnung der Versuchsfehler gestellt werden kann. Die beiden Aequivalentgewichte unterscheiden sich um Eine Einheit von einander ab.

über das Verhalten einiger Gase zu einander in
hoher Temperatur und über arsenfreies Antimon;
von Dr. J. Schiel.

Läßt man durch Chlorcalcium getrocknetes Antimonwasserstoffgas, oder vielmehr das Gemenge von Antimonwasserstoff mit freiem Wasserstoff, welches man erhält, wenn man die in den Handbüchern angegebenen Methoden der Darstellung von Antimonwasserstoff befolgt, durch kühlgewaschenen Schwefelkohlenstoff und sodann durch eine stark geätzte Porcellan- oder Glasröhre streichen, so setzt sich am Anfang der Röhre Schwefelantimon, am anderen Ende Schwefel und eine Spur Kohle ab und das aufgesammelte Gas zeigt sich als ein Gemenge von Schwefelwasserstoff, freiem Wasserstoff, etwas unzersetztem Schwefelkohlenstoffdampf und Sumpfgas. Zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffdampfes, des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure, welche sich den Gasen beimischt, wenn man zur Vermeidung einer Explosion den Apparat mit Kohlensäure gefüllt hat, wäscht man eine Portion des über Quecksilber aufgefangenen Gasgemenges mit einer alkoholischen Kalilösung und

wascht sodann den Alkoholdampf mit kaltem Wasser heraus, das zurückgebliebene Gemenge von Wasserstoff und Sumpfgas wird im Eudiometer auf die übliche Weise durch Verpuffen mit Sauerstoff analysirt.

Das zu den obigen Versuchen verwendete Antimonwasserstoffgas wurde hauptsächlich aus einer Legirung von gleichen Theilen Zink und Antimon mit Salzsäure entwickelt. Das so erhaltene Gas besteht nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, aus Antimonwasserstoff, dem einige Procent freier Wasserstoff beigemischt sind, sondern aus freiem Wasserstoff mit kaum mehr als einigen Procenten Antimonwasserstoff. Weder ein Zusatz von Antimonchlorür noch das Suspensum von Antimonoxyd in der Säure befördert merklich die Bildung des Antimonwasserstoffs, beide Substanzen werden gleich im Anfange der Operation reducirt, ohne einen weiteren Einfluss auf die Bildung des Antimonwasserstoffs auszuüben; die reichste Ausbeute giebt die Legirung von Antimon und Kalium, welche man durch Glühen des Brechwassersteins erhält, oder eine auf irgend einem Wege dargestellte Legirung von Antimon mit mehreren Aequivalenten Eisen oder Natrium. Die Quantität des gebildeten Sumpfgases ist auf begreiflicher Weise im Verhältnisse zu der Menge des Antimonwasserstoffs; sie betrug bei den obigen Versuchen nur einige Procent des Gasgemenges.

Das Antimon, welches zu der oben erwähnten Legirung verwendet wurde, war vollkommen arsenfrei. Es wurde nach der Liebig'schen Methode dargestellt, die jedoch folgender Weise modificirt wurde. Bei der dritten Schmelzung nimmt man ungefähr $1\frac{1}{2}$ kohlensaures Natron auf 16 Theile des ursprünglichen käuflichen Regulus an, und während des anderthalbstündigen Schmelzens wiederholt man Stückchen Salpeter hinzu, indem man mit dem Stiele der gewöhnlichen langen Tabakspfeife von Thon vorsichtig

, um die Bildung des arsen- und antimonsauren Natrons den Contact des letzteren mit dem geschmolzenen Metall zu fördern. Schmilzt man nämlich arsenhaltiges Antimon mit einem, völlig entwässertem antimonsaurem Natron zusammen, so findet man schon nach wenigen Minuten ziemlich Arsensäure in dem antimonsauren Natron, aus welchem entsprechende Quantität Antimonsäure reducirt wird; Reduction findet ganz unverändert statt, wenn die Schmelzung in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird. Man könnte daher statt des Salpeters der antimonsaures Natron beigemischen, es ist jedoch einfacher, sich des Salpeters zu bedienen. Enthält nach dieser Schmelzung der Regulus noch eine Spur von Arsenik, so wird dieselbe durch eine wiederholte und ganz in ähnlicher Weise vorgenommene Schmelzung vollkommen entfernt.

Ueber einige Derivate des Benzols;

nach *A. Couper* *).

läßt man Bromdampf zu siedendem Benzol treten, so scheidet sich Bromwasserstoff und nach einander bilden sich zwei Brom-Substitutionsproducte, Brombenzol und Dibrombenzol.

Das *Brombenzol* (Bromphenyl) $C_{12}H_7Br$ geht bei 150° über. Es ist eine farblose, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht fest wird und deren

Dampfdichte = 5,631 gefunden wurde (die berechnete 5,4237). Die Zusammensetzung ist :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	45,40	45,86
Wasserstoff	3,27	3,18
Brom	50,84	50,94

Auf essigsäures Silber wirkt es bei 200° kaum ein. In rauchender Salpetersäure erwärmt wird es zu einer bei 90° schmelzbaren und unzersetzt verflüchtigbaren krystallinen Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_4(NO_2)_2$.

In rauchender Schwefelsäure löst sich das Brombenzol und die Lösung giebt beim Stehen an der Luft, aus welcher sie Feuchtigkeit anzieht, Krystalle von *Sulfobrombenzol*. Diese Säure ist sehr zerfließlich. Bei Zusatz von Ammoniak zu ihrer wässerigen Lösung krystallisirt sofort ein in Wasser fast unlösliches Ammoniaksalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_2Br, 2 SO_2, NH_3$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27,86	28,34
Wasserstoff	3,47	3,14
Brom	31,35	31,48
Stickstoff	5,67	5,51.

Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Brombenzol entwickelt sich Bromwasserstoff und *Dibrombenzol* scheidet sich in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Diese Verbindung ist $C_{12}H_2Br_2$.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	30,30	30,50
Wasserstoff	1,92	1,69
Brom	—	67,81 ;

sie krystallisirt in schönen schief-rhombischen Prismen, schmilzt bei 89° und destillirt ohne Zersetzung bei 200°. Auf essigsäures Silber wirkt sie, doch nur sehr langsam.

wahrscheinlich unter Bildung des zweifach-essigsauren
 Erzes des Phenyl-Glycols $(C_{12}H_4(C_4H_5O_2)_2)_2O_4$. Experimental ist
 diese Vermuthung noch nicht bestätigt.

über die Platinmetalle und ihre Behandlung auf
 trockenem Wege;
 von *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Debray* *).

Nir haben versucht, für die Behandlung der Platinerze,
 die Gewinnung der darin enthaltenen edlen Metalle und das
 Verhalten dieser Erze, neue Verfahrungsweisen in Anwendung
 zu bringen, die ausschließlich Reactionen auf trockenem Wege
 bei Benutzung so hoher Temperaturen, wie sie zum Schmelzen
 geschmolzener Substanzen nothwendig sind, zur Grundlage
 sind. Ehe wir diese Verfahrungsweisen in ihren Einzel-
 heiten kennen lehren, scheint es uns angemessen, die Eigen-
 schaften zu beschreiben, welche die hier in Betracht kom-
 menden Metalle unter den Umständen zeigen, in welche wir
 sie unseren Versuchen versetzten. Alle in den Platin-
 erzen enthaltenen Elemente haben etwas Gemeinsames in
 ihrer chemischen Physiognomie, und doch sind unter ihnen
 manche enthalten, die mit den in chemischer Beziehung
 nächstliegenden Körpern die größten Analogieen zeigen,
 wie zum Beispiel Osmium, das sich den Metalloïden an die Seite
 stellt bis zu dem Rhodium, das man ein edleres Metall als
 Gold nennen kann. Ihr gemeinsamer Character ist der,

schon unter schwachen chemischen Einflüssen reduziert werden, Verbindungen zu bilden, die leicht in die zusammensetzenden Elemente zerfallen.

Platin. — Es ist nach dem Palladium das am leichtesten schmelzbare unter den s. g. Platinmetallen. Wenn es einmal geschmolzen ist, verflüchtigt es sich merklich, und im Augenblick des Erstarrens zeigt es die Erscheinung des Spratzens, die man bis jetzt nur an dem Silber wahrgenommen hat. Wahrscheinlich bildet sich bei sehr hoher Temperatur Platinoxyd, das sich bei dem Erkalten des Metalls wieder zersetzt. Diese Erklärung des Spratzens wird unterstützt durch einen Versuch, bei welchem wir Silber weiß über die Temperatur erhitzen, die zu seiner Verflüchtigung nöthig ist. Das Silber oxydirt sich, raucht wie stark erhitztes Blei. Wenn man die Dämpfe rasch verdichtet, sieht man, daß sie aus gelbem Silberoxyd bestehen, das einen etwas hellgelben Beschlag bildet, als der von dem Blei herrührt. Damit dieser Versuch beweisend sei, muß das Silber vollkommen rein sein. Proust hatte bereits bemerkt, daß das Silber sich vor dem Löthrohr oxydirt.

Um das Spratzen des Platins wahrnehmen zu können, muß man mindestens 500 bis 600 Grm. Platin in einem Tiegel während längerer Zeit im Schmelzen erhalten, dann plötzlich die geschmolzene Masse entblößen. Läßt man das Platin langsam erkalten, so zeigt es kein Spratzen.

Bei dem Schmelzen des Platins in Kalk wird dieses Metall vollständig gereinigt und eben so weich, wie es reine Kupfer ist. Das so gereinigte Platin ist weißer als das gewöhnliche, und es eignet sich zur Anfertigung platinener Geräthschaften, da es von aller Porosität frei ist. Doch hat es noch die Eigenschaft, Gase an seiner Oberfläche zu adsorbieren und in der Glühlampe wie gewöhnliches Platin wirken. Sein spec. Gewicht ist = 21,15.

Palladium. — Auch das Palladium kann man zum Spritzen
benutzen, und zwar mit noch größerer Leichtigkeit als das
Platin. Nur entwickelt sich bei dem Palladium der Sauerstoff
rascher, wenn die Oberfläche des Metalls bereits erstarrt
ist und deshalb ist ein Gufsstück von Palladium in Folge
des Spritzens im Innern voll Höhlungen, während an seiner
Oberfläche Nichts Unregelmäßiges wahrnehmbar ist. Das
Palladium, welches dem Silber sehr nahe steht, oxydirt sich
leichter noch etwas leichter als dieses. Es verflüchtigt sich
bei sehr hoher Temperatur unter Ausstossung grünlicher
Dämpfe, die sich zu einem bisterfarbigen Staube, einem Ge-
mische von Metall und Oxyd, verdichten. Wie das Silber,
so wird auch das Palladium in Jodwasserstoffsäure unter
Entwickelung von Jodwasserstoffgas; wie das Platin und die Platinmetalle
allgemeinen (vielleicht mit Ausnahme des Rutheniums,
für in dieser Beziehung noch nicht untersuchen konnten)
so wird das Palladium in der Glühlampe langsame Verbrennung
erzeugen, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln be-
achtet, die wir in einer ausführlicheren Abhandlung angeben
werden.

Osmium. — Diese Substanz läfst sich unter gewöhnlichem
Druck nicht zum Schmelzen bringen, so wenig wie das Ar-
sen, indem das Osmium überhaupt so sehr gleich. Aber bei
sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich rasch ohne
zu oxydiren und (wenn es rein ist) ohne einen Rück-
stand zu hinterlassen. Die Temperatur, bei welcher sich das
Osmium verflüchtigt, ist nicht weniger hoch als die, bei
welcher das Platin verdampft.

Bekanntlich kommt Osmiumsäure schon gegen 100° ins
Dampfbereich. Wir benutzten diese sonderbare Eigenschaft derselben,
um die Dampfdichte zu ermitteln. Zwei Versuche, die wir bei
100° und bei 286° anstellten — Temperaturen, welche be-
trächtlich hoch über dem Siedepunkt der Osmiumsäure liegen

und auch unter sich ziemlich weit abstehen —, ergaben fast identischen Zahlen 8,89 und 8,87. Hiernach hat Osmiumsäure im Dampfzustand eine Condensation auf 2 Volum. Die gefundenen Zahlen deuten außerdem an, daß das Aequivalentgewicht des Osmiums wahrscheinlich in dieser Art etwas abzuändern ist, daß es dem des Platins gleich wird. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte war die Menge des reducirten Osmiums kaum bemerkbar. Die Zahlen, die nach Dumas' Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte erhalten wurden, sind ganz zuverlässig. Eine bemerkenswerthe Erscheinung zeigt sich in dem Augenblicke, wo man den Ballon über Quecksilber öffnet; in Berührung mit der Osmiumsäure nimmt das Quecksilber die Eigenschaften an, das Glas zu benetzen, und der Ballon überzieht sich mit einem sehr vollkommenen, aus reducirtem Osmium oder einem Amalgam bestehenden Spiegelbeleg.

Die Osmiumsäure, welche wir zu unseren Versuchen anwendeten, war sehr rein. Sie war nach Berzelius' Verfahren dargestellt worden durch Rösten von Osmium in einem Strom von Sauerstoffgas; nach diesem Verfahren kann man leicht beträchtliche Mengen sehr reiner Osmiumsäure bereiten.

Rhodium. — Dieses schmilzt weniger leicht als das Platin in der Art, daß dasselbe Feuer, in welchem man 300 Grm. Platin in den flüssigen Zustand bringen kann, in derselben Zeit nur 40 bis 50 Grm. Rhodium schmilzt. Wir haben nicht wahrgenommen, was auf Flüchtigkeit des Rhodiums schließen ließe; dasselbe oxydirt sich aber sehr oberflächlich, wie Palladium, und zeigt auch das Spratzen wie das letztere Metall. Die Oberfläche einer gegossenen Rhodiummünze ist oft bläulich. Wenn das Rhodium hinlänglich gereinigt ist durch Erhitzen in Berührung mit Kalk von Silicium und Osmium befreit ist, zeigt es sehr bemerkenswerthe physikalische Eigenschaften. Es ist zwar weniger weiß und weniger

und als Silber, aber nach Herrn Chapuis' Beobach-
ten eben so dehnbar und eben so hämmerbar.

Herr Chapuis, der bekannte Fabrikant von Platinge-
schäften, zeigte uns eine in der Werkstätte der Herren
Moutis und Chapuis dargestellte Legirung von Platin
Rhodium, die 30 pC. des letzteren Metalls enthielt. Wir
sahen, daß diese Legirung viel leichter schmelzbar ist als
reines Rhodium. Nach dem Schmelzen und dabei erfolgtem
Zerschlagen läßt sich diese Legirung sehr gut bearbeiten und
lassen sich aus ihr chemische Geräthschaften anfertigen,
welche durch Königswasser nicht angegriffen werden und
sich selbst für die Zwecke der analytischen Chemie große
Leistungen leisten können.

Iridium. — Das Iridium ist das am schwersten schmelz-
unter allen s. g. Platinmetallen; kaum 10 Grm. Iridium
lassen sich in der Zeit schmelzen, in welcher 100 bis 150
Theile Platin vollständig in Fluß kommen. Nach dem Schmelzen
und dem dabei erfolgenden Reinigen ist das Iridium
noch spröde, wenn es sich auch unter dem Hammer
ausplatteln läßt. Es giebt kein Anzeichen von Flüchtigkeit.
Es besitzt die Eigenschaft, Gase an seiner Ober-
fläche zu verdichten und in der Glühlampe Verbrennungen
zu bewirken.

Ruthenium. — Wir übergeben hier die mit diesem Metall
angestellten Versuche, da wir dasselbe noch nicht hinlänglich
rein erhalten konnten. Doch scheint es uns, daß bei
hohen Temperaturen, wie wir sie anwendeten, und in Be-
ziehung mit Kalk das Ruthenium verschwindet, unter Bildung
einer krystallinischen Schlacke und unter Zurücklassung einer
bleibenden Metallmasse, deren spec. Gewicht mindestens
10 ist, die sehr schwer zu schmelzen ist und viel Iridium
enthält.

Wir können nicht schliessen, ohne den Herren Desnoes und Chapuis dafür zu danken, dass sie uns mit grosser Liberalität eine beträchtliche Menge sehr reines Platin und andere, noch sehr seltene Metalle zur Verfügung stellten, die sie mit grosser Sorgfalt dargestellt hatten.

Wir werden bald die Verfahren auf trockenem Wege mittheilen, mittelst deren wir das Platin, das Osmium und das Iridium behandelt haben, um die einzelnen Metalle in reinen Zustand oder Legirungen von ihnen darzustellen. Es ist uns die Bereitung einer Legirung gelungen, welche aus dem Platin auch das Rhodium und das Iridium des Platins enthält, und welche nach dem Schmelzen vollkommene Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit zeigt, und dabei einen sehr hohen Grad von Starrheit besitzt. Letztere Eigenschaft kann in gewissen Fällen von hohem Werth sein; sie zeichnet das Platin von Janetty aus, das nach einem jetzt verlassenen Verfahren mittelst Arsen dargestellt war.

Ueber das Silicium und seine Verbindungen mit den Metallen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Caron* *).

Das Silicium krystallisirt bekanntlich aus seiner Auflösung in Aluminium. Wir haben gefunden, dass auch Zink das Silicium auflöst und dass das letztere sich aus der Lösung krystallinisch abscheidet.

*) *Compt. rend.* XLV, 163.

Die Darstellung des Siliciums ist bei Anwendung von eine sehr leicht auszuführende Operation, welche Silicium in beträchtlicher Menge und in der schönsten Form einem nur unbedeutenden Kostenaufwand liefert. Man setzt einen irdenen Tiegel zum Rothglühen und bringt in ein sorgfältig zubereitetes Gemenge von 3 Th. Fluoralkalium, 1 Th. in kleine Stücke zerschnittenem Natrium 1 Th. gekörntem Zink. Die Reduction des Siliciums geht unter sehr schwacher Einwirkung vor sich, die nicht heftig ist, um die vorhandenen Substanzen vollständig aufzulösen zu bringen. Man muß deshalb den Tiegel zum Rothglühen erhitzen und ihn während einiger Zeit bei dieser Temperatur erhalten, bis die Schlacke vollständig geschmolzen ist. So weit, daß das Zink verdampft, darf man die Temperatur nicht steigern, wenn man nicht den Erfolg der Operation gefährden will. Man läßt dann langsam erkalten und zerschlägt den Tiegel, wenn der Inhalt desselben vollständig fest geworden ist. Man findet einen Regulus von Silicium, der aus seiner ganzen Masse hindurch und namentlich in den oberen Theile von langen Nadeln von Silicium durchsetzt ist. Diese Nadeln sind Aggregate von Octaëdern, die in der Richtung einer octaëdrischen Axe an einander gehen und mit einander verwachsen sind. Um sie zu isoliren reicht man nur das Zink mittelst Salzsäure zu lösen und die rückständigen Siliciumnadeln mit Salpetersäure auszuwaschen.

Man erhält auf diese Art sehr schöne und sehr große Einkrystalle, und in reichlicherer Ausbeute als nach jedem andern Verfahren. Es scheint nicht, daß das Zink noch im Moment des Erstarrens erhebliche Mengen von Silicium zurückhalte, denn in den Lösungen fanden wir nur Spuren von Kieselerde oder graphitförmigem Silicium, und die Menge des Siliciums, die man verlieren kann, ist nur die, welche sich in

Form des von Wöhler und Buff entdeckten Siliciumwasserstoffs bei dem Auflösen des Zinks entwickeln kann.

Erhitzt man das siliciumhaltige Zink weit über die Verdampfungstemperatur dieses Metalls, so bleibt eine von Eisen freie geschmolzene Masse. Das Silicium selbst schmilzt zu einer Masse, die bei dem Erstarren alle bereits für geschmolzene Silicium bekannten krystallographischen Formen annimmt. Das reine Silicium läßt sich schmelzen und in Formen gießen.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, die Verbindungen des Siliciums mit den wichtigsten Metallen darzustellen. Diese Verbindungen verdienen unter verschiedenen Gesichtspunkten genauere Untersuchung. So geben Silicium und Eisen mehrere Arten dem Gußeisen oder dem Stahl entsprechende und in den Eigenschaften vergleichbarer Massen, in denen sich das Silicium verhält wie der Kohlenstoff in den genannten Substanzen. Für den Augenblick haben wir, auf Aufforderung des Artillerie-Oberst Treuille de Beaulieu folgend, unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise solchen Siliciumverbindungen zugewendet, die dem gewöhnlichen Schmiedemetall vergleichbar, hart, zähe, etwas hämmerbar und nicht aussaigerbar seien. Wir sind zu folgenden Resultaten gekommen.

Verbindungen des Siliciums mit Kupfer. — Wenn das Silicium durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Kupfer in Kupferschiffchen bereitet, so bekleiden sich diese mit einer weißen metallischen Schichte von solcher Härte, daß eine Feile sie nicht angreift; diese Schichte ist eine Verbindung von Silicium und Kupfer, die wir auch nach leicht anzuwendbarem Verfahren selbst in ziemlich großem Maßstab dargestellt haben. Man erhält eine sehr harte Metalllegirung von ähnlicher Sprödigkeit und weißer Farbe wie das Wismuth, die 12 pC. Silicium enthält, durch Zusammenbringen

1 Th. Fluorsiliciumkalium *), 1 Th. Natrium und 1 Th. Erdreispähnen bei einer solchen Temperatur, daß auf geschmolzenen Metall eine dünnflüssige Schlacke kommt **). Das Kupfer nimmt hierbei einen beträchtlichen Theil von dem Silicium auf, das bei dieser Operation restirt wird, und giebt eine weisse Masse, die leichter schmelzt als Silber und welche uns zur Darstellung anderer Verbindungen gedient hat.

Eine Kupfersiliciumlegirung, die 4,8 pC. Silicium enthält, hat eine schöne helle Bronzefarbe; sie ist etwas weniger hart als Eisen und verhält sich beim Feilen, Sägen und Schneiden gerade so wie dieses Metall, während die gewöhnliche Bronze, obgleich weniger hart, die Werkzeuge verunreinigt. Die Dehnbarkeit jener Legirung ist sehr groß und die Festigkeit der daraus gezogenen Drähte kommt denen Eisendrähnen mindestens gleich. Diese Legirung ist von derselben Schmelzbarkeit wie die gewöhnliche Bronze.

Die anderen Legirungen des Siliciums mit Kupfer sind ebenfalls härter, um je größer ihr Siliciumgehalt ist; doch verhalten sie in demselben Masse an Dehnbarkeit. Diese Legirungen enthalten stets das Silicium durch ihre ganze Masse hindurch gleichförmig vertheilt, so daß sie ganz homogen sind und keine Saigerung Nichts abgeben. Diefs ist, zusammen mit der Zähigkeit, der Härte und der Dehnbarkeit, eine sehr wertvolle Eigenschaft dieser Legirungen, welche man als

Das Fluorsiliciumkalium kann durch ein Gemenge von Sand und Kochsalz ersetzt werden; doch geht die Reduction dann weniger leicht vor sich.

Die Schlacke besteht aus zwei Theilen, einer leichteren klaren, die man beseitigt, und einer taigigen schwarzen; schmilzt man letztere nochmals mit 1 Th. Kupfer, so erhält man abermals weisses Siliciumkupfer. Doch muß man stärker erhitzen, damit die Verbindung vor sich gehe.

Kupferstahl bezeichnen kann, da die Eigenschaften des Kupfers hier durch das Silicium in derselben Weise abgedert sind, wie die des Eisens durch Kohlenstoff und Silicium in dem Stahl.

Mit dem Blei scheint sich das Silicium nicht zu verbinden. Verdampft man aus einer Auflösung von Silicium in gewöhnlichem käuflichem Zink das letztere, so bleibt in den rückständigen Massen von Silicium ein kleines Bleikügelchen, das sich durch Erhitzen niemals vollständig lösen lassen kann.

Wir haben unsere Versuche nicht auf das Silicium beschränkt, und wir versuchen durch Wechsel in der Natur der aufzulösenden Substanzen und der Lösungsmittel mit anderen einfachen oder zusammengesetzten Substanzen zu wirken, oder im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Untersuchung des japanischen Pfeffers, der Frucht von *Xanthoxylum piperitum* De Candolle; von *J. Stenhouse*.

Vor etwa 3 Jahren *) veröffentlichte ich eine vorläufige Untersuchung des japanischen Pfeffers, von welchem mir eine gewisse Menge durch meinen Freund D. Hanbury mitgetheilt worden war, und beschrieb ich einen krystallinischen Bestandtheil desselben, welchen ich als Xanthoxylum bezeichnete. Ich habe später eine größere Menge Material erhalten und sah mich dadurch in den Stand gesetzt, eine vollständige

*) Diese Annalen LXXXIX, 251.

ersuchung auszuführen. Dem früher Mitgetheilten füge hier Folgendes Berichtigende und Ergänzende zu.

Die in einem Mörser gequetschten Samen wurden mit Wasser destillirt. Auf dem übergehenden Wasser schwamm eine Mischung eines Oels mit einem krystallinischen Körper (dem Xanthoxylin).

Das Oel und das Stearopten wurden nach der Abscheidung vom Wasser stark erkaltet, wobei der größte Theil des Stearoptens auskrystallisirte und von dem Oel durch Abfiltriren getrennt wurde.

Als das Oel fractionirter Destillation unterworfen wurde, ging der grössere Theil bei etwa 130° C. über; dieses Destillat war frei von Stearopten. Die in der Retorte gebliebene Portion wurde in einem Becherglas mit Filtrirpapier bedeckt während mehrerer Wochen stehen gelassen, bis sich Stearopten ausschied. Das bei 130° übergegangene Oel wurde mittelst geschmolzenen Chlorcalciums entwässert, dann über Aetzkali rectificirt und zuletzt durch Destillation mit Natrium und etwas Kalium rein erhalten. So gereinigt zeigt es den constanten Siedepunkt 162° C. und bei der Analyse, die mittelst Kupferoxyd in einem Gas-Verbrennungsapparat ausgeführt wurde, folgende Zahlen :

0,192 Grm. Oel gaben 0,198 HO und 0,620 CO₂.

0,191 " " " 0,199 " " 0,623 "

gefunden

I. II.

berechnet

Kohlenstoff 88,00 88,02 C₁₀ 88,23

Wasserstoff 11,45 11,62 H₈ 11,77.

Diese Zahlen zeigen, daß das Oel ein mit dem Terpentinöl verwandter Kohlenwasserstoff ist. Das reine Oel, für welches ich den Namen *Xanthoxylin* vorschlage, ist farblos, von keinem Lichtbrechungsvermögen, behält seinen sehr angenehmen aromatischen Geruch selbst nach wiederholten Rec-

tificationen und scheint nicht die Veränderung im Geruch zu erleiden, die gewöhnlich bei Kohlenwasserstoffen aus natürlichen Oelen bei der Einwirkung von Natrium eintritt. Nach der Sättigung des Oels mit trockenem Chlorwasserstoffgas schied sich auch bei mehrtägigem Stehen Nichts krystallinisches ab, aber eine flüssige Verbindung hatte offenbar gebildet.

Das als *Xanthoxylin* bezeichnete krystallinische Stearopten, welches sich bei der Destillation der Samen mit Wasser auf der Oberfläche des Destillats abschied und auch bei dem Stehen des Rückstands nach dem Abdestilliren des unter dem übergehenden Oels auskrystallisirte, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildete dann große seidenglänzende Krystalle, deren Analyse folgende Resultate ergab:

- I. 0,2135 Grm. gaben 0,118 HO und 0,477 CO₂.
 II. 0,252 „ „ 0,139 „ „ 0,563 „
 III. 0,332 „ „ 0,184 „ „ 0,748 „

	gefunden				berechnet
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	60,88	60,91	61,11	C ₁₀	61,22
Wasserstoff	6,31	6,11	6,00	H ₈	6,12
Sauerstoff	—	—	—	O ₄	32,66.

Das Stearopten ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Wenn ganz rein riecht es schwach, etwas an Stearin erinnernd, und schmeckt schwach aromatisch. Es läßt sich unzersetzt destilliren; und nach der Destillation zeigt es den Schmelzpunkt 80° C. und den Erstarrungspunkt 78°. Bei Zusatz einer alkoholischen Lösung des Stearoptens zu alkoholischen Lösungen von

*) Der angenehme Geruch des japanischen Pfeffers beruht auf dem Gehalt an Xanthoxylin.

saurem Silberoxyd oder essigsauerm Bleioxyd erfolgt die Fällung, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak. Salzsäure verwandelt das Stearopten zu Oxalsäure.

In meiner früheren Untersuchung des Xanthoxylin, wo die kleine mir zu Gebote stehende Menge desselben von irgendem Harze mittelst wässerigen Ammoniaks zu reinigen suchte, glaubte ich einen geringen Gehalt an Stickstoff diesem Stearopten annehmen zu müssen, was ohne Zweifel auf beruhte, daß das Stearopten etwas Ammoniak zurückgehalten hatte. Ganz reines Xanthoxylin ist vollkommen frei Stickstoff.

Prof. Miller's krystallographische Bestimmung des Xanthoxylin habe ich schon in meinem früheren Aufsätze theilt.

fahren, aus einigen Arten Leder Leim darzustellen;
von *Demselben*.

Werden die dünneren Arten von gewöhnlichem Leder, Oberleder, in kleine Stückchen zerkleinert in einem eisernen Topfe, unter einem Druck von etwa 2 Atmosphären, mit 15 pC. Kalkhydrat und einer beträchtlichen Menge Wasser gekocht, so wird das Leder fast vollständig zersetzt; Gerbsäure verbindet sich mit dem Kalk und es bildet sich ziemlich concentrirte Leimlösung, die nach dem Abdampfen einen vortrefflichen Leim giebt.

Die Menge des auf diese Art erhaltenen Leims betrug durchschnittlich 25 pC. von der des Leders, schwankte jedoch

innerhalb ziemlich weiter Grenzen, denn manchmal war 36 pC., manchmal nur 15 erhalten, wobei natürlich verschiedene Arten Leder zu den Versuchen angewendet wurden. Die Ursache dieser Schwankungen wird sogleich dargestellt werden.

Die Vermuthung lag nahe, es möchte dickeres Leder, s. g. Sohlleder und ähnliches, bei dem Digeriren mit Wasser unter erhöhtem Druck in ähnlicher Weise zersetzt werden, was indessen der Versuch nicht bestätigte, sofern dieses Leder, auch wenn fein zertheilt, nur Spuren von Leim enthält, und dieses war selbst bei Anwendung von Baryt an die Stelle des Kalks der Fall. Hiernach haben offenbar die dickeren Arten Leder eine ganz andere Constitution, als die dünneren, und sind beide Arten wesentlich verschiedene Substanzen. Diese Verschiedenheit in der Constitution bewirkt wohl auch die Veränderungen, welche das dickere Leder in der Lohgrube erleidet, in der es gewöhnlich 6 bis 18 Monate bleibt, während das Gerben der dünneren Arten Leder gewöhnlich in wenig Wochen vollendet ist. Diese sonderbare Veränderung, die das dicke Leder bei dem lange andauernden Maceriren mit Gerbsäure erleidet, erklärt, weshalb bei zahlreichen Versuche, die zum Gaarmachen von Sohlleder nöthige Zeit abzukürzen, sämmtlich erfolglos geblieben sind, sofern bekanntlich das Leder um so viel schlechter wird, je mehr der Gerbeprocess abgekürzt wurde, und überdies das bei den Schnellgerbeprocessen erhaltene Leder weicher und schwammig war, während ein längeres Liegen der Häute in der Lohgrube sich für die Erzielung eines guten Leders, das die charakteristische Umwandlung erlitten hat, als nothwendig herausstellte. Auch die dünneren, in kürzerer Zeit gegerbten Lederarten scheinen bei längerem Aufbewahren, im Lauf von etwa 10 bis 12 Jahren, eine ähnliche Umwandlung zu erleiden, so daß sie dann

tem Druck mit Kalk digerirt nur sehr geringe Mengen geben. Diese Umwandlung scheint rascher einzutreten, das Leder der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt ist; daher ist die aus altem Schuhwerk zu erhaltene Menge Leim nur sehr unbedeutend.

Da ich es nicht für unwahrscheinlich hielt, daß das Leder bei der Umwandlung einen Verlust an Stickstoff erleiden würde, wurden verschiedene Arten Leder der Elementaranalyse unterworfen; nach den hierbei erlangten Resultaten ruhen indessen die Umwandlung mehr auf einer bloßen Zersetzung der Molecule, als auf einem Verlust an Stickstoff zu beruhen.

Neues Sohlleder :

1,185 Grm. gaben 0,346 CO₂, 0,099 HO und 0,002 Asche ;
 1,152 " " 0,102 Pt.
 1,255 " " 0,475 CO₂, 0,130 HO " 0,0025 Asche.

Neues Oberleder :

1,056 Grm. gaben 0,098 CO₂, 0,028 HO und 0,0015 Asche ;
 1,012 " " 0,059 Pt.
 1,075 " " 0,132 CO₂, 0,035 HO " 0,002 Asche ;
 1,198 " " 0,113 Pt.

Altes Oberleder :

1,115 Grm. gaben 0,210 CO₂, 0,060 HO und 0,002 Asche ;
 1,241 " " 0,154 Pt.
 1,1725 " " 0,345 CO₂, 0,085 HO " 0,0025 Asche ;
 1,195 " " 0,123 Pt.

	Neues Sohlleder		Neues Oberleder		Altes Oberleder	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Stickstoff	50,81	50,58	46,67	48,00	49,73	49,79
Sauerstoff	5,94	5,64	5,53	5,17	5,21	5,15
Wasserstoff	9,52	9,21	8,25	8,12	9,12	9,00
Asche	1,08	1,00	2,67	2,66	1,73	1,75.

Die Zersetzung des Leders durch Kalk bei Mitwirkung von Wasser unter hohem Druck ist wissenschaftlich genommen nicht ohne Interesse, aber ich glaube nicht, daß darauf ein practisch vortheilhaftes Verfahren gründen läßt, da selbst die dünneren Arten Leder einen relativ allzulebigen Handelswerth haben.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, daß die eine practisch erprobte Verbesserung im Gerbeprocess, die in den Jahren erzielt wurde, darin besteht, die Häute öfters aus der Lohgrube herauszunehmen und theilweise trocknen zu lassen, auf diese Art werden die erschöpften Portionen Lohgrube grofsentheils aus den Häuten entfernt, und bei dem nachherigen Wieder-Eintauchen der Häute in die Lohbrühe geht der Gerbeprocess mit beschleunigter Geschwindigkeit vor sich. Die Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bei diesen Operationen begünstigt vermuthlich wesentlich das Gaarwerden der dickeren Arten von Leder.

Ueber einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen;

nach A. Wurts *).

Wurts stellt einige Angaben über verschiedene Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen zusammen, die bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Glycole und das Glycerin bereitet und untersucht hat.

*) Ann. chim. phys. [3] LI, 84.

Bromverbindung des gebromten Aethylens: C_4H_5Br, Br_2 . —
 Von Regnault entdeckte gebromte Aethylen oder Brom-
 den, C_4H_5Br , absorbirt das Brom mit Begierde. Man
 erstere Substanz in einen langhalsigen Kolben, den
 eine Kältemischung eintaucht, und setzt das Brom in
 Portionen hinzu. Das jedesmal zugesetzte Brom ver-
 sich mit dem gebromten Aethylen unter Geräusch.
 erhaltene schwere Flüssigkeit wird mit alkalihaltigem,
 mit reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums
 knet und rectificirt; über 180° geht die Verbindung
 r, Br_2 als eine farblose und an das Chloroform erin-
 riechende, bei $186^\circ,5$ siedende Flüssigkeit von 2,620
 Gewicht bei 23° über.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	9,10	C_4	8,98
Wasserstoff	1,15	H_5	1,12
Brom	—	Br_2	90,00.

Brompropylen $C_6H_8Br_2$. — Das von Dusart*) angege-
 Verfahren, ein Gemenge äquivalenter Mengen von essig-
 Kali und oxalsaurem Kalk der Destillation zu unter-
 n und die sich entwickelnden Gase in kühl gehaltenes
 zu leiten, um sofort Brompropylen darzustellen, giebt
 manchmal die letztere Verbindung, doch stets in so
 ger Menge, daß dieses Verfahren nicht als vortheilhaft
 strachten ist. Bessere Resultate gab das von Rey-
 **) befolgte Verfahren, durch Zersetzung von Amyl-
 l in der Hitze Propylen darzustellen und dieses mit
 zu verbinden. In einen mit einem Sicherheitsrohr ver-
 en Kolben bringt man den Amylalkohol; den Dampf des
 en läßt man durch ein in einem Verbrennungsofen bis

*) Diese Annalen XCVII, 127.

**) Daselbst LXXVII, 114.

zu einer zwischen Dunkel- und Hellrothglühen liegenden Temperatur erhitztes Porcellanrohr streichen; die durch Zersetzung entwickelten Gase und Dämpfe leitet man durch eine mit Aetzkali gefüllte Waschflasche, wo sich eine ölartige Flüssigkeit (unzersetzer Amylalkohol und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe) absondert, und fängt die Gase in großen Ballons über Wasser auf. In diesem unreinem Propylengas gefüllten und von Wasser leeren Ballon gießt man Brom; dieses verbindet sich mit dem Propylengas sofort und unter Wärmeentwicklung. Nach wenigen Augenblicken ist das Brom, wenn es nicht im Ueberschuss zugesetzt war, entfärbt; war es überschüssig vorhanden, gießt man die noch gefärbte Flüssigkeit in einen mit unreinem Propylengas gefüllten Ballon. Die Verbindung läßt sich durch Umschwenken des Ballons befördern und lassen sich in wenigen Stunden an 500 Grm. eines unreinen Brompropylens darstellen, das man durch wiederholte fractionirte Rectificationen reinigt. Das rohe Product beginnt gewöhnlich gegen 125° zu sieden; man fängt das zwischen 125° und 138° Uebergewende besonders auf und erhält daraus, Bromäthylen und Brompropylen enthaltendes Product, das letztere etwas reiner als Rückstand bei einer nochmaligen Destillation, die man unterbricht, wenn die Temperatur 138° gestiegen ist. Das bei der Destillation des rohen Products zwischen 138° und 150° Uebergewende ist fast ganz Brompropylen; bei wiederholten Rectificationen destillirt der größte Theil desselben bei etwa 140° . Bei weiter fortgesetzter Destillation des rohen Products steigt die Temperatur von 150° bis gegen 200° , wo Entwicklung von Wasserstoffdämpfen beginnt; auch durch wiederholte Rectificationen dieser zwischen 150 und 200° übergewangenen Producte läßt sich noch etwas Brompropylen erhalten. Gereinigt ist dieses eine farblose, bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit.

in einem dem des Chloräthylens ähnlichen Geruch. Es er-
 eine zwischen 137 und 140°, II eine zwischen 140 und
 überdestillirte Portion :

	gefunden			berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	16,66	18,15	C ₆	17,82
Wasserstoff	2,87	3,04	H ₆	2,98
Brom	—	—	Br ₂	69,20.

dafs sich bei der Zersetzung des Amylalkohols durch
 aufser Propylen auch Aethylen bildet, wurde noch be-
 ter in der Weise dargethan, dafs das in den Ballons
 fangene unreine Propylengas mit Jod behandelt wurde.
 s bildet mit Propylen eine flüssige, mit Aethylen eine
 n Wandungen des Ballons sich absetzende krystallinische
 ndung. Letztere gab — durch Abwaschen mit Wasser,
 essen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus
 ol gereinigt, wodurch sie in farblosen Prismen erhalten
 z — die Zusammensetzung des Jodäthylens C₄H₈J₂ :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	8,86	C ₄	8,57
Wasserstoff	1,44	H ₈	1,42
Jod	—	J ₂	90,01.

Unter den Producten der Zersetzung des Amylalkohols
 Hitze liefs sich auch Butylen C₄H₈ nachweisen; die
 suchung der von ihm gebildeten Bromverbindung, welche
 en bei der Rectification des rohen Brompropylens zu-
 bergehenden Portionen erhalten wurde, vgl. S. 249.

Wurtz nimmt an, dafs der Amylalkohol bei Einwirkung
 hitze sich zunächst zu Wasser und Amylen zersetze, und
 res sich dabei zu anderen Kohlenwasserstoffen, nament-
 propylen und Aethylen, spalte.

