



Über dieses Buch

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

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

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

Nutzungsrichtlinien

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

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

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

Über Google Buchsuche

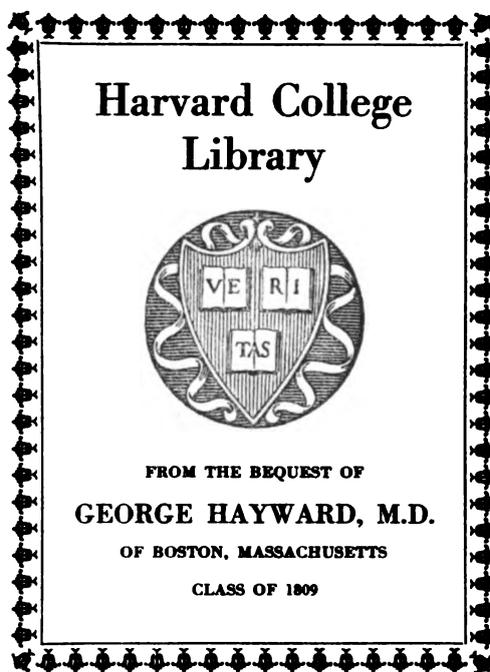
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können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

Chem
1930
10

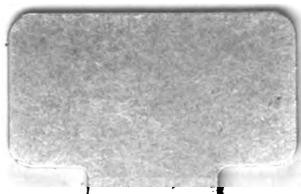
slo-Univ. - Das Chemische Laboratorium · 1854 ·



Chem 1990.10



SCIENCE CENTER LIBRARY



XI-14.

Das chemische Laboratorium

DER UNIVERSITÄT CHRISTIANIA

UND DIE DARIN AUSGEFÜHRTEN

Chemischen Untersuchungen.

HERAUSGEGEBEN

VON

Adolph Strecker,
Director des Laboratoriums.

Universitäts-Programm für das zweite Halbjahr 1854.

CHRISTIANIA.

Gedruckt bei Brøgger & Christie.

157

112
57-5

DAS

CHEMISCHE LABORATORIUM



UNIVERSITÄT CHRISTIANIA

UND DIE DARIN AUSGEFÜHRTEN

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

AUF VERANLASSUNG DES ACADEMISCHEN COLLEGIUMS

HERAUSGEGEBEN

VON

Adolph Strecker,
Director des Laboratoriums.

Universitäts-Programm für das zweite Halbjahr 1854.

CHRISTIANIA.

Gedruckt bei Brøgger & Christie.

1854.

Chem 1990.10

v



Hayward fund

Das chemische Laboratorium bildet einen Theil der neuen Universitätsgebäude, welche nach einem von Hrn. Stadtbaumeister *Grosch* entworfenen Plan ausgeführt sind. Der Grundstein zu den Gebäuden wurde den 2ten September 1842 gelegt, und dem Plane zufolge, sollten diesselben nach Verlauf von 9 Jahren vollendet sein.

Der ursprüngliche Plan wurde jedoch im Laufe der Zeit mehrfach verändert, und es war insbesondere das chemische Laboratorium, welches in dem Maasse als die Anforderungen stiegen, welche man in neuerer Zeit an ein zweckmässiges Local zu chemischen Arbeiten stellen muss, bedeutende Erweiterungen erhielt. Ausser den im Rez de Chaussée befindlichen Räumen, welche zu Anfang für das chemische Laboratorium bestimmt waren, wurde noch das für die Wohnung des Professor's der Chemie bestimmte Local im ersten Stock zum Laboratorium verwendet, und somit ein für alle Zwecke eines chemischen Laboratoriums geeignetes Local erhalten.

Die neuen Universitätsgebäude sind theils aus freiwilligen Beiträgen von Privatpersonen (87,700 Spd.), theils aus den vom Storting verwilligten Staatsmitteln erbaut, und haben bis jetzt einen Aufwand von 247,000 Spd. (370,000 preuss. Thaler) erfordert ¹⁾. Einzelne Theile derselben sind schon vor dem Jahr 1852, die übrigen zu Anfang des Jahres 1852 in Gebrauch genommen worden, obwohl ein Theil noch jetzt unvollständig eingerichtet ist. Das chemische Laboratorium liegt in dem nördlichen Flügel des mittleren Universitätsgebäudes (Muséebygningen), theils im Rez de Chaussée theils im ersten Stock.

Das Auditorium *A*, welches durch beide Stockwerke geht, ist amphitheatralisch gebaut, und enthält Plätze für 130—150 Zuhörer. Der Vorlesungstisch ist halbrund und enthält die Einrichtung zu Wasser- und Quecksilberwannen, ferner zwei Gashähne. Hinter der beweglichen Tafel ist ein Schmelzofen und ein Rauchfang angebracht; das Auditorium enthält noch Schränke, worin alle chemischen Reagentien enthalten sind, sowie Glas- und Porcellanapparate aufbewahrt werden. Es lässt sich durch einen Kronenleuchter und an den Tafeln befindliche Gaslichter erleuchten. Es sind 3 Eingänge für die Zuhörer angebracht; eine Thüre führt im Souterrain zu dem Zimmer *B*, worin die Versuche vorbereitet werden. Dasselbst findet sich auch die Präparatsammlung, die Mineraliensammlung, sowie die meisten in den Vorlesungen gebräuchlichen Apparate. Ausserdem enthält dasselbe einen Glasblasetisch, für Gas eingerichtet.

Unter dem erhöhten Theil des Auditoriums ist der Raum *N* zur Aufbewahrung der Vorräthe an Glas- und Porcellanapparaten bestimmt.

Im Rez de Chaussée befinden sich noch 3 Locale *C*, *D*, *E*, deren Einrichtung noch nicht fertig ist. Sie sind zu verschiedenen chemischen Arbeiten, insbesondere zur Darstellung von Präparaten bestimmt, und enthalten die Schmelzöfen, Kaliumofen, ein grosses Sandbad und Wasserbad, und Destillirapparat. Sie stehen durch die Treppe *T* mit den Localen im ersten Stock in Verbindung.

¹⁾ Chr. Holst's Beskrivelse over de nye Universitets-Bygninger. Christiania 1852.

Ausserdem befindet sich noch im Rez de Chaussée ein dunkler Raum *F*, zur Aufbewahrung chemischer Materialien; ein Zimmer *G*, zum Reinigen der Apparate, mit fliessendem Wasser versehen, und die Materialkammer *H*. Die Räume *I*, *K*, *L*, *M* enthalten die Wohnung des Dieners des chemischen Laboratoriums.

Im ersten Stock befindet sich das analytische Laboratorium *S*. Es enthält rings um die Wände 26 Arbeitsplätze für Practicanten, und in der Mitte die in Glas eingeschlossenen Oefen, Sandbäder und Trockenräume. Jeder Practicant hat seinen eigenen, verschliessbaren Arbeitstisch mit Gaslampe zum Erhitzen, und für je zwei Plätze ist ein Gasbrenner zur Beleuchtung angebracht. An zwei Stellen des Laboratoriums ist fliessendes Wasser. Ausserdem befindet sich in dem Local ein Gasapparat zu organischen Analysen, und mehrere Schränke für Reagentien und Apparate.

Unmittelbar daneben ist das Laboratorium *R* des Directors. Es enthält Arbeitstische, Schränke für Reagentien und Apparate und an einer Stelle fliessendes Wasser.

Daran schliesst sich das Wagenzimmer *Q*, welches zugleich die Bibliothek des Laboratoriums enthält. Es finden sich darin 4 feine chemische Wagen, auf in die Wand eingelassenen Unterlagen; ausserdem die Luftpumpe, nebst dazugehörigen Apparaten. Das Arbeitszimmer *P* des Directors steht in Verbindung mit den Localen im 1sten Stock, und durch eine Treppe auch unmittelbar mit dem Präparatzimmer, sowie endlich mit dem Auditorium.

Die Einrichtung des Laboratoriums war zu Anfang des Jahres 1852 soweit gekommen, dass dasselbe in Gebrauch genommen werden konnte. Im diesem Jahr arbeiteten regelmässig darin 34 Practicanten; im Jahr 1853 besuchten 42 dasselbe regelmässig; im ersten Semester 1854 arbeiteten 27 Practicanten. Ausserdem wurde das Laboratorium von vielen Studirenden zur Vornahme einzelner Analysen benutzt. Die Mehrzahl der Practicanten gingen einen Cursus in qualitativer Analyse durch; viele übten sich noch weiter in Darstellung chemischer Präparate, während andere sich ausserdem mit quantitativen Analysen beschäftigten.

Ausser zu Zwecken des Unterrichts wurde das chemische Laboratorium häufig in anderer Hinsicht in Anspruch genommen. Zu erwähnen wäre etwa:

Chemische Untersuchungen ausgeführt auf Ersuchen der königl. Regierung, insbesondere des Departement's des Innern, des Justiz- und Polizei-Departement's, und des Finanz- und Zoll-Departement's;
Gerichtlich chemische Untersuchungen auf Veranlassung von Gerichts- und Polizeibehörden;
Eine Reihe von Untersuchungen von Blut¹⁾, Speichel, Harn u. s. w. nach dem Wunsch mehrerer Professoren der Medizin und practischer Aerzte;

Untersuchungen in technischer Beziehung, insbesondere Analysen verschiedener Nickelerze, Eisenerze, Bleierze, Braunsteinsorten, Mergel, u. a. m.

Was die wissenschaftlichen Untersuchungen betrifft, so ist eine detaillirte Beschreibung der Resultate, welche vielleicht nicht ohne einiges Interesse sind, in dem Folgenden enthalten.

¹⁾ Hr. Prof. W. Boeck hat eine Anzahl Blutanalysen von Aussätzigen (Spedalske) bereits veröffentlicht (Norsk Magazin for Lægevidenskab VII Bind 1853), eine andere Reihe von Blutanalysen sieht in der Kürze der Veröffentlichung entgegen.

Inhalt.

	Seite
Beschreibung des chemischen Laboratoriums.	
Untersuchung der Galläpfelgerbsäure; von A. Strecker	1
Ueber die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure; von A. Strecker	32
Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper von A. Strecker	45
Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure; von A. Strecker	47
Ueber einige Verbindungen von Hydrargyräthyl und Hydrargyromethyl; von A. Strecker	57
Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure und einige Salze derselben; von A. Strecker	60
Künstliche Darstellung des Zimmtöls; von A. Strecker	66
Untersuchung des Schwefelwassers von Sandefjord; von A. Strecker und H. Strecker	67
Ueber neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd; von H. S. Ditten	80
Analyse eines Meteorsteins; von H. S. Ditten	82
Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin; von H. Major	84
Ueber die Margarinsäure aus Olivenöl; von J. Collett	86
Untersuchungen über die Constitution des Chinins; von A. Strecker	88
Künstliche Bildung des Taurins; von A. Strecker	98
Analyse von Euxenit und Orthit; von H. Strecker	101

Untersuchung der Galläpfelgerbsäure

von Adolph Strecker.

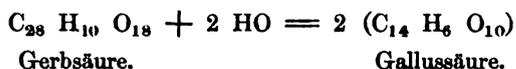
Seit *Deyeux* (1793) und *Seguin* (1795) erkannten, dass das lohghare Leder eine Verbindung der thierischen Haut mit einem eigenthümlichen organischen Stoff ist, welcher den Namen *Gerbstoff* erhielt, hat unsere Kenntniss des letzteren Körpers allmählig Fortschritte gemacht. *Pelouze* beobachtete zuerst die sauren Eigenschaften des Gerbstoffes, weshalb sein Name in *Gerbsäure* umgewandelt wurde. Man bemerkte zugleich Verschiedenheiten in dem Wesen der in verschiedenen Pflanzen enthaltenen Gerbsäure, so dass man nicht sowohl einen einzigen Stoff, sondern eine Anzahl verschiedener, in gewissen Beziehungen übereinstimmender Säuren, eine *Gruppe von Gerbsäuren* zu unterscheiden hatte. Als Prototyp dieser Gruppe nahm man die in den Galläpfeln enthaltene Gerbsäure (Galläpfelgerbsäure, Eichengerbsäure nach Berzelius) an, weil sie am leichtesten in reinem Zustande dargestellt und untersucht werden konnte. Hatte man die Eigenthümlichkeiten dieses Stoffes einmal erforscht, so liessen sich die erworbenen Kenntnisse zur weiteren Ergründung der verwandten Gerbstoffe benützen, und man konnte mit Gewissheit voraussetzen, dass die in so mancher Beziehung ähnlichen Stoffe, auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzungsweise nahe übereinstimmen würden. So wie bei der Gruppe der Fette, ätherischen Oele u. a., nachdem einmal durch die Untersuchung einzelner Arten Bahn gebrochen war, keine grossen Schwierigkeiten mehr der Erforschung der übrigen Arten sich entgegenstellten, da man ein Vorbild hatte, nach welchem man sich richten konnte, in der Art dass die Hauptmomente der Untersuchung schon vorgezeichnet waren; so kam es, um die durch ihr Vorkommen und ihre Anwendung so sehr wichtige Gruppe der Gerbstoffe genauer kennen zu lernen, vorerst darauf an, die als Prototyp aufgestellte Galläpfelgerbsäure möglichst vollständig zu erforschen.

Wir wollen versuchen in dem Folgenden einige Beiträge hierzu zu liefern. Die Verwandlung der *Gerbsäure* (der Galläpfel) in *Gallussäure* hat schon vor längerer Zeit das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, und man suchte diesselbe auf verschiedene Weise zu erklären und durch chemische Formeln ihren quantitativen Verhältnissen nach darzustellen. Die

Bedingungen, die zum Eintreten der Verwandlung erforderlich sind, hat man vorerst sorgfältig untersucht, und gefunden, dass die verschiedensten Einwirkungen im Stande sind Gerbsäure in Gallussäure überzuführen, z. B. die Einwirkung verdünnter Alkalien oder Säuren bei gelinder Wärme, Berührung mit Fermenten, (Hefe, oder besonders der in den Galläpfeln vorhandene stickstoffhaltige Stoff) und zwar sowohl bei Abschluss der Luft, als auch bei Gegenwart derselben.

Diese Resultate lassen noch eine zweifache Erklärung zu; entweder tritt bei der Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure sämtlicher Kohlenstoff der ersteren wieder in letzterer Säure auf, so dass die Verwandlung durch eine blosse Umsetzung der Atome, vielleicht auch unter Mitwirkung der Elemente des Wassers erfolgt; oder aber es findet eine Spaltung statt, bei welcher neben Gallussäure wenigstens noch ein kohlenstoffhaltiger Stoff entsteht.

Jede dieser Ansichten hat unter den Chemikern Vertreter gefunden. *Wetherill*¹⁾ vermuthete, dass Gerbsäure und Gallussäure isomer, und dass daher die früheren Analysen der Gerbsäure ungenau gewesen seien. Er unterwarf daher die Gerbsäure einer neuen Analyse, die zwar, vielleicht weil er nur bei 100^o getrocknete Gerbsäure analysirte, weniger Kohlenstoff ergab, als frühere Analytiker (in der bei 120^o getrockneten Gerbsäure) gefunden hatten, aber doch noch 1 pC. mehr als der Gallussäure zukommt (*Wetherill* fand 50,6 pC. Kohlenstoff; die Gallussäure enthält 49,4 pC. Kohlenstoff). *Mulder*²⁾ suchte hierauf die Ansicht zu begründen, dass Gerbsäure und Gallussäure durch die Elemente des Wassers in ihrer Zusammensetzung sich unterschieden, indem er aus den Analysen für die Gerbsäure die Formel $C_{28}H_{10}O_{18}$ aufstellte. Dieser Formel der Gerbsäure zufolge, könnte man die Umwandlung derselben in Gallussäure durch folgende Gleichung erklären:



Auch diese Formel stimmt indessen zu wenig mit Mulders analytischen Resultaten überein, als dass sie annehmbar wäre; in der That würden die Analysen der Gerbsäure hiernach einen Ueberschuss von 0,8 pC. Wasserstoff ergeben haben. Alle Analysen der Gerbsäure, obwohl unter sich abweichend, zeigten doch übereinstimmend, dass die Gerbsäure sowohl mehr Kohlenstoff als auch mehr Wasserstoff enthält als die Gallussäure, so dass durch blosse Addition oder Subtraction von Wasser die Zusammensetzung der einen Säure nicht in die der anderen verwandelt werden kann.

Es musste also neben der Gallussäure noch ein zweiter kohlenstoffhaltiger Körper aus der Gerbsäure hervorgehen.

¹⁾ Journal de Pharm. et de Chimie, T. XII p. 107.

²⁾ Scheik. Onderzoek. 4de Deel p. 639.

Schon vor längerer Zeit war *Liebig*¹⁾ durch Vergleichung der seiner Ansicht nach wahrscheinlichsten Zusammensetzung der Gerbsäure mit derjenigen der Gallussäure zu der Ueberzeugung gekommen, dass der neben Gallussäure entstehende Körper ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten müsse. Diess ist mit sehr verschiedenartigen Körpern der Fall, z. B. Essigsäure, Pyrogallussäure, Milchsäure, Zucker oder überhaupt die Gruppe von Stoffen, die man jetzt gewöhnlich *Kohlenhydrate* nennt. Essigsäure oder überhaupt mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe liessen sich aber nicht nachweisen, und das Verhalten der Gerbsäure zu Schwefelsäure schien ihm gegen das Vorhandensein von Zucker zu sprechen. Er überliess daher die Entscheidung künftigen Untersuchungen. Andere Chemiker glaubten dagegen die Bildung von Essigsäure neben Gallussäure annehmen zu können. Es bedurfte daher neuer Versuche um diese Verwandlung der Gerbsäure, welche offenbar den Schlüssel zu dem Verständniss der Zusammensetzungsweise der Gerbsäuren enthielt, erklären zu können. Ich habe mich damit gegen Ende des Jahres 1851 beschäftigt, musste aber bei der Verlegung des Laboratoriums in das neue Universitätsgebäude die Untersuchung unterbrechen, und war erst im Jahr 1853 im Stande dieselbe fortzusetzen.

Fällt man eine wässerige Lösung von Galläpfelgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, und trägt den hierbei sich abscheidenden Niederschlag in kochende verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäurehydrat und 5 Th. Wasser), sättigt nach mehrstündigem Kochen die Schwefelsäure mit kohlenurem Bleioxyd, und versetzt endlich die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung kochend mit essigsurem Bleioxyd, so enthält die filtrirte farblose Lösung keine Spur von Gallussäure mehr, insofern sie mit Eisenoxyd-oxydullösung keine Färbung hervorbringt. Scheidet man das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ab, und verdampft die saure Lösung im Wasserbad, so hinterbleibt ein braun gefärbter, syrupartiger Rückstand, dessen Eigenschaften mit denen der Glucose übereinstimmen. Da die braune Färbung erst in Folge des Abdampfens eintritt, so konnte ich durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure einen farblosen Rückstand erhalten. Er besitzt einen schwach süssen Geschmack, ähnlich wie Zucker der mit Essigsäure eingedampft wurde, löst sich ausserst leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, obwohl auch dieser beträchtliche Mengen davon aufnimmt und auf Zusatz von Aether wieder fallen lässt. In 85 procentigem Weingeist löst sich der Rückstand sehr leicht. Die wässerige Lösung giebt, mit Kupfervitriol und Kali versetzt, eine intensiv blaue Flüssigkeit, die bei längerem Stehen in der Kälte, oder sogleich beim gelinden Erwärmen Kupferoxydul abscheidet. Mit Cholsäure und concentrirter Schwefelsäure erhält man eine violettrothe Flüssigkeit. Mit Hefe versetzt tritt sogleich eine Gährung ein, es entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit lässt bei der Destillation Alkohol übergehen.

¹⁾ Geigers Pharmacie bearbeitet von Liebig. S. 854.

Die Analyse des durch Verdampfen im Vacuum dargestellten farblosen Stoffes zeigte endlich dass derselbe auch die Zusammensetzung der Glucose besitzt.

0,883 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100°, wobei die feste Masse schmolz und sich etwas färbte 0,081 Grm. oder 9,2 pC. Wasser.

Die bei 100° getrocknete Substanz (die eine geringe Menge Asche enthielt) wurde mit Kupferoxyd verbrannt; 0,2775 gaben dabei 0,4035 Grm. Kohlensäure und 0,1665 Grm. Wasser entsprechend der Zusammensetzung der Glucose $C_{12} H_{12} O_{12}$.

	Glucose.	Gefunden.
Kohlenstoff	40,0	39,6
Wasserstoff	6,7	6,7
Sauerstoff	53,3	53,7
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Die im luftleeren Raume getrocknete Substanz enthielt noch 2 Aeq. Wasser (berechnet 9,1 pC.)

In dem Vorhergehenden ist der Beweis geliefert, dass bei der Zersetzung der Gerbsäure durch Schwefelsäure neben Gallussäure Zucker (Glucose) entsteht. Ausser diesen beiden Stoffen habe ich in den Bleiniederschlägen keine weiteren nachweisen können. Zwar schied sich bei dem Kochen von Gerbsäure mit Schwefelsäure unter Luftzutritt eine verhältnissmässig sehr geringe Menge einer fast farblosen Substanz aus, welche unter dem Mikroskop krystallinisch erschien und in ihren Eigenschaften mit der *Ellagsäure* übereinstimmte; auch färbte sich die Lösung mehr oder weniger braun, eine Färbung die auch beim Abdampfen der durch essigsaures Bleioxyd entfärbten Lösung in der Wärme wieder eintrat; da aber die Ellagsäure als ein weiteres Zersetzungsproduct der Gallussäure, die braunen Stoffe in ähnlicher Weise als durch weitere Zersetzung des Zuckers entstanden betrachtet werden können, so erscheint wohl der Schluss gerechtfertigt, dass die Gerbsäure (unter Mitwirkung der Elemente des Wassers) sich in Gallussäure und Zucker spaltet, welche Producte wieder secundäre Zerlegungen erfahren können.

In ähnlicher Weise wie die Säuren wirken Alkalien auf die Gerbsäure zersetzend ein; es lässt sich voraussetzen, dass auch hierbei zuerst Gallussäure und Zucker entstehen, welch' letzterer aber sogleich eine weitere Verwandlung in Glucinsäure und Apoglucinsäure erleidet. Auch bei der Zersetzung der Gerbsäure durch Fermente, z. B. durch Hefe lässt sich zuerst eine Spaltung in Gallussäure und Zucker annehmen, aber letzterer erleidet rasch die Alkoholgährung, und zerfällt in Alkohol und Kohlensäure. Die Bildung von Alkohol bei längerem Stehen befeuchteter Galläpfel ohne Zusatz von Hefe war schon von *Braconnot* beobachtet worden, und ich kann diesselbe nur bestätigen. Unter dem Mikroskop beobachtet man hierbei in der gegohrnen Masse deutliche Hefezellen. Der durch Destillation erhaltene Alkohol besitzt einen eigenthümlichen angenehmen Geruch.

Es ist oben schon angeführt worden, wie verschieden die Ansichten der Chemiker über die wahre Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure sind; während *Liebig* für diesselbe die Formel

$C_{18} H_8 O_{12}$ aufstellte, die ziemlich allgemein angenommen wurde, ist *Wetherill* der Ansicht, dass sie $C_{14} H_6 O_{10}$ sei, wogegen *Mulder* die Formel $C_{28} H_{10} O_{18}$ für erwiesen hält. Diese bedeutenden Unterschiede sind eine Folge der Schwierigkeiten, welche die genaue Bestimmung der Zusammensetzung und namentlich des Aequivalentes der Gerbsäure darbietet. Da die Säure nicht krystallisirt, sondern stets durch Eindampfen ihrer Lösungen erhalten wird, so lässt sie sich nicht nur schwieriger in reinem Zustande gewinnen, als diess bei krystallisirbaren Stoffen gelingt, sondern es fehlt auch eine Garantie für ihre Reinheit, wie man solche bei krystallisirbaren Stoffen durch die Gleichartigkeit der Krystalle sich verschaffen kann. Was die Bestimmung des Aequivalentes der Gerbsäure betrifft, so ist auch diese mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten umgeben, welche theils daraus folgen, dass die Gerbsäure bei Gegenwart von Basen ungemein leicht durch den Sauerstoff der Luft oder der Metalloxyde Veränderungen erleidet, theils aber auch ihren Ursprung darin haben, dass die Gerbsäure, wie schwache Säuren diess zu thun pflegen, zur Bildung basischer Salze geneigt ist. Berücksichtigt man noch dabei, dass die Gerbsäure eine mehrbasische Säure ist (was ich im Folgenden beweisen zu können glaube) und als solche verschiedene Reihen von Salzen zu bilden im Stande ist, so begreift man leicht die Unsicherheit, welche noch über die wahre Formel der Gerbsäure herrscht, trotz der zahlreichen Untersuchungen, namentlich von *Pelouze* ¹⁾, *Liebig* ²⁾, *Berzelius* ³⁾, *Büchner* ⁴⁾, *Wetherill* ⁵⁾ und *Mulder* ⁶⁾. Es ergibt sich daraus, dass es eine Nothwendigkeit ist um das gewünschte Ziel zu erreichen, andere Wege einzuschlagen. und zunächst bot sich die eben aufgefundenene Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker als ein brauchbares Mittel dar, die Formel der Gerbsäure festzustellen. Zwar ist von einer Seite ⁷⁾ hiergegen eingewendet worden, dass man hierdurch für denselben Körper zwei Formeln erhalten würde, deren eine aus der Analyse der Salze abgeleitet sei, während die andere aus den Zersetzungsproducten folge. Ich kann indessen mit dieser Ansicht mich nur insofern einverstanden erklären, als man zwei oder selbst mehrere *unrichtige* Formeln aus den Salzen sowohl, als auch aus den Zersetzungsproducten herleiten kann, wogegen die *wahre* Formel sowohl den richtigen Analysen der Salze als auch gleichzeitig den richtig bestimmten Zersetzungsproducten entsprechen muss.

Die nächste Aufgabe um zur Formel der Gerbsäure zu gelangen musste die genaue Bestimmung ihrer procentischen Zusammensetzung sein. Die älteren Analysen lassen darüber noch grosse Ungewissheit, wie folgende Zusammenstellung ⁸⁾ derselben zeigt:

- ¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. X, S. 145.
- ²⁾ Ebendasselbst. Bd. XXVI, S. 162.
- ³⁾ Berzelius Lehrbuch der Chemie. Bd. VI, S. 223.
- ⁴⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LIII, S. 175.
- ⁵⁾ Journal de Pharm. et de Chimie. T. XII, p. 107.
- ⁶⁾ Scheikund. Onderz. 4de Deel, p. 639.
- ⁷⁾ Rochleder im Journal für practische Chemie. Bd. 59, S. 205.
- ⁸⁾ Alle Analysen sind auf $C = 6$, $H = 1$ umgerechnet.

	Berzelius.	Liebig.	Mulder.	van Bijlert ¹⁾ .	Pelouze.	Wetherill.
Kohlenstoff	51,5	51,5	51,9	51,6—52,2	50,2—50,8	50,6
Wasserstoff	3,8	4,1	3,9	3,6— 3,9	4,0— 4,4	3,6
Sauerstoff	—	—	—	— —	— —	—

Indem ich die nach *Pelouze's* Methode aus Galläpfeln dargestellte Säure, nach dem Trocknen bei 120°, analysirte erhielt ich Zahlen, welche mit denen von *Berzelius*, *Liebig* und theilweise denen von *van Bijlert* nahe übereinstimmten.