Bromverbindung des gebromten Propylens : C₆H₅Br, Br₂. —
 wirkt auf Brompropylen nur äufserst schwierig ein;

man muß, um die Bildung eines Substitutionsproductes einzuleiten, beide Substanzen in Dampfform auf einander einwirken lassen. Ein Kolben A, in welchem Brompropylen zum Kochen erhitzt wird, ist einerseits durch eine Röhre mit einem Kolben B, welcher ihm die Dämpfe von siedendem Brom zuleitet, andererseits mittelst einer schief aufwärts geneigten und mit mehreren Kugeln erweiterten Röhre mit einer kalt gehaltenen Vorlage C verbunden; sind die beiden Kolben bis zum Sieden ihres Inhalts erhitzt, so verdichten sich die Dämpfe des Brompropylens und des entstehenden Substitutionsproductes in der schief aufsteigenden Röhre und diese Substanzen fließen in den Kolben A zurück, während das frei bleibende Brom sich in der Vorlage C verdichtet und der entstehende Wasserstoff entweicht. Ist alles Brom aus dem Kolben B verdampft, so füllt man das in der Vorlage C angesammelte Brom wieder in den Kolben B und wiederholt die Operation bis das Brompropylen nahezu die von der Theorie gebildete Menge Brom (5 Th. Brompropylen 4 Th. Brom) absorbiert hat. Den Inhalt des Kolbens A unterwirft man der fractionirten Destillation. Das zwischen 180 und 190° Uebergelassene enthält die Bromverbindung des gebildeten Propylens, welche durch nochmalige Rectification und Abdestilliren sammelt man das zwischen 190 und 197° Uebergelassene ab und erhält es. Sie ist eine farblose, bei etwa 195° siedende Flüssigkeit von 2,392 spec. Gew. bei 23° und einem sehr reizenden und hartnäckig anhaftenden Geruch, welcher Silberosalze ziemlich leicht einwirkt. Eine bei 195° abdestillirte Portion ergab:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	12,68	C ₃	12,81
Wasserstoff	1,62	H ₅	1,78
Brom	—	Br ₂	85,41.

Bromverbindung des gebromten Propylens nach Cahours; allyl-Bromür. — Eine mit der vorhergehenden Verbindung isomere, wenn nicht identische Substanz erhält man durch Reduktion des gebromten Propylens oder Bromallyls C_3H_5Br mit Brom. Das Bromallyl erhält man bekanntlich leicht durch Reduktion des Brompropylens mit weingeistiger Kalilösung; Cahours hatte beobachtet, daß dieses Bromallyl Brom mit Zinnabsorbirt.

Wurtz kühlt das Bromallyl mittelst einer Kältemischung und setzt das Brom (4 Th. auf 3 Th. Bromallyl) in kleinen Portionen hinzu. Die anfangs sehr heftige Einwirkung wird in dem Maße, als schon Brom zugesetzt ist, schwächer, man erhält zuletzt eine Flüssigkeit, die durch Waschen mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren rein erhalten wird; sie siedet vollständig zwischen 190 und 200° über, der grösste Dampfdruck bei 195°. Die so erhaltene Verbindung ergab die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	12,56	12,61	C_3	12,81
Wasserstoff	1,76	1,89	H_5	1,78
Brom	—	—	Br_1	85,41.

Diese Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht den reizenden Geruch der vorhergehenden Verbindung hat, sondern eher an das Chloroform erinnernd riecht; ihr specifisches Gewicht ist = 2,392 bei 23°; in einer Kältemischung bleibt sie flüssig; sie siedet bei ungefähr 195° und destillirt ohne Zersetzung über. Auf Silbersalze wirkt sie langsamer ein, als die vorhergehende Verbindung.

Dreifach-Bromallyl $C_3H_2Br_3$. — Diese Verbindung ist isomer den beiden vorhergehenden; man erhält sie durch Behandlung des Jodallyls mit seinem 1½fachen Gewicht Brom. In einem in eine Kältemischung eingetauchten

Kolben mit langem Halse setzt man dem Jodallyl das Brom in kleinen Portionen zu, und läßt die Flüssigkeit bis an anderen Tage stehen. Man trennt die Flüssigkeit dann von dem auskrystallisirten Jod mittelst eines mit Amiant beschlossenen Trichters, wäscht sie mit alkalihaltigem Wasser mit reinem Wasser, entwässert sie und destillirt sie. Bei der Destillation färbt sie sich schwarzbraun und entwickelt sie reichlich Joddämpfe. Das Destillat wird wiederum in Kalilösung und mit Wasser gewaschen und nochmals destillirt jetzt steigt das Thermometer rasch auf 180° , und der größte Theil der Flüssigkeit geht zwischen 210 und 220° über. Die zwischen 200 und 220° übergehende purpurrothe Flüssigkeit erstarrt bei längerem Erkalten auf 0° zu einer Krystallmasse die man von der sie rosenroth färbenden Mutterlauge befreit, schmilzt und abermals destillirt, wobei man die zuerst übergehenden, noch rüthlich gefärbten Tropfen beseitigt. Man erhält so eine farblose neutrale, nicht unangenehm riechende bei 217 bis 218° siedende und unter 10° erstarrende Flüssigkeit (bei langsamem Erkalten bilden sich in ihr gläserne Prismen, die bei 16° schmelzen) von $2,436$ spec. Gewicht bei 23° und der Zusammensetzung $C_6H_8Br_2$:

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	13,11	13,05	C_6	12,81
Wasserstoff	1,86	1,65	H_8	1,78
Brom		84,34	Br_2	85,41

Durch alkoholische Kalilösung wird diese Verbindung in eine ätherartige, bei etwa 135° siedende Substanz übergeführt. Erklärung der Verschiedenheit in den Eigenschaften, welche diese Verbindung im Vergleich zu der vorhergehenden zeigt, bezieht Wurtz die eine, mit einem zweiatomigen Radical auf den Typus H_2 , die andere, mit einem dreiatomigen Radical, auf den Typus H_3 :

Typus	Brompropylen	Bromallyl-Bromür
H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₅ Br
H ₂	Br ₂	Br ₂
Typus	Dreifach-Bromallyl	
H ₂	C ₃ H ₄	
H ₂	Br ₃ .	

Brombutylen C₄H₈Br₂. — Diese Verbindung findet sich in kleiner Menge in der Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Brom auf die bei Zersetzung des Amylalkohols durch Brom gebildeten Gase entsteht (vgl. S. 245). Werden die bei 150° überdestillirenden Portionen oft wiederholten fraktionirten Destillationen unterworfen, so erhält man zuletzt eine gewisse Menge einer farblosen, bei etwa 158° siedenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung C₄H₈Br₂ :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	21,73	C ₄	22,22
Wasserstoff	3,56	H ₈	3,70
Brom	—	Br ₂	74,08.

Die Anwesenheit von Bromamylen in den am wenigsten fraktionirten Portionen jener Flüssigkeit liefs sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Portionen zersetzen sich bei Destillation unter Schwärzung und steter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen.

Über einige Verbindungen aus der Nitroessigsäure-Reihe;

von *L. Schischkoff* und *A. Rosing* *).

Die zu dieser Reihe gehörigen Verbindungen lassen sich hauptsächlich nicht durch directe Substitution der Untersalpeter-

*) Compt. rend. XLV, 273.

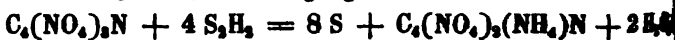
säure an die Stelle des Wasserstoffs erhalten. Die Kohlensäure, welche eine zur Nitroessigsäure gehörige Atomgruppe fertig gebildet enthält, ist bis jetzt der einzige Ausgangspunkt für die Untersuchung der nitrirten Substanzen, die sich von der Essigsäure ableiten.

Der Eine von uns hat früher *) gezeigt, daß das Trinitro-Acetonitril bei Aufnahme der Elemente des Wassers statt das Ammoniumsalz der Trinitro-Essigsäure zu geben sich zu Nitroform, Ammoniak und Kohlensäure zersetzt:



Bei dieser Reaction tritt die Kohlensäure mit einem Theil des nicht zersetzten Körpers zu einer wenig beständigen Verbindung zusammen, und bildet auf diese Art sehr complicirt zusammengesetzte und noch nicht genauer untersuchte Substanzen **).

Wie schon früher dargelegt wurde, wird das Trinitro-Acetonitril bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff in einer ganz ausnahmsweisen Art reducirt; statt daß sonst NH_3 an die Stelle von NO_2 tritt, findet hier eine Ersetzung von NO_2 durch NH_2 statt; der Vorgang ist:



Wir erinnern hier an folgende Eigenschaften der entstehenden Substanz: Sie ist farblos, krystallisirt in sehr feinen glänzenden Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Bei raschem Erhitzen entzündet sich diese Substanz und brennt ab; bei 100° verflüchtigt sie sich in wahrnehmbarer Menge.

*) Diese Annalen CI, 218; CIII, 364.

***) Als das Trinitro-Acetonitril mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad erhitzt wurde, zersetzte es sich unter einer furchtbaren Explosion; unter gewöhnlichem Druck geht bei dieser eine sehr lebhaft e Einwirkung vor sich, ohne daß sich viel Gas entwickelte.

riecht sie ungemein scharf. Wir heben diese physikalischen Eigenschaften hervor, weil sich hier eine Gelegenheit bietet, den Wechsel der Eigenschaften kennen zu lernen, welcher bei einer Vertretung des Sauerstoffs durch Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten statt hat. Gewöhnlich sind sauerstoffhaltigen Körper löslicher und weniger flüchtig die wasserstoffhaltigen; hier aber findet gerade das Gegenteil statt :

$C_4(NO_2)_2N$ { sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur; leichtlöslich in Alkohol und in Aether; fast unlöslich in Wasser.

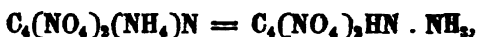
$(NO_2)_2(NH_4)N$ { sehr wenig flüchtig bei 140°; fast unlöslich in Aether; sehr wenig löslich in Alkohol; leichtlöslich in Wasser.

Wir nennen die letztere Substanz — Acetonitril C_4H_5N , welchem 2 H durch 2 (NO_2) und 1 H durch 1 (NH_4) ersetzt sind — *Dinitrammonyl der Essigsäurereihe*.

Obgleich das Dinitrammonyl sich gegen Reagentien ganz neutral verhält, besitzt es doch die Eigenschaften einer Säure, in sein Wasserstoffgehalt läßt sich theilweise durch Metallersetzen. Läßt man seine wässerige Lösung mit Silberoxyd kochen, so erhält man bei dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit ein schön krystallisirtes Salz, das sehr leicht explodirt und sich in kaltem Wasser nur wenig, in heißem Wasser reichlicher löst; dieses Salz ist ein Silbersalz des Dinitrammonyls :

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	9,39	9,41	C_4	9,41
Wasserstoff	1,19	1,18	H_5	1,17
Stickstoff	21,35	—	N_4	21,96
Silber	41,81	42,00	Ag	42,35
Sauerstoff	—	—	O_8	25,11.

Man könnte zuerst versucht sein zu glauben, daß das Dinitrammonyl nur eine Verbindung von Ammoniak mit Nitro-Acetonitril sei :



wie ja auch eine solche Ammoniakverbindung des Nitrobenzols bekannt ist, das sich, wie eine kräftige Säure, direct mit dem Ammoniak verbindet. Aber diese Verbindung verhält sich ganz anders als das Dinitrammonyl. Letzteres ist keineswegs ein Ammoniak Salz, denn man kann es mit einer aus 1 Th. Kali auf 2 Th. Wasser bestehenden Kalilauge kochen, so daß es Ammoniak entwickelt. Nach dem Kochen erstarrt die Flüssigkeit bei dem Erkalten plötzlich zu einer Masse, was auf der Bildung eines Kalisalzes beruht, das wahrscheinlich dem oben besprochenen Silbersalz analog zusammengesetzt ist.

So viel uns bekannt ist, bietet das Dinitrammonyl das erste Beispiel einer Ersetzung von Wasserstoff durch Ammonium, ohne daß das Product die Eigenschaften eines Ammoniaksalzes habe. Im Gegentheil hat das Product die Eigenschaften einer Säure, und es wird sich Wasserstoff der Säure, oder richtiger gesagt Wasserstoff des Ammoniums selbst wieder durch Ammonium ersetzen lassen. Diese Thatsachen bieten eine Stütze für die von Gerhardt bezüglich der Constitution der Kupfer-, Silber- und Platinbasen aufgestellten Ansichten.

Läßt man kräftigere Agentien auf das Dinitrammonyl einwirken, so unterliegt dieser Körper tief eingreifenden Veränderungen. Wir haben die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und einer fast syrupdicken Kalilauge untersucht.

Wird Schwefelsäure mit Dinitrammonyl zusammengebracht, so zersetzt sich das letztere langsam; die Einwirkung wird durch wiederholte zeitweise Erwärmung im Wasserbade befördert; bald bildet sich eine ölige Schichte auf der Schwefelsäure, mit welcher letzteren dann Ammoniak in Verbindung getreten ist. Bei dieser Reaction findet eine

bliche Gasentwicklung statt. Die von der unterstehenden Flüssigkeit getrennte ölige Schichte krystallisirt in einer Mischung aus Eis und Kochsalz in schönen grossen Prismen, welche bei dem Herausnehmen aus der Kältemischung bald schmelzen. Da wir nur etwa 2 Gramm von dieser Substanz hatten, konnten wir dieselbe nicht reinigen; zum Zweck einer vorläufigen Untersuchung haben wir die Krystalle und die Mutterlauge jede für sich analysirt. Diese Mutterlauge wird bei Abkühlung zähe bevor sie krystallisirt, so dafs wir die Krystalle nicht vollständig von ihr befreien konnten; auch in den beiden folgenden Analysen deutlich hervortretende Grenzen:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	29,73	28,96	C ₁₀	30,76
Wasserstoff	0,51	0,57	H	0,51
Stickstoff	—	36,6	N ₃	35,89
Sauerstoff	—	—	O ₃	67,16

Die Formel C₁₀N₃HO₃ entspricht den gefundenen Zahlen am besten. Was die rationelle Constitution dieser Substanz betrifft, so möchten wir sie vorläufig als Cy₂ · C₄(NO₂)₃H betrachten und sie als der Verbindung Cl₂C₄H₃ (dem zweigechlorten Chloräthyl) analog ansehen. Wenn die Umdlungsproducte dieser Substanz einstens die hier vorgelegene rationelle Formel bestätigen, so wird man sich die Bildung der ersteren durch die Tendenz der Cyanverbindungen, drei Atome zu Einem zusammentreten zu lassen, erklären können. Die Atomgruppe C₄(NO₂)₃H wäre in diesem Falle dreiatomig.

Die Schwefelsäure, welche zu dieser Zersetzung des Nitrammonyls diente, enthält aufer einem Ammoniaksalz noch einen Körper von demselben Aussehen, wie das vorhergehende Substanz, in Lösung, welche wir durch Mitteln der Säure mit Aether auszogen; da wir denselben

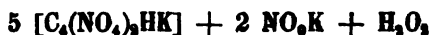
indessen nur in einer für die Analyse unzureichenden Menge erhalten, können wir seine Identität mit der vorhergehenden Substanz nicht mit Sicherheit behaupten.

Wir haben noch anzuführen, daß die Verbindung $C_{10}N_2HO_8$ bei dem Erhitzen explodirt, daß sie in Wasser unlöslich und in wässrigem Ammoniak sehr schwerlöslich ist; die letztere Lösung ist dunkelgelb und hinterläßt beim Abdampfen eine braune, harzartig aussehende Substanz.

Eine sehr concentrirte wässrige Kalilösung wirkt auf das Dinitrammonyl ganz anders ein. Kocht man die Mischung in einem Kolben, so entwickelt sich viel Ammoniak; allmählich scheidet sich ein in Prismen krystallisirendes, in der Alkalilauge nur sehr wenig lösliches Salz ab; läßt man, wenn die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, die Flüssigkeit erkalten, so erhält man eine neue Menge dieses Salzes. Dasselbe löst sich nur sehr wenig in kaltem, aber sehr reichlich in siedendem Wasser; es verhält sich bei der Behandlung mit Alkohol ebenso. Bei dem Abkühlen seiner Lösungen scheidet es sich in Form glänzender hellgelber Blättchen ab, deren Aussehen an das der Pikrinsäure erinnert; bei dem Erhitzen explodirt es; gegen Reagenspapier verhält es sich neutral. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	12,46	12,11	12,60	C_{20}	12,00
Wasserstoff	0,88	0,82	—	H_7	0,70
Stickstoff	16,80	17,00	—	N_{12}	16,80
Kali	27,34	27,51	—	K_4	27,37
Sauerstoff	—	—	—	O_{24}	43,13

welche Zahlen sich durch die Formel



ausdrücken ließen. Da die Analysen keinen Zweifel bezüglich der empirischen Formel lassen, halten wir die hier gegebene rationale Formel für ziemlich wahrscheinlich, und

, da der Eine von uns in einer früheren Untersuchung *)
 ts an dem Trinitro-Acetonitril dieselbe Neigung zur Bil-
 von Doppelsalzen erkannt hat. Er erhielt und analy-
 einen Körper von der Zusammensetzung



Die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{N}_{13}\text{K}_7\text{O}_{54}$ wird durch verdünnte
 an unter Gasentwicklung zersetzt. Bei dem Zusammen-
 en dieser Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure
 eine Explosion ein.

Schischkoff in der ausführlicheren Darlegung (Ann. ch. phys.
 [3] XLIX, 323) der Untersuchung der Constitution der Knallsäure,
 über welche er in diesen Annalen CI, 213 eine auszugsweise Mit-
 theilung machte. Er erhielt die Verbindung $\text{C}_4\text{N}_{10}\text{H}_{14}\text{Ag}_3\text{O}_{36}$ (am
 angef. Ort in den Ann. ch. phys. sowohl als auch in dem Or-
 ginal der oben mitgetheilten Abhandlung, Compt. rend. XLV, 277
 ist die Formel unrichtig $\text{C}_4\text{N}_{10}\text{H}_{14}\text{Ag}_3\text{O}_{14}$ gedruckt) durch Fällen
 einer ammoniakalischen Lösung von Trinitro-Acetonitril mit salpeter-
 saurem Silber; der gelbe Niederschlag löst sich ziemlich leicht in
 heißem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gel-
 ben Nadeln von der Zusammensetzung :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	4,53	C ₄	3,99
Wasserstoff	2,52	H ₁₄	2,33
Stickstoff	24,95	N ₁₀	23,25
Silber	35,39	Ag ₃	35,88
Sauerstoff	—	O ₃₆	34,55

(Schischkoff gibt die berechnete Zusammensetzung : C 4,05,
 H 2,36, N 23,64, Ag 36,45, O 35,13 pC.). D. R.

Ueber das Stickstoffsilicium.

H. Sainte-Claire Deville und Wöhler, beschäftigt mit dem näheren Studium einer Verbindung des Silicium mit dem Stickstoff, die sie aus den Verbindungen der beiden Siliciumchlorüre mit Ammoniak hervorgebracht haben, theilt darüber vorläufig Folgendes mit :

Das Stickstoffsilicium ist vollkommen weiß, amorph. In den höchsten Hitzgraden unschmelzbar und unverändert und selbst beim Glühen an der Luft nicht oxydirbar. Silicium und Alkalien in Lösung sind ohne Wirkung darauf, nur Flußsäure wird es allmählig in Fluorkieselammonium verwandelt. Mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es eine große Menge Ammoniak, indem es sich in kieselsaures Kali verwandelt. Mit rothem Bleioxyd erhitzt, bewirkt es unter Feuerentwicklung und Bildung von salpetriger Säure die Reduction des Bleis. Mit kohlensaurem Kali geschmolzen bildet es kieselsaures und cyansaures Kali. Es reducirt also, gleich dem Stickstoffbor, den Kohlenstoff aus der Kohlensäure. Mit dem so gebildeten cyansauren Kali konnte krystallisirter Harnstoff dargestellt werden. Wendet man dabei das Stickstoffsilicium im Ueberschufs an, so entsteht zugleich Cyankalium, welches dem Blausäure entwickelt und Berlinerblau gemacht werden konnte.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchung über die zweibasischen Säuren der
Reihe $C_nH_{n-2}O_8$;
von C. Wirs.

Die Reihe der zweibasischen organischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$,
n Anfangsglied die Oxalsäure $C_4H_2O_8$, deren Endglied
lebacylsäure $C_{30}H_{18}O_8$ bildet, zeigt, was die Existenz und
ist die genauere Feststellung der Zusammensetzung und
Eigenschaften mehrerer Glieder betrifft, noch einige
unwesentliche Lücken. Die nachstehende, im chemischen
Laboratorium zu Gießen auf die Veranlassung und unter
Leitung des Herrn Prof. Will ausgeführte Untersuchung
erlaubt, wie ich hoffe, einige Beiträge zur Ergänzung dieser
Reihe zu geben.

Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über die
gesagte Säurereihe, welchen kurz zu präcisiren mir nicht
möglich erscheint, ist folgender :

Die Reihe besteht nach Gerhardt's *) letzter Auf-
zählung aus folgenden Gliedern :

*) Traité de Chim. org. T. IV, 623.

Oxalsäure	$C_2 H_2 O_4$
Unbekannt
Bernsteinsäure	$C_3 H_4 O_4$
Pyroweinsäure	$C_{10} H_8 O_8$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$

?

Sebacyl-(Fett)säure $C_{20} H_{18} O_8$.

Es fehlen noch, wie man sieht, das zweite und achte Glied der Reihe, und von dem vierten Glied, der Pyroweinsäure, ist es mehr als zweifelhaft, daß es in der Reihe angehört. Die meisten dieser Säuren entstehen durch Oxydation der Oelsäure und der höheren einbasischen fetten Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$ mittelst Salpetersäure in theoretischer Beziehung die wichtigste Bildungsweise, aber ohne Zweifel die durch Oxydation aus den zweiatomigen Alkoholen (Glycolen) von der Formel $C_n H_{2n}$, welche A. Wurtz für das Anfangsglied, die Oxalaldehyd, tatsächlich nachgewiesen hat *). Ihre Bildung läuft parallel mit der der einbasischen Säuren der Formel $C_n H_n O_4$ (oder ihrer Nebenreihe) aus einem einatomigen Alkohol $C_n H_{n+1} O_2$ (oder der Nebenreihe) in der Weise, daß, während in dem einatomigen Alkoholradical $C_n H_{n+1}$ durch O_2 unter Bildung eines einatomigen Säureradical $C_n O_2$, $C_n H_{n+1}$ ersetzt wird, in dem zweiatomigen Alkoholradical $C_n H_n$, H_2 durch O_4 unter Bildung eines zweiatomigen Säureradical $C_n O_4$, in den folgenden Gliedern aus der Combination $C_n O_4$ mit einem Kohlenwasserstoff $C_n H_n$ besteht, z. B.:

*) Diese Annalen CIII, 366.

ylalkohol $\left. \begin{matrix} 4H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$	Essigsäure $C_2O_2C_2H_3 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_4$	Glycol $C_4H_4 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$	Oxalsäure $C_4O_4 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$
ylalkohol $\left. \begin{matrix} 6H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$	Propionsäure $C_3O_2C_4H_5 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_4$	$C_6H_6 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$	$C_4O_4C_2H_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$
ylalkohol $\left. \begin{matrix} 8H_9 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$	Buttersäure $C_4O_2C_6H_7 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_4$	$C_8H_8 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$	Bernsteinsäure $C_4O_4C_4H_4 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$

Die erste Arbeit, welcher wir die Auffindung der meisten Glieder der Säurereihe $C_nH_{n-3}O_8$ verdanken, ist von Berzelius (*); derselbe fand unter den Oxydationsproducten der Korksäure mittelst Salpetersäure folgende Säuren: die Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure. Berzelius (**), welcher diese Arbeit wiederholte, fand die Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure, die Lipinsäure entging demselben. Sacc (***) wies die Korksäure, Pimelinsäure und Oxalsäure unter den Oxydationsproducten des Waxes mittelst Salpetersäure nach. Malaguti †) erhielt kleine Mengen von Adipinsäure durch Kochen von Talg mit Salpetersäure. Smith ††) erhielt die Adipinsäure aus Wallnussmittelst Salpetersäure, Gerhardt †††) erhielt dieselbe aus Wachs.

Durch diese Arbeiten ist es wohl als unzweifelhaft ersichtlich, dass sowohl alle Fette, sie mögen die Glyceride der niederen einbasischen fetten Säuren der Reihe $C_nH_n + O_4$, als auch die der Oelsäure enthalten, als auch die höheren fetten Säuren selbst und die gewöhnliche Oelsäure, durch Oxyda-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, 154.

**) Diese Annalen XXXV, 87. 93.

*) Dasselbst LI, 221.

†) Nouv. Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI, 84.

†) Diese Annalen XLII, 252.

†) Revue scientifique T. XIII, 362.

tion mittelst Salpetersäure die verschiedenen, wenn nicht alle Glieder der zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_8$ liefern; außerdem scheinen die höheren Glieder durch fortgesetzte Einwirkung concentrirter Salpetersäure in die niederen überzugehen, die Endglieder scheinen so beständig zu sein, daß dieselben der weiteren Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. Für die Umwandlung des höchsten Gliedes, der Sebacylsäure, werde ich bei der Beschreibung der Lipinsäure aus den Arbeiten von Schlieper*) und von Arppe**) Gründe, welche mich zu dieser Annahme führen, näher angeben.

Die große Schwierigkeit, welche das Trennen, somit die Reindarstellung der einzelnen Glieder einer Reihe physikalisch und chemisch so ähnlicher Körper bietet, ließ bisher Forscher einzelne Glieder nicht auffinden, so daß die Existenz der Lipinsäure bezweifelt wurde; an deren Stelle setzte Gerhardt in die Reihe die Pyroweinsäure. Die Säure, welche Arppe***) genau studirte, hat zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, der Formel $C_{10}H_{16}O_8$ entsprechend, wie die Lipinsäure, unterscheidet sich aber von derselben sowohl in Bezug auf das äußere Ansehen, als auch durch verschiedene Löslichkeit, Schmelzpunkt und Eigenschaften der Salze, worauf ich genauer bei der Beschreibung selbst eingehen werde.

In der nachstehenden Arbeit glaube ich außer der Feststellung der Existenz der Lipinsäure die Reihe um ein Glied bereichert zu haben, nämlich das fehlende Glied zwischen der Korksäure $C_{10}H_{14}O_8$ und der Sebacylsäure $C_{12}H_{20}O_8$.

*) Diese Annalen LXX, 121.

**) Dasselbst XCV, 242.

***) Im Ausz. diese Annalen LXVI, 73.

diese neue Säure schlage ich den Namen Lepargylre vor.

Zur Darstellung der im Nachstehenden beschriebenen wurden die höheren fetten Säuren des Cocosöles wandt, welche mir beim Zersetzen der Natronseife mit wefelsäure und Destillation behufs der Gewinnung der htigen Fettsäuren in der Retorte geblieben waren. Ich wandte etwa 5 Pfund, welche auf zweimal verarbeitet den. Die Hälfte wurde mit etwa der dreifachen Menge flicher Salpetersäure in eine geräumige, nur halb damit illte Retorte gebracht, an deren Hals ein langes weites r angefügt war, welches in eine geräumige, kühl gehalten Vorlage mündete.

Die anfängliche Einwirkung beim Erhitzen war nicht anders heftig, die Masse siedete ruhig, unter Entwicklung rothen Dämpfen, denen Dämpfe eines eigenthümlich henden, die Respirationsorgane stark reizenden Körpers gemengt waren *). Das Auftreten eines ähnlichen Körpers ähnt Bromeis **) bei der Einwirkung von Salpetersäure Margarinsäure und auf Oelsäure.

*) Mit der Salpetersäure destillirte ein Körper über, welcher als eine eigenthümlich riechende, dünne, leicht bewegliche Flüssigkeit auf derselben schwamm. Während eines Tages gingen nur wenige Tropfen davon über, durch sorgfältiges Sammeln wurde jedoch nach und nach eine ziemliche Menge erhalten. Man findet diesen Körper in den Lehrbüchern als Oenanthylsäure bezeichnet. Laurent nennt denselben Azoleinsäure. Zur Reinigung suchte ich die Flüssigkeit zu rectificiren, bei 218° gingen einige Tropfen über, dann fing beim Steigen der Temperatur die Flüssigkeit an sich gelb und immer dunkeler zu färben, weshalb der Versuch unterbrochen wurde. Der Aethyläther, gewonnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Körpers, hat einen angenehmen Obsteruch, liefs sich jedoch eben so wenig wie die Flüssigkeit selbst destilliren.

*) Diese Annalen XXXV, 87. 94.

Nach etwa 14tägigem Kochen, unter beständigem Erneuern der sich sehr verdünnenden Salpetersäure, fing die Einwirkung an heftiger zu werden. Die Masse blähte sich mit reichlicher Entwicklung von Dämpfen stark, manchmal trafen die Dämpfe in solcher Menge auf, daß die Masse mit Stößen in die Vorlage geschleudert wurde. Das Aussehen des Retorteninhaltes fing sich nach dieser Zeit zu ändern; anfangs war beim Erkalten das Fett in Form eines Kuchens auf der Salpetersäure erstarrt, jetzt lagerte sich ein Theil desselben als eine dicke öartige Masse an den Boden der Retorte, ein anderer Theil erstarrte auf der Salpetersäure zu einem Kuchen. Die dicke ölige Masse nahm mit jedem Topf zu; dabei bemerkte man nun beim Erkalten in derselben einzelne weisse Körner, die sich bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure immer mehrten, bis zuletzt die Masse zu einer weissen Krystallbrei erstarrte. Diefs fand nach Verlauf von circa zwei Monaten statt; neue Quantitäten von Salpetersäure zeigten nur noch eine schwache Einwirkung, so daß die Oxydation beendigt zu sein schien; die Salpetersäure wurde möglichst abdestillirt und der Inhalt der Retorte in Wasser gelöst. Ich erhielt eine gelb gefärbte, von einzelnen Oelkügelchen getrüblte Lösung; nach längerem Stehen in der Wärme klärte sich dieselbe, auf der Oberfläche schwamm eine dünne Fettschicht, die Oelkügelchen sammelten sich am Boden des Gefäßes in Gestalt eines gelben dicken öartigen Körpers. Die von dem oben aufschwimmenden Fette und dem am Boden liegenden öartigen Körper befreite Lösung enthielt nach der Salpetersäure fünf oder sechs Säuren gelöst, zu deren Trennung ich vorläufig kein anderes Mittel hatte, als fractionirtes Krystallisiren, bedingt durch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Säuren.

Die klare gelbe Flüssigkeit wurde so weit als möglich zuletzt im Wasserbade eingeeengt, um die Salpetersäure ab-

t zu verjagen. Nach dem Erkalten war Alles zu einem
 tallbrei erstarrt; dieser wurde wieder in Wasser gelöst,
 Neuem eingedampft diese Behandlung und einigemal
 erholt, bis die Salpetersäure möglichst entfernt war.
 erhaltene Krystallbrei, in etwa dem doppelten Volum
 ser in der Wärme gelöst, schied nach zwölfstündigem
 en einen Brei von weissen Körnern aus, welcher von
 gelben Mutterlauge getrennt, auf einen locker verstopf-
 Trichter gebracht und mit kaltem Wasser so lange ge-
 hen wurde, bis die gelbe Mutterlauge möglichst entfernt

Die erhaltene Krystallisation, nochmals umkrystallisirt
 mit kaltem Wasser gewaschen, stellte nach dem Trocknen
 , weich anzufühlende Körner dar. Die so erhaltene
 erlauge mit dem Waschwasser von der ersten Krystalli-
 n wurde besonders eingedampft, so lange sich noch lose
 er ausschieden, welche mit dem Product der ersten Kry-
 sation als Korksäure bezeichnet wurden. Die Mutterlauge
 diesen Krystallisationen mit der ursprünglichen vereinigt,
 le weiter eingedampft; nach dem Erkalten schied sich
 Krystallisation aus, welche von den ersten verschie-
 war; es waren Krusten, aus Körnern und Warzen
 ehend. Mit dem Eindampfen der jedesmaligen Mutter-
 wurde so lange fortgeföhren, als noch deutliche Kry-
 e erhalten wurden; zuletzt blieb eine syrupdicke, gelb-
 ne, stark salpetersäurehaltige, eigenthümlich riechende
 se zurück, welche beim weiteren Eindampfen im Wasser-
 gallertartig wurde, ohne weitere Krystalle zu bilden.

Jede Krystallisation wurde besonders gesammelt, mit
 em Wasser möglichst von der gelben Mutterlauge befreit,
 sich von Neuem umkrystallisirt, zuletzt aus Alkohol, um
 grofse Menge Gyps und anderer unorganischer Substanzen
 entfernen.

Beim Behandeln mit Alkohol beobachtete ich jedesmal wenn der Alkohol von der Lösung abdestillirt war, daß ein Theil der im Alkohol gelöst gewesenen Säuren sich in Aether verwandelt hatte. Um dies zu vermeiden, wurde die Beförderung der Auflösung der Alkohol nur gelinde erwirkt von den ungelösten unorganischen Substanzen abfiltrirt die alkoholische Lösung vor dem Eindampfen mit viel Wasser verdünnt, wodurch die so unangenehme Aetherbildung vermieden war. Dieselbe Beobachtung machte schon Laurent^{*)}. Die Pimelin-, Adipin- und Lipinsäure scheinen die Eigenschaft zu haben, in starkem Alkohol gelöst beim Erwärmen leicht sich zu ätherificiren.

Nach dem wiederholten Umkrystallisiren der einzelnen Krystallisationen waren mir verschiedene bestimmt auftretende Formen geläufig geworden; ich unterschied eine Form welche Krusten darstellte, aus einzelnen weissen stecknadelkopfgroßen Körnern bestehend, von einer andern, deren Krusten aus größeren halbkugeligen Wäzchen bestanden. Die zuletzt erhaltenen Krystallkrusten bestanden aus harten durchscheinenden Warzen, welche aus der Vereinigung einzelner Kryställchen gebildet waren; zum Theil krystallisierten dieselben von der Oberfläche der Flüssigkeit aus in unten halbkugeligen, oben flachen, rosenkranzartig vereinigten Warzen.

Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder bieten jedoch viel zu geringe Merkmale, als daß daraus eine scharfe Scheidung der einzelnen Individuen möglich wäre. Um sicherer die einzelnen Glieder zu unterscheiden wählte ich die durch fractionirte Fällung erhaltenen Salze. Die Form aus einzelnen zu Krusten vereinigten Kör-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, 174.

hend stimmt mit der von Bromeis*) gegebenen Beschreibung der Pimelinsäure überein; um mich davon zu überzeugen, wurde das Silbersalz dargestellt. Die Lösung Ammoniaksalzes wurde in drei Portionen mit salpetersaurem Silber gefällt, die erhaltenen Niederschläge gaben die erste einen zu geringen, der dritte einen zu hohen, die zweite einen für die Formel $C_{14}H_{10}O_4 \left\{ \frac{1}{2} Ag \right\} O_4$ berechneten sich nahekommenden Silbergehalt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich ein Product, dessen durch fractionirte Reinigung erhaltenes Silbersalz nur einen Unterschied von wenigen Zehntel Procenten zeigte. Dasselbe Verfahren wurde auch für die andere Krystallisation in Anwendung gebracht; es wurde Alles so lange umkrystallisirt, bis das durch fractionirte Reinigung erhaltene Silbersalz mit einem für die folgenden berechneten Silbergehalte möglichst übereinstimmte. Nachdem im Vorhergehenden die Mittel angegeben wurden, wie ich mich bediente, um die einzelnen Glieder zu unterscheiden, gehe ich nun zur Beschreibung derselben über.

Lepargylsäure. — Die Krystallisation, welche sich aus der Lösung des Productes der Einwirkung der Salpetersäure zuerst in Gestalt weisser Körner ausscheidet, findet überall als Korksäure bezeichnet. Diese Säure ist schon durch eine Reihe von Analysen hinlänglich bekannt; um mich von der Reinheit derselben zu überzeugen, hielt ich es für überflüssig, eine bestätigende Analyse davon zu machen. Zu diesem Behufe wurde zuerst durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber ein Silbersalz dargestellt. Der Gehalt dieses Salzes an Silber war um mehr als ein Procent zu niedrig gegen den für die Formel $C_{13}O_4 \left\{ \frac{1}{2} Ag \right\} O_4$ berechneten; ich krystallisirte daher die Säure

Diese Annalen XXXV, 104.

um, stellte von den zuerst erhaltenen Körnern wieder ein Silbersalz dar, dieß ergab einen noch niedrigeren Silbergehalt; dadurch aufmerksam geworden, wurde der Silbergehalt mehrerer höheren Säuren nachgerechnet, der nach gefundene Silbergehalt kam dem für die Formel $\frac{C_{18}H_{16}O_8}{2 Ag}$ berechneten ziemlich nahe, 54,1 pC. statt 53,7 pC.

Die Korksäure enthielt demnach eine, wenn nicht mehrere höhere Säuren, die derselben Reihe angehörten und schwerer löslich als diese sein mußten. Der größte Theil der für Korksäure gehaltenen Säure wurde umkrystallisirt, bis die zuerst sich ausscheidende Portion von Neuem umkrystallisirt, bis ein Product erhalten wurde, dessen durch fraktionirte Fällung bereitetes Silbersalz genau mit dem für die Formel $C_{18}H_{16}O_8$ berechneten Gehalte übereinstimmte.

Die so erhaltene Säure bildet kleine runde, der Korksäure sehr ähnlich sehende, jedoch härtere Körnchen; dem Platinbleche geschmolzen erstarrt dieselbe zu einer perlstrahligen perlmutterglänzenden Masse, während die Korksäure nach dem Schmelzen zu einer länger strahligen, durchsichtigen krystallinischen Masse erkaltet. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer wie die der Korksäure. 10 Theile Wasser von 18° lösen 0,46 Theile Säure*). Schmelzpunkt, in einem feinen Haarröhrchen bestimmt, war bei 115° C. gefunden, jedoch war bei dieser Temperatur ein Theil geschmolzen, die Temperatur stieg bis 124°, bis der ganze Inhalt des Röhrchens geschmolzen war.

*) Die Löslichkeit wurde durch Titiren mit einer Natriumpotasslösung bekanntem Gehalte bestimmt. Dieses Verfahren bewährte sich gut, indem die Säure eine starke Reaction auf Lackmus gab. Ein Eindampfen der Lösung war deshalb nicht ausführbar, weil mit den Wasserdämpfen Säure sich verflüchtigte.

folgende Analysen wurden mit der bei $100^\circ C$. getrocknete Säure ausgeführt :

0,344 Grm. gaben 0,715 Kohlensäure und 0,267 Wasser *).

0,290 Grm. gaben 0,602 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

	berechnet		gefunden	
			L	II.
C_{18}	108	57,4	56,6	56,6
H_{16}	16	8,5	8,6	8,6
O_8	64	34,1	34,8	34,8
	188	100,0	100,0	100,0.

als Silbersalz, erhalten durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber, bildet ein weißes Salz, welches feucht am Lichte sich leicht verändert. Bei Trocknen hinterließen :

0,323 Grm. 0,174 Grm. Silber = 53,8 pC.

0,338 " 0,181 " " = 53,8 "

0,235 " 0,126 " " = 53,5 "

Bei der Analyse gaben :

0,467 Grm. 0,453 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,252 Silber.

0,681 Grm. 0,659 Kohlensäure und 0,211 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,367 Silber.

Alle diese, so wie folgende Analysen wurden im Sauerstoffstrom ausgeführt; die Substanz war in einem kleinen Platinschiffchen enthalten, welches in das Rohr geschoben wurde. Fast durchgängig wurde der Kohlenstoffgehalt bei der Säure zu niedrig gefunden, während bei dem Silbersalze die Zahlen die größte Uebereinstimmung zeigten. Diefs, wie das Zuniedrigfinden des Wasserstoffs konnte ich mir nicht erklären.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₈	108	26,8	26,4	26,3
H ₁₄	14	3,4	3,5	3,4
Ag ₂	216	53,7	53,7	53,8
O ₈	64	16,1	16,4	16,5
	402	100,0	100,0	100,0

Das Barytsalz, erhalten durch Sättigen der Säure frisch gefälltem kohlenurem Baryt, stellt nach dem dampfen und Trocknen neben Schwefelsäure eine porcellanartig undurchsichtige Masse dar. Dasselbe ist serfrei und nach der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{O}_4 \\ 2 \text{Ba} \end{matrix} \right.$ zusammengesetzt.

- I. 0,350 Grm. gaben 0,252 schwefels. Baryt = 42,3
 II. 0,277 „ „ 0,199 „ „ = 42,3
 III. 0,5695 „ „ 0,408 „ „ = 42,3

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₈	108	33,7	—	—	—
H ₁₄	14	4,3	—	—	—
Ba ₂	137	42,4	42,3	42,2	42,2
O ₈	64	19,6	—	—	—
	323	100,0.			

Der Aethyläther der Lepargylsäure wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Säure. Derselbe bildet eine gelblich gefärbte, nach Reinetten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser. Bei einem Versuche denselben zu destilliren färbte sich der Aether bei 260° braun, ohne dafs etwas überging.

0,2665 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Aethers gaben 0,623 Kohlensäure und 0,233 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{18}	156	63,9	63,7
H_{14}	24	9,8	9,9
O_8	64	26,3	26,4
	244	100,0	100,0.

Die erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel über die Identität dieser neuen Säure zu. Ich habe den Nalpargylsäure gewählt, und zwar ist derselbe gebildet durch Versetzung der Sylben der correspondirenden einbasigen Säure, der Pelargonsäure, um daran zu erinnern, daß diese Säure 18 Atome Kohlenstoff enthält.

Zur Gewinnung der Lepargylsäure war nicht alle Korksäure verwandt worden; der noch übrig gebliebene Theil wurde einer Behandlung mit Aether unterworfen, in der Voraussetzung, daß dieses Lösungsmittel wie Wasser zuerst die Säuren vom niedersten Atomgewichte auflöst; ich fand jedoch die Voraussetzung nicht bestätigt.

Ein Gewichtstheil Korksäure wurde mit 2 Gewichtstheilen Aether übergossen unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang gelassen, nach welcher Zeit die klare Lösung abgeseiht wurde; der Rückstand wurde wieder mit Aether übergossen, und so fort, bis nach viermaliger Behandlung alles gelöst war.

Jede Lösung wurde für sich verdunstet und getrennt abgewogen; von allen 4 Portionen wurde ein Silbersalz dargestellt; das des ersten Auszugs ergab 52 pC. Silber, das des zweiten 53,9 pC., das des dritten 55,5 pC., das des vierten 57 pC. Silber.

Der Aether hatte also zuerst im Wesentlichen die Säuren vom höchsten Atomgewichte gelöst; aus der ersten Lösung wurde eine Säure ausgeschieden, deren Silbersalz dem der Sebacylsäure nahe kam. Diese Säure wurde wiederholt aus

Wasser umkrystallisirt und so ein Körper erhalten, welcher feinen weissen, zart sich anfühlenden Körnchen besteht, schon bei 98° C. schmolz, dessen Ammoniaksalz mit Salpeter einen weissen flockigen Niederschlag gab.

0,2455 Grm. dieses Silbersalzes hinterliessen 0,126 Silber = 51,3 pC.; diese Zahl stimmt sehr mit der für Sebacylsäure berechneten überein, so dass ich diesen Körper dafür hielt, welches ich jedoch nicht durch die Analyse der Säure selbst bestätigt fand.

- I. 0,3132 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,636 Kohlen säure und 0,241 Wasser.
- II. 0,2872 Grm., ebenso getrocknet, gaben 0,5915 Kohlen säure und 0,2174 Wasser.

	gefunden			Sebacylsäure berechnet	
	I.	II.			
C	55,7	56,1	C ₃₀	120	59,4
H	8,1	8,3	H ₁₈	18	8,9
O	36,2	35,6	O ₈	64	31,7
	100,0	100,0		202	100,0.

0,2835 Grm. des Silbersalzes gaben 0,305 Kohlen säure und 0,1006 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,1458 Silber.

	gefunden			Sebacylsaures Silber berechnet	
	I.	II.			
C	29,3		C ₃₀	120	28,8
H	3,9		H ₁₈	16	3,8
Ag	51,4		Ag ₂	216	51,9
O	15,4		O ₈	64	15,5
	100,0			416	100,0.

Aus Mangel an Material war ich nicht im Stande, die Säure näher zu studiren. Aus der Analyse der Säure lässt sich die Formel C₃₀H₁₈O₁₀ berechnen, welche für

rent*) einer Säure beilegt, welche derselbe durch er aus Korksäure auszog; Laurent nannte die Säure Säure.

Korksäure. — Aus der Mutterlauge der Lepargylsäure durch weiteres Eindampfen die Korksäure rein erhalten. Die so erhaltene Korksäure stellt einzelne weisse, sich anfühlende Körner dar, welche beim Schmelzen auf dem bleche zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren. einem feinen Haarröhrchen fand ich den Schmelzpunkt bei C., bei welcher Temperatur jedoch erst ein Theil geschmolzen war; bei 128° war Alles geschmolzen.

100 Theile Wasser von 18° lösen 1,014 Theile Korksäure; eine heifs bereitete Lösung, welche nach dem Erkalten reichliche Menge Korksäure ausschied, enthielt bei 18° 10 Theilen noch 2,32 Theile Korksäure gelöst.

0,367 Grm. geschmolzener Korksäure gaben bei der Analyse 0,734 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	55,17	54,50
H_{14}	14	8,04	8,06
O_8	64	36,79	37,44
	174	100,00	100,00.

Das korksäure Silber stellt ein weisses Pulver dar; bei getrocknet gaben :

0,489 Grm. 0,269 Grm. Silber = 55,01 pC.

0,377 Grm. 0,207 Grm. Silber = 55,17 pC.

0,5705 Grm. 0,529 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, 172.

	berechnet		gefunden
C ₁₆	96	24,74	25,2
H ₁₂	12	3,09	3,3
Ag ₂	216	55,67	55,1
O ₈	64	16,50	16,4
	388	100,00	100,0.

Pimelinsäure. — Die Pimelinsäure bildet aus Wasser häufig umkrystallisirt Krusten, welche aus einzelnen länglichen Körnern bestehen, viel gröfser als die der Korksäure, die Körner sich nie zu Krusten vereinigen; unter der Loupe betrachtet lassen diese Körner durchaus keine Form erkennen.

In einem Kölbchen erhitzt giebt die Säure beim Schmelzen Wasser aus, ein Theil verflüchtigt sich in Form stechend zum Husten reizender Dämpfe, der gröfste Theil bleibt im Retörtchen zurück und färbt sich bei weiterer Einwirkung der Hitze dunkler. Sie schmilzt genau bei 130° C.

100 Th. Wasser von 18° lösen 2,56 Th. Säure, in siedendem Wasser ist dieselbe auferordentlich löslich. In heiß bereitete Lösung, welche nach dem Erkalten krystallin ausschied, enthielt bei 18° in 100 Th. noch 4,32 Th. Säure gelöst.

Die bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt, welcher für den aus der Formel C₁₄H₁₂O₈ berechneten zu niedrig war. Ich war erst über dieses Resultat; ich hatte eine Säure, deren Säuregehalt genau den für die Pimelinsäure berechneten Gehalt ergab. Bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt gab, welcher dem für die Adipinsäure berechneten nahe kam. Bei einem Sublimationsversuche hatte ich gefunden, dafs die geschmolzene Säure Wasser abgiebt*), ich erklärte mir daher den

*) Die Säuren der Reihe C_nH_{n-2}O₈ scheinen alle, wie die Oxal- mit 2 Aequivalenten Krystallwasser zu krystallisiren. Die Oxal-

igen Kohlenstoffgehalt durch einen Rückhalt an Wasser. Säure wurde nun längere Zeit einige Grade über ihren Siedepunkt erhitzt; diese Säure gab einen höheren Kohlenstoffgehalt, derselbe war jedoch immer noch zu niedrig. Es wurde nun versucht, die Säure zu destilliren und solche selbst in einem kleinen Retörtchen in einem Luftbade erhitzt; dieselbe gab reichlich Wasser aus, es verflüchtigte sich jedoch äußerst wenig, bei 280° färbte sich der Rückstand in der Retorte braun, das Erhitzen wurde deshalb nicht weiter gesetzt. Der braun gefärbte Inhalt in der Retorte schien nicht zur Analyse geeignet; derselbe wurde in einer Mischung von wasserfreiem Aether und Alkohol gelöst; die trübe Lösung setzte schwarze Flocken ab, welche durch Filtriren getrennt wurden; beim Verdunsten blieb eine schwach gefärbte Säure zurück, die bei der Analyse den richtigen Kohlenstoffgehalt gab.

Die bei 100° C. getrocknete Säure gab einen Kohlenstoffgehalt, welcher mit einer Säure plus 1 Atom Krystallwasser übereinstimmt; wahrscheinlich krystallisirt die Säure mit 2 Atom Wasser, wovon jedoch beim Trocknen an der Luft ein Theil verloren geht. Ein Versuch, dieses Wasser direct zu bestimmen, mißlang; es wurde nämlich eine

schmilzt bei 98° in ihrem Krystallwasser, verliert dasselbe schwierig, bei etwas höherer Temperatur sublimirt ein Theil wasserfrei, der größte Theil zersetzt sich unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ameisensäure. Bei den andern Gliedern geht beim Trocknen an der Luft ein Theil dieses Wassers verloren, ein anderer Theil beim Schmelzen, ein geringer Rückhalt davon wird hartnäckig festgehalten; dies scheint mir zu erklären, weshalb bei der Analyse der Säure immer ein zu geringer Kohlenstoffgehalt gefunden wurde. Für die Bernsteinsäure ist es bewiesen, daß dieselbe bei oft genug wiederholter Sublimation in das Anhydrid übergeht, für die andern Glieder findet dies ebenfalls statt, sofern dieselben unzersetzt flüchtig sind.

gewogene Quantität der Säure einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, über die geschmolzene Säure liefs ich in trockenen Luftstrom streichen, es verflüchtigten sich jedoch mit den Wasserdämpfen auch Säuretheilchen.

Bei der Analyse ergaben :

- I. 0,244 Grm. bei 100° getrockneter Säure 0,441 Kohlensäure und 0,163 Wasser.
- II. 0,274 Grm. 0,491 Kohlensäure und 0,183 Wasser

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	84	49,7	49,3	49,8
H ₁₃	13	7,6	7,4	7,4
O ₆	72	42,7	43,3	42,8
	169	100,0	100,0	100,0.

Von der geschmolzenen Säure gaben :

- I. 0,510 Grm. 0,961 Kohlensäure und 0,341 Wasser.
- II. 0,343 „ 0,642 „ „ 0,4055 „
- III. 0,4055 „ 0,7605 „ „ 0,274 „
- IV. 0,388 „ welche bei dem Destillationsversuch in Retorte geblieben, daraus durch wasserfreien Alkohol und Alkohol gelöst, 0,752 Kohlensäure und 0,274 Wasser.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₄	84	52,5	51,52	51,05	51,1	52,5
H ₁₃	12	7,5	7,40	7,60	7,4	7,5
O ₆	64	40,0	41,08	41,35	41,5	40,0
	160	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0

Das pimelinsäure Silber, erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber, ist ein weißes, am Licht wenig veränderliches Pulver.

bei 100° C. getrocknet hinterließen 0,400 Grm. 0,231 Silber = 57,7 pC.

0,5245 Grm. gaben bei der Analyse 0,430 Kohlensäure 0,132 Wasser.

in Schiffchen blieben 0,3205 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	22,46	22,39	—
H_{10}	10	2,67	2,70	—
Ag_2	216	57,75	57,30	57,7
O_8	64	17,12	17,61	—
	374	100,00	100,00.	

Die Barytverbindung wurde erhalten durch Sättigen der Lösung mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt; sie bildet beim Eindampfen weißse undurchsichtige warzige Krusten erkennbare Form, unter Wasser erscheinen diese Krusten durchsichtig. Das Salz ist wasserfrei nach der Formel



0,630 Grm. gaben 0,491 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	—	—
H_{10}	10	—	—
Ba_2	137	46,4	45,8
O_8	64	—	—
	295.		

Adipinsäure. — Die Adipinsäure stellt aus wässriger Lösung krystallisirt Krusten dar, welche aus einzelnen halbglänzenden, weißen, undurchsichtigen, weichen Warzen bestehen, die aus einer Aneinanderhäufung kleiner Kryställchen zusammengesetzt scheinen. In einem Kölbchen erhitzt, giebt sie beim Schmelzen zuerst Wasser aus, dann sublimirt die Säure in Gestalt langer feiner Nadeln. Beim Destilliren in einem Retörtchen verdichtet sich der übergelassene Theil in

dem Halse desselben zu einer strahlig - krystallinischen Masse ein Theil verdichtet sich beim Erkalten des Reibtrichens in Form langer Nadeln. Sie hinterläßt dabei einen geringen kohligen Rückstand. Sie schmilzt bei 140° C.

100 Theile Wasser von 18° lösen 7,73 Theile Säure eine heifs bereitete Lösung, welche beim Erkalten reichlich Krystalle absetzte, enthielt in 100 Theilen bei 18° C. nur 8,61 Theile gelöst.

Die bei 100° getrocknete Säure gab, wie die Pimelinsäure, bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt, welcher aus den aus der Formel $C_{12}H_{10}O_8$ berechneten zu niedrig war. Die erhaltenen Zahlen stimmten vielmehr sehr nahe mit der Säure, welche ein Atom Krystallwasser enthält; ein Versuch dieses Wasser zu bestimmen, mislang, wie bei der Pimelinsäure.

Von der bei 100° getrockneten Säure gaben :

- I. 0,376 Grm. 0,673 Kohlensäure und 0,224 Wasser.
 II. 0,3955 „ 0,673 „ „ 0,238 „
 III. 0,3873 „ 0,6805 „ „ 0,2365 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	46,4	46,2	46,4	47,6
H_{11}	11	7,0	6,6	6,6	6,8
O_8	72	46,6	47,2	47,0	45,4
	155	100,0	100,0	100,0	100,0

- I. 0,383 Grm. der geschmolzenen Säure gaben 0,673 Kohlensäure und 0,233 Wasser.
 II. 0,3779 Grm. längere Zeit unter der Luftpumpe getrockneter Säure gaben 0,6695 Kohlensäure und 0,233 Wasser.
 III. 0,4102 Grm. sublimirter Säure gaben 0,745 Kohlensäure und 0,246 Wasser.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	49,31	48,2	48,3	49,5
H_{10}	10	6,84	6,8	6,9	6,6
O_8	64	43,85	45,0	44,8	43,9
	146	100,00	100,0	100,0	100,0.

Das adipinsäure Silber ist ein weißes Pulver; bei 100° knet hinterließen 0,3385 Grm. 0,2055 Silber, = pC.

0,673 Grm. gaben bei der Analyse 0,485 Kohlensäure 0,431 Wasser. Im Schiffchen blieben 0,405 Silber.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	20,00	19,65
H_8	8	2,22	2,16
Ag_2	216	60,00	60,17
O_8	64	17,78	18,02
	360	100,00	100,00.

Die Barytverbindung, erhalten durch Sättigen der Säure kohlen-saurem Baryt, bildet neben Schwefelsäure getrocknete undurchsichtige warzige Massen. Das Salz ist berei nach der Formel $C_{12}H_8O_4 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ 2 Ba \end{matrix} \right\}$ zusammengesetzt.

0,615 Grm. dieses Barytsalzes gaben 0,498 schwefel-säure Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	—	—
H_8	8	—	—
Ba_2	137	48,0	47,5
O_8	64	—	—
	281.		

Die Kalkverbindung bildet dem Barytsalze ähnliche weiße undurchsichtige warzige Massen, welche unter Wasser durchsichtig erscheinen.

0,5785 Grm. verloren von 100 bis 200° 0,0505 Wasser und gaben 0,378 schwefelsauren Kalk. Diese gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_8O_4 \left. \vphantom{C_{12}H_8O_4} \right\} O_4 + 2HO$.

	berechnet		gefunden
C_{12}	120	—	—
H_8	8	—	—
Ca_2	40	19,8	19,2
O_8	64	—	—
2 HO	18	8,9	8,7
	202.		

Lipinsäure. — Diese von Laurent *) aufgefundene Säure war seither von keinem Forscher unter den Oxydationproducten der Fette mit Salpetersäure mehr aufgefund worden, so daß Zweifel über die Existenz dieser Säure entstanden waren, wozu besonders die von Laurent angegebene procentische Zusammensetzung Veranlassung gab. Arppe **) war der Erste, welcher durch Vergleichung der procentischen Zusammensetzung der Bernsteinsäure mit der Lipinsäure die Vermuthung aussprach, dieselbe sei identisch mit ersterer. Gerhardt ***) ließ darauf hin durch Bräuer eine Analyse und vergleichende Studien zwischen der Lipinsäure und der Bernsteinsäure anstellen, welche zu dem Resultate führte, daß die von Laurent Lipinsäure genannte Säure, wovon Gerhardt eine Probe besaß, nichts als Bernsteinsäure sei. Nichts desto weniger existirt die Lipinsäure doch; Laurent belegte sie mit diesem Namen und analysirte eine lipinsäurehaltige Bernsteinsäure, nicht, wie Arppe glaubt, eine Bernsteinsäure, welcher etwas Pimelin-

*) Ann. de Chim. et de Phys. LXVI, 169.

**) Diese Annalen XCV, 251.

***) Traité de Chim. org. IV, 923.

nsäure beigemischt war, in welchem Falle Arppe die
 anz der Adipinsäure für zweifelhaft hält. Es existirt für
 Zusammensetzungs-differenz C_2H_2 der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$,
 $C_8H_6O_8$ bis $C_{20}H_{18}O_8$, eine Säure, welche sich durch
 dirte Fällung nicht weiter spalten läßt und sich durch
 ausgesprochene physikalische und chemische Eigen-
 ten, sowohl für sich, als auch in ihren Salzen von dem
 ergehenden und folgenden Gliede unterscheidet.

Laurent*) legte seiner Lipinsäure die Formel $C_{10}H_8O_{10}$,
 welche Formel auch Gerhardt annimmt. Gmelin**) derselben die Formel $C_{10}H_8O_8$ bei; nach diesen Formeln
 te die Säure der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ nicht an. Das Resultat
 r Analysen führt zu der Formel $C_{10}H_8O_8$, so daß die
 Säure an die Stelle der von Gerhardt in die Reihe
 nommenen Pyroweinsäure gehört, welche durchaus mit
 lipinsäure nicht identisch ist.

Bei der Lipinsäure ist die Erwähnung der Schlieper'-
 Arbeit***) über die Oxydationsproducte der Fettsäure
 Salpetersäure am Orte. Schlieper fand als einziges
 ct der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure die
 weinsäure; die Resultate seiner Analyse stimmen mit der
 ie Pyroweinsäure berechneten procentischen Zusammen-
 ng recht gut, im Silbersalz fand derselbe jedoch 2 bis
 zu wenig. Arppe †), welcher eine gründliche Unter-
 ng der Pyroweinsäure angestellt hat, wiederholte die
 it von Schlieper und zeigte, daß derselbe ein Säure-
 nge analysirt hat. Arppe fand unter den Oxydations-
 ucten der Fettsäure eine neue Säure, die Oxypyrolsäure

*) *Traité de Chim. org.* II, 122.

*) *Handbuch d. org. Chem.* V.

*) *Diese Annalen* LXX, 121.

*) *Dieselbst* XCV, 251.

und Bernsteinsäure. Die Oxypyrolsäure von Arppe ist jedoch sicher nichts als Pimelinsäure, wie aus der Vergleichung der angegebenen Eigenschaften in Bezug auf äußeres Aussehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Gehalt des Silbersalzes denen der Pimelinsäure hervorgeht. Sicher finden sich unter den Oxydationsproducten der Fettsäure außer Bernsteinsäure auch Adipin- und Lipinsäure.

Die Lipinsäure unterscheidet sich in ihrem äußeren Aussehen wesentlich von den vorhergehenden Gliedern der Reihe $C_nH_{2n-2}O_6$. Sie bildet aus Wasser krystallisirt durchscheinende Krusten, welche aus der Aneinanderlagerung zahlreicher harter Warzen bestehen, die wieder aus der Anhäufung von kleinen Prismen gebildet sind. In einer concentrirten Lösung krystallisirt häufig ein Theil von der Oberfläche der Flüssigkeit aus; es entstehen dann nach oben flache, nach unten halbkugelige Warzen, welche sich in Kränzen vereinigen; es ist dieſe eine Eigenschaft, die zwar nicht ausschließlich der Lipinsäure zukommt, doch die Erscheinung bei ihr am häufigsten und schönsten.

In einem Retörtchen erhitzt giebt sie reichlich Wasser und destillirt dann unter Hinterlassung eines kleinen kohlenstoffreichen Rückstandes über. Die einmal destillirte Säure sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern schon bei 100° in Gestalt leuchtend glänzender Nadeln. Bei oft genug wiederholter Destillation geht die Lipinsäure nach und nach in das Anhydrid über. Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 151° C. gefunden.

100 Theile Wasser von 18° C. lösen 10,56 Th. Lipinsäure.

- I. 0,362 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,362 Kohlensäure und 0,194 Wasser.
- II. 0,3515 Grm. geschmolzener Säure gaben 0,574 Kohlensäure und 0,198 Wasser.
- III. 0,4363 Grm. einmal sublimirter Säure gaben 0,4363 Kohlensäure und 0,223 Wasser.

0,3515 Grm. zweimal sublimirter Säure gaben 0,6135 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

berechnet		gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
10	60	45,5	44,10	44,3	46,9	47,4
8	8	6,0	5,95	6,2	5,6	5,1
6	64	48,5	49,95	49,5	47,5	47,5
132		100,0	100,00	100,0	100,0	100,0.

Das lipinsaure Silber bildet ein weißes Pulver.

0,412 Grm. bei 100° C. getrocknet hinterließen 0,258 r = 62,3 pC.

0,411 Grm. gaben 0,255 Silber = 62,04 pC.

0,531 Grm. dieses Salzes gaben bei der Elementaranalyse 0,338 Kohlensäure und 0,093 Wasser.

0,5435 Grm. Silbersalz von einer andern Portion Lipin-
s bereitet gaben 0,341 Silber = 62,7 pC.

0,6865 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,425 Kohlen-
säure und 0,108 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,430 Grm. Silber.

0,704 Grm. gaben 0,436 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

gefunden		berechnet			
		I.	II.	III.	
C ₁₀	60	17,34	17,35	16,88	16,90
H ₈	6	1,73	1,93	1,76	1,73
Ag ₂	216	62,40	62,11	62,50	62,50
O ₈	64	18,53	18,61	18,86	18,87
346		100,00	100,00	100,00	100,00.

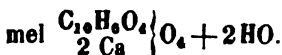
Der lipinsaure Kalk, erhalten durch Sättigen der Säuren
kohlensaurem Kalk, bildet nach dem Abdampfen und
trocknen neben Schwefelsäure eine weißse undurchsichtige
Masse.

0,600 Grm. dieses Kalksalzes neben Schwefelsäure ge-

trocknet verloren von 100 bis 200° 0,058 Wasser
gaben 0,4215 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,535 Grm. gaben 0,380 schwefelsauren Kalk.

Das Salz enthält 2 Atome Krystallwasser nach der



	berechnet		gefunden	
			I	II
C ₁₀	60	—	—	—
H ₆	6	—	—	—
Ca ₂	40	21,2	20,7	20,9
O ₈	64	—	—	—
2 HO	18	9,5	9,6	—
	188.			

Das lipinsaure Natron, erhalten durch Sättigen der S mit kohlen-saurem Natron, bildet neben Schwefelsäure gelbe Krystalle in Form flacher rhombischer Säulen, welche dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen. In der Luft verwittern dieselben leicht; das Salz läßt sich bei 220° ohne Zersetzung erhitzen, der Wasserverlust bei dieser Temperatur entspricht am nächsten 12 Aequivalenten.

I. 0,782 Grm. verloren bis 200° 0,310 Wasser und gaben 0,398 schwefelsaures Natron.

II. 0,767 Grm. verloren 0,296 Wasser und gaben 0,398 schwefelsaures Natron.

III. 0,352 Grm. verloren 0,136 Wasser und gaben 0,216 kohlen-saures Natron.

	berechnet		gefunden		
			I	II	III
C ₁₀	60	—	—	—	—
H ₆	6	—	—	—	—
Na ₂	46	16,20	16,4	16,7	17,01
O ₈	64	—	—	—	—
12 HO	108	38,02	39,7	38,5	38,60
	284.				

Da die Lösung des lipinsauren Ammoniaks durch schwarzes Kupferoxyd nicht gefällt wird, so versuchte ich die Fällung des Kupfersalzes durch Sättigen der Säure mit basischem Kupferoxyd. Ich erhielt eine grüne Lösung, welche beim Eindampfen schuppige Krystalle absetzte, die nicht die neutrale Verbindung nicht darstellten, sondern ein Gemenge des Salzes mit noch unverbundener Säure. Durch fortgesetztes Kochen der Säure mit überschüssigem basischem Kupferoxyd war ich nicht dahin gelangt, die Verbindung zu erhalten. Von den grünen Krystallschuppen wurde eine gewogene Menge in einem Platintiegel zwischen 150 und 200° erhitzt, bis derselbe an Gewicht nicht mehr abnahm. Durch das Erhitzen wurde die unverbundene Lipinsäure verjagt, das Salz blieb bei dieser Temperatur unverändert.

0,1775 Grm. dieses blaugrünen Salzes hinterließen beim Erhitzen an der Luft 0,0715 Kupferoxyd = 32,05 pC. Kupfer.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	—	—
H_6	6	—	—
Cu_2	64	32,9	32,05
O_8	64	—	—
	<hr/>		
	194.		

Um mich zu überzeugen, in wie fern die von einigen Forschern angenommene Identität der Lipinsäure mit der Pyroweinsäure richtig sei, stellte ich einige vergleichende Versuche an.

Beiden Säuren kommt dieselbe empirische Formel $C_{10}H_6O_8$ zu; die Pyroweinsäure krystallisirt deutlich in schiefen Prismen von rhombischer Basis, die Lipinsäure konnte nur in Form von Warzen erhalten, ohne erkennbare

Die Pyroweinsäure ist viel löslicher als die Lipinsäure, erstere schmilzt bei 110°, letztere bei 151°.

Das Ammoniaksalz der Pyroweinsäure wird durch Chlorcalcium gefällt, der pyroweinsaure Kalk bildet ein weißes krystallinisches Pulver; das Ammoniaksalz der Lipinsäure wird durch Chlorcalcium nicht gefällt. Diefs sind Unterschiede, welche stark gegen die Identität dieser zwei Säuren sprechen.

Bernsteinsäure. — Die Bernsteinsäure, aus der leuchtenden Mutterlauge erhalten, bildet aus Wasser krystallisirt eine durchscheinende Warzen, aus strahlig zusammengefügte Nadeln bestehend; aus Alkohol krystallisirt erscheint dieselbe in der Form langer dünner Blättchen.

- I. 0,481 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,225 Wasser.
- II. 0,421 Grm. einmal sublimirte Säure gaben 0,672 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

	berechnet		gefunden
			I
C ₈	48	40,68	40,87
H ₆	6	5,09	5,19
O ₈	64	54,23	53,94
	118	100,00	100,00
			II
C ₈	48	44,04	43,50
H ₆	5	4,59	4,95
O ₇	56	51,37	51,55
	109	100,00	100,00

- Von dem Silbersalz bei 100° getrocknet gaben :
- 0,444 Grm. 0,287 Silber = 64,6 pC.
- 0,336 Grm. 0,217 Silber = 64,5 pC.
- 0,573 Grm. 0,300 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_8	48	14,46	14,15
H_4	4	1,20	1,40
Ag_2	210	64,80	64,55
O_8	64	19,54	19,90
	332	100,00	100,00.

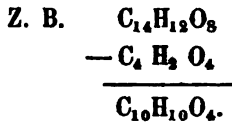
Versuche, welche angestellt wurden, in der letzten Mut-
ige, die Oxalsäure, oder die Säure zwischen dieser und
ernsteinsäure aufzufinden, hatten ein negatives Resultat.

Durch die vorstehende Arbeit ist die Reihe der zwei-
 chen organischen Säuren von der allgemeinen Formel
 $\dots O_8$ um ein Glied vermehrt, und die Existenz eines
 elhaften festgestellt worden, so dafs die Reihe nun aus
 nden Gliedern besteht :

Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$
Fehlt	$C_6 H_4 O_8$
Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$
Lipinsäure	$C_{10} H_8 O_8$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$
Lepargylsäure	$C_{18} H_{16} O_8$
Sebacylsäure	$C_{20} H_{18} O_8$.

Alle Glieder ausser dem letzten sind als Producte der
 irkung von Salpetersäure auf Fette nachgewiesen. Ihre
 zungsproducte sind noch fast gar nicht bekannt. Ger-
 it führt von mehreren Gliedern an, dafs dieselben durch
 elzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasser-
 in flüchtige Säuren übergehen; so fand derselbe, dafs
 imelinsäure bei dieser Behandlung eine flüchtige Säure
 von dem Geruche der Baldriansäure. Ist diefs der Fall,
 ürden alle Glieder durch Schmelzen mit Kalihydrat in

eine einbasische fette Säure übergeben, welche 4 Atome Kohlenstoff, 2 Atome Wasserstoff und 4 Atome Sauerstoff weniger enthält, als die zweibasische Säure, woraus sie entstanden.



In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften war es von Interesse, ähnliche Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche sie Kopp für die Glieder anderer homologer Reihen auffand.

In dem äußeren Ansehen sind es immer zwei Glieder, welche nahe stehen, das erste und das letzte Glied stehen allein.

Oxalsäure

Bernstein- und Lipinsäure

Adipin - „ Pimelinsäure

Kork - „ Lepargylsäure

Sebacylsäure.

Die Löslichkeit nimmt ab mit der Höhe des Molekulargewichtes, ohne dafs aus den Versuchen eine constante Zunahme für den Unterschied von C_2H_2 hervorgeht.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 0,46 Theile Lepargylsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 1,04 Theile Bernsteinsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 2,56 Theile Lipinsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 7,73 Theile Adipinsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 10,56 Theile Korksäure.

100 Theile Wasser bei 10° C. lösen 20,00 Theile Bernsteinsäure (Lecanu und Serbat).

Die Schmelzpunkte ergaben folgende Unterschiede :

Die Sebacylsäure	schmilzt bei	127°	
„ Lepargylsäure	„	118°	} 6
„ Korksäure	„	124°	
„ Pimelinsäure	„	130°	} 6
„ Adipinsäure	„	140°	
„ Lipinsäure	„	151°	} 10
„ Bernsteinsäure	„	180°	

Außer dem letzten Glied, dessen Schmelzpunkt höher als der der beiden vorhergehenden, nimmt der Schmelzpunkt mit der Höhe des Atomgewichtes ab, und zwar zwischen 6 und 11 Grad.

Es schien mir außerdem nicht überflüssig, das Verhalten Ammoniaksalzes der verschiedenen Glieder gegen einige Reagentien zu prüfen, um darauf etwa eine sicherere und vollere Trennung zu gründen, als durch fractionirtes Schmelzen.

Die folgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht über :

	CuSO_3	$\text{PbO}\bar{\text{A}}$	FeOSO_3	Fe_2Cl_3	BaCl	CaCl
Lepargylsaurer Ammoniak	Blaugrüner Niederschlag	Weißer Niederschlag	Weißlicher Niederschlag	Hellzigeleirther Niederschlag	Nichts. Auf Zusatz von Weingeist entsteht ein galtertartiger Niederschlag	Gelatinöser Niederschlag
Korksaurer Ammoniak	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen
Pimelinsaurer Ammoniak	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen	Der Niederschlag auf Zusatz von Weingeist ist körnig	Auf Zusatz von Alkohol entsteht ein Niederschlag
Adipinsaurer Ammoniak	Der Niederschlag entsteht erst nach einiger Zeit	defsgleichen	Nichts	Dunkelzigeleirther Niederschlag	defsgleichen	Der auf Zusatz von Alkohol entstehende Niederschlag löst sich größtentheils
Lipinsaurer Ammoniak	Nach längerer Zeit entsteht eine schwache Trübung	Der anfänglich entstehende Niederschlag löst sich zum Theil wieder	Nichts	defsgleichen	Der Niederschlag auf Zusatz von Weingeist wird krystallinisch	defsgleichen
Bornsteinsaurer Ammoniak	Klar	Weißer Niederschlag, welcher sich wieder löst	Nichts	defsgleichen	defsgleichen	defsgleichen

Seite 262 dieser Abhandlung erwähnte ich eines dicken Körpers, der neben den in Wasser löslichen zwei Säuren bei der Oxydation der höheren fetten Säure aus Cocosnussöl mittelst Salpetersäure erhalten wurde. Laurent*) erwähnt eines ähnlichen Körpers, welcher aus Oelsäure erhaltene Korksäure verunreinigte und beim Erhitzen derselben in der Lösung in Form kleiner Oelkügelchen vertheilt war, welche sich erst nach längerem Stehen unter Wärme an dem Boden des Gefäßes sammelten.

Thomson**) erwähnt eines ölartigen Körpers, welcher aus Stearinsäure mittelst Salpetersäure erhaltene Marfäure verunreinigte, sich mit Kali blutroth färbte, welche Eigenschaft meinem Product auch zukommt. Beide Chemiker haben weiter keine Untersuchung über die Natur dieses Körpers an.

Die Substanz stellte eine dicke zähe Masse schwerer als Wasser dar, in der einzelne weiße Körner zu bemerken waren. Diese weißen Körner waren von dem Aussehen der Korksäure; zur Reinigung davon wurde der Körper wiederholt mit heissem Wasser behandelt. Das Auswaschen dieser Substanz ging schwierig von statten, indem die einzelnen Körner, von der öligen Masse umhüllt, dem Lösungsmittel wenig Angriffspunkte boten.

Die durch wiederholtes Waschen gereinigte Substanz war gelbröthlicher Farbe, syrupdick, spec. Gewicht 1,093 bei 30° C., sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Salpetersäure, von stark bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz bald dunkel, bei weiterem Steigen der Temperatur wird dieselbe unter gelinder Verpuffung zum Husten rei-

Ann. de Chim. et de Phys. LXVI, 158.

Diese Annalen XXXV, 87 u. 97.

J. Chem. u. Pharm. CIV. Bd. 3. Heft.

zende, nach salpetriger Säure riechende Dämpfe aus, verbrennt dann vollständig. Der beim Verbrennen auftretende Geruch und das Verpuffen liefs mich vermuthen, die Substanz sei ein Nitrokörper. Von dem Stickstoffgehalt überzeugte ich mich sicher durch Erhitzen mit Natronkalk.

Die Substanz neutralisirt die Lösung von Kali und Ammoniak vollständig, die Lösung in Kali ist tiefroth, die in Ammoniak mehr gelbroth; beim Eindampfen erhält man eine dicke Masse, welche sich nach und nach an der Luft dunkel schwarzbraun färbt, ohne Spur von Krystallisation zu zeigen.

In der Lösung des Ammoniaksalzes bringen Baryt-, Kalium-, Blei- und Kupfersalze flockige Niederschläge hervor, welche sich beim Umrühren zu pflasterartig zähen Massen zusammenballen. Salpetersaures Silber erzeugt einen gelblich-weißen flockigen Niederschlag, welcher an der Luft rasch schwarzbraun wird.

Das Silbersalz war unter allen Verbindungen mit Ammoniak die einzige, welche sich zur Untersuchung über die Natur dieses Körpers eignete; von anderen Verbindungen ist mir noch den Aethyläther zur Analyse geeignet. Der Aether wurde leicht erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung des Körpers; das Waschen mit einer verdünnten Lösung von kohlenstoffhaltigem Natron wurde der Aether von der etwa nicht ätherlöslichen Säure befreit, dann mit Wasser gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Der Aether ist eine gelbe Flüssigkeit von dünnerer Consistenz als die Säure, hat das spec. Gew. 1,031 bei 18° C., besitzt einen angenehmen Obstgeruch.

Das Silbersalz, bereitet durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber bei möglichem Lichtabschlusse, bildet nach dem Trocknen neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe eine gelblich-graue krümelige Masse.

Von dem Silbersalz wurde behufs der Analyse zu verschiedenen Malen welches bereitet; die Salze der verschiedenen Bereitungen ergaben bei der Analyse kein übereinstimmendes Resultat.

Von dem Silbersalz der ersten Portion wurde eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung gemacht; selbe ergab folgendes :

0,375 Grm. dieses Salzes hinterließen 0,134 Silber.

0,3345 Grm. gaben beim Verbrennen 0,376 Kohlensäure und 0,142 Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode wurden 1,0595 Grm. Silbersalz verwandt; diese gaben CC. Stickgas gemessen bei 7° und 331,7'' Druck.

C	30,46
H	4,71
N	6,80
Ag	35,73
O	22,30
	100,00.

Das Ergebnifs dieser Analyse stimmt am nächsten mit der Säure von der Formel $C_{16}H_{15}NO_4$ überein; es wäre die Nitrocaprylsäure.

Das Ergebnifs der Analyse der später dargestellten Silbersalze war folgendes :

0,862 Grm. Silbersalz hinterließen 0,2935 Silber.

0,560 Grm. gaben 0,691 Kohlensäure und 0,260 Wasser.

0,393 Grm. Silbersalz hinterließen 0,126 Silber.

0,649 " " " 0,212 "

0,442 " gaben 0,583 Kohlensäure und 0,252 Wasser.

	II.	III.
C	33,57	35,97
H	5,64	6,30
Ag	34,04	31,90.

Die Analyse mit der Substanz selbst wurde in der Art ausgeführt, daß dieselbe in einen etwa 6 Zoll langen Glasröhrchen geträpfelt wurde, dieser wurde in das Verbrennungsröhrchen geschoben und das Kupferoxyd darüber gegossen; in dem Aether wurde eben so verfahren.

I. 0,361 Grm. der Substanz gaben 0,7195 Kohlensäure und 0,270 Wasser.

II. 0,361 Grm. gaben 0,652 Kohlensäure und 0,253 Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode wurde 0,6015 Grm. der Substanz verwandt, diese gab 47 CC. Stickgas gemessen bei 16° C. und 333,15^{mm} Druck.

	I.	II.
C	49,22	49,03
H	7,60	7,73
N	8,86	—

0,328 Grm. Aether gaben 0,669 Kohlensäure und 0,231 Wasser.

C	55,4
H	8,9.

Die Analysen der Silbersalze beweisen zur Genüge, daß der Körper aus einem Gemenge mehrerer nitrirten Säuren besteht, die zu trennen unmöglich war. Es wurde außerdem die Lösung des Ammoniaksalzes in drei Portionen fractionirt gefällt; diese Fällungen ergaben folgende Resultate:

I. Fällung.

0,634 Grm. hinterließen 0,183 Silber = 28,89 pC.

0,712 " " 0,209 " " 29,3 "

II. Fällung.

0,426 Grm. hinterließen 0,142 Silber = 33,3 pC.

0,369 " " 0,121 " " 32,8 "

III. Fällung.

0,487 Grm. hinterließen 0,182 Silber = 37,4 pC.

0,335 " " 0,124 " " 37,0 "

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit der Zusammensetzung zweier Nitrosäuren, der Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure, so stimmen die Analysen der Säure mehr ersterer, die der Silbersalze mehr mit letzterer, so daß der Körper ein Gemenge beider zu sein und letztere vorherrschend zu enthalten scheint.

Nitrocaprylsäure			Nitrocaprinsäure			
berechnet		gefunden		berechnet		
		I.	II.			
96	50,7	49,22	49,03	C_{20}	120	55,3
15	7,9	7,60	7,73	H_{19}	19	8,7
14	7,4	8,86	—	N	14	6,4
64	34,0	—	—	O_8	64	29,6
189	100,0				217	100,0

Nitrocaprylsaures Silber

	berechnet		gefunden
			I.
C_{16}	96	32,4	30,46
H_{14}	14	4,7	4,70
N	14	4,7	6,80
Ag	108	36,4	35,73
O_8	64	21,8	—
	296	100,0.	

Nitrocaprinsaures Silber

	berechnet		gefunden	
			II.	III.
C_{20}	120	37,1	33,57	35,97
H_{18}	18	5,2	5,14	6,30
N	14	4,3	—	—
Ag	108	33,2	34,04	31,90
O_8	64	21,2	—	—
	324	100,0.		

Nitrocaryl-Aethyläther

	$\left. \begin{matrix} H_{14} \\ C_{16}C_4H_8 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_4$		
C ₃₀	120	55,3	gefunden 55,4
H ₁₉	19	8,7	8,9
N	14	6,4	—
O ₈	64	29,6	—
	217	100,0	

Nitrocaprin-Aethyläther

	$\left. \begin{matrix} H_{12} \\ C_{20}C_4H_8 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_4$		
C ₂₄	144	56,5	
H ₂₃	23	7,3	
N	14	5,7	
O ₈	64	25,1	
	245	100,0	

Die Bildung dieser Nitrosäuren vermittelt sicher den Uebergang zwischen den einbasischen fetten Säuren und den zweibasischen, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure daraus entstehen.

Die Wirkung der Salpetersäure scheint in der Art sich zu finden, daß aus den höheren Fettsäuren niedere entstehen, diese werden entweder nitriert, oder destilliren unverändert ab, wie die Oenanthylsäure und verwandte. Ein Theil des Kohlenstoffs tritt wohl in Form noch flüchtigerer Producte auf, wofür das Auftreten des die Respirationsorgane so heftig reizenden Körpers zu sprechen scheint. Durch weitere Einwirkung der Salpetersäure entstehen aus dem Gemenge der Nitrosäuren die verschiedenen zweibasischen Säuren, obgleich dabei das Auftreten von Oenanthylsäure, noch das des in den Respirationsorgane reizenden flüchtigen Körpers bemerkt wurde.

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen ;

nach *W. Gibbs* und *F. Genth*.

(Schluss der S. 174 abgebrochenen Abhandlung.)

Luteokobalt - Salze.