I 0,3268 Grm. Gerbsäure gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,6160 Grm.

Kohlensäure und 0,1160 Grm. Wasser.

II 0,3895 Grm. derselben Substanz gaben 0,7350 Grm. Kohlensäure und 0,1375 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen zu folgender procentischen Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,4	51,5
Wasserstoff	3,9	3,9
Sauerstoff	44,7	44,6
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Ich glaubte mich indessen hiermit nicht begnügen zu können, und da eine jede Garantie für die Reinheit der Substanz (mit Ausnahme der fast vollkommenen Farblosigkeit derselben) fehlte, so suchte ich mir eine solche dadurch zu verschaffen, dass ich die Säure verschiedenen Reinigungsprocessen unterwarf, und die Zusammensetzung des auf diese Weise behandelten Stoffes bestimmte. Blieb die Zusammensetzung ungeändert, so konnte ich eine Homogenität der Substanz mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussetzen, änderte sie sich dagegen, so war es bewiesen, dass verschiedene Stoffe gemischt vorhanden waren, deren Trennung durch ein verschiedenes Verhalten sich ermöglichen liesse.

Die Gerbsäure löst sich in Aether in nicht unbedeutender Menge auf, und zeigt die Eigenthümlichkeit durch Zusatz von Wasser daraus grossentheils gefällt zu werden. Setzt man eine kleine Menge Wasser zu der ätherischen Lösung und schüttelt, so bilden sich zwei Schichten; eine untere syrupartige, welche viel Gerbstoff, Wasser und Aether enthält, und eine obere, ätherische, welche nur eine kleine Menge von Gerbstoff zurückhält. Bei einem grösseren Zusatz von Wasser kommt eine dritte Schicht zum Vorschein, welche sich zwischen den oben erwähnten beiden Schichten scharf begränzt ablagert, und welche gleichfalls Aether, Gerbstoff und Wasser enthält. Ein noch grösserer Zusatz von Wasser macht die untere Schicht verschwinden, und man erhält abermals nur zwei Schichten, deren obere die Leichtflüssigkeit des Aethers, die untere aber die Consistenz einer wässerigen Lösung, doch nicht Syrupsconsistenz besitzt.

¹⁾ Van Bijlert's Analysen sind in Mulders Laboratorium ausgeführt und von Mulder (Scheik. Onderzoekingen. 4de Deel, p. 665) veröffentlicht worden.

Setzt man zu der ätherischen Lösung des Gerbstoffs soviel Wasser, dass drei Schichten sich bilden, so muss die untere sowohl von allen in Aether als auch von allen in Wasser löslichen Stoffen befreit sein, im Falle nicht andere Stoffe beigemischt sind, welche dieselbe Eigenthümlichkeit wie die Gerbsäure besitzen; es ist aber bis jetzt kein weiterer Körper von diesen Eigenschaften bekannt. Die syrupdicke klare Schicht wurde durch einen Scheidetrichter abfliessen gelassen. Es ist eine alte Erfahrung, dass der Gerbstoff hartnäckig Aether zurückhält, so dass man ihn selbst durch Erhitzen auf 120° nur schwierig von Aether befreien kann. Diess geschieht aber leicht, wenn man die syrupdicke Lösung mit Wasser vermischt, und kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, wobei der Gerbstoff sich in dem Wasser löst und der Aether leicht entweicht. Diese Lösung wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, die trockne Masse gepulvert und im Luftbade auf 120° — 130° erhitzt, bis ihr Gewicht constant blieb. Nachdem die Zusammensetzung der so dargestellten farblosen Substanz durch die Analyse festgestellt war, bereitete ich eine concentrirte Lösung derselben in Wasser und schüttelte diese mit Aether, wodurch abermals drei Schichten sich bildeten, deren untere für sich weggenommen, mit Wasser verdünnt, im Vacuum eingedampft wurde. Nach dem Trocknen bei 120° wurde die Zusammensetzung derselben ermittelt (Analysen Nro. 9 und 10) und dieselbe gefunden wie vor der Behandlung. Es lässt sich hieraus schliessen, dass schon durch die erste Behandlung eine reine Substanz erhalten worden war.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass die im Platinschiffchen zwischen zwei Uhrgläsern abgewogene, trockne und über Schwefelsäure erkaltete Substanz in eine lange Verbrennungsröhre weit eingeschoben wurde, deren vorderer Theil mit Kupferoxyd gefüllt war, so dass die beim Erhitzen entweichenden Dämpfe über das Kupferoxyd streichen und verbrennen mussten. Während der ganzen Analyse wurde ein langsamer Strom von trockenem Sauerstoffgas eingeleitet, der zuletzt durch atmosphärische Luft ersetzt wurde. Der Kaliapparat war mit einer Kaliröhre versehen.

Ich erhielt dabei folgende Resultate ¹⁾:

- I 0,4202 Grm. Substanz der ersten Darstellung gaben 0,8085 Grm. Kohlensäure und 0,1425 Grm. Wasser.
- II 0,2855 Grm. Substanz der zweiten Darstellung gaben 0,5465 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.
- III 0,2184 Grm. Substanz derselben Darstellung gaben 0,4180 Grm. Kohlensäure und 0,0730 Grm. Wasser.
- IV 0,3153 Grm. Substanz der dritten Darstellung gaben 0,6035 Grm. Kohlensäure und 0,1043 Grm. Wasser.
- V 0,3374 Grm. Substanz derselben Darstellung gaben 0,6470 Grm. Kohlensäure und 0,1094 Grm. Wasser.

¹⁾ Die Analysen IV, VI und VIII sind von meinem Bruder Hermann Strecker ausgeführt.

VI 0,2318 Grm. Substanz der vierten Darstellung gaben 0,4443 Grm. Kohlensäure und 0,0812 Grm. Wasser.

VII 0,3984 Grm. Substanz der fünften Darstellung, wobei die syrupdicke Schicht unmittelbar getrocknet wurde, gaben 0,7610 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

VIII 0,3743 Grm. Substanz derselben Darstellung, die nochmals mit Wasser gekocht worden und im Vacuum eingedampft war, gaben 0,7160 Grm. Kohlensäure und 0,1206 Grm. Wasser.

IX 0,2695 Grm. der sechsten Darstellung gaben 0,5172 Grm. Kohlensäure und 0,0910 Grm. Wasser.

X 0,4297 Grm. Substanz der siebenten Darstellung gaben 0,8245 Grm. Kohlensäure und 0,1365 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	52,5	52,2	52,2	52,2	52,2	52,3	52,1	52,2	52,3	52,3
Wasserstoff	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,6	3,7	3,5
Sauerstoff	43,7	44,0	44,1	44,1	44,2	43,8	44,1	44,2	44,0	44,2

Die grosse Anzahl obiger übereinstimmender Analysen — bei welchen ich keine Mühe scheute um für mich die völlige Ueberzeugung ihrer Richtigkeit zu erhalten — zeigt, dass die auf die angegebene Weise dargestellte Gerbsäure ein homogener Stoff ist, der als chemisch rein betrachtet werden muss. Die wahre Formel der Gerbsäure lässt sich dagegen ohne Weiteres nicht daraus herleiten, da wie in allen Fällen, eine grosse Anzahl von Formeln innerhalb der wahrscheinlichen Fehler des Versuchs fällt. Dagegen zeigt es sich, dass weder *Liebig's* Formel $C_{18} H_8 O_{12}$, noch die *Mulder's* $C_{28} H_{10} O_{18}$ (die wegen der erwiesenen Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker überhaupt nicht in Betrachtung gezogen zu werden brauchte), noch auch die Formel $C_{40} H_{22} O_{26}$, die ich ¹⁾ aus vorläufigen Analysen abgeleitet hatte, richtig sein können. Die aus diesen Formeln berechnete Zusammensetzung ist nämlich:

C_{18}	50,9	C_{40}	51,5	C_{28}	52,2
H_8	3,8	H_{22}	3,9	H_{10}	3,1
O_{12}	45,3	O_{26}	44,6	O_{18}	44,8
	100,0		100,0		100,0

Der Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker zufolge muss diesselbe 2 Atomgruppen enthalten, deren eine 14 Aeq. Kohlenstoff (wie die Gallussäure) enthält, während die andere 12 Aeq. Kohlenstoff (wie der Zucker) begreift. Die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in der Gerbsäure muss daher entweder sein: $C_{14} + C_{12} = C_{26}$

$$\text{oder } 2 C_{14} + C_{12} = C_{40}$$

$$\text{oder } 3 C_{14} + C_{12} = C_{54}$$

$$\text{oder auch } C_{14} + 2 C_{12} = C_{38}$$

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXI, S. 250.

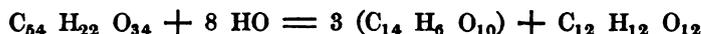
Da ferner die Gallussäure 10 Aeq. Sauerstoff und 6 Aeq. Wasserstoff enthält, der Zucker aber beide Stoffe zu gleichen Aequivalenten, so muss auch in der Formel des Gerbstoffs die Differenz zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten im ersten Falle 4, im zweiten 8, im dritten Falle 12 sein, oder allgemein ausgedrückt muss die

Formel der Gerbsäure $+ n \text{ HO} = m (\text{C}_{14} \text{H}_6 \text{O}_{10}) + p (\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12})$ sein.

Da der Erfahrung gemäss n, m, p ganze Zahlen und nicht wohl grösser als 10 sein können, so ist die Zahl der möglichen Formeln, welche zugleich der Zusammensetzung der Gerbsäure entsprechen müssen, sehr beschränkt, ja es bleibt zuletzt nur *eine einzige* übrig, nämlich:



nach welcher die Zersetzungsgleichung:



sich ergibt.

Obige Formel entspricht so nahe wie möglich dem aus den Analysen der Gerbsäure abgeleiteten Mittel, nämlich:

	Aeq.	Berechnet.		Mittel der Analysen.
Kohlenstoff	54	324	52,4	52,3
Wasserstoff	22	22	3,6	3,7
Sauerstoff	34	272	44,0	44,0
		618	100,0	100,0

Eine weitere Bestätigung dieser Formel liess sich möglicherweise aus der Bestimmung der Menge des Zuckers oder der Gallussäure gewinnen, welche durch Zersetzung einer bestimmten Menge von Gerbstoff erhalten werden.

Wetherill hat schon die Menge der bei der Zerlegung der Gerbsäure mit Schwefelsäure auftretenden Gallussäure zu bestimmen gesucht, und wie er mittheilt, dabei aus 100 Th. Gerbstoff als Maximum 87,4 Th. Gallussäure erhalten. Der Formel $\text{C}_{54} \text{H}_{22} \text{O}_{34}$ zufolge sollte man 82,5 pC. bei 120° getrocknete Gallussäure erhalten. Diess nähert sich hinlänglich der von *Wetherill* als Maximum erhaltenen Zahl, wenn man bedenkt, dass nach dem befolgten Verfahren (Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff) ein Ueberschuss erhalten werden musste, welcher von den aus dem Zucker entstandenen, die Gallussäure färbenden Stoffen herrührt.

Ich habe versucht die Menge des bei der Zersetzung der Gerbsäure mit Schwefelsäure entstehenden Zuckers zu bestimmen, und wandte hierbei folgendes Verfahren an. Eine abgewogene Menge trockner Gerbsäure wurde in Wasser gelöst, und mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass das Verhältniss von Schwefelsäurehydrat zu Wasser 1:8 betrug. Die Mischung wurde theils in mit Korkpfropfen verschlossenen Gläsern im Wasserbade erwärmt, theils in einer Retorte mit langem aufsteigendem Kühlrohr gekocht, so dass sämtlicher Wasserdampf verdichtet wieder

in die Retorte zurückfliessen musste; oder endlich in dicken Röhren vor der Glasbläserlampe luftdicht verschlossen und im Oelbade auf 110—120° erwärmt. Es können hierbei zwei Fehlerquellen auf das Resultat Einfluss haben. Der Gerbstoff wird nämlich von der Schwefelsäure (bei obiger Verdünnung) nur langsam zerlegt, besonders bei 100°, so dass selbst nach zweitägigem Erwärmen im Wasserbade noch unzersetzter Gerbstoff vorhanden war. Hierdurch wird die Menge des Zuckers natürlich zu niedrig gefunden. Auf der andern Seite ist aber eine weitere Zerlegung des Zuckers in gefärbte Stoffe, selbst bei möglichster Abhaltung der Luft, nicht zu vermeiden, so dass auch hierdurch der Fehler nach derselben Seite fällt. Letzteren Fehler kann man durch Anwendung einer verdünnteren Säure und durch Verkürzung der Zeit des Kochens verringern, wobei man aber Gefahr läuft den ersteren zu vermehren. Man wird es daher begreiflich finden, dass in vielfältigen Versuchen, die ich in dieser Beziehung angestellt habe, die Menge des erhaltenen Zuckers von 15 pC. aufsteigend bis 22 pC. betrug, während obiger Zersetzungsgleichung zu Folge 29,1 pC. Zucker entstehen müssten. Die Bestimmung des *einmal gebildeten Zuckers* war nicht schwierig. Nachdem die Schwefelsäure und ein Theil der Gallussäure durch überschüssiges kohlen-saures Bleioxyd gefällt worden war, wurde die noch gelöste Gallussäure durch Kochen mit einer kleinen Menge von essigsäurem Bleioxyd¹⁾ vollständig ausgefällt, das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde bei 100° getrocknet als Glucose berechnet. Der einzige Verlust den man hierbei erleiden kann, ist durch die Schwierigkeit des Auswaschens des Bleiniederschlags bedingt; doch kann derselbe bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Wasser nicht bedeutend sein.