Die Luteokobalt-Salze sind gelb oder braungelb gefärbt, lassen sich fast alle gut krystallisirt erhalten. Sie sind Allgemeinen leichter löslich in Wasser, als die entsprechenden Rosekobalt-Salze; die Lösungen sind braungelb. Luteokobalt-Salze zeigen bei Gegenwart von Säuren Allgemeinen grosse Beständigkeit, werden aber durch ihres Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt. In neutralen alkalischen Lösungen werden diese Salze, wie die deren Kobaltbasen, bei dem Kochen leicht zersetzt. Fast schmecken rein salzig. Die wasserhaltigen Luteokobalt-Salze verwittern im Allgemeinen in trockener Luft oder im Vacuum und werden undurchsichtig, eigenthümlich porcellanartig glänzend und röthlichbraun. Die Luteokobalt-Salze entstehen, wie die Salze der anderen hier beschriebenen Kobaltsalze, durch directe Oxydation ammoniakalischer Koballösungen; sie finden sich auch häufig unter den Zersetzungsproducten der Rosekobalt- und der Purpurekobalt-Salze. Das Luteokobalt ist bemerkenswerth, sofern die Constitution des Roseokobalts ($5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) einfacher ist als die des Luteokobalts ($\text{H}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$). Das Luteokobalt ist, wie das Roseokobalt, dreisäurige Base.

Luteokobalt - Chlorid. — Eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt, welcher eine reichliche Menge grob gepulverten Chlorammoniums zugesetzt ist, bildet bei mehrtägigem Stehen an der Luft oft keine Spur von Rosekobalt- oder Purpurekobalt-Chlorid, sondern scheidet am Boden des

Gefäßes orangegelbe Krystalle von Luteokobalt-Chlorid. Wenn eine weitere Menge des letzteren Salzes wird durch Zugabe von Salzsäure zu der überstehenden Flüssigkeit zugesetzt. Das so erhaltene Salz läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus seiner Lösung in heißem Wasser leicht reinigen. Diese Art der Darstellung gelingt indessen nicht immer, da manchmal sich nur Roseokobalt- und Purpureokobalt-Chlorid mit kaum einer Spur von Luteokobalt-Chlorid bilden. In der Regel stets gelingt es indessen bei Anwendung einer schwefelsauren Kobaltoxydul und Chlorkobalt enthaltenden Lösung, die entsprechenden Salze des Luteokobalts zu erhalten. Die durch diese entstehende, Chlor und Schwefelsäure enthaltende Doppelsalze (vgl. S. 304) giebt bei dem Kochen mit Salzsäure und Calciumbaryum eine Lösung, aus welcher das Luteokobalt-Chlorid durch wiederholtes Krystallisiren rein gewonnen werden kann. Bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich das Salz in schönen bräunlich-orangefarbenen Krystallen aus, nach Dana's Bestimmung rhombisch sind und deren Form die der des schwefelsauren Luteokobalts viele Uebereinstimmungen hat. Die Krystalle zeigen hemiedrische Ausbildung, ∞P $\checkmark \infty . 3 \checkmark \infty$, nur an Einer Seite der Makrodiagonale Flächen $\infty \checkmark 3$, und von $\frac{1}{2} P$ vier in Einer Zone liegenden Flächen; es ist $\infty P : \infty P = 113^{\circ} 16'$, $\checkmark \infty : \checkmark \infty$ an Hauptaxe $= 112^{\circ} 2'$, $3 \checkmark \infty : 3 \checkmark \infty$ daselbst $= 52^{\circ} 26'$. Reguläroctaëdern, die Fremy für dieses Salz angiebt, werden es nie erhalten. Das Luteokobalt-Chlorid zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe sind die ordentlich gebrochenen Strahlen blafs-violett, die außerordentlich gebrochenen orange-violett. Sein spec. Gewicht ist 1,7016 bei 20°. Das Salz löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisiert bei dem Abkühlen der Lösung größtentheils wieder aus. Es wird durch Salzsäure und die Chlorverbindungen der Alkalien nicht gefällt, wird es unverändert gefällt. Bei dem Kochen mit Schwefel-

entwickelt das Salz reichliche Mengen Chlorwasserstoff; läßt sich letzterer nicht leicht vollständig austreiben, dafs zugleich ein Theil des entstehenden schwefelsauren zersetzt würde. Das Salz wird durch kochende Ammoniakflüssigkeit langsam zersetzt, wobei sich als Zersetzungsproducte nur Chlorammonium und ein dunkelbraunes Kobaltchlorid nachweisen liefsen. Reducirende Agentien wirken im Allgemeinen auf dieses Salz ebenso ein, wie auf Rosekobalt- oder Purpurekobalt-Chlorid; doch liefsen sich durch Behandlung des Luteokobalt-Chlorids mit schwefliger Säure und mit Wasserstoffoxyd ähnliche Zersetzungsproducte, wie die aus den gegebenen beiden anderen Chloriden erhaltenen, nicht hervorbringen. Das Luteokobalt-Chlorid hat grofse Neigung, mit anderen Metallen Doppelsalze zu bilden. Seine Zusammensetzung ist wie auch Fremy und Rogojski angegeben, $6\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3$:

	berechnet	gefunden			
Kobalt	22,06	22,05	22,01	22,11	22,02
Chlor	39,79	39,68	39,78	—	—
Wasserstoff	6,73	6,68	6,73	—	—
Stickstoff	31,42	31,49	31,34	—	—

Das Luteokobalt-Chlorid giebt mit Jodkalium einen glänzend gelben, mit Bromkalium einen weniger glänzenden Niederschlag, mit Ferrocyankalium einen chamoisfarbenen, bei dem Kochen sich schwärzenden Niederschlag, mit Natriumcyankalium gelbe, fast unlösliche Nadeln, mit Kobaltidcyanidkalium einen blafs-rehfarbigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag, mit Goldchlorid glänzende gelbe körnige Krystalle, mit Platinchlorid gelbe oder orange-gelbe Nadeln, mit kohlensaurem Kali einen glänzend gelben Niederschlag, mit oxalsaurem Kali einen in Oxalsäure löslichen röthlichgelben Niederschlag, mit dreibasisch-phosphorsaurem Natron nach kurzer Zeit einen gelben, mit pyrophosphorsaurem Natron einen schwach röthlichgelben, mit pikrinsaurem Ammoniak einen gel-

ben, aus seideartigen Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch ätzende und kohlen saure Alkalien wird das Salz der Kälte nicht gefällt, mit Schwefelammonium giebt es einen schwarzen Niederschlag.

Verbindung von Luteokobalt-Chlorid und Platinchlorid

— Diese Verbindung wird bei der Vermischung der Lösungen beider Salze sofort niedergeschlagen, bei Anwendung concentrirter Lösungen mit Orangefarbe, bei Anwendung verdünnterer in Form gelber Nadeln, die einen anderen Gehalt an Krystallwasser besitzen und in welche der orangefarbene Niederschlag durch Auflösen in einer großen Menge heißen Wassers und Krystallisirenlassen umgewandelt werden kann. Die gelben Nadeln sind nach Dana's Bestimmung anscheinend monoklinometrisch, die Combination $\infty P . \infty P : OP$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $107^{\circ} 0' P : \infty P \infty = 114^{\circ} 15'$; häufig finden sich Zwillingkrystalle mit OP als Zusammensetzungsfläche. Das Doppelsalz löst sich nur sehr wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser; bei mäßigem Erhitzen entwickelt es Ammoniak, Chlorammonium und wird es zu einer grünen Masse, die in Lösung in Wasser kugelförmige Aggregate von kleinen orangefarbenen, lichgelben Krystallen giebt, die nicht genauer untersucht wurden; Zink zersetzt das Doppelsalz in saurer Flüssigkeit erst bei sehr langem Kochen, wobei metallisches Platin und schwarzes Pulver ausgefällt und Chlorkobalt und Chlorammonium gebildet werden.

Der orangefarbene Niederschlag (A) ist $6 NH_3 . Co + 3 PtCl_2 + 6 HO$, die gelben Nadeln (B) $6 NH_3 . Co + 3 PtCl_2 + 21 HO$:

	A		B	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Kobalt	7,10	7,05	Platin	30,99
Platin	35,64	35,41	Chlor	33,42

Verbindung von Luteokobalt-Chlorid mit Goldchlorid. — Lösung von Goldchlorid fällt aus einer Lösung von Kobalt-Chlorid sofort einen schönen gelben, aus kleinen feinen Krystallen bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich, in siedendem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser etwas leichter löslich ist. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3 + \text{AuCl}_3$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	10,33	10,53
Gold	34,50	34,62
Chlor	37,30	37,36.

Luteokobalt-Jodid. — Jodkalium fällt aus Lösungen des Luteokobalts, des schwefelsauren oder des salpetersauren Salzes Luteokobalt diese Jodverbindung als schön gelben Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser ziemlich löslich ist; aus letzterer Lösung scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten braungelbe Krystalle ab, anstatt von der Form des Chlorids. Die Jodverbindung enthält 10,79 pC. Kobalt; nach der Formel $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{J}_3$ betragen sie 10,88. — Die schöne Farbe dieser Verbindung ist so offen, daß letztere als Malerfarbe vortheilhaft angewendet werden könne; sie hat indessen zu wenig Deckkraft und das Gelb der Substanz wird bei dem Anreiben mit Oel in Wasser zu Braungelb.

Luteokobalt-Bromid. — Bromkalium bringt in Lösungen Luteokobalt-Salzen einen dunkler gelben Niederschlag hervor, aus dessen Lösung in heißem Wasser bei langsamem Verdunsten derselben sich weingelbe Krystalle von der Form des Chlorids ausscheiden, deren Zusammensetzung somit $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Br}_3$ ist.

Luteokobalt-Kobaltidcyanid. — Diese Verbindung wird aus Lösungen von Luteokobalt durch Kobaltidcyanalkalium als weißer gelblich-fleischfarbener Niederschlag gefällt, der

in kaltem Wasser unlöslich ist und durch siedendes Wasser zersetzt wird. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag schief-rhombische Kryställchen; er ergab die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_2 + \text{Co}_2\text{Cy}_2 + \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	30,57	30,88
Kohlenstoff	18,70	18,82
Wasserstoff	4,93	5,19.

Eine Lösung von Ferridcyankalium fällt aus Luteokobalt-Lösungen einen aus orangegelben, unter dem Mikroskop dieselbe Form wie die vorhergehende Verbindung zeigenden Nadeln bestehenden Niederschlag, der somit wohl auch eine analoge Zusammensetzung hat.

Schwefelsaures Luteokobalt. — Das schwefelsaure Salz wird, gemischt mit dem Chlorid, leicht erhalten, wenn man ein Gemisch aus schwefelsaurem Kobaltoxydul und Chlorkobalt in ammoniakalisch gemachte Lösung nach Zusatz eines Ueberschusses von grob gepulvertem Chlorammonium in Luft ausgesetzt wird. Die sich an dem Boden des Gefäßes nach einigen Tagen zeigende Krystallmasse besteht aus einer Gemenge jener beiden Salze. Um daraus das schwefelsaure Salz für sich zu erhalten, löst man die Salzmasse in kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, digerirt das Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kobaltoxydul, und läßt die abfiltrirte Flüssigkeit verdunsten; das schwefelsaure Salz scheidet sich dann in schön ausgebildeten Krystallen aus.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung desselben Salzes besteht darin, schwefelsaures Roseokobalt (durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu vollständig oxydirter ammoniakalischer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul geschlagen) mit starker Ammoniakflüssigkeit zu übergießen, wobei es sich oft dunkel rothgelb färbt, während die

de Flüssigkeit eine schöne rothe Farbe annimmt; das selbe Pulver giebt nach dem Auflösen in heißem Wasser eine von schwefelsaurem Luteokobalt; die rothe Flüssigkeit eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Rosekobalt. Bei diesem Uebergang des schwefelsauren Rosekobalts in schwefelsaures Luteokobalt nimmt ersteres 1 Aeq. Ammoniak auf. Manchmal bleibt nur sehr wenig von dem Rosekobalt-Salz unverändert, in anderen Fällen wurde gar kein Luteokobalt-Salz gebildet, ohne dass die Umstände, auf welchen dieses abweichende Verhalten beruht, genauer angegeben werden könnten.

Nach Fremy soll bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer verdünnt oxydirten ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul ein saures schwefelsaures Rosekobalt-Niederschlag entstehen, dem er die Formel $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{HO}$ beilegt. Bei dem Kochen dieses sauren Salzes fällt Ammoniak alsbald schwefelsaures Luteokobalt als Niederschlag gefällt; die rothe Flüssigkeit, aus welcher das schwefelsaure Luteokobalt ausgeschieden, gebe bei Abdampfen Krystalle von neutralem schwefelsaurem Rosekobalt. — Gibbs und Genth erhielten weder auf dem angegebenen Wege noch auf andere Weise ein saures schwefelsaures Rosekobalt-Salz; sie fanden im Gegentheil, dass Schwefelsäure aus jener oxydirten Lösung neutrales schwefelsaures Rosekobalt fällt, und sie vermuthen, dass das von ihnen analysirte Salz möge, nach ungenügendem Auswaschen, noch freie Schwefelsäure beigemischt enthalten.

Bei dem Kochen einer reinen Lösung von schwefelsaurem Rosekobalt wird Ammoniak entwickelt, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Luteokobalt bleiben in Lösung, und ein dunkelgefärbtes Kobaltoxyd wird niedergeschlagen. Aus der Lösung läßt sich durch Abdampfen

und Krystallisation schwefelsaures Luteokobalt erhalten; ist die Ausbeute an demselben nur gering. — Manchmal dieses Salz auch, neben anderen Producten, erhalten, wenn man schwefelsaures Roseokobalt mit Schwefelsäure digerirt und die Einwirkung unterbricht, bevor vollständige Zersetzung eintritt.

Leicht und bequem läßt sich das schwefelsaure Luteokobalt darstellen durch Zersetzung des trocknen schwefelsauren Roseokobalts durch Hitze. Wird dieses Salz in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe gelinde erhitzt, oder besser in einem Kolben in einem Oelbad bei der Temperatur des schmelzenden Blei's erhalten, so entwickelt sich Ammoniak reichlich und die (stets umzurührende) Masse erhält eine Purpurlilafärbung an. Bei Erhitzen über der Spirituslampe darf die Temperatur niemals bis zum Rothglühen gebracht werden, und es dürfen keine Dämpfe von schwefelsaurem Ammoniak entweichen. Die rückständige Masse wird in heißem Wasser gelöst und die purpurrothe Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt; es wird die Verbindung von schwefelsaurem Luteokobalt und Luteokobalt-Chlorid sofort als orangefarbener Niederschlag ausgefällt, der oben angegeben durch Behandlung mit schwefelsaurem Hydroperoxyd und Umkrystallisiren zu reinem schwefelsaurem Luteokobalt wird; die überstehende Flüssigkeit enthält Luteokobalt-Chlorid, Purpureokobalt-Chlorid und eine leicht krystallisirbare Substanz, welche von Gibbs und Genth vorläufig als Praseokobalt bezeichnet wird, aber noch genauer untersucht ist.

Die Krystalle des schwefelsauren Luteokobalts sind gelb; sie gehören dem rhombischen Systeme an. Sie zeigen hemiëdrische Ausbildung und zeigen viel Uebereinstimmung mit den Krystallen des Luteokobalt-Chlorids. Die Krystalle zeigen als gewöhnliche Formen ∞P . OP . $\frac{1}{2}P$. $\frac{1}{3}P$. $\frac{1}{6}P$.

mit $3\check{P}\infty$, oder $\infty\check{P}\frac{1}{2}.\bar{P}\infty.3\check{P}\infty$, auch mit OP und die Pyramiden treten hemiëdrisch auf, und zwar mit eiflächiger Hemiëdrie (wie monoklinometrische Hemiëdrien und wie wenn die Makrodiagonale eine Klinonale wäre), und auch die brachydiagonalen Formen an sich hemiëdrisch, mit je nur zwei Flächen an Einer des makrodiagonalen Hauptschnitts auftretend. Es ist $\infty P = 113^{\circ}38'$ und $66^{\circ}22'$, $\infty\check{P}\frac{1}{2} : \infty\check{P}\frac{1}{2} = 88^{\circ}44'$ und $\check{P}\infty : \check{P}\infty$ an der Hauptaxe = $112^{\circ}8'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ Ost = $88^{\circ}22'$.

Das schwefelsaure Luteokobalt ist in kaltem Wasser sehr unlöslich, in heißem ziemlich löslich; die verdünnte Lösung ist gelb, die concentrirte dunkel Xereswein-farbig. Es zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe sind ordentlich gebrochenen Strahlen blafs-rosenroth, die unordentlich gebrochenen orangeroth. Durch Schwefelwasser wird es aus seiner Lösung nicht gefällt, aber Salzsäure und Salpetersäure schlagen in der Kälte Mischungen des Salzes mit dem schwefelsauren und dem salpetersauren nieder. Das Salz wird auch bei längerem Kochen, nach Zusatz von etwas Ammoniak, nur schwierig zerfällt; bei dieser Zersetzung bildet sich keine neue Base. Das trockene Salz in einem Porcellantiegel mälsig erhitzt, so giebt es Ammoniak ab, und wenn man die Hitze sofort, das das kein schwefelsaures Ammoniak ausgetrieben wird und dabei beständig umrührt, so bleibt nach einigen Minuten eine rothe Masse, die mit Wasser eine rothe, eisenschwefelsaure Flüssigkeit giebt; doch läßt sich diese Operation diesem Erfolg nur unsicher und schwierig ausführen, meistens erhält man nur ein Gemenge von schwefelsaurem Luteokobalt, schwefelsaurem Kobaltoxydul und schwerem Ammoniak. Schwefelsäure, wenn nicht allzu ver-

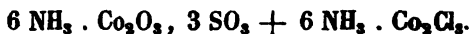
dünnt, zersetzt das schwefelsaure Luteokobalt bei den Erhitzen der Lösung rasch. Es scheint, daß auch ein schwefelsaures (wie ein saures kohlensaures) Luteokobalt existirt, welches indessen nicht für sich erhalten werden konnte.

Das schwefelsaure Luteokobalt (es war zum Zweck der Analyse nur durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrocknet) hat die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O} + 5 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden		
Kobalt	16,85	16,80	16,85	16,83
Schwefelsäure	34,28	34,52	34,32	—
Wasserstoff	6,57	6,71	6,67	—
Stickstoff	24,00	24,00	23,85	—
Sauerstoff	18,28	—	—	—

Nach Fremy enthält es nur 4 Aeq. Krystallwassers. Im leeren Raum oder in trockener Luft verwittert es, wird undurchsichtig und röthlich gelb, und verliert es 4 Aeq. 10,13 pC. Wasser.

Rogojski erhielt das schwefelsaure Luteokobalt durch die Zersetzung des Chlorids mit schwefelsaurem Silberoxyd und er giebt an, es bilde sich unter diesen Umständen ein Doppelsalz von der Zusammensetzung



Gibbs und Genth betrachten das schwefelsaure Luteokobalt und das Chlorid, wegen der Aehnlichkeit in der Krystallform als isomorph; nach diesen Chemikern können beide Salze nach allen Verhältnissen zusammen krystallisiren und lassen sie sich durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen. In dem das schwefelsaure Salz und das Chlorid eingeschlossen den Salz von verschiedenen Darstellungen fanden sie, in der Ansicht entsprechend, den Kobaltgehalt zwischen 16,95 und 21,47 pC. wechselnd.

Chromsaures Luteokobalt. — Aus Lösungen des Chlorids, schwefelsauren oder des salpetersauren Salzes von Luteokobalt fällt einfach-chromsaures Kali einen gelben Niederschlag, welcher löslich ist in heißem Wasser und aus dieser Lösung in braungelben, denen des schwefelsauren Salzes ähnlichen Krystallen sich abscheidet. Das Salz (welches nur bei Fällung des salpetersauren Luteokobalts ganz rein erhalten wird, hingegen aus dem schwefelsauren Salz oder dem Chlorid gefällt stets Schwefelsäure oder Chlor enthält) bestimmet Gibbs und Genth als dem schwefelsauren Salz analog zusammengesetzt, da es wie letzteres in Mischungen mit veränderlichen Verhältnissen mit dem Luteokobalt-Chlorid unmenkrystallisirt und zwar in Krystallen, deren Formen denen der Mischungen von Luteokobalt-Chlorid und schwefelsaurem Luteokobalt ganz übereinstimmen.

Salpetersaures Luteokobalt bildet sich fast stets bei der Fällung einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Luteokobaltoxydul, und setzt sich an dem Boden des Gefäßes in gefärbenen krystallinischen Blättchen ab; die überstehende Flüssigkeit ist gewöhnlich roth und enthält salpetersaures Roseokobalt; das orangefarbene Salz läßt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Das salpetersaure Luteokobalt läßt sich auch aus dem Luteokobalt-Chlorid oder dem schwefelsauren Salz durch Zersetzung mittelst salpetersauren Kalis oder salpetersauren Baryts erhalten. Es krystallisirt

nach Dana's Bestimmung in quadratischen Formen, mit Flächen $P . 3 P . 0 P$; es ist $P : P$ in den Seitenkanten $10^{\circ} 20'$, $3 P : 3 P$ daselbst $= 153^{\circ} 52'$, die Hauptaxe in $1,0161$. Die Krystalle sind gewöhnlich klein, oft sehr schön. Das Salz löst sich leicht in heißem Wasser und fällt sich bei dem Erkalten der Lösung wieder in kleinen Krystallen ab. Es ist wasserfrei, von der Zusammensetzung

$6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{NO}_5$, welche Formel schon Fremy und Rogojski gegeben hatten.

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,00	16,98	16,89
Wasserstoff	5,18	5,27	5,28
Stickstoff	36,31	36,23	36,33

Salzsäure schlägt das Salz aus seiner Lösung als gelbes krystallinisches Pulver nieder, ebenso Salpetersäure; Schwefelsäure wandelt es mehr oder weniger vollständig zu schwefelsaurem Salze um. Bei dem Erhitzen zersetzt sich das salpetersaure Luteokobalt unter schwacher Explosion, hinterlässt es ein schwarzes pulverförmiges Kobaltoxyd.

Oxalsaures Luteokobalt. — Bei Zusatz einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zu der eines löslichen Luteokobalt Salzes bildet sich ein rötlichgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher in heissem wie in kaltem Wasser unlöslich ist, aber sich in einer Oxalsäurelösung leicht auflöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das neutrale oxalsaure Luteokobalt in prismatischen Krystallen von der Form des schwefelsauren Salzes und des Chlorids. Diese Krystalle, welche an der Luft verwittern, haben die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 4 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,93	17,99	18,00
Oxalsäure	32,82	32,95	—

Ein saures oxalsaures Luteokobalt liess sich nicht erhalten.

Kohlensaure Salze des Luteokobalts. — Das neutrale kohlensaure Salz wird erhalten durch Zersetzung einer Lösung des Chlorids mittelst kohlensauren Silbers; die gelbe Flüssigkeit giebt bei dem Verdunsten Xereswein-farbige Krystalle des neutralen Salzes, untermischt mit Krystallen des sauren Salzes in Folge der Absorption von Kohlensäure aus der Luft.

während des Verdunstens. Die ersteren Krystalle sind leicht
schmelzbar in heißem Wasser; sie gehören dem rhombischen
System an und ähneln dem Arragonit. Eine gewöhnliche
Combination ist $\infty P . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 116^{\circ}50'$,
 $\infty P : \check{P} \infty$ an der Hauptaxe = $114^{\circ}16'$. Ihre Zusammen-
setzung scheint zu sein $6 NH_3 . Co_2O_3, 3 CO_2 + 7 HO$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	18,79	18,61
Kohlensäure	21,01	22,34;

Wöhler und Genth glauben, daß dem analysirten Salze noch
ein saures Salz beigemischt war. Das Salz verliert an
frischer Luft Wasser und wird porcellanartig.

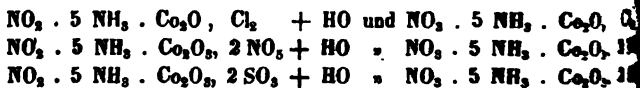
Bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung des
salzigen Salzes scheidet sich bald saures kohlensaures Lu-
cobalt in Form großer braunrother oder Xereswein-
farbiger Krystalle aus, die nach Dana's Bestimmung mono-
metrische Combinationen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . 0 P .$
 $+ 2 P \infty$ sind; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Haupt-
achsenschnitt = $85^{\circ}54'$, $0 P : \infty P = 102^{\circ}20'$, $0 P : \infty P \infty = 71^{\circ}44'$,
 $\infty P : + 2 P \infty = 139^{\circ}50'$, $0 P : + 2 P \infty = 111^{\circ}46'$. Das saure
Salz verliert sein Krystallwasser nicht an der Luft, wohl
im luftverdünnten Raum. Es hat die Zusammensetzung
 $Co_2 . Co_2O_3, 3 CO_2 + HO, CO_2 + 5 HO$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	18,04	18,12
Kohlensäure	26,91	26,93.

Lutecokobalt-Oxyd läßt sich durch Zersetzung einer Lö-
sung des schwefelsauren Salzes mittelst Barytwasser erhalten.
Die Lösung ist braungelb, und schmeckt und reagirt alka-
lisch; bei dem Abdampfen tritt Zersetzung ein, unter Ent-
wehung von Ammoniak und Abscheidung eines schwarzen
Oxyds. Die Lösung absorbiert Kohlensäure aus der Luft und
bildet bei dem Abdampfen Krystalle der kohlensauren Salze.

nur schwierig davon zu trennen ist. Ein Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu der Lösung eines Xanthokobalt-Salzes, so daß diese schwach sauer reagirt, reicht gewöhnlich in Zersetzung beim Abdampfen in gelinder Wärme zu verhüten. Die trockenen Xanthokobalt-Salze werden bei dem Erhitzen im Porcellantiegel leicht zersetzt, unter Entwicklung reichlicher rother Dämpfe und dann von Ammoniak, während ein schwarzes Pulver rückständig bleibt. Salze neuer Kobaltbasen ließen sich unter den Producten der Zersetzung der Xanthokobalt-Salze auf nassem oder trockenem Wege nicht finden.

Xanthokobalt unterscheidet sich von allen anderen Kobaltbasen dadurch, daß es Stickoxyd als Paarling enthält. Gibbs und Genth legen ihm die Formel $\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, wonach es 1 Aeq. NO_2 mehr enthält als Roseokobalt oder Purpureokobalt, und es erklärt sich hiernach leicht der Uebergang der Salze der beiden letzteren Basen in Xanthokobalt-Salze durch Aufnahme von NO_2 , sowie auch die Zersetzung der Xanthokobalt-Salze zu NO_2 und Purpureokobalt-Salzen. Sie machen Gibbs und Genth darauf aufmerksam, daß, da die Xanthokobalt-Salze alle mindestens 1 Aeq. Wasser enthalten, sie vielleicht NO_3 als Paarling, und nicht NO_2 , enthalten; sie heben hervor, daß zwischen den Formeln



kaum durch die Analyse entschieden werden kann, da sich hier, bei Verbindungen von hohem Aequivalentgewicht, nur um 1 Aeq. Wasserstoff handelt und die Analyse dieser Verbindungen außerdem Schwierigkeiten hat. Sie schenken die Formeln, in welchen NO_2 figurirt, vorläufig als die richtigen an, und machen noch darauf aufmerksam, daß die Analysen der am sichersten rein darzustellenden Xanthokobalt-Salze

alt - Verbindung, des salpetersauren Salzes, mit dieser Abnahme sehr genau übereinstimmen.

Xanthokobalt-Chlorid. — Dieses Salz läßt sich leicht abfällen durch Zersetzung einer Lösung des schwefelsauren Kobalts mittelst Chlorbaryum. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts wird das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und bei gelinder Wärme eingedampft, wo dann bei langsamem Stehen große Krystalle des Chlorids sich bilden. Dieses Verfahren ist das einzige, nach welchem die Darstellung dieses Salzes gelang; dasselbe kann nicht durch die Einwirkung eines Stroms von Stickoxydgas auf eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorid erhalten werden, es zwar ein braungelbes krystallinisches Salz entsteht, das aber ein Gemenge von viel salpetersaurem Xanthokobalt mit einer geringeren Menge eines anderen Salzes ist, welches ein Chlorid einer noch nicht genauer untersuchten Base zu sein scheint.

Das Xanthokobalt-Chlorid bildet braungelbe Krystalle, wenn sie größer ausgebildet sind, eine schwache röthliche Färbung zeigen. Ihre Form ist noch nicht genauer bestimmt; sie zeigen ein prachtvolles Irisiren. Das Salz ist leicht in heißem Wasser, aber die Lösung wird leicht, wenn sie nur theilweise, bei dem Sieden und, wenn sie ganz ungelöst ist, selbst bei niedrigeren Temperaturen zersetzt. Bei dem Kochen wird Ammoniak entwickelt und ein schwerer brauner Niederschlag bildet sich; zu vollständiger Zersetzung ist sehr lange andauerndes Kochen nothwendig. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; Salzsäure, wie auch die Lösungen von Chloralkalimetallen, fällt es in der Kälte nicht ab. Säuren zersetzen selbst im verdünnten Zustande das Xanthokobalt-Chlorid bei dem Kochen leicht vollständig. Bei längerem Kochen mit stark überschüssiger Salzsäure wird das Xanthokobalt-Chlorid vollständig

zu Purpureokobalt-Chlorid umgewandelt, wobei Stickstoff und nebenbei Chlor entweichen. Auch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Xanthokobalt-Chlorid, doch unter Bildung von Kobaltsalzen oder von Doppelsalzen von Kobaltoxydul und Ammoniak. Auch Oxalsäure bewirkt bei längerem Kochen vollständige Zersetzung und bildet oxalsaures Kobaltoxydul und oxalsaures Ammoniak, und selbst starke Essigsäure bewirkt bei dem Kochen mit Xanthokobalt-Chlorid theilweise Zersetzung dieses Salzes. Alkalien zersetzen das Chlorid bei dem Erwärmen mit einer Lösung desselben rasch unter Entwicklung von Ammoniak und Fällung eines schwarzen Pulvers. Im trockenen Zustand wird das Chlorid schon unter der Rothglühhitze zersetzt; zuerst werden rasch Dämpfe in reichlicher Menge entwickelt, dann Ammoniak und zuletzt bleibt eine schwarze höhere Oxydationsstufe des Kobalts als Rückstand.

Reducirende Agentien zersetzen in gewissen Fällen die Lösung des Xanthokobalt-Chlorids vollständig, unter Bildung von Kobaltoxydul- und Ammoniaksalzen. Wird Schwefelwasserstoffgas während einiger Zeit durch jene Lösung geleitet, so scheiden sich Schwefel und Schwefelkobalt aus, Stickstoff entwickelt sich, und Chlorammonium und Schwefelammonium bleiben in Lösung. In einer sauren Lösung geht die Zersetzung in ähnlichem Sinne vor sich, nur dafs natürlich kein Schwefelkobalt gefällt wird. Diese Versuche wurden in der Erwartung angestellt, es könne vielleicht hier die in den Xanthokobalt-Salzen enthaltene Atomgruppe NO_2 in ähnlicher Weise zersetzt werden, wie die Atomgruppe NO_4 in organischen Verbindungen bei entsprechenden Reductionseinwirkungen. In derselben Richtung wurden auch Versuche darüber angestellt, wie sich Xanthokobalt-Chlorid bei dem Kochen mit Essigsäure und Eisenfeile verhält, die indessen keine bemerkenswerthen Resultate ergaben.

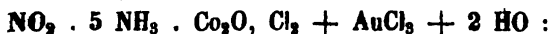
Das Xanthokobalt-Chlorid hat die Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden	
Kobalt	22,52	22,34	22,29
Chlor	27,09	26,94	27,22
Wasserstoff	6,10	6,18	6,16
Stickstoff	32,06	31,84	31,97
Sauerstoff	12,23	—	—

Verbindung von Xanthokobalt-Chlorid und Goldchlorid.—

Das Salz bildet sich alsbald nach Zusatz einer Lösung von Goldchlorid zu einer Lösung von Xanthokobalt-Chlorid. Schöne Nadeln scheiden sich aus, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen lassen. Diese Verbindung krystallisirt in schönen braungelben irisirenden Prismen nach Dana's Bestimmung rhombischen Combinationen $\bar{P} \infty (\bar{P} \infty : \bar{P} \infty \text{ an der Hauptaxe} = 130^\circ 24')$; die Neigung $\infty P : \infty P$ liefs sich nicht genau bestimmen), von der Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden
Kobalt	10,26	10,28
Gold	34,28	34,18
Chlor	30,89	31,12.

Verbindungen von Xanthokobalt-Chlorid und Platinchlorid.

Nach dieses Doppelsalz lässt sich leicht direct durch Verengung seiner Bestandtheile darstellen. Es ist schön orange und löst sich in heissem wie in kaltem Wasser nur schwerlich, lässt sich aber aus der Lösung in heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Es hat die Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden
Kobalt	9,52	9,45
Platin	31,87	32,02.

Verbindung von Xanthokobalt-Chlorid mit Quecksilberchlorid. — Diese Verbindung schlägt sich bei Zusatz an kalten Lösung von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Xanthokobalt-Chlorid in Form glänzender, blafs-bräunlich-gelber, talkartiger Blättchen nieder, die sich nach dem Werdauflösen in heissem, mit etwas Säure angesäuertem Wasser bei dem Abkühlen dieser Lösung in braungelben Niederschlag scheiden. Den beiden Formen scheint dieselbe Zusammensetzung anzugehören, $\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	7,25	7,44
Chlor	26,19	26,05.

Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwierig aber doch ohne merkliche Zersetzung löslich.

Xanthokobalt-Ferrocyanid wird fast augenblicklich gefällt bei Zusatz einer Lösung von Ferrocyankalium zu einer Lösung von salpetersaurem Xanthokobalt; mit einer Lösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Xanthokobalt hingegen Ferrocyankalium nur Trübung hervor. Das Doppelsalz scheidet sich in prismatischen, anscheinend dem rhombischen System angehörigen Krystallen von sehr schön orangerother Farbe aus. Frisch bereitet ist es eines der schönsten und glänzendsten chemischen Präparate, aber dem Aufbewahren wird es weniger glänzend und etwas zerfallen. Die Krystalle zeigen im reflectirten Lichte Dichroismus; die durch ein deutlich gebrochenen Strahlen erscheinen blafs röthlich-orange, die aufserordentlich gebrochenen hell-orange. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser; durch heisses oder selbst durch kochendes Wasser wird es sofort zersetzt. Die Krystalle verlieren im leeren Raum, oder auch im luftgefüllten über Schwefelsäure, an Gewicht und werden dabei theilweise zersetzt; sie können sich

Pressen zwischen Fließpapier getrocknet werden. Bei der Gleichheit, dieses Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen, der Leichtigkeit, mit welcher es zersetzt wird, ist es schwierig, dasselbe ganz rein zu erhalten. Gibbs und Lieb geben ihm die Formel :



	berechnet	gefunden	
Kobalt	16,80	16,39	24,76 24,74
Eisen	7,97	8,19	
Kohlenstoff	10,25	10,49	—
Wasserstoff	6,26	6,14	—
Stickstoff	35,89	35,66	35,51.

Schwefelsaures Xanthokobalt. — Wird reines schwefel-
Kobaltoxydul in Wasser gelöst, ein Ueberschuss von
Ammoniak zugesetzt und ein Strom der durch die Einwirkung
Salpetersäure auf Stärkmehl oder Sägespähne entwickel-
ten salpetrigen Dämpfe durch die Flüssigkeit geleitet, so
wie letztere absorbirt und es zeigen sich reichliche Nebel
von salpetersaurem Ammoniak; die Flüssigkeit wird allmählig
gelblich-braungelb und scheidet oft während des Einleitens
des Gases eine reichliche Menge von Krystallen aus. Am-
moniak muß von Zeit zu Zeit zugesetzt werden, so daß die
Lösung stark alkalisch reagirend bleibt und keine rothen
Färbungen sich an der Oberfläche derselben zeigen. Es ist
nöthig, die Flüssigkeit äußerlich zu erwärmen, da schon
bei der Gasabsorption eine Temperaturerhöhung eintritt.
Nachdem die Operation beendigt ist, was sich an der Farbe der
Lösung erkennen läßt, kann man die Lösung filtriren und
freiwilligen Verdunstung überlassen, wo man dann eine
gelblich-braungelber Krystalle erhält. Diese lassen sich durch
Aufflösen in heißem Wasser, das mit einigen Tropfen
Salpetersäure versetzt ist, und Umkrystallisiren reinigen.

Nach diesem Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Xanthokobalts lassen sich große Quantitäten des Salzes in Zeit weniger Stunden bereiten. Die Zeit, welche für die vollständige Oxydation des Kobalts beansprucht wird, hängt von der Menge des in Arbeit genommenen schwefelsauren Kobaltoxyduls ab und kann zwischen 1 und 12 Stunden variiren. Es ist zweckmäßig, einen raschen Strom salpetrigen Dämpfe anzuwenden. Die Bildung des schwefelsauren Xanthokobalts unter diesen Umständen läßt sich Gibbs und Genth ausdrücken durch die Gleichung:

$$2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 5 \text{NH}_3 + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$$

wenn man die salpetrigen Dämpfe als aus NO_3 betrachtet. Für den Fall, daß NO_2 als das wirksame Oxydationsmittel angesehen wird, versinnlichen die genannten Chemiker die Bildung jenes Salzes durch die Gleichung:

$$2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 6 \text{NH}_3 + 2 \text{NO}_2 + \text{HO} = \text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + 2 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Nach Gibbs und Genth wird bei dieser Erzeugung stets auch eine große Menge von salpetrigsaurem Ammonium gebildet, wie sie glauben durch directes Zusammentreten von salpetriger Säure mit Ammoniak und Wasser. Auf Zusatz von einer Säure zu der Mutterlauge, aus welcher das schwefelsaure Xanthokobalt herauskrystallisirt ist, entsteht ein heftiges Aufbrausen in Folge der Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks.

Gibbs und Genth bemerken noch, daß sie auch bei dem eben besprochenen Verfahren bei einigen Versuchen das schwefelsaure, sondern das salpetersaure Salz des Xanthokobalts erhielten, ohne daß bis jetzt zu entscheiden ist, welche Umstände dieses abweichende Resultat verursachen.

Das schwefelsaure Xanthokobalt krystallisirt in rhombischen Platten, die dem gerade-rhombischen System anzusehen scheinen. Die Krystalle sind braungelb; sie sind in kaltem Wasser ziemlich löslich, viel weniger löslich in kaltem

neutraler Lösung wird das Salz beim Erhitzen rasch zer-
unter Ausscheidung eines schwarzen Pulvers und Ent-
lung von Ammoniak. Im trockenen Zustand wird das
felsaure Salz so wie das Chlorid zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das schwefelsaure Xan-
balt zu einer rothen öligen Flüssigkeit, wobei nur
Stickoxyd entwickelt wird, welches aber auf Zusatz
Vasser zu dieser Lösung in reichlicher Menge unter
ausen entweicht; die rückständige rothe Flüssigkeit
hauptsächlich schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak,
ist stets auch etwas saures schwefelsaures Purpurekobalt.
durch sehr verdünnte Schwefelsäure wird das schwefel-
Xanthokobalt bei dem Kochen rasch zersetzt. Auch bei
rem Kochen dieses schwefelsauren Salzes mit Salzsäure
ersetzung ein, wobei, wie bereits angegeben, Purpureo-
balt-Chlorid, freie Schwefelsäure und Stickoxyd als Zer-
sungsproducte auftreten.

Zusammensetzung des schwefelsauren Xanthokobalts ist :

	berechnet		gefunden	
$\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3 + \text{HO} :$				
Kobalt	20,55	20,69	20,68	
Schwefelsäure	27,94	27,65	28,16	
Wasserstoff	5,57	5,56	5,68	
Stickstoff	29,26	29,37	29,51	
Sauerstoff	16,68	—	—	

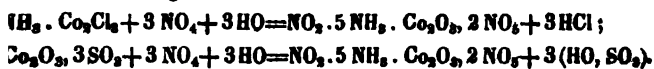
In wässriger schwefliger Säure löst sich das schwefel-
Xanthokobalt ohne Zersetzung auf; bei dem Kochen
Lösung tritt aber vollständige Zersetzung ein, unter Gas-
entwicklung (vermuthlich von Stickoxydul) und Zurückbleiben
rothen Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul-Am-
moniak. Das schwefelsaure Xanthokobalt wird auch durch
an mit Harnstoff zersetzt, unter reichlicher Entwicklung
farblosen und geruchlosen Gases. — Die Reactionen

des schwefelsauren Xanthokobalts sind denen des kobalt-Chlorids ähnlich.

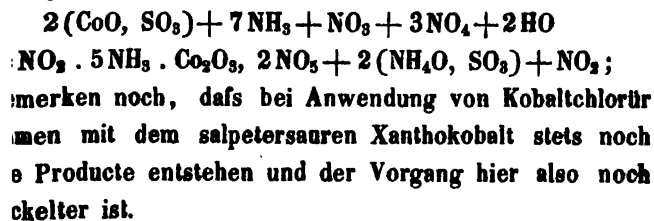
Salpetersaures Xanthokobalt läßt sich in entsprechender Weise, wie das schwefelsaure Salz, darstellen, durch Einwirkung eines Stromes salpetriger Dämpfe in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul. Die Bildung salpetersauren Salzes geht rasch vor sich, und Krystalle scheiden sich in reichlicher Menge gewöhnlich schon ab, wenn die Oxydation noch nicht vollständig ist. Am besten wendet man auch hier wieder reines Kobaltsalz und Ammoniak an, da sich dann das salpetersaure Xanthokobalt viel leichter ganz rein erhalten läßt. Die die Bildung des Salzes erläuternden Gleichungen sind ganz entsprechend denjenigen, welche oben für die Bildung des schwefelsauren Salzes gegeben wurden.

Das salpetersaure Xanthokobalt läßt sich auch, wie oben angedeutet wurde, darstellen durch die Einwirkung aus Stärkmehl oder Sägespännen und Salpetersäure entwickelten salpetrigen Dämpfe auf neutrale, saure oder alkalische Lösungen der Chloride, schwefelsauren oder salpetersauren Salze von Rosekobalt und Purpurekobalt. Aus allen diesen Salzen bildet sich salpetersaures Xanthokobalt mit gleicher Leichtigkeit. Man löst eines dieser Salze in Wasser, zur Beschleunigung des Processes etwas Ammoniak zusetzt (ein großer Ueberschuß von Ammoniak ist nicht nöthig), aber in ammoniakalischer Lösung geht die Einwirkung der salpetrigen Dämpfe vor sich als in saurer oder neutraler), und leitet die angegebenen dargestellten salpetrigen Dämpfe in die Lösung, welche sich rasch erhitzt und deren Farbe aus Violetten Orangeroth und zuletzt in Orange übergeht, während Krystalle von salpetersaurem Xanthokobalt ausscheiden. Die Flüssigkeit giebt bei dem Abkühlen noch mehr von demselben Krystallen. Es ist nicht rathsam, die Operation länger

den als bis die ganze Masse eine hellorangefarbene Farbe angenommen hat. Die Flüssigkeit, von welcher die ausgefallenen Krystalle von salpetersaurem Xanthokobalt getrennt sind, enthält nur Ammoniumsalze und eine geringe Menge salpetersauren Salzes. Die ganze Operation ist leicht zu führen und giebt ein sehr reines Präparat; die dabei vorkommenden Reactionen lassen sich, je nachdem Roseokobaltchlorid oder schwefelsaures Roseokobalt als der Einwirkung salpetriger Dämpfe unterworfen gedacht wird, ausdrücken durch die Gleichungen :



Es wird also bei Anwendung neutraler Lösungen von Roseokobalt oder Purpureokobalt Salzsäure oder Schwefelsäure frei, und die Wirksamkeit eines Ueberschusses von Ammoniak zur Begünstigung des Processes ist hiernach leicht zu erkennen. — Das salpetersaure Xanthokobalt läßt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. — Wo oben das schwefelsaure Roseokobalt und das Xanthokobalt-Chlorid besprochen wurde, wurde erwähnt, daß bei den Versuchen zur directen Darstellung dieser Salze an ihrer Stelle manchmal salpetersaures Roseokobalt entsteht; Gibbs und Genth geben als eine mögliche Erklärung, wie bei Einwirkung salpetriger Dämpfe auf eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Roseokobald salpetersaures Xanthokobalt entstehen kann, die folgende Gleichung :



Das salpetersaure Xanthokobalt krystallisirt in klein glänzenden hell-braungelben Quadrat-Octaëdern, deren Flächen an der Basis unter $100^{\circ}45'$ bis $101^{\circ}15'$ zusammenstoßen. Das Salz zeigt Dichroismus; die ordentlich gebrochenen Strahlen sind blaß orange, die außerordentlich gebrochenen hell orange-gelb. Es ist ziemlich löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung setzt sich beim Kochen rasch, unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung eines schweren schwarzen Pulvers. Das trockene Salz zersetzt sich bei dem Erhitzen leicht unter Entwicklung rother Dämpfe und Zurücklassung eines schwarzen Oxyds. Das salpetersaure Xanthokobalt wird durch das Kochen mit Salzsäure vollständig zersetzt, unter Entwicklung von rothen Dämpfen und Chlor und Zurücklassung einer Lösung von Purpureokobalt-Chlorid. Bei dem Kochen mit Salpetersäure geht eine ähnliche Zersetzung vor sich. Die Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt (wahrscheinlich durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf ein entstandenenes salpetersaures Purpureokobalt gebildet) werden in geringer Menge, neben größeren Mengen von salpetersaurem Kobaltoxydul und salpetersaurem Ammoniak erhalten.

Salpetersäure fällt salpetersaures Xanthokobalt aus seiner Lösung in der Kälte ohne es merklich zu zersetzen. Salpetersäure reducirt salpetersaures Xanthokobalt bei längerem Kochen mit demselben vollständig, und es wird eine von Ammoniak-Kobaltbasen freie Kobaltlösung erhalten. Auch Oxalsäure reducirt das salpetersaure Xanthokobalt beim Kochen unter Ausscheidung von oxalsaurem Kobaltoxydul.

Die Zusammensetzung des salpetersauren Xanthokobalts ist :



	berechnet	gefunden		
		18,76	18,72	18,75
Kobalt	18,73	18,76	18,72	18,75
Wasserstoff	5,08	5,04	5,21	5,09
Stickstoff	35,55	35,73	35,50	35,27
Sauerstoff	40,64	—	—	—

Die Reactionen des salpetersauren Xanthokobalts sind folgende: Ueberschüssige Salzsäure bringt einen röthlichen Niederschlag hervor; kohlen saure Alkalien geben eine Fällung; Ferrocyan kalium fällt schöne orangerothe Krystalle, Ferridcyan kalium und Kobaltidcyan kalium bringen einen Niederschlag hervor; einfach-chromsaures Kali fällt einen hellgelben Niederschlag, zweifach-chromsaures Kali orangerothe Nadeln; oxalsaures Ammoniak giebt einen weissen, aus blafs gelben Nadeln bestehenden Niederschlag; pikrinsaures Ammoniak fällt hellgelbe Nadeln; phosphorsaures und pyrophosphorsaures Natron bringen keinen Niederschlag hervor; Quecksilberchlorid fällt einen röthlichen schuppigen Niederschlag, Zinnchlorür nach einiger Zeit körnige gelbe Krystalle, Platinchlorid einen orangefarbenen Niederschlag, Goldchlorid nach Zusatz von Salzsäure nach dem Stehen gelbe Nadeln; Jodkalium und Bromkalium geben keine Fällung hervor.

Oxalsaures Xanthokobalt wird aus einer Lösung des Oxidhydrats, des salpetersauren oder des schwefelsauren Salzes durch eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak nach kurzer Zeit in gelben spiefsigen Krystallen gefällt, deren Abscheidung durch starkes Schütteln der Flüssigkeit wesentlich befordert wird. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser waschen und erst durch Auspressen, dann im luftgefüllten Reagenzglas über Schwefelsäure getrocknet. Das so dargestellte Salz ist blafs gelb; die Form der Nadeln, aus welchen es besteht, liefs sich selbst unter dem Mikroskop nicht genauer

bestimmen; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heissem, und die Lösung wird bei dem Kochen rasch zersetzt. Nach seiner Unlöslichkeit und seinem charakteristischen Aussehen eignet es sich, die Anwesenheit von Xanthokobalt-Salzen nachzuweisen. Es hat die Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden	
Kobalt	21,14	21,01	21,06
Oxalsäure	25,81	25,70	25,99.

Theoretische Betrachtungen.

Gibbs und Genth erklären sich gegen die Ansichtungsweise, die ammoniakalischen Kobaltbasen als Ammonium-Moleculc zu betrachten, in welchen Wasserstoff durch Kohlenstoff oder Ammonium substituirt ist, oder als Oxyde R_2O_3 , in welchen das Metall durch ein substituirtes Ammonium-Molecul vertreten ist. Sie ziehen, als einfacher, im Wesentlichen Claus' Ansichten übereinstimmend die Betrachtungsweise vor, in den ammoniakalischen Kobaltbasen als Radical Co_2 mit Ammoniak oder zugleich (in den Xanthokobalt-Salzen mit Stickoxyd gepaart anzunehmen, so z. B., entsprechend Co_2 in Co_2O_3 oder Co_2Cl_3 ,



Zur Erklärung, dass von den durch diese vier Radicalen gebildeten Basen nur zwei dreisäurig sind, zwei aber zweisäurig, neigen Gibbs und Genth für die letzteren die letztere Auffassung hin, in ihren Oxyden möge, ähnlich wie in

oxyd nach Peligot's Betrachtungsweise, ein Theil des Stoffs mit dem primären Radical zu einem secundären Radical verbunden sein und nur der andere Theil des Sauerstoffs ausserhalb des Radicals stehend den basischen Character des Oxyds bedingen; als secundäre Radicale habe anzunehmen

in den Purpureokobalt-Salzen $5 \text{NH}_3 \cdot \widehat{\text{Co}_2\text{O}}$

in den Xanthokobalt-Salzen $\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \widehat{\text{Co}_2\text{O}}$

als die Constitution der in diesen Salzen enthaltenen Radicale:



Gibbs und Genth entwickeln diese Betrachtungsweise ebenfalls, und zugleich, wie in einer grossen Zahl ammoniakalischer Metallverbindungen, namentlich den Verbindungen der verschiedenen Platinbasen, diesen Ansichten geeignete Radicale angenommen werden können.

über neue Bildungsweisen des Carbaminsäure-äthers oder Urethans;

nach S. Cloëz *).

Nach Cloëz enthält der Alkohol, welcher wiederholt umkrystallisiren des rohen cyansauren Kali's gedient hat erhitzt wurde, Urethan. Als eine grössere Menge der alkoholischer Mutterlauge im Wasserbad abdestillirt

wurde, so lange etwas bei 100° überging, blieb ein in zwei Schichten getheilter Rückstand. Die untere Schichte war eine wässerige Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Kali. Die obere Schichte gab bei dem Erkalten Krystalle von Urethan, welche nach den physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt 47°, Siedepunkt 184° u. s. w.), dem chemischen Verhalten und der Zusammensetzung (gefunden wurden 39,62 pC. Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff, 16,50 Stickstoff) identificirt wurden. Cloëz erklärt diese Bildung des Urethans in der Weise, daß aus dem cyansauren Kali bei der Einwirkung des wässerigen Alkohols zweifach-kohlensaures Kali und Ammoniak entstanden, welches erstere bei dem Erhitzen der Flüssigkeit Kohlensäure entweichen ließ, die im Moment des Freiwerdens auf den Alkohol einwirkend Kohlenstoffäther gebildet habe, welcher dann durch das Ammoniak in Urethan umgewandelt worden sei. (Durch diese Betrachtungsweise veranlaßte Versuche, durch Erhitzen von zweifach-kohlensaurem Kali mit Alkohol in verschlossenen Röhren Kohlenstoffäther darzustellen, gaben negative Resultate, wenn die Röhren stets explodirten.)

Wurtz hatte gefunden, daß bei der Zersetzung von Chlorcyan durch wässerigen Alkohol Urethan entsteht; Cloëz bildet sich letzteres auch bei der Einwirkung von Chlorcyan auf wasserfreien Aether. Als Aether, welcher Chlorcyan aufgelöst enthielt, 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb, war der Geruch nach Chlorcyan verschwunden, Chlorammonium hatte sich abgeschieden und bei dem Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit krystallisirte Urethan.

Ueber einige Cadmiumverbindungen;

von Dr. *Hugo Schiff*,

Privatdocent in Bern.

In den folgenden Zeilen *) gebe ich einige Notizen über rere früher noch nicht beschriebene Verbindungen des niums, welche ich bei Gelegenheit der Darstellung von niumpräparaten untersucht habe. Die fraglichen Verbindungen bieten an und für sich ein untergeordnetes Interesse da das Cadmium sich im Allgemeinen dem Zink ganz og verhält, da sich die stöchiometrische Zusammensetzung Verbindungen leicht voraussehen läßt und endlich nur ige derselben in charakteristischen Formen zu bekommen . Ich werde mich daher in der Beschreibung derselben ; kurz fassen. Bei den Verbindungen der organischen en mit dem Cadmium war es mir hauptsächlich um die immung des Wassergehalts zu thun; da die Bestimmung Gehalts an Cadmium durch einfaches Glühen des Salzes iewerkstelligen war, so habe ich auch diese Bestimmungen geführt und gebe der Vollständigkeit halber die gefundenen entzahlen an.

Cadmiumbenzoat $C_7H_5CdO_2 + H_2O$. — Eine Lösung von zoensäure zersetzt das Cadmiumcarbonat und liefert beim tunsten kugelige Aggregate von glänzenden nadelförmigen Krystallen. Dieselben lösen sich in heißem Wasser, nig in Weingeist.

Gefunden 9,27 pC. Wasser und 28,1 pC. Cadmium.

Berechnet 9,23 " " " 28,7 " "

*) Die hier gebrauchten Mischungsgewichte sind für H = 1, C = 12, O = 16 und S = 32.

Von einem beim Eindampfen der Lösung niedergefallenen gelben Pulver, wovon Gmelin (dessen Lehrbuch Bd. V S. 32) berichtet, konnte ich nichts bemerken.

Cadmiumnitrobenzoat $C_7H_4(NO_2)CdO_2 + 2 H_2O$. — Wird wie das Benzoat dargestellt und beim Eindampfen in glänzendem Schuppen erhalten, die sich in heißem Weingeist nur sehr wenig lösen.

Gefunden 13,5 pC. Wasser und 25,0 pC. Cadmium.

Berechnet 13,9 „ „ „ 25,2 „ „

Cadmiumcinnamat $C_9H_7CdO_2 + H_2O$. — Fällt beim Vermischen der Lösung eines Cadmiumsalzes mit der eines Zimmtsäuresalzes in krystallinischen Flocken nieder. Unlöslich in Wasser, wenig in heißem Weingeist. Aus letzterer Lösung erhält man beim Verdunsten sternförmig gruppierte Nadeln des Salzes.

Gefunden 8,1 pC. Wasser und 25,1 pC. Cadmium.

Berechnet 8,1 „ „ „ 25,3 „ „

Cadmiumanisat. — Verhält sich in Betreff der Löslichkeit gerade wie das Benzoat.

Cadmiumsuccinat $C_4H_4Cd_2O_4$. — Trägt man Cadmiumbenzoat in eine warme Bernsteinsäurelösung ein, so löst sich dieses zuerst auf und man erhält bei weiterem Zusatz ein krystallinisch-körnigen Niederschlag des wasserfreien Salzes. Dasselbe ist in Wasser und Weingeist unlöslich, in Bernsteinsäurelösung löst es sich nur sehr wenig. — Weder aus dieser noch aus der anfangs erwähnten Lösung konnte ein saures Salz erhalten.

Cadmium gefunden 48,6, berechnet 49,1 pC.

Cadmiumparatartrat (Uvat) $C_4H_4Cd_2O_6$. — Wird wie das Succinat erhalten und ist ihm auch ganz ähnlich. Ein saures Salz konnte ich auch hier nicht erhalten.

Cadmium gefunden 42,7, berechnet 43,0 pC.

Cadmiumtannat. — Eine warme Gerbsäurelösung giebt der Lösung eines Cadmiumsalzes einen weissen, beim Kochen grüngelb werdenden Niederschlag, der in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Der bei 100° getrocknete Niederschlag ist wasserfrei, liefert aber 21,4 pC. Cadmium. — Die Strecker'sche Formel der Gerbsäure entspräche $C_{27}H_{19}Cd_3O_{17}$; nach der von Knop vorgeschlagenen Formel stimmt dies mit $C_{18}H_{14}Cd_2O_{11}$. — Erstere verlangt 21,4 pC., letztere 21,6 pC. Cadmium.

Ammoniumcadmiumsulfat. — Bei einer aus heisser concentrirter Lösung erhaltenen Krystallisation habe ich nur den Wassergehalt bestimmt und denselben (gefunden 24,05, berechnet 24,10 pC.) mit dem der bei allmählichem Verdunsten erhaltenen Krystalle übereinstimmend gefunden.

Cadmiumphosphat $NHPO, Cd, O_2 + H_2O$. — Wurde so dargestellt, wie ich es in meiner Abhandlung über Cadmiumphosphaminsäure (diese Annalen CIII, 168) bei den anderen Cadmiumphosphaten beschrieben habe. Es ist ein weisser, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinender Niederschlag *).

Wasser 12,0 pC. Cadmium 36,6 Phosphor 20,6
 berechnet 11,9 „ „ 36,8 „ „ 20,6 „

Magnesiumcadmiumsulfat $SCdMgO_4 + 3 H_2O$. — Aus zur Hälfte mit Magnesium- zur Hälfte mit Cadmiumcarbonat gemischter verdünnter Schwefelsäure erhält man beim Verdunsten das Doppelsalz in verschoben vierseitigen Säulen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

*) In der angeführten Abhandlung habe ich die Phosphamate als amorphe flockige Niederschläge beschrieben. Ich muß diese Angabe hier dahin berichtigen, daß sämmtliche beschriebene Phosphamate bei gehöriger Vergrößerung Krystallisation erkennen lassen.

Gefunden 25,1 pC. Wasser, 14,5 S, 26,1 Cd und 5,5 M

Berechnet 24,8 „ „ 14,7 „ 25,7 „ „ 5,5 „

Cadmiumbrechweinstein. — Versetzt man eine Lösung des gewöhnlichen Brechweinsteins mit der Lösung eines Cadmiumsalzes, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher über Chlorcalcium getrocknet, bei 100° 4,84 pC. und bei 200° 9,7 pC. Wasser verliert.

Von dem bei 200° getrockneten Salze gaben 0,614 Grm. entsprechend 0,681 Grm. wasserhaltigen Salzes,

0,295 Grm. Sb_2O_4 = 0,236 Grm. Sb = 34,7 pC. und

0,118 Grm. Cd_2O = 0,103 Grm. Cd = 15,13 pC.

Dies entspricht der Formel $C_4H_6SbCdO_8$ für das bei 100° getrocknete Salz, welche 35,15 pC. Sb und 15,26 pC. Cd enthält. Das bei 200° getrocknete Salz ist $C_4H_4CdSbO_7$.

Wasserverlust gefunden 4,84, berechnet 4,9 pC.

Das bei 200° getrocknete Salz ist $C_4H_2CdSbO_6$.

Wasserverlust gefunden 9,7, berechnet 9,8 pC.

Mit der französischen Schule übereinstimmend betrachtet ich das bei 100° getrocknete Salz als $C_4H_4(SbO)CdO_6$, als Weinsäure, worin das eine der basischen Wasserstoffvalente durch das zusammengesetzte anorganische Radical SbO , Antimonyl, ersetzt ist. Unser Salz ist also Antimonylcadmiumtartrat.

In Betreff der Constitution des bei 200° getrockneten Salzes kann ich der von Gerhardt (dessen Lehrbuch S. 36) geäußerten Meinung nicht beistimmen. Derselbe betrachtet die in höherer Temperatur getrockneten Antimonylmetalltartrate als $C_4H_2(SbO)MO_5$ (M = Metall) und vergleicht sie dem Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$. Ich glaube nicht, daß diese Salze den Anhydriden an die Seite zu stellen sind, und diess schon um deswillen nicht, weil die austretenden Bestandtheile gar nicht basischer Natur sind. Viel eher will es mir scheinen, daß bei der erhöhten Tem-

Antimonyl und Cadmium in verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen vertreten sind.

Bei den dem Brechweinstein analog zusammengesetzten Borsäureverbindungen ist eine der oben angeführten Bestimmungswiese entsprechende Constitution anzunehmen, da das Bor dreien Aeq. Wasserstoff gleichwerthig ist.

Die Lösungen von Arsenigsäure-, Arsensäure- und Limonsäure-Salzen geben mit Lösungen von Cadmiumsalzen weißliche, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Ueber einige Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung; von *Demselben*.

Rigaud (diese Annalen XC, 297), sowie Städeler und Krause (Mittheil. d. naturf. Gesellschaft in Zürich S. 473) haben das Reductionsverhältniß des Traubenzuckers und Milchzuckers dahin bestimmt, daß eine Quantität Kupferoxyd, welche durch 7 Theile Traubenzucker in Oxyd übergeführt wird, 10 Theile Milchzucker zu demselben reducirt erfordert, während Boedeker (Henle u. Pfeiffer's Zeitschrift VI, Heft 2) dieses Verhältniß gleich 3 zu 4 (oder 7,5. zu 10) angiebt. Einige Milchzuckerbestimmungen, welche ich in letzter Zeit zu machen hatte, veranlaßten mich, die Angaben einer wiederholten Prüfung zu unterziehen. Ich benutzte hierzu eine Milchzuckerlösung, wovon 1 CC. 0,1 Grm. Zucker entsprach, und erhielt bei vier Versuchsreihen folgende Resultate :

10 CC. verbrauchten	7,10 CC. Fehl. Lösung	=	10 : 7,10
10 CC.	7,05 CC. „ „	=	10 : 7,05
10 CC.	6,95 CC. „ „	=	10 : 6,95
10 CC.	7,50 CC. „ „	=	10 : 7,07
			10 : 7,04

Es ergibt sich also im Durchschnitt

das Reductionsverhältniß des Milchzuckers zum Traubener, übereinstimmend mit den Angaben der erstgenannten. Die Angabe von Städeler und Krause, daß die Fehling'sche Lösung durch verdünnte Weinsäurelösung ersetzt wird, kann ich bestätigen; indessen habe ich es bei einer bereiteter Fehling'scher Lösung nie beobachtet, während die Reduction bei einige Wochen alter Lösung stets stattfand. Ob die Weinsäurelösung frisch bereitet war oder nicht, machte keinen Unterschied. Uebrigens konnte ich die Reduction der Fehling'sche Lösung auch durch Essigsäure, Oxal- und die ganze Reihe der aromatischen Säuren zur Reduction bringen, während Speichel, Blutserum, Galle und Schleimhaut keine Veränderung bewirkten.

Am oben angeführten Orte giebt Boedeker an, daß Leucin die Reduction der alkalischen Kupfertartratlösung bewirkt. Es interessirte mich diese Angabe um so mehr, als ich bei Studien über Zuckererzeugung im Thierorganismus öfters unter Verhältnissen arbeitete, die eine Bildung von Leucin hätten ermöglichen können. Versuche, die ich mit einem Präparat anstellte, welches nach der Methode von Likofer (diese Annalen LXXXII, 162) aus dem Nacken eines Pferdes erhalten worden war, ließen mich nie eine Reduction beobachten, obwohl ich die Versuche öfters und mit Lösungen von verschiedener Bereitung wiederholte. Selbst ältere Fehling'sche Lösungen wurden hierdurch nicht reducirt. Ob die Verschiedenheit unserer Erfahrungen von der Lösung, am Präparat oder einem sonstigen Umstande herkommt, kann ich nicht beurtheilen, ich möchte hierdurch bloß

zu weiterer Untersuchung des fraglichen Gegenstandes Veranlassung geben.

Die von Scherer in den Würzburger Verhandlungen mitgetheilte Leucinreaction habe ich bestätigt gefunden. Betreff der von Scherer vorgeschlagenen Anwendung s. g. Murexidreaction auf andere thierische Substanzen will ich schliesslich noch bemerken, dass auch das Cholesterin auf die bekannte Weise mit Salpetersäure und Ammoniak behandelt, eine tiefrothe Färbung entstehen lässt.

Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Wärme, Dampfdichte und Zusammensetzung Gase; von *Demselben*.

Am Schlusse der unter diesem Titel erschienenen schon erwähnten Abhandlung *) lässt es Boedeker vorläufig im Zweifel, die Differenzen zwischen den von ihm berechneten und von Regnault gefundenen Werthen den etwaigen Vernachlässigungsfehlern des Experiments, oder einer unvollkommenen Reinheit der angewandten Substanz zuzuschreiben seien, endlich, ob die die Differenzen darbietenden Substanzen leicht dem von ihm unter der Formel $\mathcal{S}' = \frac{S}{4}$ ausgedrückten Gesetze nicht unterliegen.

Bei genauer Durchsicht der genannten Abhandlung fiel es mir auf, dass diejenigen Verbindungen, welche

*) Vgl. diese Annalen CIV, 205.

enzen zeigen, meist solche sind, welche, wenn wir Gerhardt'schen Formeln für dieselben adoptiren, Sauerstoff oder Schwefel aufserhalb des Radicals besitzen. Es lag Idee nahe, dafs hier vielleicht ein ähnliches Verhältnifs bei den spec. Volumen stattfinden möchte, dafs nämlich Berechnung der Aequivalentenzahl dem Sauerstoff und Schwefel aufserhalb des Radicals ein anderer Werth zukäme, innerhalb desselben.

Für das den sämtlichen Sauerstoff innerhalb des Radicals besitzende Aceton bietet die Boedeker'sche Benennung genügende Uebereinstimmung mit dem gefundenen Resultate dar, ebenso bei Stickoxyd und Stickoxydul, weniger bei Carbonyl; während sich bei den Sauerstoff oder Schwefel innerhalb besitzenden Verbindungen constant ein zu kleiner Werth berechnet. Hiervon sind schweflige Säure und Kohlenoxyd indessen auszunehmen. Bei letzterer kann ich mir das Verhältnifs nicht erklären, bei ersterer könnte man ebenfalls annehmen, dafs sie das Radical der Schwefelsäure, das Radical SO_2 Sulfuryl bilde und so allen Sauerstoff innerhalb des Radicals hätte*). Bei den anderen differirenden Verbindungen mufs angenommen werden, dafs der Sauerstoff oder Schwefel aufserhalb einen gröfseren Werth besitzt, und

*) In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CII, 113) habe ich mich dahin ausgesprochen, dafs das Schwefligsäuregas als das den Schwefligsäure-Salzen SO_2 entsprechende Anhydrid SO , O zu betrachten sei. Vielleicht ist hier ein Mittel geboten, zu entscheiden, welche dieser beiden Betrachtungsweisen für das Schwefligsäuregas zulässig ist.

Boedeker glaubt S. 212 seiner Abhandlung, dafs die Betrachtung des Cyans als das Nitryl der Oxalsäure ein noch nicht hervorgehobener Gesichtspunkt sei. Beiläufig bemerke ich, dafs ich bereits in meiner Inauguraldissertation: »Ueber einige Naphtyl- und Phenyl-Derivate« S. 26, gelegentlich der Besprechung der Constitution des Rubenwasserstoffs, auf diesen Punkt aufmerksam gemacht habe.

334 Schiff. die gesetzmässigen Beziehungen zwischen

zwar ergibt sich eine genügende Uebereinstimmung nach dem Gesetze $\varphi = \frac{S}{4m}$ berechneten Zahlen mit den gefundenen, wenn wir hier einen anderthalbfachen Werth, d. h. 3 für $S = 32$ ausserhalb in Rechnung bringen.

In der folgenden kleinen Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der von Boedeker und mir berechneten und den von Regnault gefundenen Werthen :

Gasarten	Formel für 2 Vol. Dampf	Werth von S		Werth von $\varphi = \frac{S}{4m}$		Werth von φ'	
		Boedeker	Schiff	berechnet	gefund.	berechn.	gefund.
Wasser	H ₂ O	4	5	0,11111 B 0,13889 S	0,13952	1,00 B 1,25 S	1,25
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	4	5	0,05882 B 0,07353 S	0,07117	1,00 B 1,25 S	1,25
Sulfokohlensäure	CS ₂ S	6	7	0,03948 B 0,04605 S	0,04626	1,50 B 1,75 S	1,75
Essigäther	C ₂ H ₃ O C ₂ H ₅ O	20	21	0,11365 B 0,11932 S	0,11772	5,00 B 5,25 S	5,25
Aether	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅ O	20	21	0,13515 B 0,14189 S	0,14128	5,00 B 5,25 S	5,25
Schwefeläthyl	C ₂ H ₅ S C ₂ H ₅ S	20	21	0,11111 B 0,11666 S	0,11763	5,00 B 5,25 S	5,25
Elaylgas	C ₂ H ₄	8	6	0,14286 B 0,10715 S	0,10850	2,00 B 1,50 S	1,50
Chloroform	CHCl ₃	12	11	0,05022 B 0,04606 S	0,04606	3,00 B 2,75 S	3,25

Wie man sieht, stimmen die von mir berechneten mit S bezeichneten Werthe viel besser mit den gefundenen überein, als die mit B bezeichneten Boedeker'schen Werthe. — Ich habe hier durch einen Strich gesondert das Elaylgas und das Chloroform beigefügt, welche sich den Boedeker'schen Formeln sehr gut fügen, wenn wir für den Kohlenstoff den Werth = 1 in Rechnung bringen. Beim Chloroform paßt übrigens der von B für

hnete Werth besser, als der meinige. Auch beim Al-
mufs noch eine besondere Schwierigkeit obwalten;
hat Boedeker auch hier einen zu geringen Werth
hnet, indessen würde sich, nach meiner Annahme be-
et, eine gröfsere Differenz im entgegengesetzten Sinne
sten. Die übrigen Verbindungen jedoch sprechen alle
nsten meiner Annahme, dafs für Sauerstoff und Schwefel,
e Bestandtheile eines zusammengesetzten Radicals sind,
Werth von zwei Einheiten, und wenn sich dieselben
halb des Radicals befinden, ein Werth von drei Einheiten
Berechnung von S in Anschlag zu bringen ist. Das
ivalent des Schwefels ist hierbei $S = 32$ angenommen.
Bern, den 26. October 1857.

Eine neue Zuckerpflanze.

(aus einem Briefe des Dr. Gößmann zu Philadelphia an W.)

auf Veranlassung des Hrn. Eastwick und in dessen
atorium habe ich eine nähere Untersuchung über eine
ne vorgenommen, die wegen ihres Zuckergehaltes, ihrer
ndbarkeit zur Spiritus-, Cider- und Melasse-Fabrikation
genblick in hohem Grade das Interesse der Industriellen
Farmer Nordamerika's in Anspruch nimmt, und die, wie
anke, wohl auch für Deutschland von Wichtigkeit wer-
kann. Jedenfalls werde ich nicht versäumen, Samen
zu schicken, um Culturversuche damit zu veranlassen.
dies eine Graminee, *Sorghum saccharatum*, aus Nord-
stammend. Sie hat Aehnlichkeit mit dem Mais, wird
s 16 Fufs hoch, gelangt in einem Jahre zur Reife und

liefert 70 bis 75 pC. Saft, aus dem ich 6 bis 7 pC. ein guten Candisrohrzuckers nebst wohlschmeckender Melasse dargestellt habe. Aus meinen Untersuchungen, die ich Ihnen ausführlich mittheilen werde, geht hervor, daß aller Zucker als Rohrzucker darin enthalten ist.

Ueber zwei neue Metalle in schwedischem Magnet- eisenstein.

(Aus einem Schreiben des Prof. Ullgren an Wöhler.)

Vor Kurzem bekam ich einen Magneteisenstein von Westerby, unweit Askersund in Schweden, zur Analyse geschickt, mit der Angabe, daß ein geringer Zusatz dieses Erz bei dem Verschmelzen von guten Erzen in hohem Grade eine Verschlechterung des gewonnenen Eisens verursache. Bei der Analyse, die ich mit diesem Erz vornahm, glaube ich darin zwei Metalle aufgefunden zu haben. Das eine von electronegativer, das andere von electropositiver Natur, mit Eigenschaften, die zu der Annahme berechtigen, daß sie bis jetzt nicht bekannt gewesen sind.

Das electronegative hat folgende Eigenschaften: Bei einer sauren Auflösung wird es durch Schwefelwasserstoff mit brauner Farbe gefällt, der Niederschlag ist in Ammonium- und Schwefelammonium mit brauner Farbe löslich. Die Auflösung desselben in Königswasser setzt beim langsamen Verdunsten einen festen Körper von braungelber Farbe ab. Vor dem Löthrohr giebt derselbe mit Phosphorsalz farbige Perlen, mit Soda auf Kohle kein Metall.

Die Eigenschaften des electropositiven Metalls sind folgende : Es wird aus der mit einer hinreichenden Menge von saurem Natron versetzten Eisenlösung durch Schwefelwasserstoffgas zugleich mit Eisen und einer kleinen Menge Zink, in dem Erz enthalten ist, gefällt. Nachdem der Niederschlag auf dem Filtrum theilweise getrocknet ist, können Eisen und Zink mit verdünnter Salzsäure und darauf Salpetersäure entfernt werden. Der Rückstand, unter Luftzutritt getrocknet und darauf mit kohlensaurem Natron geschmolzen, giebt eine graugelbe Substanz, welche beim Glühen in Wasserstoffgas ein schwarzes Pulver liefert, welches an der Luft zu einem graugelben Körper verbrennt. Das durch Reduction mit Wasserstoffgas erhaltene schwarze Pulver wird nur erst schwierig von Salpetersäure, leichter von Königswasser aufgelöst; in dieser Lösung bilden Alkalien einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag, Blutlaugensalz einen weissen oder grünen. Vor dem Löthrohr giebt es mit Phosphorsalz eine farblose Perle, welche in der inneren Flamme schmelzend und bei grösserer Menge grau wird. Es wird im Geringsten vom Magnet gezogen.

Ueber die Einwirkung des Königswassers auf
Alkohol;
nach *H. Bonnet* *).

Giefst man Königswasser, aus reiner Salzsäure und Salzsäurehydrat bereitet, zu einem gleichen Volum 36grädigen

Alkohols, so tritt zuerst keine Einwirkung ein, aber nach 10 bis 15 Minuten zeigen sich Bläschen, die Flüssigkeit erwärmt sich und kommt bald in starkes Kochen unter Aufwickelung durchdringender und die Augen heftig reizender Dämpfe. Das Kochen dauert während einiger Minuten; die Flüssigkeit kühlt sich dann ab und wird hellgrün.

Läßt man die Einwirkung in einem Destillationsapparat vor sich gehen, der mit einer Uförmigen in eine Flüssigkeit tauchenden Röhre versehen ist, so findet man die Producte der ohne äußere Erwärmung vor sich gehenden Destillation Aldehyd, Salpeteräther, Ameisenäther, Chloroform, Ameisensäure, vielleicht auch Chloroform; die Bildung von Chloräthyl ließe sich nicht nachweisen. Das sich entwickelnde Gas besteht aus Stickoxydul und Stickoxyd. Der in der Retorte gebliebene Rückstand bleibt bei der Destillation Aldehyd, Essigsäure, Essigäther, Oxaläther und Acetal oder eine gegen 102° übergehende Flüssigkeit. Der dann noch bleibende Rückstand enthält Oxalsäure, Salpetersäure und Salzsäure, vielleicht Oxyglycolsäure, und nicht weiter untersuchbare verharzbare Substanzen.

Ueber vulkanische Salmiakbildung; von *Angelo Ranieri* in Neapel *).

Bekanntlich hat Bunsen **) die Bildung und das Vorkommen von Salmiak in Laven in der Art erklärt, daß

*) Im Auszug aus einer vom Verfasser eingesendeten Abhandlung.

**) Diese Annalen LXII, 8.

Ueberströmen der Lava über mit Vegetation bedeckte Stellen der Stickstoff der Pflanzen als kohlen-saures Ammoniak frei werden muß, welches unter dem Einfluß der Schwefelsäure in Salmiak übergeht. Bunsen hatte namentlich im Juli 1846, einige Monate nach einem Ausbruch des Hekla, beobachtet, daß von dem Lavastrom, der hier sich ergossen, der untere Theil, so weit er Wiesenland überfluthete, Salmiakfumarolen zeigte, und daß höher hinauf, in größerer Mafse als die Vegetation verschwand, auch die Salmiakbildung aufhörte. Indem Bunsen die Wichtigkeit des Einflusses der Hitze auf stickstoffhaltige organische Substanzen bei der Ammoniak- und Salmiakbildung hervorhob, erkannte er zugleich an, daß auch der Ammoniakgehalt der Luft Salmiakbildung veranlassen kann und er bezog sich in dieser Beziehung namentlich auf die durch saure Dämpfe zersetzten Ammoniakhaltigen Tuffe Unteritaliens.

Sartorius von Waltershausen*) glaubte hingegen Ammoniak des vulkanischen Salmiaks stets als aus der atmosphärischen Luft stammend, und nie als aus stickstoffhaltigen Organismen gebildet, betrachten zu müssen. Er bestritt speciell die Erklärung, welche Bunsen für die Salmiakbildung am Hekla gegeben, sofern der fragliche Lavastrom überhaupt nicht über Wiesengründe geflossen sei; und machte weiter gegen Bunsen's Ansicht über die Salmiakbildung die Einwendung, daß sie sich nicht wohl mit den Erscheinungen anderer Vulkane in Einklang bringen ließe.

Bezüglich dessen, daß die Lava von der Eruption des Hekla's 1845 sich über mit Vegetation bedeckte Strecken ergossen, hat Bunsen selbst weitere Zeugnisse beigebracht**).

*) Physisch-geographische Skizze von Island; 1847.

**) Diese Annalen LXV, 76 ff.

Als Beitrag dafür, ob an anderen Vulkanen sich Salmiakbildung unter gleichen Umständen, wie die von Bunsen hervorgehobenen, zeige, theilt Ranieri folgende Resultate seiner Beobachtungen über den Lavastrom des Vesurs vom 1850 mit.

Die Bahn dieses Lavastroms führt theilweise, namentlich weiter oben, über die ältere Lava vom Ausbruch von 1834, theilweise, namentlich wo er die Ebene erreichte, über unbebautes Land. In dem letzteren Theil des Lavastroms, da wo er bebautes Land überlagert hatte, fand sich während anderthalb Jahren nach dem Ausbruch Salmiak, und zwar kam hier dieses Salz in solcher Menge vor, daß es gesammelt wurde und den Unternehmern dieser Industrie einen reichlichen Gewinn abwarf. — In der Lava hingegen, welche die ältere Lava von 1834 überlagerte, zeigten sich überhaupt nur wenige Fumarolen, und unter den Producten derselben nur spärliche Spuren von Salmiak.

Ranieri macht darauf aufmerksam, daß auch hier die Lava desselben Stroms, überall Salzsäure entwickelnd und gleichmäßig mit atmosphärischer Luft in Berührung, in Beziehung auf Salmiakbildung ganz Entgegengesetztes zeigt, nachdem sie mit organischen Substanzen beladenen Boden unter sich hat und mit ihrer höheren Temperatur auf diesen einwirkt, oder je nachdem sie eine von organischen Substanzen freie oder fast freie Unterlage hat. Er hebt hervor, daß die größere Menge von Fumarolen, die sich in der Lava, so weit diese bebautes Land überfließt, zeigen, ganz darauf beruhe, daß bei der Einwirkung der Wärme der Luft auf die organischen Substanzen Gase entwickelt werden, welche sich durch die noch weiche Lava einen Ausweg bahnen. Er betrachtet Bunsen's Erklärung der vulkanischen Salmiakbildung, wie sie dieser für den Lavastrom

von Hekla's von 1845 gab, als auch durch die Beobachtungen an dem Lavastrom des Vesuvs von 1850 bestätigt.

Die geringen Mengen Salmiak, die in den Fumarolen desjenigen Theils des Lavastroms, welcher ältere Lava überdeckt, auftreten, können nach Ranieri ihren Ammoniakgehalt mindestens theilweise stickstoffhaltigen Substanzen, welche Thiere u. a. auf der Lava zerstreut hinterließen, verdanken. Uebrigens erkennt auch er an, daß auch der Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, doch seiner Unbedeutendlichkeit angemessen nur in untergeordneter Weise, der vulkanischen Salmiakbildung Antheil nehmen kann.



Über die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper ;

von Dr. Karl Voit.



Ich habe jüngst in einem Schriftchen : „Physiologisch-chemische Untersuchungen, Math. Rieger'sche Buchhandlung, Augsburg 1857“ zwei Fragen besprochen : den Kreislauf des Stickstoffs im thierischen Organismus und die Quecksilberresorption ; ich gebe hier auf den Wunsch des Herrn Prof. v. Liebig in gedrängtem Auszuge aus letzterer das, was dem Chemiker von Interesse sein könnte.

In einem einleitenden Capitel habe ich zuerst die verschiedenen Ansichten über die Quecksilberresorption zusammengestellt und gezeigt, daß man trotz der unzähligen Versuche nichts Gewisses darüber weiß, als höchstens, daß man Quecksilber im Körper nach Quecksilbergebrauch findet. Wie es aber hineingekommen und in welcher Form, blieb un-

bekannt, und würde es auch immer geblieben sein, so lag man an Thieren experimentirte; man mußte die Bedingungen vereinfachen, und die Stoffe, die auf das Quecksilber einwirken konnten, auferhalb des Körpers damit zusammenbringen. Ich habe eingesehen, daß die in Wasser löslichen Quecksilberverbindungen (ausgenommen Sublimat) sich im Körper mit dem Kochsalz ebenso umsetzen mußten, wie auferhalb desselben, die des Oxyduls in Calomel, die des Oxyds in Sublimat; die in Wasser unlöslichen mußten, ehe an die Resorption und eine medicinische Wirkung zu denken war, vorerst löslich gemacht sein und es war auch hier eine Wirkung des Chlornatriums oder Chlorkaliums, deren Quantität im Körper bekanntlich die aller übrigen anorganischen Körper übertrifft, nicht unwahrscheinlich. Ich habe deshalb die verschiedenen Quecksilberverbindungen mit einer Kochsalzlösung zusammengebracht und den Erfolg beobachtet.