Die Bestimmung der Menge des Zuckers, welche bei der Zerlegung des Gerbstoffs mittelst Fermenten auftritt, habe ich noch nicht versucht; ich beabsichtige diess in der Folge zu thun, weil zur Begründung der neuen Formel der Gerbsäure diess nicht nothwendig erscheint.

Die Formel $C_{54} H_{22} O_{34}$ steht in einem einfachen Verhältniss zu *Liebigs* Formel $C_{18} H_8 O_{12}$ und die nach beiden Formeln berechneten Zusammensetzungen sind nur durch die Elemente des Wassers von einander verschieden. Es ist nämlich:



Anders verhält es sich mit dem Aequivalent, welches nach der neuen Formel fast dreimal so gross erscheint als nach der älteren. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse zu bemerken, wie mit fortschreitender Entwicklung der Chemie häufig die anfänglich möglichst einfach gewählten Formeln zusammengesetzter angenommen werden. *Pelouze* stellte für die Gerbsäure anfänglich die Formel $C_6 H_3 O_4$ auf; die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente wurde hierauf verdreifacht, und

¹⁾ Ohne Zusatz von essigsäurem Bleioxyd liess sich die Gallussäure bei halbstündigem Kochen mit kohlen-säurem Bleioxyd nicht völlig der Lösung entziehen.

jetzt haben wir uns abermals zur Annahme der dreifachen Zahl von Kohlenstoffäquivalenten in derselben Gerbsäure entschlossen müssen.

Es wirft sich nun die weitere Frage auf wieviele Aequivalente durch Metalloxyde vertretbaren Wassers in obiger Formel der Gerbsäure enthalten sind. *Mulder* nimmt mehrere Hydrate der Gerbsäure an, und glaubt namentlich dass die von *Pelouze* analysirte Saure, welche im Mittel der Analysen 50,6 pC. Kohlenstoff gab ein zweites Hydrat sei, welchem er die Formel $C_{28} H_{11} O_{19}$ beilegt. Obwohl nun alle Analysen des Gerbstoffs, welche einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff ergaben als der Formel $C_{54} H_{22} O_{34}$ zukommt, durch *Hinzurechnen* von Wasser zu trockenem Gerbstoff annähernd mit Formeln in Uebereinstimmung gebracht werden können, so ist doch damit die Existenz verschiedener Hydrate um so weniger erwiesen, als *Pelouze* seine Säure bei 120° trocknete, derselben Temperatur also, bei welcher die Zusammensetzung der Formel $C_{54} H_{22} O_{34}$ entsprechend gefunden wurde. Dass die Gerbsäure dieselbe Zusammensetzung besitzt, mag sie bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, bei 120° oder bei 150 — 160° getrocknet sein, ergibt sich aus folgenden Versuchen.

Gepulverte Gerbsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, und als sie zuletzt nach Verlauf von 24 Stunden nur noch 2 Milligramm an Gewicht verlor im Luftbad bei 120° getrocknet. Sie verlor hierbei nur noch 0,8 pC. (1,203 verloren bei 120° 0,010). Eine andere Probe Gerbstoff wurde auf 150 — 160° im Luftbade erhitzt, wobei sie eine etwas dunklere Färbung annahm, was den Anfang der Zersetzung anzudeuten schien. Bei der Verbrennung dieser Säure gaben 0,3292 Grm Substanz 0,6275 Grm. Kohlensäure und 0,1060 Grm. Wasser.

Diess stimmt mit der Zusammensetzung der unveränderten Gerbsäure nahe überein.

	Gerbsäure.	Gefunden.
Kohlenstoff	52,4	52,0
Wasserstoff	3,6	3,6
Sauerstoff	44,0	44,4
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Nachdem hierdurch nachgewiesen war, dass die Gerbsäure kein ohne weitere Zersetzung durch Erhitzen austreibbares Wasser enthält, versuchte ich wieviel Wasser durch Metalloxyde substituirt werden könne. Ich habe auf zweierlei Weise diess zu ermitteln gesucht, nämlich durch unmittelbare Bestimmung, sowie durch die Analyse trockner Salze. Trockner Gerbstoff wurde in Wasser gelöst und mit der fünf- bis sechsfachen Menge geglühten Bleioxyds versetzt, im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand bei 120° — 130° getrocknet. Bei weiterem Erhitzen auf 140° veränderte sich das Gewicht nicht, aber bei 150° — 160° trat unter Zersetzung des Gerbstoffs ein neuer Gewichtsverlust ein. Es zeigte sich hierbei die Schwierigkeit die vollständige Verbindung der Gerbsäure mit dem Bleioxyd zu bewirken, da trotz des grossen Ueberschusses an Oxyd ein Theil der Gerbsäure im Wasser gelöst und als eine Haut beim Eintrocknen zurückblieb.

Vermuthlich hüllt das anfangs gebildete gerbsaure Bleioxyd das unverbundene Bleioxyd mechanisch ein, so dass selbst beim Umrühren mit dem Glasstab die Berührung des gelösten Gerbstoffs mit dem Bleioxyd verhindert wird. Durch abermaligen Zusatz von Wasser und Umrühren konnte zwar ein weiterer Antheil Gerbsäure an das Bleioxyd gebunden werden (was sich durch Gewichtsverlust beim Trocknen, sowie auch durch den Anschein bemerklich machte), aber beim Auskochen der eingetrockneten Masse mit Wasser gieng noch immer eine gewisse Menge von Gerbstoff in Lösung über. Andererseits erleidet der Gerbstoff in Verbindung mit Bleioxyd eine Veränderung durch den Sauerstoff der Luft, wobei Wasserstoff austritt, so dass auch hierdurch der Versuch an Genauigkeit beeinträchtigt werden muss. Da es indessen hierbei nur darauf ankam, ob nach obiger Formel 1, 2, 3, 4 . . . Aequivalente Wasser austreten, was einem Gewichtsverlust von beziehungsweise 1,5; 2,9; 4,4; 5,8 pC. u. s. w. entspricht, so konnte der Versuch immerhin eine Bestimmung der Anzahl der Aequivalente erlauben.

I 1,656 Grm. bei 120° getrockneter Gerbstoff verloren durch Bleioxyd 0,0615 Grm. und bei abermaliger Wiederholung noch 0,0065 Grm. Wasser.

II 1,1224 Grm. verloren ebenso 0,0500 Grm. Wasser.

Auf 100 Theilen berechnet:

	I.	II.	Berechnet.
Hypothetisch trockner Gerbstoff	95,9	95,6	C ₅₄ H ₁₉ O ₃₁ 95,6
Wasser	4,1	4,4	3 HO 4,4
	100,0	100,0	100,0

In dem Versuch II löste sich beim Kochen mit Wasser nur eine sehr geringe Menge von unverbundenem Gerbstoff auf, und diese konnte auf das Resultat keinen irgend bedeutenden Einfluss haben, so dass der Fehler durch den unvermeidlichen Verlust an Wasserstoff compensirt worden zu sein scheint.

Auch *Mulder* hat schon auf demselben Weg die Menge des durch Metalloxyde vertretbaren Wassers in der trocknen Gerbsäure zu bestimmen versucht. Er beschreibt indessen nicht näher das dabei eingehaltene Verfahren, und scheint die Schwierigkeit sämmtliche Gerbsäure an Bleioxyd zu binden nicht wahrgenommen zu haben. Er erhielt in 3 Versuchen 2,9 bis 3,0 pC. Wasser, in einem 4ten Versuch 4,5 pC. und in einem fünften 7 pC. Verlust. Den grössern Verlust an Wasser in den beiden letzten Versuchen schreibt er der Gegenwart von beigemengter Gallussäure zu, in welcher er 21 pC. durch Metalloxyde vertretbares Wasser annimmt. Da *Mulder* indessen nicht angibt, dass er darin Gallussäure nachgewiesen habe, und es mir unannehmbar zu sein scheint, dass man zu quantitativen Versuchen einen Stoff anwenden möchte, in dem man die Gegenwart einer Verunreinigung nachgewiesen hat, welche das Resultat des Versuchs gänzlich verändert und unbrauchbar macht, so glaube ich, dass *Mulder* nur aus dem grösseren Verlust auf die Unreinheit seiner Gerbsäure geschlossen hat, und nehme den 4ten Versuch als eine Bestätigung meiner beiden

Versuche an, während ich die drei ersten niedrigeren Bestimmungen mir dadurch erkläre, dass nicht sämtlicher Gerbstoff mit dem Bleioxyd in Verbindung trat.

Nach meinen Bestimmungen ist die Gerbsäure eine dreibasische Säure, welche in ihren neutralen Salzen die Formel $3 MO. C_{54} H_{19} O_{31}$ hat. Damit stimmen auch die Analysen der Salze der Gerbsäure überein, soweit man ihnen meiner Ansicht nach Stimmrecht geben kann.

Manche Chemiker scheinen eine eigenthümliche Vorliebe für die Verbindungen des Bleioxyds zur Bestimmung des Aequivalents organischer Stoffe zu haben, obwohl die Neigung dieses Oxydes basische Salze zu bilden, und überhaupt in vielfachen Verhältnissen besonders mit schwachen Säuren sich zu vereinigen, die Wahl dieses Metalloxydes auf die nothwendigsten Fälle beschränken sollte. Wenn man sich erinnert, dass das Bleioxyd selbst mit der verhältnissmässig starken Essigsäure nicht weniger als 5 eigenthümliche Salze bildet, so ist es einleuchtend, dass mit schwächeren Säuren diess in noch viel höherem Grade der Fall sein wird, und da man in der Regel nicht bestimmen kann, welches Bleisalz das *neutrale* ist, so hängt es von Zufälligkeiten oder der Willkühr ab, wie hoch man das Aequivalent eines solchen Stoffes setzen wird. Die verschiedenen Untersuchungen der Gerbsäure haben uns schon mit einer Menge von Bleisalzen dieser Säure bekannt gemacht, wie folgende Angabe ihres procentischen Bleioxydgehalts zeigt:

35 pC.	Bleioxyd	Pelouze, Berzelius, Mulder.
39 - -		Mulder.
42 - -		Mulder.
50 - -		van Bijlert.
53 - -		van Bijlert.
58 - -		van Bijlert, Mulder.
62 - -		Mulder.
63-64 -		Liebig.

Ich kann diese Zahl noch vermehren, glaube aber keineswegs, dass diesselben sämtlich bestimmte Verbindungen sind, sondern ich halte sie grösstentheils für Mischungen eigenthümlicher Bleisalze. Drei von diesen Salzen scheinen stets von nahezu constantem Gehalt an Bleioxyd dargestellt werden zu können.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Gerbsäure in der Kälte oder bei 40—50° eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so dass noch ein Theil des Gerbstoffs in Lösung bleibt, so enthält der fast farblose Niederschlag etwa 35 pC. Bleioxyd, wie die Versuche von *Pelouze*, *Berzelius* und *Mulder* zeigen, die ich nur bestätigen kann. Verfährt man dagegen umgekehrt, und setzt zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd soviel von einer verdünnten Lösung von Gerbsäure, dass noch ein Theil des essigsauren Bleioxyds unzersetzt bleibt, so enthält der gelbgefärbte Niederschlag etwa 64 pC. Bleioxyd, wie *Liebig* fand, was ich gleichfalls bestätigen kann. Setzt man dagegen zu einer lauwarmen Lösung von Gerbstoff einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd so enthält der Niederschlag etwa 52 pC. Bleioxyd.

Diese Bleiniederschläge lassen sich nur schwierig auswaschen, besonders die kalt gefällten, so dass eine geraume Zeit erforderlich ist, bevor die ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff nur noch Spuren von gelöstem Bleioxyd (oder bei dem ersten Salz Spuren von Gerbstoff) zu erkennen giebt. Der feuchte Niederschlag erleidet aber durch den Sauerstoff der Luft eine Veränderung, die sich bald durch eine dunklere, auf der Oberfläche desselben selbst bräunliche Färbung zu erkennen giebt. Bringt man etwas von dem feuchten Niederschlag in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber abgesperrte Röhre, so beobachtet man bald eine Verminderung des Gasvolums. Dass hierbei der Wasserstoff der Gerbsäure eine Oxydation erleidet ergibt sich aus den mitzutheilenden Analysen der Bleiniederschläge. Ich habe den durch diese Oxydation bewirkten Fehler, nachdem ich ihn bemerkt hatte, durch möglichste Abhaltung der Luft, Auswaschen durch Decantiren mit kochendem Wasser, und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure möglichst zu verringern gesucht, ohne ihn jedoch ganz vermeiden zu können. Der trockne Niederschlag besass stets eine schmutzige, meist grünliche Farbe; nach dem Erhitzen auf 120° veränderte er seine Farbe nicht wesentlich, auch konnte ich keine weitergehende Oxydation bemerken, dagegen schienen die Bleisalze mit dem grössten Gehalt an Bleioxyd (64 pC.) beim Erhitzen unter Zutritt der Luft langsam Kohlensäure aufzunehmen, da sie, nachdem sie nicht mehr an Gewicht verloren bei länger fortgesetztem Erwärmen im Luftbade sehr allmählig an Gewicht zunahm. Bei der darauf vorgenommenen Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure entwickelten sich einzelne kleine Gasbläschen, vermuthlich Kohlensäure.

Erstes Bleisalz. Zu überschüssiger Gerbsäure wurde essigsäures Bleioxyd gesetzt, und der ausgewaschene Niederschlag im Vacuum getrocknet.

1,049 Grm. verloren bei 120° 0,0290 Grm. Wasser = 2,8 pC.
 1,106 — — — 0,0314 - - = 2,8 -

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

I 0,2555 Grm. lieferten 0,0925 Grm. Bleioxyd.