Feingeriebenes Calomel bei gewöhnlicher Temperatur bei Luftzutritt häufig mit einer gesättigten Kochsalzlösung geschüttelt, gab nach 4 bis 6 Tagen im Filtrat Quecksilber in Lösung zu erkennen, und zwar als Oxydverbindung, also als Sublimat. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erhielt ich im Filtrat eine deutliche Trübung, Ammoniak gab einen weißen Niederschlag, ebenso Kali und kohlen-saures Kali; mit Jodkaliumchlorür wurde die Flüssigkeit weiß, dann grau; mit Jodkalium und Salzsäure fiel nichts nieder. Den Schwefelniederschlag erhitzte ich stets trocken mit Soda und überzeugte mich mit der Loupe von der Gegenwart der Quecksilberkugeln. Der weiße Niederschlag mit Kali und kohlen-saurem Kali wird später erklärlich. — Rother Präcipitat, eben angegeben behandelt, liefs sehr schnell viel Quecksilber durch obige Reagentien in Lösung erkennen. Jodür verhielt sich wie Calomel, ebenso Mercurius solubilis Hahnemann. Das Jodid gab stärkere Reactionen; auch vom regulinischen

Quecksilber hatte sich nach 10 bis 12 Tagen etwas in der Salzlösung aufgelöst.

Ich glaubte nach diesen Versuchen schon Alles im Körper zu haben, als ich die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand zu Gesicht bekam. Mialhe*) hatte im Jahr 1842 dieselben Versuche gemacht, ähnliche Resultate erhalten und sie auch auf die Resorption des Quecksilbers in dem Körper angewendet; er arbeitete mit einer Mischung von 10 Grm. destillirtem Wasser, 0,6 Grm. Kochsalz, 0,6 Grm. Salmiak bei 40 bis 50° C. und bei gewöhnlicher Temperatur während 24 Stunden; schon bei gewöhnlicher Temperatur fand er dann bei regulinischem Quecksilber, Calomel, Oxyd, Bromür, Jodür u. s. w. Quecksilber als Sublimat in der Lösung. Oettingen**) vorzüglich leugnet den Einfluss des Kochsalzes in einer Concentration, wie sie im Blute oder in der Galle vorkommt, wenn er es 20 Stunden lang bei der gewöhnlichen Temperatur des Bluts auf regulinisches Quecksilber oder Calomel einwirken liefs; auch Magensaft für sich leistete nichts. Um die Resorption in den Organismus zu erklären, mußte daher auch die Concentration der Kochsalzlösung, wie sie im Körper vorkommt, anwenden und kürzere Zeit lassen, nämlich 24 Stunden; ich fand so bei Calomel und 1 Grm. Kochsalz auf 100 Cubikcentimeter Wasser nur eine sehr schwache Wirkung mit Schwefelwasserstoff, ebenso bei regulinischem Quecksilber; unzweifelhaft war die Wirkung auf Oxyd, Jodür und Jodid. Die Aufnahme der letzteren ins Blut vermittelt durch Kochsalzes war daher eine sehr wahrscheinliche; die Versuche mit Calomel und regulinischem Quecksilber liefsen mich zweifeln, ob ihre Aufnahme eben so geschehe, da in

*) Mialhe, Ann. de Chim. et de Phys., Sér. III, 1842, Tom. V, p. 169—187.

**) Georgius ab Oettingen, de ratione, qua calomelas mutetur in tractu intestinali; diss. inaug. Dorpat 1848.

der That nur äußerst wenig Quecksilber in Lösung sich giebt, wenn die Kochsalzlösung wie oben verdünnt war.

Um also hier die Resorption zu erklären, müßte die Wirkung des Kochsalzes auf die beiden ersteren Verbindungen durch gewisse Einflüsse im Organismus begünstigt werden, was denn auch wirklich der Fall ist.

Prof. Schönbein *) hat gefunden, daß wie viele andere Körper so auch das regulinische Quecksilber mit Wasser geschüttelt Ozon erzeugt; die Jodkaliumstärke wurde gleichmüthig das Kalium oxydirt und das Jod abgeschieden; abgeschiedene Jod verband sich später mit dem Quecksilber zu Quecksilberjodür, das mit dem überschüssigen Jod ein Doppelsalz bildete. Ganz der nämliche Vorgang hat gleichscheinlich statt bei meinen Versuchen mit Quecksilber und Kochsalz, es wird ebenfalls Ozon gebildet, ebenfalls Natrium oxydirt und das Chlor abgeschieden, das zum Quecksilber geht. Schüttelt man in einem lufthaltigen Gefaß die Guajaktinctur einige Male mit chemisch reinem Quecksilber zusammen, so bläut sich erstere durch das entstehende Ozon auf das Intensivste; bei einer Spur von fremden Metallen jod oder Kochsalz, tritt dies nicht ein, da das Ozon zur Oxidation dieser verwendet wird; mit Calomel geschüttelt wird ebenfalls die Guajaktinctur blau gefärbt. Durch diese Wirkung allein wird nun, wie wir gesehen haben, nicht genug Chlorquecksilber in Lösung gegeben, um die Anwesenheit der Verbindung darauf zu bauen. Es kommt aber im Organismus ein anderer Umstand fördernd zu Hülfe. Schönbein hat zuerst durch ein sehr interessantes Experiment die Wirkung

*) C. F. Schönbein, Abhandl. d. naturwissenschaftl.-techn. Commission in München 1857; Abhandl. der königl. bayr. Acad. Bd. VIII, Abtheil. 1, 1856; Zeitschrift f. rat. Med. 3. Reihe. Heft 1 u. 2, 1857.

der Blutkörperchen bei den Oxydationsprocessen im direct gezeigt; hält man einen spiralförmig aufgewundenen Platindraht in eine Flasche, deren Boden mit wässerigem Aether bedeckt ist, so erzeugt sich Ozon, an durch nachheriges Schütteln mit dem Aether in 1 auflösen kann. Bringt man solchen ozonisirten Aether mit Jodkaliumstärke zusammen, so bläut sich diese; geschieht aber nicht mehr, wenn man den Aether längere Zeit stehen oder mehrmals aufkochen läßt; es ist das indess noch nicht ganz ausgetrieben, sondern noch vorhanden, jedoch nicht mehr zur beliebigen Verwendung dienstlich. Der Aether hat gleichsam eine grössere Anziehung zum Ozon, als es die Jodkaliumstärke hat. Man kann aber durch den Aether das Ozon abnehmen durch einen Körper, der eine Verwandtschaft zu demselben hat, als der Aether, und in dem nun sind die Blutkörperchen; giebt man einige Tropfen frisches Blut oder getrocknete Blutkörperchen zum Versuch, der die Jodkaliumstärke nicht mehr bläut, so tritt in kurzer Zeit eine Bläuung ein dadurch, daß die Blutkörperchen das Ozon dem Aether abnehmen, es jedoch gleich Jodstärke übergeben. Dasselbe hat bei meinen Versuchen statt, wo ich statt des Aethers regulinisches Quecksilber als Ozonerreger und statt des Jodkaliums Chlornatrium benutze: die Blutkörperchen nehmen das gebildete Ozon schnell auf und übergeben es an das Chlornatrium, dessen Natrium zu Natriumoxyd wird und dessen Chlor nachträglich zum Quecksilber geht. Mischt man etwas geschlagenes Blut mit Kochsalz und regulinischem Quecksilber oder Calomel und läßt es mit 24 Stunden unter häufigem Umschütteln in Contact, so kann man dann nach Zerstörung der organischen Substanz das Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff in Lösung bringen. Ich habe zur Zerstörung der organischen Substanz zu der in einem Porcellanschälchen erwärmten Mischung

etwas Salzsäure gegeben und nach und nach in kleinen Portionen reines chloresaurer Kali eingetragen, bis die Flüssigkeit ganz hellgelb geworden war; nachdem durch Sieden der absorbirte Chlor völlig ausgetrieben war, verdünnte ich mit Wasser, filtrirte und leitete dann Schwefelwasserstoffgas durch, wodurch zuerst weisse Flocken gefüllt wurden, die dann bräunlich wurden und sich beim Erwärmen in ein schwarzes Pulver verwandelten, das getrocknet mit Soda in einem Proberöhrchen geglüht metallische Kügelchen an den kalten Theilen absetzte.

0,804 Grm. Calomel mit 5 Grm. Kochsalz und 50 Grm. Wasser gemengt, gaben in 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur 0,0071 Grm. Schwefelquecksilber, also 0,0088 Grm. Sublimat.

0,804 Grm. Calomel mit 5 Grm. Kochsalz in einer Mischung von 50 Grm. Wasser und Blut eingetragen, gaben unter obigen Verhältnissen 0,0209 Grm. Schwefelquecksilber und 0,0244 Grm. Sublimat, also dreimal mehr als ohne die Gegenwart von Blut.

Ganz das Nämliche muss nothwendig auch im Organismus stattfinden. Schönbein hat erwiesen, dass man mit ozonisirte Sauerstoff Oxydationen ausüben kann; man kann demnach auch im Organismus, wo so intensive Oxydationsprocesse fortwährend vor sich gehen, eine beständige Ozonisirung des eingeathmeten Sauerstoffs durch eine noch unbekante Ursache annehmen, bei der Darreichung von regulinischem Quecksilber und Calomel überdies auch durch diese; für das erzeugte Ozon ist das Blut die beste Substanz zu den zu oxydirenden Substanzen, hier im speciellen zum Chlornatrium, dessen Chlor sich nachher zum Quecksilber begiebt.

Es giebt im Organismus aber noch ein zweites Mittel, die Sublimatbildung rascher zu bewerkstelligen, nämlich

1
s. Mehrere Forscher haben schon darauf aufmerksam
ht, daß in einer Mischung von Kochsalz, Calomel und
er nach Eiweißzusatz viel mehr Quecksilber in Lösung
eisbar ist, als ohne Eiweißzusatz; Oettingen vor
stützt darauf die Möglichkeit der Resorption von Calo-
und glaubt, daß sich das Calomel durch das Eiweiß in
es Oxydulalbuminat verwandele. Ich habe diese Ver-
wiederholt und eine Mischung von etwas Calomel,
er und flüssigem Hühnereiweiß 36 Stunden sich selbst
ssen; nach dieser Zeit hatte sich das Calomel an seiner
äche grau gefärbt, und ich war im Stande, nachdem ich
anze mit Wasser verdünnt und filtrirt hatte, nach Zer-
g der organischen Substanz, wie schon früher angege-
durch Schwefelwasserstoff Quecksilber in ziemlicher
e nachzuweisen; bei der größeren Menge von Queck-
gelingt es selbst ohne vorherige Zerstörung der or-
hen Körper, durch Schwefelwasserstoff einen gelblichen
rschlag zu erhalten, der beim Erwärmen schwarz wird.
s war nun hier weiter von großer Wichtigkeit, zu wissen,
elcher Form das Quecksilber in Lösung enthalten ist,
h das Calomel als solches auflöst, oder ob es sich in
albuminat oder in Sublimat und dann in Oxydulalbuminat
ndelt. Ich habe vieles versucht, mir über diesen Punkt
sheit zu verschaffen; es war kein anderes Entschei-
mittel, als nach dem Rathe des Herrn Prof. v. Liebig,
hen, ob am Ende des Versuchs nicht metallisches Queck-
im Rückstand nachgewiesen werden könne, was dann
beweis für eine Sublimatbildung geben würde. Es war
nun auch so. Das Calomel hatte sich, wie schon angeführt,
siner Oberfläche grau gefärbt, am Boden hatten sich
dem Calomel einige Flocken abgesetzt, das Ganze roch
aus nicht faulig. Die graue Färbung an der Oberfläche
Calomels rührt, wie ich mich durch das Mikroskop über-

zeugte, von kleinen schwarzen Partikelchen her, die ich Schwefelquecksilber halte; auf diesen schwarzen Partikelchen und auch, obwohl seltener, in der übrigen Masse des Calomels waren kleine Quecksilberkugelchen auf das Sichere zu erkennen, und zwar nach einigen Tagen in ziemlicher Anzahl. Nimmt man statt Hühnereiweifs geschlagenes Blut, war auch hier nach mehreren Tagen kein übler Geruch bemerkbar, das Calomel war wieder grau gefärbt, doch war weitern weniger metallische Kugelchen bemerkbar; da dies nach ziemlich viel Quecksilber in Lösung war, so schliesse ich dies darauf hinzudeuten, dafs hier bei Gegenwart des Sauerstoffs mehr durch Oxydation Sublimat gebildet wird, als durch Reduction eines Theils des Calomels, und dafs dann erst der durch Freiwerden von Chlor gebildete Sublimat mit Eiweifs verbindet. Salpetersaures Quecksilberoxyd verhält sich wie Calomel mit Eiweifs und Kochsalzlösung zusammengebracht wenig Quecksilberkugelchen; mit Blut keine; das Quecksilberoxyd mit Hühnereiweifs und Blut keine, jedenfalls sehr wenige. — Stark sauer reagirender Mageninhalt (30 Cubikcentimeter), von einem Hunde mit einer Magenentzündung herrührend, für sich oder nach Zusatz von 1 Grm. Kaliumquecksilber mit Calomel geschüttelt, liefs im Filtrat nach Zerstörung der organischen Substanz leicht Quecksilber nachweisen; die übrigen Versuche hatten andere Resultate erhalten, die ich nicht anders erklären kann, als dafs er versäumt, vor der Untersuchung die organischen Körper aus dem Spiel zu bringen.

Es zeigen diese Versuche, dafs bei verdünnter Kochsalzlösung und gewöhnlicher Temperatur nach 24 Stunden aus den in Wasser unlöslichen Quecksilberverbindungen sicher, aber allerdings nur sehr wenig Sublimat gebildet wird, eine Menge, die in der That kaum hinreichte, die Quecksilberwirkung im Organismus zu erklären. Wir haben aber im Körper zwei Förderungsmittel

atbildung kennen gelernt, einmal die Blutkörperchen, s Ozon rasch auf das Natrium übertragen und das Chlor ndbar machen, und zweitens das Eiweiss, das wegen grofsen Verwandtschaft zum Sublimat durch prädis- nde Verwandtschaft, wenn man sich so ausdrücken die Sublimatbildung sehr beschleunigt.

ei der Sublimatbildung durch die Wirkung des Koch- auf die Quecksilberverbindungen (ausgenommen bei oxydsalzen) mufs nothwendig freies Natron entstehen, i Gegenwart ich auch, wie noch später angeführt durch die alkalische Reaction der Lösungen nachge- i habe.

s war nun die Frage : wie ist es denkbar, dafs bei Alkali von dem zersetzten Kochsalz und auch beim des Bluts Sublimat in Lösung sich erhalten könne, ohne gleich wieder in unlösliches Quecksilberoxyd zu ver- in ? Ich habe um dies aufzuklären, folgende Versuche telt.

etzt man zu einer verdünnten wässerigen Sublimat- g, die deutlich sauer reagirt, tropfenweise eine ver- e Natronlösung, so entsteht nicht gleich, wie bei den oncentrirten Zustande angewandten Lösungen, eine Fäl- von rothem Oxyd, sondern die Flüssigkeit bleibt noch und klar; bei einigen weiteren Tropfen fängt sie an zu sciren und es entsteht eine weifse milchige Trübung. man nun mit dem Natronzusatz auf, so setzen sich am i weifse Flocken ab, die an der Luft stehend nach und gelblich werden, und späterhin eine röthliche Farbe anneh- die Lösung ist jedoch noch immer schwach sauer. Führt nit dem Zugiefsen des Natrons fort, so gehen die weifsen

Flocken schnell ins Gelblichrothe und Rosaroth über, welche Farbe immer intensiver wird, bis zuletzt ein dunkelroth Pulver niederfällt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Flüssigkeit neutral; sobald sie aber alkalisch geworden, geht der Niederschlag in pommeranzengelbes Oxyd über. Es ist das Verhalten der wässerigen Sublimatlösung gegen Alkali nicht geeignet, die Möglichkeit eines Alkali's neben gelbem Sublimat zu erklären.

Anders ist die Sache, wenn man vor dem Natronzusatz eine Kochsalzlösung zufügt. Schon durch einige Tropfen einer gesättigten Kochsalzlösung (1 Cubikcentimeter gesättigte Kochsalzlösung neutralisirte ungefähr 5 Cubikcentimeter gesättigte Sublimatlösung) wird die saure Reaction der Sublimatlösung aufgehoben, und man kann dann, wenn die Sublimatlösung nur einigermaßen verdünnt ist, das Ganze alkalisch machen, ohne eine Fällung eintreten zu sehen. Ist die Sublimatlösung etwas concentrirter, so entstehen auch hier wieder die erwähnten weissen Flocken, die bei mehr Natronzusatz röthlich werden; den röthlichen Niederschlag kann man durch etwas Kochsalz leicht in den weissen verwandeln. Bei einer gesättigten Sublimatlösung fällt das beschriebene rothliche Pulver nieder, und es scheint, dass es bei Gegenwart von viel Kochsalz nie zur Fällung von gelbem Oxyd kommt. Ich sah auch diese Verbindung, wenn kein grosser Natronzusatz angewandt worden war, wieder in die weisse Sublimatlösung gehen. Ich habe z. B. 2 Cubikcentimeter bei 14° C. einer gesättigten Sublimatlösung genommen und dazu von einer gesättigten Natronlösung vom spec. Gewicht 1,006 (= 5,89 pC. Natron) aus einer Burette gefügt und schon bei den ersten Tropfen der Natronlösung eine intensiv gelbe Fällung erhalten. Ich nun aber vorher zu 2 Cubikcentimeter Sublimatlösung 1 Cubikcentimeter gesättigte Kochsalzlösung zu, so wird durch die nämliche Natronlösung erst bei 0,4 bis 0,8 C.

meter das gelbe Oxyd gefällt; bei 2 Cubikcentimeter mat- und 4 Cubikcentimeter Kochsalzlösung erhielt ich Zusatz von 1 Cubikcentimeter der Natronlösung den rothen Niederschlag; aber auch bei noch so viel Natron konnte ich keinen gelben Oxydniederschlag erzielen. In der Sublimatlösung mit 6 CC. Wasser verdünnt wurde wieder bei den sechs ersten Tropfen des Natrons gelb, 6 CC. Kochsalzlösung versetzt blieb bei allmählichem Zusetzen des Natrons die Flüssigkeit noch ganz klar, obgleich schon alkalisch reagierte; selbst bei viel Natron entstand rothbraune Fällung, sondern nur die weisse, welche all ins Gelbrothe überging.

Das Kochsalz hat also die Eigenschaft, die Fällung von Sublimat aus einer Sublimatlösung durch die fixen Alkalien zu verhindern; diese Eigenschaft hält auch bei unseren Verunreinigungen, bei denen durch Kochsalz aus Quecksilber oder Jod u. s. w. Sublimat und Natron in Lösung gegangen trotz des freien Natrons den Sublimat in Lösung. Der rothe Niederschlag scheint mir die grosse Verwandtschaft des Kochsalzes mit dem Sublimat zu sein, die ich gleich näher besprechen werde.

Um zu wissen, was beim Zusetzen der Natronlösung zur Sublimatlösung für ein chemischer Vorgang statt hat, habe ich die weissen und rothbraunen erwähnten Niederschläge untersucht. Es ist schwierig, die weissen Flocken rein auf einem Filter zu sammeln, sie werden an der Luft schnell in gelben und rothen Verbindungen; die gelben und rothen Körper gehen so schnell in einander über, dass ein Zusatz von der Natronlösung mehr das Gelb ins Gelbrothe oder Rothbrothe verwandelt, ich habe daher diese Körper nicht zu untersuchen gewagt; der rothbraune Niederschlag jedoch ist in grosser Menge zu erhalten, wenn man eine Sublimatlösung in überschüssiger Kochsalzlösung versetzt und mit Natron fällt.

Die weissen Flocken geben bei 100° C. getrocknet ein zartes gelbliches Pulver, das in Wasser kaum löslich ist. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man ein sauer reagirendes Filtrat, zum Zeichen, dass die Verbindung noch Chlorquecksilber enthält. Ich analysirte diese und ähnliche folgenden Verbindungen so, dass ich die Substanz trocken in ein Becherglas brachte, Wasser zugeben durch Schwefelwasserstoffgas völlig zersetzte; ich analysirte darauf nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers mit Ammoniak und entfernte durch Kochen den Schwefelwasserstoff; die Flüssigkeit wurde nun wieder mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silber gefällt. Um einen gewissen Natrongehalt zu bestimmen, fällte ich das überschüssige Silber mit Salzsäure, dampfte ein und verwandelte in schwefelsaures Salz.

0,3712 Grm. bei 100° C. getrockneten Substanz ergab so 0,3131 Grm. Schwefelquecksilber = 0,2699 Grm. Quecksilber; und 0,1427 Grm. Chlorsilber = 0,0353 Grm. Chlor. Natron war keines zugegen. Demnach in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet	Aeq.
Chlor	11,13	10,94	= 4
Quecksilber	85,09	84,75	= 11
Sauerstoff	3,78	4,31	= 7

was der Formel $4 \text{ HgCl} + 7 \text{ HgO}$ entspricht.

Das rothbraune Pulver ist in Wasser ebenfalls sehr löslich, mit Schwefelwasserstoff zersetzt war das Filtrat sauer es enthält die Verbindung also auch noch Chlorquecksilber.

0,8798 Grm. bei 100° C. getrocknet lieferten 0,7680 Grm. Schwefelquecksilber = 0,7680 Grm. Quecksilber. 0,2535 Grm. Chlorsilber = 0,0627 Grm. Chlor. Demnach in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet	Aeq.
Chlor	7,13	7,71	= 1
Quecksilber	87,29	87,07	= 4
Sauerstoff	5,58	5,22	= 3

gefundenen Zahlen passen zur Formel 1 Aeq. Chlor, q. Quecksilber und 3 Aeq. Sauerstoff. Es weist sich der rothbraune Niederschlag als das bekannte Queckoxyd-Chlorquecksilber ($= 3 \text{ HgO} + 1 \text{ HgCl}$) aus, das aufser vielen anderen Darstellungsmethoden auch durch unzureichende Menge von fixem Alkali schon immer ellte [Grouvelle*] und das neuerdings Rose zur nnung von schwachen Basen anwenden lehrte. Ich erdiefs Salz durch Fällung einer wässerigen Sublimatlösung nzureichendem Natron, wobei die Flüssigkeit noch sauer rte und dann in reichlicher Menge auf dem noch unbe- ten Wege durch Fällung mit Natron bei Kochsalz- schufs.

Stellt man schliesslich die Zusammensetzung der weissen, raunen und pomeranzengelben Verbindung neben ein- r, so sieht man, dafs enthält :

1. $4 \text{ HgCl} + 7 \text{ HgO}$
2. $1 \text{ HgCl} + 3 \text{ HgO}$
3. nur HgO

man erkennt daraus ganz deutlich, was aus der Queck- rchloridlösung durch Natronzusatz nach und nach ent- ; zuerst fallen Körper nieder, die mehr Chlorid auf die iche Menge von Oxyd enthalten, das Oxyd wird aber immer ilicher bis zuletzt aller Niederschlag daraus besteht. Man eift nun auch, wie durch neuen Zusatz von Kochsalz rothbraunen oder gelbrothen Verbindung wiederum die

) Grouvelle, Ann. de Chim. et de Phys. XVII, 42.

weise entstehen kann, es wird nämlich dadurch ein Theil des Oxyds in Chlorid verwandelt und so die weiße Verbindung wieder erzeugt.

Ich will, um die besprochene große Verwandtschaft des Kochsalzes zum Sublimat, die ich als Grund der Nichtlöslichkeit durch Natron anführte, zu zeigen, die Löslichkeitsverhältnisse des Sublimats in Wasser und in einer gesättigten Kochsalzlösung, welche letztere ich bestimmt habe, darzustellen.

Der Sublimat ist bekanntlich in 18,5 Theilen Wasser bei 14° C. (J. Davy) und 2 bis 3 Theilen kochendem Wasser löslich. Eine gesättigte Kochsalzlösung nimmt viel mehr davon auf. Ich setzte zu einer gesättigten Kochsalzlösung trockenes pulverförmiges Sublimat und ließ erstere bei 14° C. sich mit Wasser sättigen. Nach der Filtration suchte ich in einem beliebigen Volum der Lösung das Verhältniß von Kochsalz und Sublimat durch die Bestimmung der Chlor- und Quecksilbermenge, woraus ich, da in einer gesättigten Kochsalzlösung stets eine ganz bestimmte Menge von Salz enthalten ist, leicht rechnen konnte, wie viel gesättigte Lösung einer gegebenen Kochsalzmenge entspricht. Ich erhielt 3,3186 Grm. Schwefelquecksilber = 2,8606 Grm. Quecksilber, und 6,4216 Grm. Chlorsilber = 1,4822 Grm. Chlor. Daraus rechne ich, daß 1 Theil Chlornatriumlösung 1,289 Theile Sublimat auflöst, also 23,9 mal mehr, als dieselbe Menge destillirtes Wasser.

Dies soll die große Verwandtschaft des Sublimats zum Kochsalz zeigen, die, wie ich glaube, auch mitwirkt, um die löslichen Quecksilberverbindungen mit Kochsalz Chlorid zu bilden.

Ich mußte aber noch weiter zu erforschen suchen, ob beim Zusammenbringen von Kochsalz und Sublimat sich eine bestimmte chemische Verbindung bildet, und zwar mußte

1 einer Verbindung suchen, die neutral reagirt und mit
 on das beschriebene Verhalten zeigt.

Bis jetzt sind zwei Doppelsalze von Chlornatrium und
 Quecksilberchlorid bekannt, ein einfachsaures ($\text{ClHg} + \text{ClNa}$)
 ein zweifachsaures ($2 \text{ClHg} + \text{ClNa}$).

Löst man in einer gesättigten Kochsalzlösung Sublimat
 zur Sättigung, so ist die erhaltene Flüssigkeit nun merk-
 licher Weise im Stande, wieder eine ziemlich große Menge
 des eingetragenen Kochsalzes aufzunehmen. Es kommt
 bei weiterem Kochsalzzusatz ein Punkt, wo auf einmal
 die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei aus langen
 glänzenden filzartig verwobenen Nadeln gesteht, die sich
 als zweifachsaures Salz ausweisen. Diese Krystalle muß
 man zum Trocknen gehörig zwischen Papier abpressen und
 in den Schwefelsäureapparat bringen, da sie bei 100°C .
 in ihrem Krystallwasser schmelzen und dabei etwas
 Quecksilber verlieren, wie ich aus mehreren Versuchen
 kennen habe. Das Salz ist in Wasser ungemein leicht lös-
 lich, ebenso in Weingeist; die wässrige Lösung reagirt
 neutral und giebt mit einer verdünnten Natronlösung bald
 einen weißgelben Niederschlag, wenn auch die saure Reac-
 tion noch nicht aufgehoben ist; ist letzteres geschehen, so
 wird der Niederschlag gelblicher bis braunroth, aber erst bei
 Natronzusatz pomeranzengelb; die saure Reaction des
 Salzes verschwindet durch etwas Kochsalzzusatz. Durch
 diesen geht das Chlorquecksilber fort und reines Kochsalz
 bleibt zurück. Zur Analyse löste ich den abgepressten Kry-
 stallbrei in starkem Weingeist, wodurch das noch anhängende
 Natrium zum größten Theile im Rückstand blieb; nach
 freiwilligen Verdunsten nahm ich nochmals mit Alkohol
 aus und liefs an der Luft auskrystallisiren; es schiefen so
 schöne spiefsige Krystalle an, die man unter Schwefel-
 säure trocknet.

1) 0,7208 Grm. ließen beim Glühen zurück 0,1296 Grm. Chlornatrium.

2) 1,6282 Grm. gaben 1,1465 Grm. Schwefelquecksilber = 0,9884 Grm. Quecksilber, und 2,1241 Grm. Chlorsilber = 0,5255 Grm. Chlor; demnach in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet	Äq.
1) Chlornatrium	17,98	17,76	1
2) Quecksilber	60,77	60,70	2
Chlor	32,27	32,32	3

ist also $2 \text{ HgCl} + \text{ClNa}$; die Art der Darstellung, verschieden von der schon von Bonsdorff und Schindler*) angegebenen, ist eine sehr einfache und so viel ich weiß nicht bekannt.

Da diese Krystalle noch sauer reagiren und durch weiteren Kochsalzzusatz diese Reaction verschwand, so war höchst wahrscheinlich, daß sich das einfachsaure Salz bildet wenn man bei Zusatz von Kochsalz zu Sublimatlösung eine neutrale Reaction auftreten sieht. Bonsdorff**) hat das einfachsaure Salz nicht krystallinisch erhalten. Nach Davy's***) Angabe erhielt ich nie das einfachsaure Salz sondern immer nur einen dicken Krystallbrei von Sublimat er giebt nämlich an, bei höherer Temperatur in gesättigter Kochsalzlösung Sublimat zu lösen, worauf beim Erkalten das einfachsaure Salz in kleinen rhomboïdalen Krystallen ausscheidet. Liebig†) stellte das Einfach-Chlorquecksilberkalium in seideglänzenden Nadeln dar, indem er zu einer wässerigen Chlorkaliumlösung mit der des Aetzsublimats

*) R. Schindler, Buchn. Repert. Bd. XXXVI, Heft 2, S. 240

***) J. Davy, Buchn. Repert. Bd. XVI, 1824; u. Gmelin's Lehrbuch

Chemie Bd. III, S. 560.

†) Schweigger's Journal Bd. XLIX, Heft 2, S. 252.

zusetzte; man muß dabei einen Ueberschuß von Sublimat zusetzen, da sonst Chlorkalium in Würfeln mit niederfällt, das auch in Weingeist schwer löslich ist. Ich versuchte, eben diese Weise das Einfach-Chlorquecksilbernatrium mit Kaliumnatrium darzustellen, es gelang mir aber auch bei einem großen Alkoholüberschuß nicht; einmal erhielt ich Krystalle, die sich nur Kochsalz waren. Ich versuchte nun zuletzt eine Methode, die für das Chlorquecksilberkalium schon Bonsdorff*) anwandte; ich setzte zur Lösung des zweifachsauren Chlorquecksilbernatriums noch Kochsalz und liefs an der Luft verdunsten; zuerst fielen Würfel von Kochsalz heraus, später mehrere Krystallformen aus Combinationen des regulären Systems, die ebenfalls aus Kochsalz bestanden; nachdem alles überschüssige Kochsalz heraus ist, setzen sich lange durchsichtige Nadeln ab, deren Lösung neutral ist; dieß Salz löst leicht in Wasser löslich, zerfließt an der Luft durch Wasseranziehung und ist das einfachsaure Salz, $\text{HgCl} + \text{ClNa}$.

1) 0,6751 Grm. unter Schwefelsäure getrocknet gaben 0,78 Grm. Schwefelquecksilber = 0,3515 Grm. Quecksilber
0,9862 Grm. Chlorsilber = 0,2440 Grm. Chlor.

2) 0,4702 Grm. unter Schwefelsäure getrocknet gaben 0,337 Grm. Schwefelquecksilber = 0,2446 Grm. Quecksilber
0,6790 Grm. Chlorsilber = 0,1680 Grm. Chlor. Also in

10 Theilen :

	gefunden		berechnet	Aeq.
	1.	2.		
Quecksilber	52,07	52,02	51,54	1
Chlor	36,14	35,73	36,54	2.

Schindler sollte eigentlich bei seiner Darstellung des einfachsauren Salzes das einfachsaure erhalten haben, da

*) Bonsdorff, Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 123 u. Schweigger's Journ. Bd. XLIX, Heft 3, S. 321 bis 327.

er genug Kochsalz anwandte, um letzteres zu erhalten; zersetzt sich das einfachsaure nur sehr leicht, besonders bei Abdampfen in der Wärme, in Kochsalz und zweifachsaures Salz; es ist daher am besten, um dies zu vermeiden, die Mutterlauge an einen trockenen Ort zu stellen und sich selbst zu überlassen.

Régulinisches Quecksilber giebt also mit Kochsalzlösung Sublimat in Lösung; die Lösung reagirte nach längerem Schütteln und concentrirter Kochsalzlösung deutlich alkalisch. Am Boden bildete sich ein weißgrauer Niederschlag, der sich schnell zu Boden senkte; dieser Niederschlag war in Wasser unlöslich, die Lösung in Salpetersäure enthielt Chlor und Quecksilber; schwemmt man ihn in Wasser auf und zersetzt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein weißes Filtrat; es war nicht genug Material für eine quantitative Analyse vorhanden, doch glaube ich aus diesem Verhalten annehmen zu dürfen, daß das Pulver Calomel war. Bei völligem Luftabschluß bildet sich der Niederschlag nicht. Das metallische Quecksilber wird, wie schon gesagt, zu Sublimat und das Natrium wird zu Natron, daher die alkalische Reaction: es ist 1 Aeq. Kochsalz nöthig, um 1 Aeq. Sublimat zu bilden; der entstandene Sublimat verbindet sich nun mit dem überschüssigen Kochsalz zum einfachsauren Salz.

Unter dem Mikroskop fand ich die Quecksilberkügelchen in einer guten grauen Salbe in verschiedenster Größe; die größten waren 0,01260 bis 0,00096 Par. Linien und außerdem eine Unmenge unmeßbar kleiner. Ich habe in meiner Abhandlung ausführlich die allmäligen Zersetzungen, die sich beim Aelterwerden der Salbe unter dem Mikroskop zeigen, beschrieben; die Kügelchen werden eckig, schwarz, sie sind nicht mehr mehr glänzend und in weit geringerer Anzahl vorhanden, es

er Salbe; in der übrigen Masse sieht man feine Körner, sichtige Krystalle u. s. w. Es ist diese Veränderung eine Oxydation der Salbe entstanden. Baerensprung *) nahm an, daß in älterer grauer Salbe schwarzes Silberoxydul sei, dessen Gegenwart die graue Salbe ihre Wirksamkeit verdanke und das sich später in den eifssäuren löse. Donovan **) sagt, das Oxydul vermischt sich mit den Fettsäuren in der alten Salbe; Oettinger leugnet in alter Salbe Quecksilberoxydul oder fettsaures

Baerensprung schmolz die Salbe in einem Gläschen, wodurch sich das Metall vom Fett sonderte, zwischen zwei Lagen zeigte sich ein Saum eines schwarzen Körpers, der in Schwefelsäure löste. Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag, woraus er schloß, daß der schwarze Saum aus Oxydul bestand; er beweist nicht, ob er nicht durch eine Verunreinigung mit einem fremden Metall entstanden war. Ich glaube nach meinen Versuchen, daß das Oxydul sich an die Fettsäuren der alten Salbe befeige. Die alte Salbe sieht erstens nicht dunkler aus als die frische, sondern meine Sorten wurden an der der ausgesetzten Seite stets heller, ich hatte eine sehr alte, beinahe ganz weiß war; zudem sieht man darin nie mit dem Mikroskop schwarze Körner, wie sie Oxydul geben würde. Die alte Salbe reagirt sauer von freien Fettsäuren, sich dann nothwendig mit dem vorhandenen Oxydul verbinden müssen. Erschöpft man alte Salbe mit kochendem Wasser, so erhält man im Auszug nach Zerstören des Fetts mit chlorsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff einen ziemlich bedeutenden Niederschlag, der getrocknet mit Soda erhitzt Quecksilberkügelchen liefert. Behandelt man den nach der

*) Baerensprung, Erdmann's Journ. Bd. L, 1850, S. 21 bis 29.

**) Donovan, Schweigger's Journ. Bd. XXVIII, 1820, S. 291.

Aetherextraction gebliebenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man darin mit Schwefelwasserstoff eine kaum sichtbare Trübung. Da nun das Oxydul in Aether nicht löslich ist, wohl aber das fettsaure Oxydul, glaube ich meinen obigen Ausspruch gerechtfertigt. — Die beschriebene Oxydation ergreift wohl nie alles Quecksilber in der Salbe, denn aus der ältesten kann man immer noch nach dem Lösen des Fetts in Alkohol regulinisches Quecksilber frei machen. Dieser Antheil an fettsaurem Quecksilber ist der Grund, weshalb die Exstinction des Quecksilbers durch den Zusatz von etwas alter Salbe so viel leichter ist, als durch die frische; das fettsaure Quecksilber bildet um das reine Quecksilber eine feine Haut und erleichtert so die Adhäsion des frischen Fetts an das Quecksilber. Ich glaube nicht, wie Baer und Andere, daß nur das Oxydul der wirkliche Theil der Salbe sei; es muß sich das gelöste Oxydul durch das Kochsalz des Bluts nothwendig in unlösliches Calomel verwandeln, man müßte sich daher für dieses doch wohl nach einem Lösungsmittel umsehen, um die Resorption zu erklären. Dies aus dem Oxydul gefällte Calomel vermag sich nach meiner Ansicht etwas schneller in Sublimat, als das Metall, daher die heftigere Wirkung einer alten Salbe. Die Einwirkung auf das Metall geschieht aber unterdessen auch durch die Wirkung einer frischen Salbe gewiß zum größten Theil auf letztere Weise.

Man wird diese Einwirkung auf das metallische Quecksilber in der grauen Salbe nicht für gering anschlagen, wenn man die Zahl und Oberfläche der Kügelchen in der grauen Salbe in Anschlag bringt. Ich habe aus dem mittleren Durchmesser 0,009744 Millimeter der Kügelchen und dem Gewicht des Quecksilbers berechnet, daß 1 Grm. Kügelchen in der Salbe eine 534-mal größere Oberfläche haben. 1 Grm. Quecksilber in einer Kugel gedacht, und daß

ge der Salbe, die 1 Grm. Quecksilber enthält, 151,910,000
 Kugeln einschließt. Hätte man bei einer Schmierkur täg-
 lich 1 Drachme Salbe (1 Theil Quecksilber und 2 Theile
 Fett) eingerieben, so hätte man täglich 189,887,500 Kugel-
 chen mit 5,66 Quadratdecimeter = 95,7 bayrische Quadratzoll
 Fläche in die Haut gebracht. Die Oberfläche ist also
 534mal gröfser als bei einer Quecksilberkugel von 1 Grm.,
 hat daher auch eine 534mal gröfsere Einwirkung des
 Salzes darauf zu erwarten. Es wird deshalb hier auch
 Sublimatbildung eine ungleich gröfsere sein, als ich durch
 Erhitzen in einem Gläschen zu erzielen vermochte.

Ich habe in meiner Abhandlung ferner angeführt, dafs
 in einer Haut, in die ich vorher grüne Salbe einrieb, das
 metallische Quecksilber nicht mehr als solches erkennen
 konnte; ich sah nur in der Epidermis und im Corium eine
 Anzahl kleiner schwarzer Körnchen, die ich für die schon
 erwähnten Quecksilberkugeln halte.

Da alle Quecksilberverbindungen schliesslich in Sublimat
 übergehen und als solches wirken, so ist die Intensität dieser
 Wirkung abhängig von der Menge, die in einer bestimmten
 Zeit gebildet wird. Es verhalten sich nun hierin, in der Zeit,
 eine gewisse Quantität Sublimat zu liefern, die verschie-
 denen Quecksilberverbindungen, wie schon gesagt, sehr ver-
 schieden.