II 0,5905 - - 0,2135 - -

III 0,3730 - - 0,4610 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

Diese Resultate entsprechen annähernd der Formel



nach welcher die procentische Zusammensetzung sich in folgender Weise mit den Analysen vergleicht:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	54	324	— 35,0	-	-	33,7
Wasserstoff	19	19	— 2,1	-	-	1,9
Sauerstoff	31	248	— 26,7	-	-	-
Bleioxyd	3	334,8	— 36,2	36,2	36,2	-
		925,8	100,0			

Der Verlust bei 120° entspricht genau 3 Aeq. Wasser.

Zweites Bleisalz. Zu überschüssigem essigsauerm Bleioxyd wurde kochend eine verdünnte Lösung von Gerbsäure gesetzt und der Niederschlag einige Minuten kochen gelassen. Der im Vacuum getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse:

0,5415 Grm. lieferten 0,3425 Grm. Bleioxyd, mithin 63,2 pC.

1,0884 Grm. gaben 0,7680 Grm. Kohlensäure und 0,1080 Grm. Wasser.

Beim Trocknen bei 120° verlor das Salz 1,7 pC.

0,6415 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,4170 Grm. Bleioxyd, oder 65,0 pC.

Nach diesen Bestimmungen enthält der Niederschlag zwischen 9 und 10 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Gerbsäure, entspricht aber keinem einfachen Verhältniss. Berechnet man die procentische Zusammensetzung der mit Bleioxyd verbundenen Substanz, so erhält man:

	Im Vacuum getrocknet.	Bei 120° getrocknet.
Kohlenstoff	52,4	54,8
Wasserstoff	3,0	2,6
Sauerstoff	44,6	43,3
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0

Bei einer andern Darstellung erhielt ich eine etwas abweichende Zusammensetzung.

I 0,7670 Grm. im Vacuum getrockneten Bleisalzes gaben bei der Verbrennung 0,5105 Grm.

Kohlensäure und 0,0675 Grm. Wasser.

II 1,0780 Grm. desselben Bleisalzes gaben 0,9340 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

1,4605 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0225 oder 1,54 pC. Wasser.

III 0,4875 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,3155 Grm. Bleioxyd.

Diesen Bestimmungen zufolge entspricht das im Vacuum getrocknete Salz nahezu der Formel $C_{54} H_{22} O_{34} + 10 PbO$, und das bei 120° getrocknete $C_{54} H_{19} O_{31} + 10 PbO$.

3 Aeq. Wasser (berechnet 1,5 pC.) entweichen bei 120°.

	Im Vacuum getrocknet.		Bei 120° getrocknet.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
		I.		III.
Kohlenstoff	18,6	18,2 -	18,9	-
Wasserstoff	1,2	1,0 -	1,1	-
Sauerstoff	15,9	- -	14,6	-
Bleioxyd	64,3	- 63,7	65,4	64,7
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0	

Drittes Bleisalz. Eine wässrige Lösung von Gerbstoff wurde in gelinder Wärme durch Zusatz von überschüssigem essigsauerm Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der im Vacuum getrocknete Niederschlag wurde analysirt.

- I 0,3870 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3535 Grm. Kohlensäure und 0,0495 Grm. Wasser.
 II 0,3060 Grm. desselben Salzes gaben 0,2805 Grm. Kohlensäure und 0,0405 Grm. Wasser.
 III 0,5350 Grm. gaben 0,2820 Grm. Bleioxyd.
 IV 0,1780 Grm. gaben 0,0941 Grm. Bleioxyd.

Diese Zahlen nähern sich der Formel $C_{54} H_{22} O_{34} + 6 PbO$ wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	25,2	24,9	24,8	-	-
Wasserstoff	1,7	1,4	1,4	-	-
Sauerstoff	21,1	-	-	-	-
Bleioxyd	52,0	-	-	52,7	52,9
	100,0				

Beim Erhitzen auf 120° verlor das im Vacuum getrocknete Salz 2,2 pC. (1,1850 Grm. verloren 0,0260 Grm.) entsprechend 3 Aeq. Wasser (berechnet 2,1 pC.), wonach die Formel des trocknen Salzes $C_{54} H_{19} O_{31} + 6 PbO$ ist.

Ich unterlasse es noch mehrere Analysen ähnlicher Bleiniederschläge anzuführen, die alle im Wesentlichen darin übereinstimmen, dass in den bei 120° getrockneten Bleisalzen der Gerbsäure die organische Substanz *annähernd* die Zusammensetzung

C_{54}	54,8
H_{19}	3,2
O_{31}	42,0
	100,0

besitzt, wenn man dabei berücksichtigt, dass in Folge der Einwirkung der Luft ein Theil des Wasserstoffs austrat, wodurch in allen Analysen weniger Wasserstoff gefunden wurde als der Theorie entspricht. Die Bleisalze, welche *Pelouze* und *Berzelius* analysirt haben, entsprechen dem oben angeführten *ersten Bleisalz*, waren aber nicht völlig von Wasser befreit. *Berzelius'* Analysen sind genau durch die Formel $C_{54} H_{19} O_{31} + 3 PbO + 4 HO$, *Pelouze's* ebenso durch $C_{54} H_{19} O_{31} + 3 PbO + 5 HO$ ausdrückbar.

Mit den oben angeführten Analysen stimmen im Allgemeinen auch die zahlreichen Analysen der Bleioxydverbindungen der Gerbsäure überein, welche *Mulder* und *van Bijlert* mitgetheilt haben. Ich habe schon früher den Gehalt an Bleioxyd in denselben angeführt, und füge nun noch hinzu, dass die mit Bleioxyd verbundene organische Substanz nach dem Trocknen bei 120° im Mittel von 13 Analysen (welche zwischen 52,1 — 54,3 pC. Kohlenstoff, 2,7 — 3,2 pC. Wasserstoff schwankten) folgende Zusammensetzung zeigte:

Kohlenstoff	53,2
Wasserstoff	2,9
Sauerstoff	43,9
	<hr/>
	100,0

Mulder glaubte den Bleisalzen der Gerbsäure vorzugsweise Stimmrecht bei der Bestimmung der Formel der Gerbsäure beilegen zu müssen, während die leichte Zersetzbarkeit der Gerbsäure in ihrer Verbindung mit Bleioxyd der Aufmerksamkeit desselben entgangen zu sein scheint.

Erhitzt man die bei 120° getrockneten Bleisalze höher, so erleiden sie keinen weiteren Gewichtsverlust bis bei etwa 150°, wobei flüchtige, brenzlich riechende organische Stoffe sich entwickeln. Ich habe den bei 150° im Luftbad erhaltenen Rückstand analysirt (nachdem das Bleisalz III 12 pC. an Gewicht verloren hatte) und darin 60 pC. Bleioxyd, 22,4 pC. Kohlenstoff und 1,2 pC. Wasserstoff gefunden (0,4480 Grm. Substanz gaben 0,3415 Grm. Kohlensäure und 0,0485 Grm. Wasser). Dasselbe Salz hatte nach dem Trocknen bei 120° 24,9 pC. Kohlenstoff und 1,4 pC. Wasserstoff gegeben. Dieser Versuch zeigt, dass aus den bei 120° getrockneten Bleisalzen der Gerbsäure in höherer Temperatur kein Wasser ohne weiter gehende Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden kann. Aus den Analysen der Bleisalze ergibt sich daher gleichfalls, dass in der Formel $C_{54} H_{22} O_{34}$ nur 3 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthalten sind.

Man hat früher in der Formel $C_{18} H_3 O_{12}$ gleichfalls 3 Aeq. basisches Wasser angenommen, und das neutrale Bleisalz nach der Formel $3 PbO. C_{18} H_3 O_9$ zusammengesetzt angenommen. Hiernach würde die Zusammensetzung des in dem Bleisalz mit Bleioxyd vereinigten organischen Stoffes sich in folgender Weise berechnen:

Kohlenstoff	58,4
Wasserstoff	2,7
Sauerstoff	38,9
	<hr/>
	100,0

Mulder, van Bijlert und ich haben indessen selbst in den Bleiniederschlägen mit dem höchsten Gehalt an Bleioxyd (62—65 pC.) niemals einen höheren Gehalt an Kohlenstoff als 55 pC. (in der an Bleioxyd gebundenen wasserfreien Gerbsäure) gefunden. Die Ansicht, dass die wasserfreie Gerbsäure in ihren neutralen Salzen nach der Formel $C_{18} H_3 O_9$ (welche wir nach dem im Vorhergehenden angeführten Analysen auf $C_{54} H_{15} O_{27}$ erhöhen müssten) zusammengesetzt sei, wurde aus der Analyse eines Bleisalzes abgeleitet, welche *Liebig* ¹⁾ mitgetheilt hat. Die Resultate, welche *Liebig* hierbei erhielt, stimmen aber weit besser mit der Formel $C_{54} H_{19} O_{31} + 9 PbO$ überein, als mit der älteren Formel, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt.

¹⁾ *Annalen der Chemie und Pharm.* Bd. XXVI. S. 130.

	Berechnet.		Berechnet.	Gefunden.
C ₁₈	20,8	C ₅₄	20,3	20,1
H ₅	1,0	H ₁₉	1,2	1,1
O ₉	23,8	O ₃₁	25,5	—
3 PbO	64,4	9 PbO	63,0	63,0—64,0
	100,0		100,0	100,0

Ich kann daher auch in diesem Versuch *Liebigs* nur eine Bestätigung der aus allen oben mitgetheilten Versuchen abgeleiteten Formel erkennen.

Da es sich gezeigt hat, dass die Gerbsäure durch Digeriren mit überschüssigem Bleioxyd nur 3 Aeq. Wasser verliert; dass in allen bei 120° getrockneten Bleisalzen derselben, mögen darin 3, 6, 9 oder 10 Aeq. Bleioxyd auf 54 Aeq. Kohlenstoff enthalten sein, der mit Bleioxyd verbundene organische Stoff wesentlich gleich zusammengesetzt ist, und sich durch die Elemente von 3 Aeq. Wasser von der freien Gerbsäure unterscheidet: so müssen wir das Bleisalz mit 3 Aeq. Bleioxyd für das neutrale Salz, alle übrigen Bleisalze aber für basische Salze ansehen, insofern die übrigen Aequivalente Bleioxyd kein Wasser in der Säure substituiren. Man könnte vielleicht als eine Bestätigung dieser Ansicht die Beobachtung geltend machen, dass die neutralen Bleioxydsalze farbloser Säuren durchgehends ungefärbt sind, die basischen dagegen in der Regel eine gelbe Farbe besitzen; in frisch gefälltem Zustande sind alle Verbindungen der Gerbsäure mit Bleioxyd, welche mehr als 3 Aeq. Bleioxyd enthalten, gelb gefärbt, und nur das oben angeführte Bleisalz mit 3 Aeq. Bleioxyd ist weiss.

Man könnte es zwar auffallend finden, dass aus einer Lösung von *neutralem* essigsaurem Bleioxyd durch Gerbsäure ein *basisches* Bleioxydsalz gefällt wird, welches sich trotz der frei werdenden Essigsäure beim Kochen unverändert erhält, doch steht diese Eigenschaft der Gerbsäure keineswegs vereinzelt da, und ich werde ausserdem bei der Gallussäure eine ähnliches Verhalten nachzuweisen im Stande sein.

Was die übrigen bis jetzt untersuchten Salze der Gerbsäure betrifft, so lassen sie sich grösstentheils ungedrungen mit der neuen Formel der Gerbsäure in Uebereinstimmung bringen. Man hat dabei natürlich der leichten Zersetzbarkeit der Gerbsäure bei Gegenwart von Basen Rechnung zu tragen, und ich sehe in der Uebereinstimmung derselben mit der Theorie kaum eine Bestätigung letzterer, da diesselben sich ebensogut mit anderen Formeln in Uebereinstimmung bringen lassen. In der That hat nicht nur *Büchner* die von ihm untersuchten Salze seiner Formel der Gerbsäure C₁₈ H₅ O₁₂ entsprechend gefunden, sondern auch *Mulder* führt diesselben mit zur Begründung seiner Formel C₂₈ H₁₀ O₁₈ an, und ich selbst habe, zur Zeit als ich noch 40 Aeq. Kohlenstoff in der Gerbsäure annehmen zu können glaubte, diesselben Salze nicht im Widerspruch damit gefunden.

Büchner hat die Verbindungen der Gerbsäure mit Kali, Natron, Baryt und Ammoniak

untersucht. Da diese Basen die Oxydation der Gerbsäure sehr begünstigen, besonders wenn sie im Ueberschuss angewendet werden, so wurde zur Darstellung der Alkalisalze eine alkoholische Gerbsäurelösung mit soviel einer alkoholischen Alkalilösung versetzt, dass noch Gerbsäure im Ueberschuss vorhanden war, das gefällte Salz mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Die getrockneten Salze waren entweder bräunlich, oder sie lösten sich in Wasser mit grüner oder brauner Färbung, ein Beweis dass die in ihnen enthaltene Gerbsäure eine Veränderung erlitten hatte, die indessen den Analysen zufolge nicht bedeutend gewesen sein kann. Doch ergaben manche Analysen einen zu kleinen Wasserstoffgehalt.

Die neue Formel der Gerbsäure lässt sich theils unmittelbar mit *Büchners* Formeln der Salze in Uebereinstimmung bringen (in welchem Falle jedoch angenommen werden muss, dass die analysirten Salze noch Wasser enthielten, welches bei 100° nicht entweicht), oder es müssen Aenderungen gemacht werden. Das *gerbsaure Kali* $C_{54} H_{22} O_{34} + 2 KO$ (*Büchner*) und das eine *Barytsalz* $C_{54} H_{24} O_{36} + 4 BaO$ (*Büchner*) könnte man durch die Formeln $C_{54} H_{20} O_{32} + 2 KO + 2 HO$ und $C_{54} H_{22} O_{34} + 3 BaO + BaO \cdot HO$ ausdrücken, das *Natronsaltz*, eine schwach bräunliche, harzähnliche Materie von der Zusammensetzung $5 (C_{18} H_8 O_{12}) + 4 NaO - 4 HO$ (*Büchner*) liesse sich durch die Formel $2 (C_{54} H_{22} O_{34}) + 5 NaO$ darstellen, wonach es eine Mischung oder Verbindung der zwei Salze $C_{54} H_{22} O_{34} + 3 NaO$ und $C_{54} H_{22} O_{34} + 2 NaO$ wäre. Das andere Barytsalz $4 (C_{18} H_8 O_{12}) + 3 BaO$ nach *Büchner*, welches durch Fällen von gerbsaurem Natron mit Chlorbarium dargestellt, nur einmal analysirt wurde, ist wie obiges Natronsaltz eine Mischung von $C_{54} H_{22} O_{34} + 3 BaO$
und $C_{54} H_{22} O_{34} + 2 BaO$

im Verhältniss von etwa 1 : 3.

Was die durch die Einwirkung von Ammoniak auf Gerbsäure in alkoholischer Lösung dargestellte Substanz betrifft, so giebt ihr *Büchner* die Formel $C_{36} H_{17} N O_{22} = 2 (C_{18} H_8 O_{12}) + NH_3 - 2 HO$, wonach sie eine amidartige Verbindung wäre. Wenn gleich die Eigenschaften dieses Stoffes (braune harzartige Masse) kein Vertrauen zu ihrer Reinheit erwecken, so kann man immerhin die analytischen Resultate durch die Formel $2 (C_{54} H_{22} O_{34}) + 3 NH_3 - 2 HO = C_{108} H_{51} N_3 O_{66}$ ausdrücken, welche das Dreifache von *Büchners* Formel ist. Hiernach wäre diesselbe das Ammoniaksaltz einer Amidsäure der Gerbsäure.

Ich stelle noch die berechnete Zusammensetzung derjenigen Salze, für welche ich eine Aenderung der Formel annahm, mit *Büchners* analytischen Resultaten zusammen.

	<i>Gerbsaures Natron.</i>		<i>Gerbsaurer Baryt.</i>	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	46,6	46,3 — 47,2	34,7	34,0
Wasserstoff	3,2	3,1 — 3,4	2,5	2,3
Basis	11,1	10,0 — 11,0	32,8	32,2

3*

Für das gerbsaure Eisenoxyd hat *Pelouze*¹⁾ die Formel $3 (C_{18} H_8 O_{12}) + Fe_2 O_3$ angenommen, welche 11,2 pC. Eisenoxyd verlangt, während er in dem bei 120° getrockneten gerbsauren Eisenoxyd 12,0 pC. Eisenoxyd fand, was mit der Formel $C_{54} H_{19} O_{31} + Fe_2 O_3$ genau übereinstimmt (berechnet 11,9 pC. Eisenoxyd). In gleicher Weise fand er das gerbsaure Antimonoxyd zusammengesetzt nach der Formel $3 (C_{18} H_8 O_{12}) + SbO_3$, die wir gleichfalls beibehalten können.

Es ist nach *Berzelius* Vorgang allgemein angenommen worden, dass die Galläpfelgerbsäure, ausser mit Basen, auch mit vielen Säuren Verbindungen eingehe, und *Berzelius* führt selbst an, dass sie mit Schwefelsäure zwei verschiedene Verbindungen bilde. In dieser Hinsicht stünde das Verhalten der Gerbsäure ganz isolirt da; denn wenn auch viele organische Säuren, wie Essigsäure, Benzoessäure u. a. mit Schwefelsäure sich zu eigenthümlichen Doppelsäuren vereinigen, so geschieht diess doch nur mit *wasserfreier* Schwefelsäure, während der Gerbstoff selbst mit verdünnter Schwefelsäure (z. B. mit 8 Theilen Wasser) einen Niederschlag von sogenanntem schwefelsaurem Gerbstoff bildet. Mit Chlorwasserstoffsäure, mit welcher eine Gerbsäurelösung gleichfalls einen Niederschlag bildet, soll nach *Berzelius* die Gerbsäure gleichfalls eine gepaarte Säure liefern, zu welcher kein Analogon in der organischen Chemie bekannt ist. Diese Verbindungen des Gerbstoffs mit Säuren wären von gepaarten Schwefelsäuren auch noch dadurch verschieden, dass die Schwefelsäure darin durch Chlorbarium ausgefällt werden kann. Bei den Versuchen das Aequivalent der Gerbsäure festzustellen, wurde ich zu einer genaueren Untersuchung dieser auf ihre Zusammensetzung niemals geprüften Niederschläge veranlasst.

Berzelius beobachtete, dass eine Gerbsäurelösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (oder Chlorwasserstoffsäure) einen flockigen Niederschlag bildet, der beim Umrühren anfangs zu einer harzartigen Masse sich vereinigt, während ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure Flocken niederschlägt, die in der Flüssigkeit vertheilt bleiben, ohne zu einer zusammenhängenden Masse zusammenzuschmelzen. Der Niederschlag löst sich in reinem Wasser mit grösster Leichtigkeit auf, während er in säurehaltigem Wasser unlöslich ist. Ich habe mich bemüht diese Verbindungen in reinem Zustande darzustellen, insbesondere diesselben von anhängender Schwefelsäure zu befreien. In Alkohol löst sich der Niederschlag mit grosser Leichtigkeit auf, wird aber durch Aether nicht aus der Lösung gefällt. Setzt man zu dem schwefelsauren Gerbstoff Aether, so erhält man zwei Schichten, deren untere syrupdick ist; der Aether enthält nur wenig gelöst, ist aber nicht ganz frei von Schwefelsäure. Löst man den Niederschlag in Wasser auf, und schüttelt die Lösung mit Aether, so erhält man drei Schichten, wie ich diess oben bei der reinen Galläpfelgerbsäure beschrieben habe. In allen diesen Fällen verhält sich der sogenannte schwefelsaure Gerbstoff daher wie reine Gerbsäure, die mit etwas Schwefelsäure befeuchtet ist, und die geringe Menge von

¹⁾ Annalen der Pharmacie. Bd. X. S. 153.

Schwefelsäure, die bei qualitativen Versuchen sich zeigte, musste noch mehr meine Vermuthung bestärken, dass diese vermeintlichen *Verbindungen* gar nicht existiren, sondern nur Gemenge von Gerbstoff mit Säuren sind. Quantitative Versuche haben diess denn in der That überzeugend erwiesen.

Ich fällte durch Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure eine wässrige Lösung von Gerbsäure, und bewirkte die Vereinigung der suspendirten Flocken zu einer einzigen harzartigen Masse durch gelindes Erwärmen der Mischung auf 30—40° C. Die zusammenhängende Masse wurde durch Pressen zwischen Papier möglichst von anhängender Säure befreit, was ziemlich vollständig gelingt, ohne dass sie am Papier hängen bleibt, da bei einem gehörigen Zusatz von Schwefelsäure die Masse die Consistenz von Wachs besitzt. Der Niederschlag wurde an der Luft oder über Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen, wobei er hart und pulverisirbar wurde, und mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt. Die Schwefelsäurebestimmung geschah mit Chlorbarium nach Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure, in einem anderen Falle aber unmittelbar mit Chlorbarium unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, wobei es sich zeigte, dass die Schwefelsäure völlig gefällt wurde, da das Filtrat beim Eindampfen und Glühen mit Salpeter keinen schwefelsauren Baryt bildete.

I 0,3453 Grm. einer ersten Bereitung gaben bei der Verbrennung 0,5075 Grm. Kohlensäure und 0,1505 Grm. Wasser.

II 0,4765 Grm. derselben Substanz gaben 0,0540 Grm. schwefelsauren Baryt.

III 0,4685 Grm. einer zweiten Bereitung gaben 0,8050 Grm. Kohlensäure und 0,1715 Grm. Wasser.

IV 1,3510 Grm. derselben Substanz gaben 0,0880 Grm. schwefelsauren Baryt.

Auf 100 Th. berechnet geben diese Bestimmungen:

	I und II.	III und IV.
Kohlenstoff	40,1	46,8
Wasserstoff	4,9	4,2
Schwefelsäure	3,9	2,2

In der ersten Substanz ist das Aeq. Verhältniss von Kohlenstoff zu Schwefelsäure 69 C : 1 SO₃, und in der zweiten 142 C : 1 SO₃. Die Zusammensetzung stimmt übrigens überein mit einem Gemenge von Gerbsäure, Schwefelsäure und Wasser in folgenden Verhältnissen:

Erste Bereitung.	Zweite Bereitung.
77 Gerbstoff	89,3 Gerbstoff
19 Wasser	8,5 Wasser
4 Schwefelsäure	2,2 Schwefelsäure
100	100,0

welche sich, auf 100 Theile berechnet, in folgender Weise mit den gefundenen Zahlen vergleicht:

Kohlenstoff	40,3	46,8
Wasserstoff	4,9	4,1
Schwefelsäure	4,0	2,2

Es ist daher einleuchtend, dass die geringe Menge von Schwefelsäure nur mechanisch der Gerbsäure anhing, und der so sehr hygroskopischen Substanz durch blosses Pressen nicht entzogen werden konnte.

In noch schlagenderer Weise kann die Nichtexistenz dieser angenommenen Verbindungen bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure erwiesen werden. Der durch Chlorwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag, welcher sich wie der mittelst Schwefelsäure dargestellte verhält, wurde gepulvert im Vacuum neben Aetzkalk längere Zeit stehen gelassen, worauf er *völlig frei* von Chlorwasserstoffsäure sich erwies, indem etwa 1 Gramm davon, nach dem Schmelzen mit Kalihydrat mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd keinen wägbare Menge von Chlorsilber lieferte. Wollte man die Prüfung auf Chlorwasserstoff vor der Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd anstellen, so könnte die grosse Menge von Blausäure, welche dabei entsteht, leicht Täuschungen veranlassen.

Berzelius beschrieb noch ein Verhalten des sogenannten schwefelsauren Gerbstoffs, welches mit dem von gepaarten Schwefelsäuren übereinstimmt, und ihn vermuthlich zu dem nun aufklärten Irrthum veranlasst hat. Er bemerkt nämlich, dass man die dem schwefelsauren Gerbstoff mechanisch beigemengte Schwefelsäure durch Schütteln der wässerigen Lösung mit wenig kohlensaurem Bleioxyd wegnehmen könne, worauf die Lösung beim Eindampfen die reine Verbindung hinterlasse. In der That findet man hierbei, je nach der Menge von kohlensaurem Bleioxyd, die man anwendet, mehr oder weniger Schwefelsäure in Lösung (die man durch Chlorbarium nachweisen kann), bei passendem Zusatz aber nur Spuren. Dieses Verhalten erklärt sich indessen leicht dadurch, dass der Gerbstoff selbst durch kohlensaures Bleioxyd gefällt wird, und das gerbsaure Bleioxyd von der äusserst verdünnten Schwefelsäure nicht leicht zersetzt wird.

Die Fällung der Gerbsäure durch viele Mineralsäuren findet demnach ihre Erklärung darin, dass die Gerbsäure zwar in reinem Wasser leicht löslich ist, aber nicht in verdünnten Mineralsäuren, ähnlich wie diess für viele Salzlösungen bekannt ist. So wird eine Gerbsäurelösung durch Kochsalzlösung, essigsaures Kali und andere Alkalisalze (nicht durch Salpeter oder Glaubersalz) gefällt; presst man den Niederschlag ab, so enthält derselbe eine gewisse Menge des gelösten Salzes mechanisch eingeschlossen, ähnlich wie in den obigen Fällen Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure.

Diesselbe Erklärung möchte auch für das eigenthümliche Verhalten der Gerbsäure gegen eine Mischung von Wasser und Aether ihre Geltung haben, worüber so verschiedenartige Ansichten aufgestellt wurden. Bekanntlich glaubte *Guibourt* in der syrupdicken Schicht eine chemische Verbindung von Gerbsäure mit Aether (gerbsaures Aethyloxyd) annehmen zu können, während

Mohr diesselbe als eine Auflösung von Gerbsäure in Aether¹⁾ ansieht, die die besondere Eigenschaft besitze mit Aether sich nicht zu mischen und *L. E. Robiquet*²⁾ diesselbe Erscheinung als eine isolirt stehende Thatsache betrachtet, und „*une juxtaposition*“ von Wasser, Aether und Gerbsäure nennt, wodurch freilich nur eine neues Wort an die Stelle der Erklärung gesetzt wurde. Dass die Gerbsäure der ätherischen Lösung grossentheils durch Schütteln mit Wasser entzogen werden kann, folgt einfach aus ihrer leichten Auflöslichkeit in Wasser, und sie theilt dieses Verhalten mit vielen andern Stoffen (z. B. Alkohol); dass auf der andern Seite die Gerbsäure durch Schütteln mit Aether aus der concentrirten wässerigen Lösung als syrupdicke Schicht gefällt wird erklärt sich aus der verminderten Löslichkeit derselben in ätherhaltigem Wasser (ähnlich wie in salzhaltigem Wasser), wozu gleichfalls analoge Fälle bekannt sind (z. B. Ferrocyanwasserstoffsäure). Es versteht sich dabei von selbst, dass der Niederschlag eine gewisse Menge der Flüssigkeit einschliesst, und daher sowohl Wasser als Aether enthält.