Die Quecksilberoxydverbindungen, wenn sie in Wasser
 löslich sind, z. B. das salpetersaure Salz, werden augenblick-
 lich in Chlorquecksilber umsetzen. Man beobachtet aber
 keine starke Sublimaterzeugung bei den in Wasser unlös-
 lichen, z. B. beim Oxyd oder Jodid. — Das Oxyd zersetzt
 sich sehr schnell mit einer Kochsalzlösung; in 24 Stunden
 fällt man im Filtrat mit Schwefelwasserstoff einen dicken

schwarzen Niederschlag, während sich in der wässrigen Lösung kaum eine Spur davon zeigt. Beinahe augenblicklich tritt hier die alkalische Reaction ein; die Zersetzung ist wechselseitig zwischen Kochsalz und Quecksilberoxyd, es entsteht 1 Aeq. Sublimat und 1 Aeq. Natron; der Sauerstoff braucht nicht erst aus der Luft genommen zu werden. Ich habe bewiesen, dass man mit der Verwerthung der alkalischen Reaction bei diesen Versuchen sehr vorsichtig sein muss, das Kochsalz ist häufig alkalisch, und weiter habe ich, dass ich eine Kochsalzlösung in ein Glasgefäß brachte, stets nach einiger Zeit, wenn ich das Reagenspapier länger in der Flüssigkeit liefs, eine schwache alkalische Reaction wahrzunehmen. Zerstößt man Glas fein und rührt das Pulver mit Wasser an, so erhält man immer eine alkalische Reaction, es scheint diese Verwitterung durch Kochsalz beschleunigt zu werden. — Das Quecksilberjodid giebt mit Kochsalz keine alkalische Reaction; in dem wässrigen Auszug ist kein Jod und Quecksilber, in dem mit Kochsalz von beiden sehr viel. Aus einer Sublimatlösung wird durch Jodkalium für gewöhnlich Jodquecksilber gefällt, löslich in einem Ueberschufs von Jodkalium. Wird kein Jodkaliumüberschufs angewandt und also das Jodquecksilber nieder, so erfolgt die völlige Zersetzung durch die Unlöslichkeit des Jodquecksilbers. Setzt man einer verdünnten Sublimatlösung etwas verdünnte Jodkaliumlösung, so entsteht zuerst ein weißlicher, dann ein röthlicher und nun erst der charakteristische Jodquecksilberniederschlag, hat man aber die verdünnte Sublimatlösung vorerst mit einer Kochsalzlösung vermischt, so fällt mit der Jodkaliumlösung nichts nieder. Da somit das Quecksilberjodid in Kochsalzlösung wie in überschüssigem Jodkalium löslich ist, so ist die Löslichkeit des Jodids nicht mehr zur Zersetzung behauptend und es wird nur die chemische Verwandtschaft wirken. Die chemische Verwandtschaft des Chlors ist aber gröfser, als die

da ersteres aus allen Jodverbindungen das Jod austreibt; wird in unserem Fall daher beim Zusammenbringen von Silberjodid und Kochsalz das Jodid sich in Sublimat vereinigen und sich das Jodkalium damit zu einem Doppelsalz bilden; es kann daher auch keine alkalische Reaction eintreten und es braucht kein Sauerstoff aus der Luft einzutreten. Bei den Oxydulsalzen ist der Vorgang ein anderer. Beim Oxydul selbst müssen 2 Aeq. Kochsalz zersetzt werden, um 1 Aeq. Chlor zum Quecksilber des Oxyduls geht, um 2 Aeq. Sublimat zu bilden; es entstehen dadurch 2 Aeq. Natron, von denen einer Theil Sauerstoff vom Oxydul, der andere aber aus der Atmosphäre genommen wird. — Das Calomel enthält 1 Aeq. Chlor von 1 Aeq. Chlornatrium, dessen Natrium durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden muß; die Lösung reagirt schwach alkalisch. — Das Jodür nimmt das Oxydul 2 Aeq. Kochsalz in Anspruch, 1 Aeq. Chlor zum Oxydul und ein Aequivalent Quecksilber des Jodürs, das um dieses Aequivalent Kochsalzes wird durch den Sauerstoff von Außen zu Natron; ein zweites Aequivalent Kochsalz setzt sich nun gerade um mit dem noch übrigen Aequivalent Jodquecksilber; es entstehen also 2 Aeq. Sublimat, 1 Aeq. Jodnatrium und 1 Aeq. Natron; das eine Aequivalent Sublimat bildet mit dem Jodnatrium ein Doppelsalz, das andere mit dem vorhandenen Kochsalz.

Bei den Oxydulverbindungen dauert deshalb der ganze Proceß viel länger, als bei den Oxydverbindungen, da nie eine directe Umsetzung der Elemente stattfindet, es muß ein Bestandtheil der Luft entlehnt werden. Ich theile daher vom chemischen Standpunkt aus die Quecksilberpräparate ihrer therapeutischen Wirkung nach in zwei Gruppen: Oxydulverbindungen liefern in der gleichen Zeit viel stärker wirkendes Agens (Sublimat), als die Oxydverbindungen; dasselbe lehrt die ärztliche Erfahrung, sie bezeichnet

Calomel, Jodür, metallisches Quecksilber als milde, Jodid, Sublimat als heftigere Mittel; erstere giebt man in kleinen, letztere in grösseren Dosen.

Kommt zuletzt der Sublimat ins Blut, so muß er dort mit dem Eiweiß nothwendig verbinden. Es ist bekannt, daß Sublimat gelöstes Eiweiß niederschlägt, indem er damit zu einem in Wasser beinahe unlöslichen Körper verbindet. Im überschüssigen Eiweiß und auch im Kochsalz ist jedoch ein Niederschlag sehr leicht löslich; daher findet auch im Blute keine Fällung durch den eingeführten Sublimat statt. Fügt man einer Eiweißlösung Kochsalz, so erhält man mit Sublimat keine Fällung; die Lösung des Quecksilberalbuminats in Kochsalz reagirt alkalisch, durch Kochen bekommt man einen flocculenten Niederschlag, der größtentheils aus Eiweiß mit wenig Quecksilber besteht. Das Filtrat reagirt nur noch ganz schwach alkalisch und enthält das meiste Quecksilber; der saure Sublimat ist also nicht im Stande, die alkalische Reaction der Eiweißlösung in Kochsalz aufzuheben, die sich daher gegen ihn wie eine starke Basis verhält. In der Lösung des Quecksilberalbuminats in Kochsalz erhält man durch Schwefelwasserstoff oder Kali nur gelbbraune Flocken, man muß daher auch hier zum sicheren Nachweis des Quecksilbers die organischen Materien vorerst zerstören. Neutralisirt man die Lösung in Kochsalz mit Essigsäure, so fällt das Eiweiß wieder, ebenso erhält man durch etwas Salpetersäure bei der Wärme wieder verschwindende Fällung.

Ich bestimmte, wie viel Kochsalz nöthig ist, um den sauren Sublimatalbuminatniederschlag zu lösen; ich wusch Hühnereiweiß mit überschüssigem Sublimat, wusch den flocculenten Niederschlag in einem Leinwandlappen aus, und wusch nun gesättigte Kochsalzlösung zu, die einen Theil des

schlags löste. Die Lösung untersuchte ich auf ihr Ver-
 hältniß von Chlor, Eiweiß und Quecksilber, indem ich mit
 Salzsäure neutralisirte, durch Kochen das Eiweiß abschied
 im Filtrat zuerst Quecksilber, dann das Chlor und das
 Natrium bestimmte. 5 Cubikcentimeter der Lösung hinter-
 ließen bei 100° C. getrocknet 0,8209 Grm. Rückstand. In
 derselben Lösung fanden sich 0,1282 Grm. Eiweiß,
 0,0306 Grm. Quecksilber, 0,3993 Grm. Chlor und 0,2616 Grm.
 Sauerstoff. Es kommen danach auf 35,5 Grm. Chlor 23,2 Grm.
 Natrium, es ist also alles Chlor als Kochsalz in der Verbind-
 ung und keines beim Quecksilber; nach allen neueren Un-
 tersuchungen ist das Quecksilber als Oxyd in der Verbind-
 ung, es kommen daher auf die gefundene Menge Queck-
 silber 0,0024 Grm. Sauerstoff. Es wären also in Lösung :

Natrium	0,2616 Grm.
Chlor	0,3993 „
Eiweiß	0,1282 „
Quecksilber	0,0306 „
Sauerstoff	0,0024 „
	<hr/>
	0,8221 Grm.,

mit dem direct gefundenen Gesammtrückstand von 0,8209
 Grm. stimmt. Es braucht also 1 Theil Albuminatniederschlag
 23,2 Theile Kochsalz zur Lösung.

Ich habe in meiner Schrift zuletzt zu zeigen versucht,
 die medicinische Wirkung des Quecksilbers in dieser
 Verbindung mit dem Eiweiß im Körper zu suchen ist. Es
 scheint der Sublimat bei seiner Verbindung mit dem Eiweiß
 wieder in Quecksilberoxyd verwandelt, und es ist das
 Quecksilberoxydalbuminat somit das Endproduct, das wir von
 verschiedenen Quecksilberpräparaten im Organismus auf-
 finden sehen. Diese Verbindung ist sehr schwer zersetzbar,
 daß ich lange das Albuminat in Kochsalz gelöst ohne Zer-
 setzung aufbewahren konnte. Ich reducirte die Wirkung

des Quecksilbers im Organismus dahin, daß es mit stickstoffhaltigen Körpern schwer zersetzbare Verbindungen einzutreten im Stande ist. Einmal nämlich giebt man das Quecksilber bei Krankheiten, bei denen wir Zersetzungen im Körper augenscheinlich auftreten sehen. Schon Prof. v. Liebig hat darauf aufmerksam gemacht; er hat bei gewissen Krankheitsprocessen eine stickstoffhaltige Materie, ein Ferment angenommen, das selbst in Umsetzung begriffen auf andere Körper diese Umsetzung überträgt; diese Zersetzung also, z. B. Hundswuth, Schlangenbiss, Pyämie, Puerperalfieber, Leberinfection, Rotz, Syphilis, Blattern, Cholera u. s. w. hat der Sublimat. Ist das Uebel noch local, so ist bei diesen Processen Heilung möglich; hat die Umsetzung aber einmal auf den Körper sich weiter verpflanzt, so geschieht die Verpflanzung meist so rasch, daß man bald den ganzen Körper zerstören müßte, um das sich Zersetzende außer Spiel zu bringen. Syphilis ist eine der wenigeren dieser Krankheiten, die längere Zeit dauert, daher hier noch Heilung möglich ist selbst wenn die Umsetzung schon den Körper ergriffen hat.

Das zur Heilung eingeführte Quecksilber sucht sich nicht allein das sich zersetzende Material aus, sondern greift auch zum gesunden, daher man bei einer solchen Krankheit einen gesunden Theil des Körpers mit in den Kauf nehmen muß. Ich vergleiche den Körper bei diesen Krankheiten mit einem Stück zu bleichender Leinwand; es wird bei der Krankheit nicht nur der Farbstoff, sondern auch Leinwand mit zerstört und es kömmt dabei ganz auf das Verhältniß der Menge des Farbstoffs zur Leinwand an, wie viel von letzterer herhalten muß; bei diesen Krankheitsprocessen haben wir auch den Körper mit einem Theil schlechter Substanz, und es kommt auch hier auf das Verhältniß beider an, ob eine Heilung

*) J. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur-Physiologie, 1843, S. 455.

ich ist. Sind einmal die Umsetzungsproducte in Beschlag kommen, so ist der Kranke gesund, und es ist nur noch möglich, das Quecksilber wieder aus dem Körper hinaus zu bekommen. Diefes geschieht aber nur sehr langsam, wenn das Quecksilberaluminat ungemein schwer zersetzt. Dupuy-Besanez hat bei einer Frau, nachdem sie über ein Jahr nicht mehr mit Quecksilber in Berührung gekommen, in der Leiche noch Quecksilber gefunden; es scheint dafs das Quecksilber sich nicht durch den Harn, sondern durch die Haut, den Darm und die Speicheldrüsen u. s. w. absonderte. Bei einem an Quecksilbercachexie leidenden Kranken konnte im Liebig'schen Laboratorium kein Quecksilber im Harn nachgewiesen werden, während sich auf der Hautoberfläche sicherlich Quecksilber ausschied, da ich selbst sah, wie Silber Ringe und Löffel bei Berührung amalgamirt wurden. Eine andere Anwendung des Quecksilbers ist bei Entzündungsprocessen; ich führe diese ebenfalls dahin zurück, dafs das Quecksilber mit dem Eiweifs verbindet; es braucht wenig Quecksilber, um viel Eiweifs in Beschlag zu bringen, und es wirkt daher das Quecksilber hier wie eine Entziehung.

Ich sage also, dafs es nicht einerlei ist, ob man Oxydul, Jod, Jodür, Calomel, Sublimat u. s. w. darreicht, obwohl aus jedem Sublimat schliesslich Jod entsteht. Es kommt vielmehr darauf an, und darin besteht die Verschiedenheit der Quecksilbermittel, wie viel Sublimat sich in einer gegebenen Zeit auflöst. Sind 6 Gran Sublimat nöthig, um sich mit den in Zerlegung begriffenen Substanzen oder mit dem Eiweifs zu verbinden, also zu heilen, so darf man diese nicht auf einmal darreichen, da sonst der Tod eintreten würde; man giebt sie vielmehr in Zwischenräumen in kleinen Dosen, oder man stellt andere Quecksilberpräparate, die den Sublimat nach und nach erzeugen.

**Ueber den Platingehalt der Platinrückstände;
von Dr. A. Mucklé und F. Wöhler.**

Eine ansehnliche Menge von schwarzem krystallinischem Ammonium-Iridiumchlorid, dargestellt nach dem bekannten Verfahren aus gewöhnlichen Platinrückständen *), wurde, es in Doppelcyanür zu verwandeln, fein zerrieben mit einer Lösung von Cyankalium übergossen. Das Salz zeigte eine auffallende Farbenveränderung, es wurde hell gelb, indem die Flüssigkeit zugleich den Geruch nach Blausäure oder Cyanammonium annahm. Als die Farbe, nach grüner Digestion, ganz gleichförmig geworden war und das Salz sich nicht weiter veränderte, wurde die Flüssigkeit abgogossen, das Salz einigemal mit kaltem Wasser abgespült, dann mit heissem Wasser behandelt, worin es sich vollständig und mit gelber Farbe auflöste. Beim Erkalten schied es sich wieder aus, und zwar krystallisirt in kleinen, sehr glänzenden regulären Octaëdern von gelber Farbe. Je langsamer die Abkühlung stattfand, um so gröfser und um so tiefer wurden die Krystalle. Beim Glühen gaben sie Salmiak und ein Gemenge von Chlorkalium und einem grauen Metall. Dieses Metall war unerwarteter Weise *Platin*. Es wurde leicht mit der ihm eigenthümlichen Farbe von Königswasser gelöst, aus welcher Lösung durch Salmiak und Chlorkalium rein gelbe Salze gefällt wurden. Die leichte Analyse dieses Salzes zeigte, dafs es ein aus Kalium-Ammonium-Platinchlorid gemischtes Salz ist, zusammengesetzt nach der Formel $PtCl_2 + \frac{KCl}{NH_4} Cl$. In 100 Theilen gefunden :

*) Von Claus mit Rückstände a. bezeichnet.

Pt	41,85	}	=	{	PtCl ²	71,95
Cl	45,36				KCl	17,93
K	9,41				NH ⁴ Cl	10,15
NH ⁴	3,41				100,03.	
100,03						

Dieses Salz wurde bei dieser Gelegenheit aus dem arzen, anscheinend ganz platinfreien Iridiumsals in so er Menge erhalten, dafs wir beinahe versucht waren, an Verwandlung des Iridiums in Platin zu denken. Alleinigte sich bald, dafs wir es nur mit einer Trennung der n Metalle zu thun hatten; denn die von dem Platinsalz gossene Flüssigkeit enthielt in der That eine ungefähr so grofse Menge Iridium, als Sesquichlorür-Doppelsalz. erdem konnten wir aus Iridiumsalmiak, bereitet aus voll- en reinem Ammonium-Iridiumsesequichlorür, das wir der des Herrn Prof. Claus verdanken, auf diesem Wege Spur Platinsalz darstellen. Dagegen konnte nach die- Verfahren aus allen Proben von schwarzem Iridium- ak, der theils aus verschiedenen Sorten Petersburger, aus Pariser Rückständen bereitet worden war, eine nliche Menge Platin erhalten werden, zum Beweise, dafs esen Rückständen noch Platin enthalten ist, das sich e Königswasser nicht ausziehen läfst. Wir schätzen e Menge für grofs genug, um in practischer Hinsicht ecksichtigung zu verdienen.

Um aus platinhaltigem Iridiumsalmiak mit Cyankalium *) Iridium auszuziehen, ist einige Vorsicht erforderlich, welche auch viel Platinsalz aufgelöst und endlich in elcyanür verwandelt wird. Man mufs möglichst einen rschufs von Cyankaliumlösung vermeiden und diese nur

Man kann dazu gewöhnliches Liebig'sches Cyankalium an- wenden.

allmählig zu dem fein geriebenen Salz mischen und nur lange damit gelinde digeriren, bis es seine Farbe gleichmäßig verändert hat, worauf es, wie oben angegeben, behandelt wird. Man sieht hieraus, daß zu einer quantitativen Trennung das Verfahren nicht geeignet ist.

Wie groß der Einfluß von Ammonium-Iridiumchlorid auf die Farbe des mit ihm zusammenkrystallisirenden Ammonium-Platinchlorids ist, zeigte sich bei einigen Versuchen, in denen wir bestimmte Mengen von reinem Platinsalmiak und reinem Iridiumsalmiak, gereinigt nach der Methode von Claus, zusammenkrystallisiren ließen :

1 Th. Iridiumsalz und 2 Th. Platinsalz geben vollkommen schwarze, undurchsichtige Krystalle.

1 Th. Iridiumsalz und 3 Th. Platinsalz bräunlich schwarz dunkelroth durchscheinende.

1 Th. Iridiumsalz und 5 Th. Platinsalz dunkel blauroth

1 Th. Iridiumsalz und 7 Th. Platinsalz hellrothe.

1 Th. Iridiumsalz und 9 Th. Platinsalz dunkelrothe.

Indessen ist die Tiefe der Farbe, wie man an dem letzten Beispiel sieht, wo sich größere Krystalle ausgefallen hatten als bei 1 : 7, sehr relativ und wird durch die gleiche Größe der Krystallindividuen sehr modificirt. Jedoch falls sieht man hieraus, daß krystallisirter Iridiumsalz wie wir ihn in ungewöhnlich großen, schwarzen Octaedern besitzen, mehr als die Hälfte seines Gewichts Platinsalmiak enthalten kann, ohne daß sich dies an der Farbe erkennen läßt.

Analysen von Mineralien des Großherzogthums
Baden ;
mitgetheilt von C. Weltzien.

Analyse des Perowskits von Schelingen am
Kaiserstuhl ;

von F. Seneca;

Assistent am chemischen Laboratorium in Karlsruhe.

Im Jahre 1825 wurde von Walchner (in Leonh. Zeit-
ft für Mineralogie, S. 516) ein von Butzengeiger
efundenes hexaëdrisches Titanerz aus dem körnigen Kalk
Vogtsburg am Kaiserstuhl beschrieben, und als dessen
entliche Bestandtheile mittelst des Löthrohrs Titan, Eisen
Mangan nachgewiesen. Er hielt diesen Körper für eine
lär krystallisirende Titansäure mit geringem Eisengehalt,
in der *Nigrin* genannten Varietät des Rutils, glaubte ihn
ch wegen des abweichenden Krystallsystems als eigene
ies betrachten zu müssen.

Dieselben Krystalle wurden später von Quenstedt
ermineralogie S. 45) und Volger (Pogg. Ann. XCVI, S. 559)
Perowskit angeführt, ein Beweis für diese Ansicht jedoch
t geliefert.

Die kleinen Krystalle von 1 bis 3''' erscheinen in dem
isen oder gelblichen körnigen Kalk der genannten Localität
Begleitung von Glimmer, Magneteisen, braunen Octaëdern
Pyrochlor*) und einigen andern noch näher zu unter-

*) Auf dieses Mineral bezieht sich unzweifelhaft die in Volger's
Abhandlung erwähnte Entdeckung eines neuen Körpers in roth-
braunen regulären Octaëdern von A. Müller in Basel, der
darin die Verbindung Ti, Ti oder Ti, Ti vermuthet. Die Analyse
von Bromeis beweist, dafs davon keine Rede sein kann.

suchenden Mineralien. Ihre Krystallform ist der Würfelform eine Combination desselben mit andern Körpern des regulären Systems ist am Kaiserstuhl niemals beobachtet worden. Die Spaltbarkeit ist sehr deutlich den Würfelflächen parallel. Die einzelnen Krystalle sind immer Aggregate von kleinen Würfelchen, zwischen denen mitunter zarte Häutchen von Kalkspath eingeschaltet sind, wie man sich durch einen Versuch mit Säure leicht überzeugen kann.

Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab 4,02. Die Härte liegt zwischen Apatit und Feldspath. Das Mineral besitzt eine eisenschwarze Farbe und einen metallähnlichen lebhaften Glasglanz; erst bei der Verwitterung zeigen sich wie bei anderen Eisenoxydul enthaltenden Mineralien, auch sich dieses in Oxydhydrat unwandelt, bunte Anlaufarten.

Das Mineral wurde mit saurem schwefelsaurem Kalk geschlossen. Bei der Analyse I wurde Titansäure und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, dieser Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Weinsteinsäure und Ammoniak im Ueberschuss versetzt und durch Schwefelammonium das Eisen und Schwefeleisen niedergeschlagen.

Bei der Analyse II wurde die Titansäure, nach der Lösung, um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduzieren mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war, mit kohlensaurem Baryt gefällt, und Eisen und Kalk wie gewöhnlich bestimmt.

I.

Angewandte Substanz		0,3816.	Sauerstoff	
Erhalten	TiO ²	0,2250	58,95 pC.	21
	CaO	0,1362	35,69 „	10,19
	FeO	0,0237	6,23 „	1,38
			<hr/>	
			100,87 pC.	11,57 : 23

II.

		Sauerstoffmengen	
gewandte Substanz	0,2504.		
Erhalten	TiO ² 0,1485	59,30 pC.	23,61
	CaO 0,090	35,94 „	10,28
	FeO 0,015	5,99 „	1,33
		101,23 pC.	11,61 : 23,61.

Die Sauerstoffmenge der Basis verhält sich zu der der Säure wie 1 : 2, woraus die Formel CaO, TiO² resultirt, in der Kalk zum Theil durch Eisenoxydul substituirt ist. Die Formel enthält der Perowskit auf 41,09 pC. Kalk 11 pC. Titansäure.

Jeber ein neues Anilid der salicyligen Säure;
von L. Schischkoff*.)

Erhitzt man unter gewöhnlichem Druck gleiche Volume salicyliger Säure und Anilin, so bemerkt man bald eine Auscheidung von Wasser, und die flüssige Mischung erstarrt bei dem Erkalten. Die so erhaltene Substanz ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol; sie bildet schöne gelbe Krystalle, die schon unter 100° schmelzen.

Bei Behandlung dieser Substanz mit Säuren oder Alkalien bei Hitze bilden sich wieder salicylige Säure und Anilin, nach sich die Zusammensetzung jener Substanz ausdrücken durch



Die Zusammensetzung derselben ergab sich :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	78,70	78,60	C ₂₆	79,10
Wasserstoff	6,00	6,00	H ₁₁	5,50
Stickstoff	7,06	—	N	7,10
Sauerstoff	—	—	O ₂	8,30.

Diese Substanz ist isomer mit dem Benzanilid, von welchem es indessen bezüglich der Eigenschaften ganz und gar

*) Compt. rend. XLV, 272.

verschieden ist. Eine alkoholische Lösung des Amliks der salicyligen Säure wird durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt.

Siliciumoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens.

Es ist eine alte Beobachtung von Schafhäuti, daß ein schwarzer Rückstand von der Auflösung des Roheisens mit Salzsäure, nach dem völligen Auswaschen mit Wasser, beim Uebergießen mit Ammoniak lebhaft Wasserstoffgas entwickelt. Bei Versuchen, die ich von Dr. Hall hierüber anstellen ließ*), wurde diese auffallende Thatsache vollkommen bestätigt und eine Erklärung dafür versucht, die sich aber als unrichtig erwiesen hat. Seitdem nämlich die Existenz eines Siliciumoxyds bekannt ist, welches die Eigenschaft hat, in Berührung mit Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung sich in Kieselsäure zu verwandeln, war es wahrscheinlich, daß jener schwarze Rückstand, aus dem man bekanntlich Kieselsäure ausziehen kann, in der That Siliciumoxyd enthält. Diese Vermuthung hat sich bei näherer Untersuchung vollkommen bestätigt. Das Siliciumeisen im Roheisen verhält sich also bei der Auflösung nicht Kieselsäure, sondern Siliciumoxyd, eine Eigenschaft, die es mit dem Siliciummangan gemein hat, wie nächstens ausführlicher gezeigt werden wird.

*) Diese Annalen LXXIV, 112.

Berichtigungen.

Band CIII, S. 232, Zeile 3 von unten lies »vorausgehen« statt »vornehen«.

Band CIII, S. 235, Zeile 8 von unten lies »krystallinische« statt »krystallinisch«.

Band CIII, S. 366; in der Ueberschrift und den Columnentiteln der beginnenden Abhandlung lies »Oxalsäure« statt »Kohlensäure«.

Band CIV, S. 180, Zeile 6 von unten lies »vernichten« statt »vernichten«.

Register

über

Band CI, CII, CIII und CIV

der neuen Reihe Band XXV, XXVI, XXVII u. XXVIII)

oder

Jahrgang 1857 der Annalen.

Sachregister.

A.

- amid, über einige Verbindungen und Verwandlungen desselben, von Strecker CIII, 321.
- aconine, über die rationelle Zusammensetzung derselben, von Kolbe I, 257.
- acetyl-Benzol, untersucht von Liebig in CIV, 120.
- Acetylverbindungen vgl. Allylverbindungen.
- acetylsäure, untersucht von Wirtz IV, 275.
- Acetyl, über die Zusammensetzung desselben, von Fresenius CI, 29.
- Acetyl, Untersuchungen über die Bildung desselben von Reynoso II, 100; Einwirkung von Jod-der Bromwasserstoff, nach Reynoso CI, 102.
- Acetylphosphorsäure, über die Bildung derselben bei der Darstellung von Jodäthyl, von Tuttle CI, 290.
- Aethylallylharnstoff, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 300.
- Aethylamin, Darstellung desselben aus Harnstoff, von Tuttle CI, 288; Bildung desselben aus Alanin nach Limpricht CI, 297.
- Aethylamylsolanin, untersucht von Moitessier CI, 369.
- Aethylbenzoläther, untersucht von Wicke CII, 364.
- Aethylen, Bromverbindung des gebromten untersucht von Wurtz CIV, 243.
- Aethylotrithionsäure, untersucht von Hobson CII, 78.
- Aethylsolanin, untersucht von Moitessier CI, 368.
- Aethylsulfobenzoëssäure, untersucht von Limpricht und Uslar CII 255 f.

- Alanin, Mittheilungen über dasselbe von Limpricht CI, 295.
- Aldehyd, über das Verhalten desselben zu Chlor, von Wurtz CII, 93.
- Aldehyde, über die rationelle Zusammensetzung derselben, von Kolbe CI, 257; über die Umwandlung der Aldehyde in Alkohole, von Limpricht CI, 291.
- Alkohol, über die Einwirkung von Säuren, Salzen u. a. und die Aetherbildung, von Reynoso CI, 100; über einige Oxydationsproducte des Alkohols, von Debus CII, 20; Verhalten des Alkohols zu einigen Chloriden, nach Schiff CII, 338; über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, von Lieben CIV, 114; über die Einwirkung des Königswassers, von Bonnet CIV, 337.
- Alloxan, Zersetzungen desselben untersucht von Bukeisen CIII, 210.
- Alloxantin, Einwirkung des Wassers auf dasselbe untersucht von Bukeisen CIII, 216.
- Allyläther, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 290.
- Allylalkohol, Untersuchung desselben von Cahours und Hofmann CII, 289.
- Allylamin, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 801 f.
- Allylharnstoff, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 299.
- Allylmercaptan, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 292.
- Allyloxamethan, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 294.
- Allylverbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 285.
- Aluminium, über das electriche Verhalten desselben, von Buff CII, 265.
- Ammoniak, über die Umwandlung zu salpetriger Säure, von Traut CI, 283.
- Amyl als Destillationsproduct von Boghead-Kohle, nach Willmann CII, 127.
- Amylamin, Bildung desselben aus Leucin nach Schwann CII, 296, CII, 225.
- Amylbenzoläther, untersucht von Wicke CII, 364.
- Amylsolanin, untersucht von Klettessier CI, 369.
- Anilin, neue Bereitungsweise desselben aus Nitrobenzol nach Wöhler CII, 127.
- Anisinsäure, über die Einwirkung der Schwefelsäure, von Zerkow CIII, 338.
- Anissäure, über wasserfreie, Pisani CII, 284.
- Anthranilsäure, über die Verbindungen desselben mit Stickstoff von Kubel CII, 236.
- Antimon, Darstellung von freiem nach Schiel CIV, 210.
- Antimonsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, Schiff CII, 116.
- Antimonwasserstoff, über die Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff in der Hitze, von Schiel CII, 223.
- Apparate zur Hervorbringung hoher Hitzegrade, nach Debus CII, 326; Verfahren um Antimon zu stanzen mit Wasser über zu erhitzen, von Wöhler CII, 117.
- Aprikosen, über die Zusammensetzung desselben, von Fraunhofer CI, 229.
- Arabin, Untersuchungen über denselben von Neubauer CII, 103.
- Arachinsäure, Untersuchungen über Aetherarten, von Caidon CI, 98.
- Arachis hypogaea, Oel derselben vgl. Erdnussöl.
- Atomgewichte der Elemente, über die Regelmäßigkeiten in denselben von Lenfsen CIII, 121.

B.

über die Darstellung neuer Stickstoffhaltender, von Sonnenchein CI, 20; über eine neue Methode künstlicher sauerstoffhaltender Basen, von Cloëz CII, 1; über ein neues Reagens für Stickstoffbasen, von Sonnenchein CIV, 45; Untersuchungen über Phosphorbasen, Cahours und Hofmann VII, 1; Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige Platin- und Goldbasen, von Hofmann CIII, 357.
 Dehydrationsstoffe: über die Dehydratation fossiler u. a. Substanzen zur Darstellung solcher, von Engelbach CIII, 1, von Vohl I, 283.
 Oxidationsmittel, über die Darstellung derselben, von Schiff CI, 108.
 Oxidationsmittel-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 370.
 Oxidationsmittel-Allyloxid, untersucht von Cahours und Hofmann VII, 297.
 Oxidationsmittel-Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 325.
 Oxidationsmittel, über die Copulation derselben mit Säureradicalen, von Hofmann CIV, 116.
 Oxidationsmittel, über einige Derivate derselben, von Couper CIV, 225.
 Oxidationsmittel-Alkohol, Mittheilung über die Darstellung derselben von Limpricht CI, 1; Untersuchung desselben von Wicke CII, 362.
 Oxidationsmittel-Benzoin, untersucht von Hofmann CIV, 116.
 Oxidationsmittel-Weinsäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 371.
 Oxidationsmittel-saures Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 326.
 Oxidationsmittel-phloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 161.
 Oxidationsmittel, über die Untersuchung derselben auf Pikrinsäure, von Otto I, 67.
 Oxidationsmittel, Angaben von Lallemand CI, 124; vgl. CII, 123.

Bimethylamin, untersucht von Petersen CII, 817; Vorkommen in Guano nach Lucius CIII, 108.
 Bimethylphosphorsäure, untersucht von Schiff CII, 835.
 Binitrophloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 155.
 Biphosphamid, untersucht von Schiff CI, 804.
 Birnen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 231.
 Bittermandelöl, über das Verhalten desselben zum Sauerstoff, von Schönbein CII, 129.
 Bi-Verbindungen, vgl. auch Di-Verbindungen.
 Blätterschiefer, Producte der trockenen Destillation verschiedener untersucht von Vohl CIII, 283.
 Blut, über das der Cephalopoden, von Schloßberger CI, 86; über Fetalblut, von Schloßberger CIII, 195.
 Boghead-Kohle, über einige Destillationsproducte derselben, nach Williams CII, 126.
 Bohnen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
 Bor, Untersuchungen über dasselbe von Wöhler u. Deville CI, 113, 347.
 Borsäure: über die Borsäureformarolen vom Monte Cerboli in Toscana, von Schmidt CII, 190; über das Vorkommen der Borsäure im Pflanzenreiche, von Wittstein u. Apoiger CIII, 362.
 Bromäthyl, Darstellung desselben und Einwirkung von Quecksilberoxyd, Wasser, Alkohol u. a., nach Reynoso CI, 102.
 Bromallyl, Dreifach-, untersucht von Wurtz CIV, 247.
 Brombeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.
 Brombenzol, untersucht von Couper CIV, 225.
 Brombutylen, untersucht von Wurtz CIV, 249.

- Bromnaphthylammonium, untersucht von Schiff CI, 91.
- Bromnatrium, Doppelsalz mit broms. Natron untersucht von Fritzsche CIV, 186.
- Bromphenyl, untersucht von Couper CIV, 225.
- Bromphosphor, Einwirkung auf Glycerin untersucht von Berthelot u. Luca CI, 67.
- Brompropylen, untersucht von Wurtz CIV, 243.
- Burette vgl. Schwimmer-Burette.
- Buttersäure, über eine eigenthümliche Bildungsweise derselben, von Kraut CIII, 29.
- Butters. Allyloxyd, untersucht von Cahours u. Hofmann CII, 296.
- Butyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CI, 127.
- C.
- Cadmiumoxyd, über die Trennung desselben vom Zinkoxyd, von Aabel u. Ramdohr CIII, 83.
- Cadmiumverbindungen, Untersuchung einiger, von Schiff CIV, 325.
- Campher, links drehender, aus dem Fuselöl von Krapp-Weingeist, untersucht von Jeanjean CI, 95; über linkedrehenden Campher und Camphersäure, nach Chautard u. Dessaignes CI, 97.
- Capronsäure, über eine eigenthümliche Bildungsweise derselben, von Kraut CIII, 29.
- Caproyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CII, 127.
- Carbaminsäure-Äther vgl. Urethan.
- Cetylverbindungen, Untersuchung verschiedener, von Becker CII, 211, 219.
- Chlor, Bestimmung desselben in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nach Neubauer u. Kerner CI, 344.
- Chloracetyl, Untersuchungen über dasselbe von Wurtz CII, 2 über einfach-gechlortes Chloracetyl von demselben CII, 9.
- Chloräthylen, Untersuchungen von Wurtz CIV, 174.
- Chlorammonium: über vulkanische Salmiakbildung, von Ramdohr CIV, 338.
- Chlorazol, untersucht von Müllhäuser CI, 182, 183.
- Chlorbenzamid, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 263.
- Chlorbenzoesäure, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 259.
- Chlorbenzol, Untersuchung desselben von Wicke CII, 254.
- Chlorchrom Cr_2Cl_3 , Verbindung mit Chloralkalimetallen, Deville CI, 198.
- Chloreisen Fe_2Cl_3 , Verbindung mit Chloralkalimetallen, Deville CI, 198.
- Chloressigsäure vgl. Monochloressigsäure.
- Chlormetalle, über einige für dieselben betreffenden Thatsachen, Deville CI, 197.
- Chlormethyl, über die Einwirkung der Hitze auf dasselbe, Perrot CI, 375; Untersuchungen über Chlormethyl, Baeyer CIII, 181.
- Chlorphloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 162.
- Chlorphosphor, Einwirkung auf Glycerin untersucht von Berthelot und Luca CI, 67; die Einwirkung von PCl_5 auf einige unorganische Säuren, Schiff CII, 111.
- Chlorpikrin, Bildung aus Kaliumquecksilber nach Kekulé CII, 206, nach Schischkoff CII, 214.
- Chlorquecksilber $HgCl_2$, über das Verhalten zu Natron und Calciumnatrium, von Voit CIV, 21.
- Chlors. Baryt, Analyse von Schischkoff CII, 381.
- Chlors. Strontian, Analyse von Schischkoff CII, 381.

silicium Si_2Cl_6 , Verbindungen
selben untersucht von Buff
Wöhler CIV, 94.
styrol, Notiz über dasselbe
Kubel CII, 289.
na, über geschmolzenes reines,
Deville CII, 328; über
scirtes, von Fremy CII,
von Deville CII, 338.
nsäure, Verhalten derselben
er der Einwirkung des elec-
schen Stroms untersucht von
ff CI, 1; über die Anwen-
g der Chromsäure in galvan-
en Batterien, von Buff CI,

ns. Kali, zweifach, über die
ctrolyse desselben, von Buff
8.

ns. Kupferoxyd, zweifach,
ersucht von Droege CI,

itholin, untersucht von Oloëz
, 855.

styl, untersucht von Becker
, 211.

phenyl, über die Bildung des-
sen, von Schiff CI, 98.

t Allyloxyd, untersucht von
hours und Hofmann CII,

D.

lamin, untersucht von Ca-
ars und Hofmann CII,

tharnstoff, untersucht von
hours und Hofmann CII,

mbenzol, untersucht von Cou-
CIV, 226.

mhydrin, untersucht von
rthelot und Luca CI, 72,

ion von Flüssigkeiten, Be-
kungen von Fick CII, 97.

thylalkohol, Angaben von
llemand CI, 126; vgl. CII,

Dinaphtylsulfocarbamid, untersucht
von Schiff CI, 92.

Dinitrammonyl der Essigsäurereihe,
untersucht von Schischkoff
und Rosing CIV, 251.

Dinitrothyminsäure, untersucht von
Lallemand CI, 122.

Disulfanisolsäure, untersucht von
Zervas CIII, 848 ff.

Disulfophenylsäure, Mittheilung
darüber von Hofmann CIII,
846.

Di-Verbindungen vgl. auch Bi-
Verbindungen.

E.

Eisen, electricches Leitungsvermö-
gen desselben untersucht von
Buff CII, 282.

Eisenoxyd, über die Trennung
desselben von Phosphorsäure,
von Mayer CI, 164.

Elemente : über die Gruppierung
derselben nach ihrem chemisch-
physikalischen Character, von
Lensen CIII, 121; über die
Farbenverhältnisse der Triaden,
von Lensen CIV, 177.

Epibromhydrin, untersucht von
Berthelot und Luca CI, 71.

Epichlorhydrin, untersucht von
Berthelot CI, 67.

Erbsen, Gehalt an Stickstoff, Phos-
phorsäure u. a. nach Mayer CI,
144 ff.

Erdbeeren, über die Zusammen-
setzung derselben, von Frese-
nius CI, 224.

Erdnufsöl, Untersuchung desselben
von Caldwell CI, 97.

Essig, über die Prüfung des Säure-
gehalts, von Otto CII, 69.

Essigsäure, Einwirkung des Chlors
untersucht von Hoffmann
CII, 1.

Essigsäure-Benzoläther, untersucht
von Wicke CII, 866.

Essigs. Allyloxyd, untersucht von
Cahours und Hofmann CII,
295.

Essigs. Lanthanoxyd, basisches, über das Verhalten desselben zu Jod, nach Damour CI, 365.

G.

F.

Farbenlehre, Beiträge zu derselben von Lenßen CIV, 177.

Felsarten, über die Zusammensetzung einiger amerikanischer, von Schiel CIII, 119.

Fette, über die Einwirkung der Salpetersäure darauf, von Wirz CIV, 261.

Fetts. Kalk, über einige Zersetzungsproducte desselben, von Petersen CIII, 184.

Fichtelit, Untersuchung desselben von Clark CIII, 236.

Fleisch: über eine neue Base aus der Fleischflüssigkeit, von Streckler CII, 204.

Flüssigkeiten, über die Diffusion derselben, Bemerkungen von Fick CII, 97.

Fluorchrom Cr_2F_2 , Darstellung nach Deville CI, 199.

Fluoreisen Fe_2F_2 , Darstellung nach Deville CI, 199.

Fluormetalle, über einige dieselben betreffenden Thatsachen, nach Deville CI, 197.

Fluortantal, untersucht von Rose CI, 170.

Fötusleben, Beiträge zur chemischen Kenntniß desselben, von Schloßberger CIII, 193.

Frangulin, Untersuchung desselben von Casselmann CIV, 77.

Fumarsäure als Zersetzungsproduct von Proteinsubstanzen nach Mühlhäuser CI, 176.

Fuselöl des Krapp-Weingeists, untersucht von Jeanjean CI, 94.

Galle, Untersuchung der von *Thon tigris*, von Schloßberger CII, 91.

Gasapparat vgl. Leuchtgas.
Gasbrenner, über solche aus *Schloßbergstein* CII, 180.

Gase, über die Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der Wärme und der Zusammensetzung bei denselben, von Beudant CIV, 205; Bemerkungen *Schiff* CIV, 332; über das Verhalten einiger Gase zu einander bei hoher Temperatur. *Schiel* CIV, 223.

Gehirn, über die chemischen Bestandtheile desselben, von *Schiel* CIII, 131.

Gelbbleierz von Bleiberg, über Vanadiumgehalt, von *Wöhler* CII, 383.

Gerbsaures Cadmiumoxyd, untersucht von *Schiff* CIV, 332.

Gerste, Gehalt an Stickstoff. Phosphorsäure u. a. nach *Meyer* CI, 144 ff.

Gewicht, spezifisches von Gasen und Dämpfen: Vorschlag es auszudrücken, von *Beudant* CIV, 205.

Glyceramin, untersucht von *Berthelot* und *Luca* CI, 74.

Glycerin, über die künstliche Bildung desselben, von *Wurtz* CIII, 339; Einwirkung von Chlor und Bromphosphor untersucht von *Berthelot* und *Luca* CI, 67.

Glycol, über die Oxydation desselben, von *Wurtz* CIII, 340.

Glycolsäure, als Oxydationsproduct des Glycols untersucht von *Wurtz* CIII, 367.

Glyoxal, untersucht von *Debus* CII, 20 ff.

Goldbasen, über phosphor- und antimonhaltige, von *Schiff* CIII, 357.

Guanin, Untersuchungen desselben von *Neubauer* und *Kerker*

3; über das physiologische Verhalten desselben, von Kerner CIII, 249; über die Verbindungen desselben mit Brom- und Jodwasserstoff, von Kerner I, 268.

o : über flüchtige Basen und deren im peruanischen, von Carius CIII, 105.

ana, Theilgehalt desselben nach Stenhouse CII, 124.

ni, arabisches, vgl. Arabin.

H.

r, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer, 144 ff.

säure, Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 159; über die Einwirkung von Wasser in der Hitze, von Wöhler CIII, 7, von Hlasiwetz CIII, 1.

stoff, Beiträge zur Kenntniss desselben von Neubauer und Kerner CI, 337.

elbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.

beeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.

geist, Verhalten desselben zu organischen Chloriden, von Schiff I, 338.