Es ist ferner bekannt, dass die syrupdicke Masse beim Erwärmen im Wasserbad leicht den grössten Theil des Aethers unter Aufblähen verliert; nach *Pelouze*³⁾ gelingt es dagegen selbst beim Erwärmen auf 130° nicht, die letzten Antheile von Aether auszutreiben, welche hinreichend sein sollen, um auf das Resultat der Verbrennungsanalyse einen sehr merklichen Einfluss zu haben. *Pelouze* glaubt diese Erscheinung, dass nämlich der Aether selbst beim Erhitzen auf 130° nicht aus der Gerbsäure entweiche, durch die Annahme erklären zu können, dass die beim Aufblähen entstehenden Blasenräume mechanisch Aetherdämpfe einschliessen, und er führt als Beweis dafür an, dass der fein gepulverte Gerbstoff in welchem diese Blasenräume zerstört waren, bei einer Analyse dasselbe Resultat gab, wie der durch Kochen mit Wasser von Aether befreite Gerbstoff (doch immerhin noch mehr Wasser als nach meiner Formel aus trockner Gerbsäure erhalten werden sollte). Wenn es einerseits an und für sich unstatthaft zu sein scheint, ein solches Zurückhalten von Dämpfen anzunehmen, da diesselben durch Diffusion entweichen müssten, so muss man andererseits fragen, weshalb denn nicht ebenso Wasserdämpfe eingeschlossen bleiben sollen, deren Vorhandensein *Pelouze* nicht annimmt. Würde diess wirklich stattfinden, so wäre es überhaupt nicht möglich einen amorphen Körper trocken zu erhalten.

Dass in der That der aus der ätherischen Lösung durch wenig Wasser gefällte Gerbstoff nach dem Trocknen bei 120° einen beim Kochen mit Wasser entweichenden Stoff enthält, davon habe ich mich wiederholt überzeugt; diess war aber auch bei dem zum feinsten Pulver verwandelten Gerbstoff, selbst nach längerem Erhitzen auf 140° der Fall. Ich habe indessen hierbei nie die geringste Menge von Aether entdecken können, sondern der durch eine lange Steigröhre von

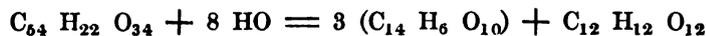
¹⁾ Nach meinen Versuchen bleibt bei 120° getrocknete Gerbsäure in wasserfreiem Aether fest, und bildet keine Spur einer syrupdicken Schicht.

²⁾ *Journal de Pharmacie et de Chimie*. T. XXIII, p. 241.

³⁾ *Annalen der Pharmacie*. Bd. X. S. 211.

dem meisten Wasser befreite Dampf, gab bei der Verdichtung durch Abkühlen eine weit weniger als Aether flüchtige, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die beim Anzünden mit blasser Flamme verbrannte, und alle Eigenschaften von Alkohol besass, soweit die geringe Menge (ein paar Tropfen) die ich davon erhielt, diess zu constatiren erlaubte. Dass dieser Alkohol nicht als solcher in der gefällten Gerbsäure enthalten war, folgt daraus, dass auch der mit alkoholfreiem Aether (der wiederholt mit Wasser geschüttelt worden war) aus Galläpfeln dargestellte Gerbstoff dasselbe Verhalten zeigte. Die Menge des Alkohols, welche hierbei auftrat, war sehr gering, und beeinflusst das Resultat der Verbrennungsanalyse nicht merklich (Vergl. Analyse VII und VIII). Am wahrscheinlichsten scheint mir die Annahme, dass der Alkohol von einer geringen Menge von gerbsaurem Aethoxyd herrührte, welches sich aus Gerbsäure und Aether gebildet hatte, und beim Kochen mit Wasser in Gerbsäure und Alkohol zerlegt wurde. Obgleich eine solche Verbindung für sich nicht bekannt ist, so scheint die Leichtigkeit mit welcher die Gerbsäure Amidverbindungen bildet, für eine ähnliche leichte Bildung der Aetherverbindung zu sprechen.

Nachdem es bewiesen ist, dass die Gerbsäure bei ihrer Spaltung zwei Stoffe liefert, von welchen der eine 14 Aeq. Kohlenstoff, der andere 12 Aeq. Kohlenstoff enthält, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dass beide Atomgruppen in der Gerbsäure in näherer Verbindung enthalten sind, und dass die eine dieser Gruppen durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Glucose, die andere in Gallussäure übergeführt werde. Bei den meisten übrigen *Glucosiden* werden für jedes Aequivalent Traubenzucker, welches aus der Verbindung austritt 2 Aeq. Wasser aufgenommen, ohne dass die Sättigungscapacität des Stoffes eine Veränderung erleidet. Die neutralen Glucoside liefern daher neben Glucose neutrale Producte, saure Glucoside dagegen wieder Säuren. Aus den wenigen bis jetzt vorliegenden Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Sättigungscapacität zunimmt, wenn für jedes Aeq. Glucose mehr als 2 Aeq. Wasser eintreten. Bei der Gerbsäure finden wir ein ähnliches Verhalten. Nach der Zersetzungsgleichung:



werden 8 Aeq. Wasser aufgenommen, und die entstehenden 3 Aeq. Gallussäure besitzen jedenfalls ein weit grösseres Sättigungsvermögen als ein Aeq. Gerbsäure. Die Chemiker sind indessen noch keineswegs enig über das Sättigungsvermögen der Gallussäure, und während *Liebig* in der durch die Formel $C_{14} H_6 O_{10}$ dargestellten Menge derselben 4 Aeq. basisches Wasser annimmt, wonach diese Formel $4 HO. C_{14} H_2 O_6$ geschrieben werden könnte, nimmt *Gerhardt* in derselben nur 2 Aeq. basisches Wasser an, und schreibt ihre Formel $2 HO. C_{14} H_4 O_8$. Von allen untersuchten gallussauren Salzen sind indessen nur in einem einzigen Bleisalz auf 14 Aeq. Kohlenstoff, 4 Aeq. Metalloxyd enthalten, und es ist denkbar, dass dasselbe ein basisches Salz sei, von der Formel $3 PbO. C_{14} H_3 O_7 + PbO$, während *Liebig* und *Büchner* darin 1 Aeq. Wasser weniger annehmen, und es als neutrales Salz $4 PbO. C_{14} H_2 O_6$ betrachten. Die nach beiden Formeln berechnete Zusammensetzung zeigt keine bedeutende Verschiedenheit; es ist nemlich:

C ₁₄	84	14,25	C ₁₄	84	14,47
H ₃	3	0,51	H ₂	2	0,34
O ₇	56	9,50	O ₆	48	8,29
4 PbO	446,4	75,74	4 PbO	446,4	76,90
	<u>589,4</u>	<u>100,00</u>		<u>580,4</u>	<u>100,00</u>

Die Abweichung der beiden procentischen Zusammensetzungen ist im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derart, dass eine Entscheidung durch die Verbrennungsanalyse nicht mit Sicherheit sich erwarten liess; der Unterschied im Gehalt an Bleioxyd beträgt aber über 1 pC., und hierdurch war eine Entscheidung für die eine oder andere Formel ermöglicht. Ich habe daher dieses gelbe Bleisalz durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Lösung von Gallussäure zu einer kochenden Bleizuckerlösung, so dass nur der kleinere Theil des gelösten Bleioxyds gefällt wurde, dargestellt, und den Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen. Bei dem Auswaschen auf dem Filter veränderte der anfangs hellgelbe Niederschlag seine Farbe ein wenig, und färbte sich dunkler gelb, weshalb ich bei einer folgenden Darstellung das Auswaschen durch Absitzenlassen, ohne zu filtriren vornahm, wobei der Niederschlag seine Farbe unverändert beibehielt.

Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wurde der Niederschlag auf 120° erhitzt, wobei er sehr wenig an Gewicht verlor, ohne seine Farbe zu verändern.

6,1210 Grm. der ersten Darstellung verloren bei 120° 0,0145 Grm. oder 0,23 pC.

6,6495 Grm. der zweiten Bereitung verloren bei 120° 0,0175 Grm. oder 0,26 pC.

Da diese Menge noch nicht $\frac{1}{5}$ Aeq. Wasser nach obigen Formeln entspricht, so betrachte ich sie als zufällig. Die Bestimmung des Bleigehaltes habe ich, wie auch bei dem gerbsauren Bleioxyd, auf die Weise ausgeführt, dass die abgewogene Substanz in einem Porcellantiegel unter Luftzutritt so lange erhitzt wurde, bis aller Kohlenstoff verbrannt war, worauf durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure Bleioxyd und Blei aufgelöst, und durch Verdunsten in gelinder Wärme, zuletzt aber durch starkes Glühen wieder als Bleioxyd erhalten wurde. Das ältere Verfahren von *Berzelius*, wobei man den Rückstand von Blei und Bleioxyd wägt und beide durch Essigsäure trennt, ist gewiss rascher ausgeführt, und überall wo es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt mit Vortheil anwendbar; bei schwerverbrennlichen Bleisalzen (wie gerbsaures Bleioxyd) aber noch mit besondern Fehlern behaftet, da sich bei dem zum vollständigen Verbrennen nothwendigen Erhitzen eine Menge kieselsaures Bleioxyd bildet, welches durch Essigsäure nicht zersetzt wird; durch stärkere Säuren wird Kieselsäure abgeschieden, die als leichte Flocken in der Flüssigkeit herum schwimmt, während zugleich Alkali in der Säure sich löst.

Das bei 120° getrocknete gallussaure Bleioxyd lieferte folgende Resultate.

I 1,1835 Grm. der ersten Darstellung gaben 0,9010 Grm. Bleioxyd.

II 1,2030 - - - - - 0,9154 - - -

III 1,4192 Grm. der zweiten Darstellung gaben 1,0770 Grm. Bleioxyd.

IV 1,0162 Grm. der zweiten Darstellung gaben 0,7730 Grm. Bleioxyd.

V 0,8492 - - - - - 0,6453 - - -

VI 1,2288 Grm. der zweiten Darstellung gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,6485 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet gaben diese Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Kohlenstoff	—	—	—	—	—	14,39	14,39
Wasserstoff	—	—	—	—	—	0,43	0,43
Bleioxyd	76,13	76,09	75,89	76,06	75,98	—	76,03

*Büchner*¹⁾ und *Liebig*²⁾ erhielten bei der Analyse desselben Salzes nachstehende Resultate, nämlich:

	<i>Büchner.</i>		<i>Liebig.</i>	
Kohlenstoff	13,83	14,45	14,61	14,80
Wasserstoff	0,52	0,52	0,55	0,52
Bleioxyd	76,40	76,51	76,15	76,03

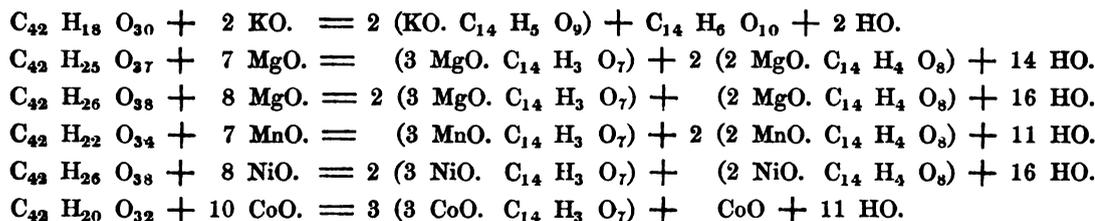
Da der Gehalt an Bleioxyd als zwischen den beiden oben angeführten Formeln entscheidend angesehen werden muss, und *Liebig* sowohl als ich denselben der ersten Formel weit näher kommend fanden, *Büchner* dagegen ein zwischen beiden etwa in der Mitte liegendes Resultat erhielt, so entscheide ich mich für die Formel $C_{14} H_3 O_7 + 4 PbO = 3 PbO. C_{14} H_3 O_7 + PbO$, wonach die Gallussäure eine dreibasische Säure ist, die ähnlich wie die Gerbsäure mit Bleioxyd leicht basische Salze bildet.

Die durch die Formel $C_{54} H_{22} O_{34}$ ausgedrückte Menge von Gerbsäure sättigt 3 Aeq. Metalloxyd, die durch Zersetzung daraus entstehende Gallussäure 3 ($C_{14} H_3 O_{10}$) dagegen 9 Aeq. Man könnte sich denken, dass die Gerbsäure zuerst unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser (wie diess gewöhnlich ist) in Glucose und eine dreibasische Säure von der Formel $C_{42} H_{24} O_{36}$ übergehe, welche letztere leicht unter Aufnahme von 6 Aeq. Wasser in 3 Atome der dreibasischen Gallussäure zerfalle, so dass alle aufgenommenen Wasseratome durch Metalloxyde in der Gallussäure vertretbar wären.

Es ist hier am Orte auf die nicht zu verkennende Neigung der Gallussäure hinzuweisen, Salze mit 3 Aeq. Säure (C_{42}) zu bilden, in demselben Verhältniss also wie sie mit Glucose aus der Gerbsäure erhalten wird. *Büchner* hat für folgende Salze diess durch die Analyse erwiesen:

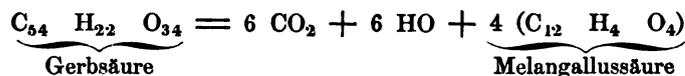
¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LIII. S. 349,

²⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XXVI. S. 127.



Bei allen übrigen Salzen liess sich zwar eine einfachere Formel berechnen, es ist aber damit nicht erwiesen, dass die Salze, in welchen auf 14 Aeq. Kohlenstoff 2 oder 3 Aeq. Metalloxyd gefunden wurde, nicht auch 42 Aeq. Kohlenstoff (in welchem Falle man 6 oder 9 Aeq. Metalloxyd anzunehmen hätte) enthielten. Wenn man hiermit noch die von *Gebrüder Knop*¹⁾ aufgestellte Formel der Amidsäure der Gallussäure (Tannigenamsäure) $C_{42} H_{20} N_3 O_{23} + 9 HO$, deren weitere Bestätigung jedoch noch erwartet werden muss, zusammenhält, so möchte man fast geneigt werden in der Gallussäure 42 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen, wenn nicht bei dem jetzigen Standpunct der Wissenschaft die Annahme einer *neunbasischen* Säure gegen die Erfahrung zu sehr verstossen würde.