I.

aquifolium, Untersuchung cinthürmlicher Bestandtheile der Pflanze, von Moldenhauer II, 346.

säure, untersucht von Moldenhauer CII, 350.

anthin, untersucht von Moldenhauer CII, 347.

action, über idiochemische, von Meyer CIII, 178.

Inosit, über die Identität desselben mit Phaseomannit, von Vohl CI, 50; Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 140.

Iridium, untersucht von Deville und Debray CIV, 231.

J.

Jod, über das Verhalten desselben zu basisch-essigsäurem Lanthanoxyd, nach Damour CI, 365; Untersuchung des Einflusses verschiedener Umstände auf die Jodamylumreaction, von Fresenius CII, 184.

Jodacetyl, untersucht von Guthrie CIII, 335, von Cahours CIV, 111.

Jodäthyl, Darstellung desselben und Einwirkung von Wasser, Quecksilberoxyd, Alkohol u. a., nach Reynoso CI, 103; Einwirkung auf Quecksilberchlorid-Amid, untersucht von Sonnenschein CI, 21; über die Einwirkung auf wolframsaures Silberoxyd, von Gößmann CI, 218; über die Einwirkung desselben auf die Silbersalze verschiedener anorganischer Säuren, von Nason CIV, 126.

Jodäthylnaphtylammonium, untersucht von Schiff CI, 90.

Jodnaphtylammonium, untersucht von Schiff CI, 91.

Jodoform, über ein neues Zersetzungsproduct desselben mit Kali, von Brünig CIV, 187.

Jodsilber, Bildung von krystallisiertem, nach Deville CI, 196; über einige das Jodsilber betreffende Thatsachen, nach Deville CI, 197.

Jodwasserstoffsäure, über die Einwirkung auf Silber, nach Deville CI, 196; über die Bildung der krystallinischen Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff, von Hofmann CIII, 355.

Jodwismuth BiJ_3 , Darstellung des-

selben auf trockenem Wege, nach Schneider CI, 66.
 Johannisbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 228.

K.

Kalkstein vom Monte-Cerboli in Toscana, untersucht von Schmidt CII, 190.
 Kirschen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 227.
 Knallquecksilber, über die Constitution desselben, von Kekulé CI, 200, von Schischkoff CI, 213.
 Knallsäure, über die Constitution derselben, von Schischkoff CI, 213.
 Knoblauchöl, künstlich dargestelltes vgl. Schwefelallyl.
 Kobalt, über geschmolzenes reines, von Deville CII, 330; über das Aequivalentgewicht des Kobalts, von Schneider CIV, 220; über die Bestimmung desselben, von Gibbs und Genth CIV, 309.
 Kobaltsäure, über die s. g. und ihre Verbindung mit Kali und Wasser, von Mayer CI, 266.
 Kobaltverbindungen, Untersuchung der ammoniakalischen von Gibbs und Genth CIV, 150, 295.
 Kohle, über entfärbende und ihr Vermögen Gase zu absorbiren, von Stenhouse CI, 243; vgl. Boghead-Kohle.
 Kohlens. Manganoxydul, über die Umwandlung desselben in höherer Temperatur, von Reifsig CIII, 27.
 Kohlenwasserstoffe C_nH_n , über die Vereinigung derselben mit Wasserstoffsäuren, von Berthelot CIV, 184; über einige Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Brom, von Wurtz CIV, 242.

Korksäure, untersucht von Wurtz CIV, 271.
 Kreatin, Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 142.
 Kreosot, Einwirkung von Kalium untersucht von Hlasiwetz CII, 172.
 Kupfer, electricischer Leitungszustand desselben untersucht von Buff CII, 280.
 Kupferglimmer, über den von Ramdohr CI, 189.

L.

Leder, Gewinnung von Leim aus demselben nach Stenhouse CIV, 239.
 Leim, Gewinnung desselben aus Leder nach Stenhouse CII, 239.
 Leinölsäure, untersucht von Schischkoff CI, 252.
 Lepargylsäure, untersucht von Wurtz CIV, 265.
 Leuchtgas, Apparat zur Analyse desselben zu organischen Analysen u. a., von Lehmann CII, 180; vgl. Gasbrenner.
 Leucin, Mittheilungen über dasselbe von Limpricht CI, 295; über einige Zersetzungen desselben von Schwanert CII, 220; über das Vorkommen im Gehirn von Müller CIII, 145.
 Lipinsäure, untersucht von Wurtz CIV, 278.
 Lithion: Darstellung von Lithionverbindungen aus Spodumennach Mallet CI, 370.
 Lithium, über das Atomgewicht desselben, nach Mallet CII, 370.
 Lösungen, über die Homogenität derselben, von Lieben CI, 27.
 Luft, Zusammensetzung der atmosphärischen Luft auf der Höhe von Prairie, von Schiel CIII, 145.
 Lateokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 295.

M.

cesium, über die Darstellung
 und einige Eigenschaften dessel-
 ben, von Deville und Caron
 , 359.
 Magnetstein, über zwei neue
 Krystalle in schwedischem, von
 Nilgren CIV, 336.
 , Gehalt an Stickstoff, Phos-
 phorsäure u. a. nach Mayer
 , 144 ff.
 Zinn, über geschmolzenes reines,
 von Deville CII, 328; über
 Kupfer, von Brunner CII,
 30, von Fremy CII, 331, von
 Deville CII, 332.
 Oxalsäure, über die künstliche
 Darstellung derselben, von
 Beckmann CII, 209.
 Wein, über die Zusammen-
 setzung derselben, von Fresco-
 pius CI, 225.
 Ammoniumnitrat, unter-
 sucht von Sonnenschein CI,
 1.
 Metallverbindungen, zur Geschichte
 der organischen, von Löwig
 I, 376.
 Mexiko, über ein mexicanisches,
 von Jordan CI, 356.
 Benzoläther, untersucht von
 Fick CII, 363.
 Hypophosphorige Säure, unter-
 sucht von Schiff CIII, 164.
 Hypophosphorsäuren, zur Kennt-
 nis derselben, von Schiff CII,
 34.
 , über die Prüfung derselben,
 von Otto CII, 57.
 Milchsäure, Vorkommen im Gehirn
 nach Müller CIII, 152; Unter-
 suchungen über die Milchsäure
 und einige ihrer Salze, von
 Brüning CIV, 191.
 Tabellen, über die Zusammen-
 setzung derselben, von Fresco-
 pius CI, 227.
 Lyddän, über Amidverbindungen
 derselben, von Tuttle CI, 285.
 Lyddänsäure, über die Einwir-
 kung des Phosphorsuperchlorids,
 von Schiff CII, 116.

Monobromhydrin, untersucht von
 Berthelot und Luca CI, 71.
 Monochloracetamid, untersucht von
 Willm CII, 109.
 Monochloressigsäure, untersucht von
 Hoffmann CII, 1; über die
 Bildung derselben, von Wurtz
 CII, 96.
 Monochloressigsäures Aethoxyd,
 untersucht von Willm CII,
 109.
 Monomethylphosphorsäure, unter-
 sucht von Schiff CII, 337.
 Monophosphamid, untersucht von
 Schiff CI, 304.
 Morphin, über einige Reactionen
 desselben, von Kieffer CIII,
 271.
 Mikomelinsäure, als Zersetzungspro-
 duct der Harnsäure untersucht
 von Hlasiwetz CIII, 214.

N.

Naphtamein, untersucht von Schiff
 CI, 92.
 Naphtylamin, über einige Derivate
 desselben, von Schiff CI, 90.
 Naphtylharnstoff, untersucht von
 Schiff CI, 90.
 Nickel, über geschmolzenes reines,
 von Deville CII, 329; über
 das Aequivalentgewicht des Ni-
 ckels, von Schneider CIV,
 220.
 Nitrobenzoesäures Cadmiumoxyd,
 untersucht von Schiff CIV,
 326.
 Nitrobenzol, Einwirkung von ar-
 senigsäurem Natron nach Wöh-
 ler CII, 128.
 Nitrochlorbenzoesäure, untersucht
 von Limpincht und Uslar
 CII, 261.
 Nitroessigsäure, über einige
 Verbindungen aus der Reihe
 derselben, von Schischkoff
 und Rossing CIV, 249.
 Nitroform, untersucht von Schisch-
 koff CIII, 364.
 Nitrofrangulinsäure, untersucht von
 Casselmann CIV, 84.

Nitroguanin, untersucht von Neubauer und Kerner CI, 332.
 Nitroinosit, untersucht von Vohl CI, 55.
 Nitrophenol, untersucht von Hofmann CIII, 347.

O.

Obstarten, Untersuchung der wichtigsten von Fresenius CI, 219.
 Oenanthylen, über die Darstellung desselben aus Oenanthol, von Limpricht CIII, 80.
 Opium, über die Prüfung desselben, von Kieffer CIII, 276.
 Osmium, untersucht von Deville und Debray CIV, 229.
 Oxalsäure, über die Formel desselben, von Wurtz CIII, 866.
 Oxalsäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 371.
 Oxalsaures Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 294.
 Oxalsäure Salze der alkalischen Erden, untersucht von Souchay und Lenfsen CII, 35, der schweren Metalloxyde, untersucht von Souchay und Lenfsen CII, 41, CIII, 308.
 Oxamid, Beobachtungen über dasselbe von Bertagnini CIV, 175.
 Oxynaphtylamin, untersucht von Schiff CI, 92.
 Oxythymöl, untersucht von Lallemant CII, 122.
 Ozon, über das electrolytisch entwickelte, von Baumert CI, 88; über das spec. Gewicht des Ozongases, von Andrews und Tait CIV, 128; vgl. Sauerstoff.

P.

Palladium, untersucht von Deville und Debray CIV, 229.

Pappelknospen, über einen in aufgefundenen neuen Körper von Hallwachs CI, 372.
 Parabansäure, Zersetzungen desselben untersucht von Hlasiwetz CIII, 200.
 Parabenzol, untersucht von Chancel CIV, 111.
 Perowskit vom Kaiserstuhl, untersucht von Seneca CIV, 372.
 Pfeffer, Untersuchung des japanischen, von Steinhilber CIII, 236.
 Pflirsche, über die Zusammensetzung desselben, von Fresenius CI, 229.
 Pflanzenaschen, über die Analyse desselben, von Mayer CI, 37.
 Pflaumen, über die Zusammensetzung desselben, von Fresenius CI, 228.
 Phaseomannit, Untersuchung desselben und über seine Verbindung mit Inosit, von Vohl CI, 55.
 Phenylcarbaminsäure vgl. Carbaminsäure.
 Phenylverbindungen, Untersuchung einiger von Schiff CI, 92.
 Phloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 145.
 Phloretylaminsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 162.
 Phloretylchlorid, untersucht von Hlasiwetz CII, 164.
 Phosphäthylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 15 ff.
 Phosphäthyltrimethylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 33.
 Phospham, untersucht von Schiff CI, 305; vgl. Phosphorsäure.
 Phosphaminsäure, untersucht von Schiff CIII, 168.
 Phosphamyltriäthylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 27.
 Phosphamyltrimethylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 34.
 Phosphomethylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 31.

homethyltriäthylum-Verbindungen, untersucht von Cahours Hofmann CIV, 26.
 horbasen, Untersuchungen derselben von Cahours Hofmann CIV, 1.
 horit, Untersuchung des von berg, von Mayer CI, 281.
 horsäure, über die Trennung selben von Eisenoxyd und merde, von Mayer CI, 164; r die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf dieselbe, Schiff CII, 116; über die ide derselben, von Schiff 299, CIII, 168.
 horsaures Aethyloxyd, neues, untersucht von Schiff 306.
 horstickstoff, über eine neue stellungweise desselben, von uli CI, 41; vgl. Phospham.
 horsuperchlorid vgl. bei Chlorosphor.
 horwasserstoff, über die Bildung der krystallinischen Verbindung desselben mit Jodwasserstoffre, von Hofmann CIII, 355.
 horweinsäure vgl. Aethersphorsäure.
 säure, über die Nachweisung selben in Bier, von Otto 67.
 linsäure, Untersuchungen über selbe von Marsh CIV, 121, 1 Wirz CIV, 272.
 , über geschmolzenes reines, Deville CII, 327, von Delle und Debray CIV, 228.
 basen, über phosphor-, arsen- antimonhaltige, von Hofmann CIII, 357.
 metalle, über dieselben und e Behandlung auf trockenem ege, von Deville und Debray CIV, 227; über den Plagehalt der Platinrückstände, 1 Mucklé und Wöhler V, 368.
 pitat, weißer, Einwirkung von äthyl untersucht von Sonnenschein CI, 21.
 ionsäure, Vorkommen in Guano ch Lucius CIII, 111.

Propyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CII, 127.
 Propylen, Bromverbindung des gebromten untersucht von Wurtz CIV, 245.
 Proteinverbindungen, über einige Zersetzungsproducte derselben, von Mühlhäuser CI, 171.
 Purpureokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 165.
 Pyrogallussäure, über die Darstellung derselben, von Liebig CI, 47.

Q.

Quecksilber, über die Aufnahme desselben und seiner Verbindungen in den Körper, von Voit CIV, 341.

R.

Radicale, über die Theorie der mehratomigen, von Kekulé CIV, 129.
 Reineclauden, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 227.
 Rhodium, untersucht von Deville und Debray CIV, 230.
 Roggen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 143 ff.
 Roseokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 153.
 Ruthenium, untersucht von Deville und Debray CIV, 231.

S.

Säuren, über die rationelle Zusammensetzung verschiedener organischer, von Kolbe CI, 257; über eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren, von

- Hobson CII, 78; über gepaarte Säuren, von Mendius CIII, 39; über die Aminsäuren der einbasischen Säuren, von Cahours CIII, 87; Untersuchung der zweibasischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$, von Wirz CIV, 257.
- Salicylige Säure, über das Anilid derselben, von Schischkoff CIV, 373.
- Salicylverbindungen, über einige neue, von Cahours CIV, 109.
- Salmiak, vgl. Chlorammonium.
- Salpetersäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Schiff CII, 115; über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, von Kemper CII, 342.
- Salpetersaure Salze, über Doppelsalze derselben mit essigsauren und ameisen-sauren, von Lucius CIII, 118.
- Salpetrige Säure, über die Bildung aus Ammoniak, von Tuttle CI, 283.
- Samen, über das Verhältniß der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen, von Mayer CI, 129.
- Sand: Untersuchung der Destillationsproducte des bituminösen Sandes von Heide in Holstein, von Engelbach CIII, 1.
- Sarkin, untersucht von Strecker CII, 204.
- Sauerstoff, über die Natur des auf Bittermandelöl einwirkenden, von Schönbein CII, 129.
- Scammonium, über die näheren Bestandtheile desselben, von Keller CIV, 63.
- Scammonolsäure, untersucht von Keller CIV, 72.
- Schiefer, bituminöser, vgl. Blätterschiefer.
- Schlacken vom Hochofen zur Teichhütte am Harz, analysirt von Gerding CIV, 40.
- Schwefel, über die rothe Färbung desselben, nach Mitscherlich CI, 58; über die allotropischen Zustände desselben, nach Magnus CI, 60.
- Schwefelallyl, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 5.
- Schwefelallyl - Schwefelwasserstoff, vgl. Allylmercaptan.
- Schwefelcyanäthyl, über die Einwirkung von Alkalien auf dasselbe, von Brüning CIV, 25.
- Schwefelsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf wasserfreie, von Schiff CII, 114.
- Schwefeltantal, untersucht von Rose CII, 54.
- Schwefelwasserstoff, über die Einwirkung desselben auf Schwefelsäure, von Kemper CII, 342.
- Schwefelwismuth BiS_2 , Darstellung desselben auf nassem Wege, von Schneider CI, 63.
- Schweifige Säure, über die Einwirkung von Zinkäthyl, von Hobson CII, 76; über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, von Schiff CII, 112.
- Schweifigsaurer Aldehydammonium, über eine Modification desselben, von Petersen CI, 324.
- Schwimmer-Burette von Erdmann CIII, 359.
- Sebacin, untersucht von Petersen CIII, 187.
- Serpentin vom Monte Cerreto in Toscana, untersucht von Scherer CII, 198.
- Silber, electrischer Leuchtverstand desselben, untersucht von Buff CII, 277; über die Einwirkung desselben auf Wasserstoffsäure, nach Debus CI, 196.
- Silberoxydul, über eine neue Darstellung desselben, von Wöhler CI, 363.
- Silicate, über die Zersetzung natürlicher durch Ammoniak, untersucht von Feichtinger CII, 35.
- Silicium, verbesserte Darstellung des krystallisirten nach Wöhler CII, 382; über das Silicium und seine Verbindungen mit Metall, von Deville und Caron CII, 232; Ankündigung neuer Verbindungen desselben CII, 232; Untersuchung derselben

f und Wöhler CIII, 218, 94.

moxyd, untersucht von Buff Wöhler CIV, 101; Silicium- im Rückstand von der Auf- gang des Roheisens, von Wöh- CIV, 374.

mwasserstoff, untersucht von f und Wöhler CIII, 218.

lin, vgl. Diallylharnstoff.

n und Derivate desselben un- acht von Moitessier CI,

im saccharatum, über den kergehalt desselben, von G ö f s - n CIV, 335.

Gehalt an Stickstoff, Phos- säure u. a. nach Mayer 144 ff.

lmetall, Untersuchung dar- von Otto CII, 66.

lbeeren, über die Zusammen- ung derselben, von Frese- s CI, 222.

nehl, Verhalten zu Jod vgl. Jod.

stoffsilicium, Angaben darüber Deville und Wöhler CIV,

stofftantal, untersucht von se CII, 144.

inin, über den Nachweis des- sen, von Hagen CIII, 159.

nat, vgl. Chlorquecksilber CI.

setothyminsäure, untersucht Lallemand CII, 120.

ylsäure, untersucht von Ca- urs und Hofmann CII, 293.

isinsäure, untersucht von Zer- s CIII, 340 f.

benzamid, untersucht von Lim- icht und Uslar CII, 258.

benzanilid, untersucht von mpricht und Uslar CII, 3.

benzoösaure, Untersuchung der- sen von Limpricht und Uslar I, 289.

brombenzolsäure, untersucht Couper CIV, 226.

salicylsäure, Untersuchung selben von Mendius CIII, 89.

thyminsäure, untersucht von allemand CI, 120, CII, 119.

Sulfotriphenylphosphamid, unter- sucht von Schiff CI, 303.

Sulfotriphosphamid, untersucht von Schiff CI, 303.

T.

Tantal, Untersuchungen H. Rose's über die Verbindungen desselben mit Fluor CI, 170, mit Schwefel CII, 54, mit Stickstoff CII, 144.

Teträthylharnstoff, über die Darstel- lung desselben, von Brüning CIV, 200.

Tetrallylammoniumoxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 305.

Tetrallylarseniumjodid, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 307.

Thein, Gehalt an demselben im Guarana, nach Stenhouse CII, 124.

Thialdin, zur Geschichte desselben, von Hofmann CIII, 93.

Thonerde : über die Darstellung farbloser Thonerdekrystalle, von Gaudin CIII, 92; über die Tren- nung der Thonerde von Phosphor- säure, von Mayer CI, 164.

Thymeid, untersucht von Lalle- mand CI, 121.

Thymen, untersucht von Lalle- mand CI, 119, CII, 119.

Thymianöl, Untersuchungen darüber von Lallemand CI, 119, CII, 119.

Thymoöl, untersucht von Lalle- mand CI, 120.

Thymoölol, untersucht von Lalle- mand CI, 121, CII, 121.

Thymoölsäure, untersucht von Lal- lemand CII, 121.

Thymol, untersucht von Lalle- mand CI, 119 ff., CII, 120 ff.

Titan, über die Affinität desselben zum Stickstoff, von Deville und Wöhler CIII, 280.

Trauben, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 226.

Traubensaures Cadmiumoxyd, unter- sucht von Schiff CIV, 326.

Triäthylamin, über eine neue Bil- dungsweise desselben, von Hof- mann CIII, 352.

Triäthylphosphin und Verbindungen desselben, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 10 ff.
 Tribromhydrin, untersucht von Berthelot und Luca CI, 76.
 Tricapronylamin, als Zersetzungsproduct des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks untersucht von Petersen und Göfsmann CI, 310, von Petersen CII, 312.
 Trimethylphosphin und Verbindungen desselben, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 29 ff.
 Trinaphtylphosphamid, untersucht von Schiff CI, 303.
 Trinitro-Acetonitril, untersucht von Schischkoff CI, 215, CIII, 364, von Schischkoff und Rosing CIV, 250.
 Trinitrothyminsäure, untersucht von Lallemand CI, 123.
 Triphenylphosphamid, untersucht von Schiff CI, 302.
 Triphosphamid, untersucht von Schiff CI, 300.
 Tyrosin, Untersuchung darüber von Wicke CI, 314.

U.

Urethan, über neue Bildungsweisen desselben, von Cloëz CIV, 323.

V.

Valeriansäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 369.
 Valeriansaures Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 296.
 Vanadium im Gelbbleierz von Bloiberg, von Wöhler CII, 383.
 Verbindungen, über gepaarte, von Limpricht und Uslar CII, 239, von Mendius CIII, 39, von Strecker CIII, 334, von Kekulé CIV, 129.

W.

Wärme, specifische, von Gasen und Dämpfen: über die Beziehungen zur Dichtigkeit und der Zusammensetzung, von Boedeker CIV, 205, von Schiff CIV, 332.

Wasserglas, über die Darstellung desselben auf nassem Wege, von Liebig CII, 101.
 Weine, Untersuchung verschiedener württembergischer, von Braun CIV, 55.
 Weinsaures Antimonoxyd-Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 328.
 Weinsaures Nickeloxyd-Kaliumoxyd darüber von Fabian CII, 312.
 Weinsaure Salze, über die Constitution verschiedener, von Schiff CIV, 328 f.
 Weizen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 143 ff.
 Weizenmehl und Kleie, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
 Wicken, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
 Wolframsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Schiff CII, 115.
 Wolframsaures Silberoxyd, über die Einwirkung von Jodäthyl, von Göfsmann CI, 218.

X.

Xanthokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 237.
 Xanthoxylen, untersucht von Schiff house CIV, 237.
 Xanthoxylin, untersucht von Schiff house CIV, 238.

Z.

Zinkäthyl, über die Einwirkung desselben auf schwedige Säure, von Hobson CII, 76.
 Zinkoxyd, über die Trennung desselben vom Cadmiumoxyd, von Aabel und Ramdohr CII, 312.
 Zucker: über den Zuckergehalt von Sorghum saccharatum, von Göfsmann CIV, 335; über die Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung, von Schiff CIV, 332.
 Zwetschen, über die Zusammensetzung desselben, von Fresenius CI, 228.

Autorenregister.

A.

Ireys (Th.) und Tait (P. G.), über das specifische Gewicht des Sauerstoffgases CIV, 128.
Wittstein und Apoiger, vgl. Wittstein und Apoiger.
Bel (C.) und Ramdohr (G.), über eine neue Trennung des Cadmiumoxyds vom Zinkoxyd III, 83.

B.

Heyer (A.), Notiz über die elektrochemische Induction CIII, 178.
Heyer (A.), über das Methylchlorür CIII, 81.
Wittstein (M.), über das electrotropisch entwickelte Ozon CI, 88.
Wittstein (G.), künstliche Darstellung der Margarinsäure CII, 209.
Wittstein (M.), Notiz über einige Doppeläther und zusammengesetzte Aether CII, 219.
Wittstein (C.), Beobachtungen über das Oxamid CIV, 175.
Wittstein (M.), über die Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n mit Wasserstoffsäuren CIV, 184.

Berthelot und Luca, über die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin CI, 67.
Boedeker (C.), die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase CIV, 205.
Bonnet (H.), über die Einwirkung des Königswassers auf Alkohol CIV, 337.
Bronner (P.), Untersuchung einiger Sorten württembergischer Weine CIV, 55.
Brüning (A.), über ein neues Zeretzungsproduct des Jodoforms mit Kali CIV, 187.
—, über die Milchsäure und einige ihrer Salze CIV, 191.
—, Notiz über die Einwirkung von Alkalien auf Schwefelcyanäthyl CIV, 198.
—, Notiz über die Darstellung des Tetraäthylharnstoffs CIV, 200.
—, über die Nelkenäure und das Camphen des Nelkenöls CIV, 202.
Brunner (C.), reducirtes Mangan CII, 830.
Buff (H.), über das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des electricen Stromes CI, 1.
—, über das electriche Verhalten des Aluminiums CII, 265.

- Buff (H.) und Wöhler (F.), über eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff CIII, 218.
 —, über neue Verbindungen des Siliciums CIV, 94.

C.

- Cahours (A.), Untersuchungen über die Aminsäuren der einbasischen Säuren CIII, 87.
 —, über einige neue Salicylverbindungen, und die Jodverbindungen einiger organischen Säureradicale CIV, 109.
 Cahours (A.) und Hofmann (A. W.), über eine neue Klasse von Alkoholen CII, 285.
 —, Untersuchungen über die Phosphorbasen CIV, 1.
 Caldwell (G. C.), Beiträge zur Kenntniß des Erdnufsöls CI, 97.
 Caron und H. Sainte-Claire Deville, vgl. Deville (H. Sainte-Claire) und Caron.
 Casselmann (A.), über das Frangulin CIV, 77.
 Church (A. H.), über Parabenzol CIV, 111.
 Clark (T. E.), über den Fichtelit CIII, 236.
 Cloëz (S.), über eine neue Reihe künstlicher sauerstoffhaltiger Basen CII, 354.
 —, über neue Bildungsweisen des Carbaminsäureäthers oder Urethans CIV, 323.
 Couper (A.), über einige Derivate des Benzols CIV, 225.

D.

- Damour (A.), über das Verhalten des Jods zu basisch-essigsauerm Lanthanoxyd CI, 365.
 Debray und H. Sainte-Claire Deville, vgl. Deville (H. Sainte-Claire) und Debray.

- Debus (H.), über einige Oxidationsproducte des Aiketales CI, 20.
 Deville (H. Sainte-Claire), über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Silber C, 196.
 —, über einige das Jodüber. 5 Chlor- und die Fluormetalle betreffenden Thatsachen CI, 17.
 —, über reducirtes Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom u. a. CII, 35, 332.
 Deville (H. Sainte-Claire) und Caron, über die Darstellung und einige Eigenschaften des Manganiums CI, 359.
 —, über das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen C, 232.
 Deville (H. Sainte-Claire) und Debray (H.), über die Parometalle und ihre Behandlung auf trockenem Wege CIV, 2.
 Deville (H. Sainte-Claire) und Wöhler, vgl. Wöhler und Sainte-Claire Deville.
 Droege, über das zweifach-chlor-saure Kupferoxyd CI, 33.

E.

- Engelbach (Th.), über die Destillationsproducte fossiler anderer Substanzen als Brenn- und Unterzuchtungs- und Unterzuchtungs- der Destillationsproducte der bituminösen Sandes vom Heide- und Holstein CIII, 1.
 Erdmann (O. L.), Schwimmbürette CIII, 359.

F.

- Fabian (C.), Notiz über das saure Nickeloxydul-Kalk C, 248.
 Feichtinger, die Zersetzung der natürlichen Silicate und Ammoniaksalze CII, 358.

: (A.), Erwiderung auf einige Stellen der Abhandlung: „Ueber Diffusion von Flüssigkeiten; von Fr. Beilstein“ CII, 97.
 ny (E.), reduirtes Mangan und Chrom CII, 331.
 enius (R.), chemische Untersuchung der wichtigsten Obst- en CI, 219.
 Einfluß der Temperatur und anderer Umstände auf die Apfndlichkeit der Jodamylum- action CII, 184.
 zische (J.), über ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron CIV, 186.

G.

adin (A.), künstliche Darstellung farbloser Thonerdekrystalle CII, 92.
 ith und Gibbs, vgl. Gibbs und Genth.
 ding (Th.), Schlacken-Analyse vom Hochofen zur Teich- mitte bei Gittelde am Harz CIV, 1.
 bs (W.) und Genth (F.), über ammoniakalische Kobaltverbindungen CIV, 150, 295.
 smann (A.), über die Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd CI, 218.
 über eine neue Zuckerpflanze IV, 335.
 smann und Petersen, vgl. Petersen und Gößmann.
 thrie (F.), über Jodacetyl CIII, 335.

H.

gen (R.), über den Nachweis des Strychnins CIII, 159.
 llwachs (W.), vorläufige Mittheilung über einen in den Pappeknospen aufgefundenen neuen Körper CI, 372.

Hlasiwetz (H.), über die Phloretinsäure CII, 145.
 —, über einige neue Zersetzungsweisen von Körpern aus der Harnsäuregruppe CIII, 200.
 Hobson (J. T.), über eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren CII, 73.
 Hoffmann (R.), über Monochlor- essigsäure CII, 1.
 Hofmann (A. W.), zur Geschichte des Thialdins CIII, 93.
 —, Mittheilungen aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London CIII, 388.
 —, über das Nitrophenol CIII, 347.
 —, über eine neue Bildungsweise des Triäthylamins CIII, 352.
 —, Bildungsweise der krystallinischen Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit dem Phosphorwasserstoff CIII, 355.
 —, Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige Platin- und Goldbasen CIII, 357.
 Hofmann (A. W.) und Cahours, vgl. Cahours und Hofmann.

J.

Jeanjean (J.), über das Fuselöl des Krapp-Weingeistes CI, 94.
 Jordan (G.), über ein mexicanisches Meteoreisen CI, 356.

K.

Kekulé (A.), über die Constitution des Knallquecksilbers CI, 200.
 —, über die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale CIV, 129.
 Keller (F.), über die näheren Bestandtheile des Scammoniums CIV, 68.

- Kemper (R.), Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Salpetersäure CII, 342.
- Kerner (G.), über das physiologische Verhalten des Guanins CIII, 249.
- , über die Verbindungen des Guanins mit Brom- und Jodwasserstoffsäure CIII, 268.
- Kerner und Neubauer, vgl. Neubauer und Kerner.
- Kieffer (L.), über einige Reactionen des Morphiums CIII, 271.
- Kolbe (H.), über die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure CI, 257.
- Kubel (W.), Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren CII, 236.
- , Notiz über Chlorstyrol CII, 238.
- Kraut (C.), über eine Bildungsweise der Capronsäure und Buttersäure CIII, 29.
- L.
- Lallemand (A.), über das Thymianöl und das Thymol CI, 119, CII, 119.
- Lehmann (J.), über einen Gasapparat zu organischen Analysen und zum Glühen von Röhren CII, 180.
- Lenfsen (E.), über die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Character CIII, 121.
- , zur Farbenlehre CIV, 177.
- Lenfsen und Souchay, vgl. Souchay und Lenfsen.
- Lieben (A.), über die Homogenität der Lösungen CI, 77.
- , über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol CIV, 114.
- Liebig (J.), Darstellung der Pyrogallussäure CI, 47.
- Liebig (J.), über die Darstellung des Wasserglases auf neuen Wege CII, 101.
- , Gasbrenner aus Speckstein CII, 180.
- Limpricht (H.), über Umwandlung von Aldehyden in Alkole CII, 291.
- , über Leucin und Alanin CII, 295.
- , Darstellung des Oenanthins aus dem Oenanthol CIII, 81.
- , Untersuchungen aus seiner Abtheilung des academischen Laboratoriums in Göttingen CII, 356, CIII, 39.
- Limpricht (H.) und Usler, über die Sulfbenzoësäure CII, 239.
- , über die Chlorbenzoësäure CII, 259.
- Löwig (C.), noch ein Wort über die Geschichte der organischen Metallverbindungen CI, 376.
- Luca und Berthelot, vgl. Berthelot und Luca.
- Lucius (E.), Untersuchungen über flüchtige Basen und Säuren in peruanischen Guano CII, 121.
- , über einige neue, Salpetersäure und Essigsäure, und Salpetersäure und Ameisensäure erhaltende Doppelsalze CIII, 113.
- M.
- Magnus (G.), über die aldehydischen Zustände des Schwefels CI, 60.
- Mallet (J. W.), über das Atomgewicht des Lithiums CI, 77.
- Marsh (E.), über die Pimarinsäure und einige ihrer Verbindungen CIV, 121.
- Mayer (W.), über das Verhältnis der Phosphorsäure zu dem Sauerstoff in einigen Samen CI, 113.
- , über die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyd und der Thonerde CI, 164.

yer (W.), über die sogenannte Cobaltsäure und ihre Verbindung mit Kali und Wasser CI, 266.

Analyse des Phosphorits von Umberg und Jodgehalt desselben II, 281.

ndius (O.), über gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure CIII, 89.

tscherlich (E.), über die othe Färbung des Schwefels II, 58.

itessier (A.), über das Solanin und davon sich ableitende Substanzen CI, 368.

ldenbauer(F.), Ilixanthin und Ilexsäure in den Blättern von Ilex aquifolium CII, 346.

cklé und Wöhler, über den Platingehalt der Platinrückstände CIV, 368.

hlhäuser, über einige Zersetzungsproducte der sogenannten Proteinverbindungen CI, 171.

lller(W.), über die chemischen Bestandtheile des Gehirns CIII, 181.

N.

son (H. B.), über die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze einiger unorganischer Säuren CIV, 126.

ubauer (C.), über das Arabin CII, 105.

ubauer (C.) und Kerner (G.), über das Guanin CI, 318.

, Beiträge zur Kenntniss des Harnstoffs CI, 387.

, Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen CI, 344.

O.

to (Fr. J.), aus dem Laboratorium in Braunschweig (zur Milchprüfung; Spiegelmetall; zur Auffindung der Pikrinsäure; zur

Prüfung des Essigs auf den Säuregehalt) CII, 57.

P.

Pauli, über eine neue Darstellungsweise des Phosphorstickstoffes CI, 41.

Perrot (A.), über die Einwirkung der Hitze auf Chlormethyl CI, 375.

Petersen (T.), über das Tricapronylamin CII, 312.

—, über das Dimethylamin CII, 317.

—, über eine Modification des sauren schwefligsauren Aldehydammoniaks CII, 324.

—, über einige Zersetzungsproducte des fettsauren Kalks CIII, 184.

Petersen (T.) und Gößmann (A.), Tricapronylamin, ein Zersetzungsproduct des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks CI, 310.

Pisani (F.), über wasserfreie Anissäure CII, 284.

R.

Ramdohr (G.), über den Kupferglimmer von Altenau CIII, 189.

Ramdohr und Aabel, vgl. Aabel und Ramdohr.

Ranieri (A.), über vulkanische Salmiakbildung CIV, 338.

Reifsig (W.), über die Umwandlung des kohlen-sauren Mangan-oxyduls in höherer Temperatur CIII, 27.

Reynoso (A.), über die Aetherbildung CI, 100.

Rose (H.), über die Verbindungen des Tantals mit Fluor CI, 170.

—, über die Verbindungen des Tantals mit Schwefel CII, 54.

—, über die Verbindungen des Tantals mit dem Stickstoff CII, 144.

Rosing und Schischkoff, vgl.
Schischkoff und Rosing.

S.

- Schiel (J.), über die Zusammen-
setzung einiger amerikanischer
Felsarten CIII, 119.
—, Zusammensetzung der Luft auf
der hohen Prairie CIII, 120.
—, über das Verhalten einiger Gase
zu einander in hoher Temperatur
und über arsenfreies Antimon
CIV, 223.
Schiff (H.), über einige Derivate
des Naphtylamins CI, 90.
—, über einige Phenylverbindungen
CI, 93.
—, zur Kenntniss der Phosphor-
säure-Amide CI, 299.
—, über die Einwirkung des Phos-
phorsuperchloride auf einige an-
organische Säuren CII, 111.
—, zur Kenntniss der Methylphos-
phorsäuren CII, 334.
—, über methylphosphorige Säure
CIII, 164.
—, zur Kenntniss der Phosphor-
säure-Amide CIII, 168.
—, über einige Cadmiumverbin-
dungen CIV, 325.
—, über einige Reductionsverhält-
nisse der Fehling'schen Lösung
CIV, 330.
—, die gesetzmässigen Beziehun-
gen zwischen specifischer Wärme,
Dampfdichte und Zusammen-
setzung der Gase CIV, 332.
Schischkoff (L.), über das Knall-
quecksilber und die Constitution
der Knallsäure CI, 213.
—, über das Nitroform CIII, 364.
—, über ein neues Anilid der sali-
cyligen Säure CIV, 373.
Schischkoff (L.) und Rosing
(A.), über einige Verbindungen
aus der Nitroessigsäure-Reihe
CIV, 249.
Schlofsberger (J.), über das
Blut der Cephalopoden CII, 86.
—, Analyse der Galle von Python
tigris CII, 91.
Schlofsberger (J.), Bericht
zur chemischen Kenntniss im
Fötuslebens CIII, 193.
Schmidt (C.), über die Benzoin-
fumarole vom Monte Ceceli
Toscana CII, 190.
Schneider (R.), über Zwolei
Schwefelwismuth und Dreizehni-
Jodwismuth CI, 63.
—, über die Äquivalentgewichte
des Nickels und Kobalts CII,
220.
Schönbein (C. F.), über die
Verhalten des Bittermandelöl
Sauerstoff CII, 129.
Schüler (E.), über die Leinöl
CI, 252.
Schwanert (H.), über einige
setzungen des Leucins CII, 81.
Seneca, Analyse des Peruvians
vom Kaiserstuhl CIV, 371.
Sonnenschein, über die Be-
stellung stickstoffhaltender Basen
CI, 20.
—, über ein neues Reagens auf
Stickstoffbasen CIV, 45.
Souchay (A.), über die Zusam-
mensetzung des chlorammonium
ryts und Strontians CII, 331.
Souchay (A.) und Lenfant
über die Oxalate der Alkalien
und alkalischen Erden CII, 33.
—, über die Oxalate der schweren
Metalloxyde CII, 41, CIII, 33.
Stenhouse (J.), über entzündliche
Kohle und ihr Vermögen, organische
Gase zu absorbiren CI, 243.
—, Bestimmung des Theingehaltes
des Guarana CII, 124.
—, Untersuchung des japanischen
Pfeffers, der Frucht von *Zanthoxylum piperitum* De Cass.
CIV, 236.
—, Verfahren, aus einigen Arten
Leder Leim darzustellen CII,
239.
Strecker (A.), über eine neue
Base aus der Fleischkäse
CII, 204.
—, über einige Verbindungen und
Verwandlungen des Acetons
CIII, 321.

T.

at und Andrews, vgl. Andrews und Tait.
 ttle (D. K.), vermischte Beobachtungen (über die Bildung von Ipetriger Säure aus Ammoniak; über Amidverbindungen des Mordäns; über Bereitung des ethylamins aus Harnstoff; über Bildung von Phosphorweinsäure bei der Darstellung von Jodhyli) CI, 288.

U.

gren, über zwei neue Metalle in schwedischem Magneteisen IV, 336.
 ar und Limpricht, vgl. Limpricht und Usler.

V.

hl (H.), über den Phaseomannit und seine Identität mit dem Inosit I, 50.
 über die Producte der trockenen Destillation des Blätterschiefers, der Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beuchungsmaterialien CIII, 283.
 it (K.), über die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper CIV, 341.

W.

ltzien (C.), Analysen von Mineralien des Großherzogthums Baden CIV, 371.
 eke (C.), über Tyrosin CI, 14.
 Untersuchung des Chlorbenzols II, 356.
 Williams (C. G.), über einige Destillationsproducte der Bogheadkohle CII, 126.
 ilm (E.), über das monochloroessigsäure Aethyl und das Monochloracetamid CII, 109.

Wirz (C.), über die zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_8$ CIV, 257.
 Wittstein und Apoiger, Entdeckung der Borsäure im Pflanzenreiche CIII, 362.
 Wöhler, über eine neue Bildungsweise des Silberoxyduls CI, 368.
 —, über eine neue Bereitungsweise des Anilins aus Nitrobenzol CII, 127.
 —, verbesserte Darstellung des krystallisirten Siliciums CII, 382.
 —, Vanadium im Gelbbleierz CII, 388.
 —, Verfahren um Substanzen mit Wasser über 100° zu erhitzen CIII, 117.
 —, Siliciumoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens CIV, 374.
 Wöhler und Buff, vgl. Buff und Wöhler.
 Wöhler und H. Sainte-Claire Deville, über das Bor CI, 118, 347.
 —, über die Affinität zwischen Stickstoff und Titan CIII, 280.
 —, über das Stickstoffsilicium CIV, 256.
 Wöhler und Mucklé, vgl. Mucklé und Wöhler.
 Wurtz (A.), über das Aldehyd und das Chloracetyl CII, 93.
 —, über die künstliche Bildung des Glycerins CII, 339.
 —, über die Oxydation des Glycols und die Formel der Oxalsäure CIII, 366.
 —, über das Chloräthylen CIV, 174.
 —, über einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen CIV, 242.

Z.

Zervas (L.), über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Anisinsäure CIII, 338.
 Zinin (N.), über die Copulation des Benzöins mit Säuregruppen CIV, 116.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

17