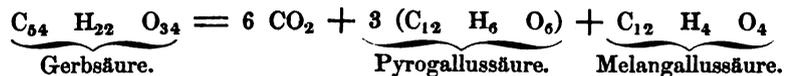
Nach der neuen Formel der Gerbsäure erklärt sich ferner die Zersetzung dieser Säure in der Wärme auf eine einfache Weise. Die hierbei auftretenden Producte sind bekanntlich nicht verschieden von denjenigen, welche man auch aus der Gallussäure erhalten kann, nämlich Wasser, Kohlensäure, Pyrogallussäure und Melangallussäure (Metagallussäure). Es findet hierbei indessen der wesentliche Unterschied statt, dass die Gallussäure ohne Rückstand verflüchtigt und in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerlegt werden kann ($C_{14} H_5 O_{10} = 2 C O_2 + C_{12} H_6 O_6$) während die Gerbsäure *stets* einen Rückstand von Melangallussäure hinterlässt, die aus Gallussäure *nur* bei raschem Erhitzen entsteht, ($C_{14} H_5 O_{10} = 2 CO_2 + 2 HO + C_{12} H_4 O_4$). Es erklärt sich diess daraus dass das in der Gerbsäure enthaltene Kohlenhydrat beim Erhitzen wohl in Melangallussäure, aber wegen unzureichenden Gehalts an Sauerstoff und Wasserstoff nicht in Pyrogallussäure übergeführt werden kann. Die Zersetzungsproducte der Gerbsäure in der Wärme können hiernach wohl sehr wechselnd sein; entweder kann diesselbe vollständig in Kohlensäure, Wasser und Melangallussäure zerlegt werden:



oder eine mehr oder weniger grosse Menge von Pyrogallussäure verflüchtigt sich, ehe ihre weitere Zerlegung in Melangallussäure stattgefunden hat; die äusserste Grenze dieser zweiten Zersetzungsweise, welche sich denkbarer Weise erreichen liesse, würde durch die Gleichung²⁾:

¹⁾ Pharmaceutisches Centralblatt 1852. S. 417.

²⁾ Der alten Formel der Gerbsäure zufolge könnte die Gerbsäure völlig in Pyrogallussäure und Kohlensäure zerlegt werden $3 (C_{18} H_8 O_{12}) = 6 C O_2 + 4 (C_{12} H_6 O_6)$. Die feststehende Thatsache aber, dass diess nicht möglich ist, sondern dass *stets* Melangallussäure zurückbleibt, entscheidet schon allein zu Gunsten der neuen Formel.



dargestellt werden.

*Mulder*¹⁾ hat die Menge des bei dieser Zersetzung auftretenden Wassers (welches indessen Pyrogallussäure gelöst enthielt) sowie die Menge der rückständigen Melangallussäure in *einem* Versuch bestimmt; er erhielt aus trockner Gerbsäure bei 250^o 6,5 pC. Wasser und 53 pC. rückständige Melangallussäure. Wenn 1 Aeq. Gerbsäure auf die in der ersten Gleichung, und 2 Aeq. Gerbsäure auf die in der zweiten Gleichung dargestellte Weise sich zerlegen, so würde man der Rechnung nach 5,8 pC. Wasser und 52,4 pC. Melangallussäure erhalten, woraus folgt, dass die Gerbsäure nahezu in dem Verhältniss von 1 : 2 bei dem angeführten Versuch beiden Zersetzungen unterlag.

Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dass die Gallussäure, indem ein Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf Kosten ihres Sauerstoffs verbrennt, denselben Körper liefert, wie ein Kohlenhydrat, welches durch Säuren oder Fermente in Glucose übergeführt werden kann. Bei der Erklärung der Bildungsweise der Gerbsäure in dem Organismus der Pflanzen möchte auf diesen thatsächlichen Zusammenhang wohl Rücksicht genommen werden müssen, und diesselbe könnte einfach durch Zutreten der Elemente von Kohlensäure und Austreten von Wasser aus Zucker oder anderen Kohlenhydraten erfolgen. Ein gewisser Zusammenhang zwischen Gallussäure (oder Gerbsäure) und der Gruppe der Kohlenhydrate (Zucker, Stärkmehl, Holzfaser) tritt ferner darin hervor, dass beide durch Salpetersäure leicht in Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt werden, sowie auch das kürzlich von *Pettenkofer* entdeckte Vorkommen von Pyrogallussäure unter den Producten der trocknen Destillation von Holz hierbei nicht unerwähnt bleiben mag.

Nachdem nun die Formel der Galläpfelgerbsäure und ihre Beziehungen zu Gallussäure festgestellt sind, wird man durch Anwendung der gewonnenen Resultate auf die übrigen Gerbsäuren, deren Geschichte noch einen so unerquicklichen Anblick darbietet, diesselbe auf eine dem jetzigen Standpunct der Chemie entsprechende Stellung erheben können. Den durch zahllose Beispiele der unorganischen und organischen Chemie zu belegenden Gesetzen zufolge, enthalten alle sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche demselben Typus angehören, und sich durch Aehnlichkeit der Eigenschaften und entsprechende Zersetzungen als Glieder einer Familie characterisiren, in ihrem Atom eine gleiche Anzahl von Sauerstoffäquivalenten; bei den organischen Stoffen (deren Abweichungen nicht durch *Verschiedenheit der Elemente* wie bei den unorganischen Stoffen, sondern durch das *verschiedene Verhältniss in welchem diesselben Elemente*, namentlich Kohlenstoff und Wasserstoff, vereinigt sind, bewirkt werden) hat sich ferner das weitere Gesetz ergeben, dass diese Glieder derselben Familie in ihrer Formel um $n(C_2 H_2)$ verschieden sind, wobei die

¹⁾ Scheik. Onderzoek. 4de Deel p. 642.

Aehnlichkeit derselben um so grösser sich zeigt, je kleiner die Zahl n , oder die Differenz im Kohlenstoffgehalt ist. Ein und dasselbe Element liefert dagegen, wenn es sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbindet stets sehr verschiedene, in ihrem Verhalten und ihren Zersetzungen ganz abweichende Verbindungen (z. B. MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3), und es erscheint hiernach ungereimt, in einander ähnlichen, demselben Typus angehörigen, organischen Stoffen, dasselbe Radikal mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verbunden, anzunehmen. Für letztere Annahme kann nicht nur kein einziges erwiesenes Beispiel als Beleg angeführt werden, sondern man kann im Gegentheil an vielen Fällen nachweisen (z. B. Acetyloxydhydrat $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ und Acetylsäurehydrat $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$; Bittermandelöl $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$ und Benzoesäure $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$), dass auch bei den organischen Verbindungen diese Gesetze gelten. Nichtsdestoweniger können einige Chemiker den Standpunct der organischen Chemie wie er vor etwa 20 Jahren war, nicht verlassen, vielleicht weil sie die eben entwickelten Ansichten nicht verstehen. So hat ein bekannter Chemiker ¹⁾ dagegen den Einwurf geltend gemacht, dass er, wenn alle einander ähnlichen Stoffe eine gleiche Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthielten, nicht begreifen könne, warum Bleihyperoxyd PbO_2 , Alkohol $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Bittermandelöl $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$ u. a. m., sich so ganz verschieden und ohne die geringste Aehnlichkeit zeigten. Obgleich nun diese Verschiedenheit bei gleichem Sauerstoffgehalt sehr einfach zu erklären ist, so will ich mich hier nicht auf eine Erklärung einlassen, sondern nur hervorheben, dass noch Niemand behauptet hat, alle Stoffe von gleichem Gehalt an Sauerstoff müssten einander ähnlich sein, wohl aber dass einander ähnliche Stoffe gleich viel Sauerstoffäquivalente enthielten, und Jeder der auch nur ein wenig richtige Schlüsse ziehen kann wird leicht einsehen, dass letzterer Satz wahr sein kann, ohne dass desshalb die umgekehrte Behauptung Geltung zu haben braucht.

R. Wagner glaubt dass die Gerbsäuren alle nach der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_n$ zusammengesetzt seien, und führt als Beleg die Formeln der *Galläpfelgerbsäure* $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{12}$, *Catechugerbsäure* $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_8$ und *Moringerberbsäure* $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{10}$ auf. Die Unrichtigkeit der ersten Formel habe ich im Vorhergehenden erwiesen; die zweite Formel muss, da keine analytischen Resultate vorliegen auf welche sie sich stützt, unberücksichtigt bleiben, und von der dritten glaube ich im Folgenden nachweisen zu können, dass sie wahrscheinlich wie die *Galläpfelgerbsäure* 34 Aeq. Sauerstoff (nicht 10 Aeq.) enthält.

Nach *Rochleder* enthalten dagegen alle Gerbsäuren entweder 18 oder 14 Aeq. Kohlenstoff, und die zahlreichen sogenannten *Gerbstoffe*, welche in dem Prager Laboratorium untersucht wurden, erhielten sämmtlich eine Formel mit 14 Aeq. Kohlenstoff. Es ist bei diesen Stoffen indessen kein Unterschied zwischen den der Galläpfelgerbsäure, und den der Gallussäure entsprechenden Verbindungen gemacht worden, sondern man hat alle Stoffe, welche mit Eisensalzen eine schwarze oder

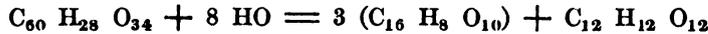
¹⁾ *Rochleder*, im Journal für pract. Chemie. Bd. XLIX. S. 206.

grüne Färbung hervorbrachten, kurzweg zu den *Gerbsäuren* gerechnet, während doch die so wesentlich verschiedenen Stoffe, wie Galläpfelgerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure diesselbe Reaction mit Eisensalzen zeigen, ohne dass deshalb Jemand letztere Säuren als *Gerbsäuren* annimmt, weil man mit ihnen nicht *gerben* kann. Was die Formeln dieser Stoffe betrifft, so glaube ich nicht dass man diesselben durch eine Analyse der Säure und mehrerer Bleisalze mit Sicherheit feststellen kann, und es lässt sich leicht nachweisen, dass für jede dieser Säuren noch eine oder mehrere andere Formeln aus denselben Analysen sich berechnen lassen, aus welchen *Rochleder* seine Formel abgeleitet hat. Bevor man indessen die wahren Formeln dieser Stoffe mit Bestimmtheit wird nachweisen können, müssen erst weitere Untersuchungen darlegen, welche von ihnen der Gerbsäure, und welche der Gallussäure oder anderen Abkömmlingen der Gerbsäure entsprechen. Erstere werden 34 Aeq. Sauerstoff enthalten, und sich in Glucose und einen zweiten Stoff spalten lassen; die der Gallussäure entsprechenden Stoffe müssen 10 Aeq. Sauerstoff wie diese Säure enthalten.

Ich habe noch keine Zeit gefunden meine Absicht auszuführen einige andere Gerbsäuren genauer zu untersuchen; indessen habe ich nachweisen können, dass auch die *Catechugerbsäure* bei ihrer Zersetzung mit Säuren neben einem zweiten Stoff *Glucose* liefert. Gewöhnlich findet man in den gerbsäurehaltigen Pflanzentheilen neben einer Gerbsäure noch eine zweite eigenthümliche, meist krystallisirbare Säure, die beide die Reaction auf Eisensalze gemeinsam haben; in dem Catechueextract kommt neben Catechugerbsäure die krystallisirbare Catechusäure vor, in der Quercitronrinde neben einer eigenen Gerbsäure die Quercitronsäure, in dem Kaffe neben Kaffe gerbsäure noch Kaffesäure. Es lag hierbei die Vermuthung nahe, dass diese Begleiter der Gerbsäuren der Gallussäure entsprechen möchten, und vielleicht durch theilweise Zersetzung aus der Gerbsäure hervorgegangen seien. Diese Ansicht mag wohl in manchen Fällen in Wahrheit begründet sein, doch bedarf sie erst des thatsächlichen Beweises, dass der zweite Körper wirklich durch eine Zersetzung aus der Gerbsäure entsteht, welche der Spaltung der Galläpfelgerbsäure in Gallussäure und Glucose entspricht, weil unter anderen Umständen statt Gallussäure Ellagsäure aus derselben Säure erhalten wird, wie sich denn auch schon eine gewisse Menge von Ellagsäure in den Galläpfeln findet. Die Morinsäure, welche die Moringerberbsäure begleitet, und die Catechusäure, scheinen keineswegs, wie man angenommen hat, der Gallussäure zu entsprechen, sondern vielleicht der Ellagsäure oder anderen Abkömmlingen der Gallussäure.

Es würde mir voreilig zu sein scheinen die durch ältere Analysen gefundene Zusammensetzung verschiedener Gerbstoffe nach den nun gewonnenen Erfahrungen durch neu berechnete Formeln auszudrücken, da es erst thatsächlicher Beweise für die supponirte Aenlichkeit vieler dieser Stoffe bedarf, und ferner die älteren Analysen dieser häufig so schwierig zu reinigenden Substanzen noch der Bestätigung bedürfen. Von allen andern Gerbsäuren scheint mir noch die *Moringerberbsäure*, weil sie krystallisirt erhalten werden kann, am ersten einem Versuch zugänglich.

ihre Formel mit der Formel der Galläpfelgerbsäure in Einklang zu bringen. *R. Wagner* hat für die Moringersäure die Formel $C_{18} H_8 O_{10}$ aus seinen Analysen hergeleitet; mit gleicher Genauigkeit schliesst sich die Formel $C_{62} H_{30} O_{34}$ den analytischen Resultaten an, welche durch 4 ($C_2 H_2$) von der Formel der Galläpfelgerbsäure sich unterscheidet. Vermuthlich enthalten indessen alle Gerbsäuren $n C_6$ und die wahre Formel der Moringersäure müsste hiernach $C_{60} H_{28} O_{34}$ sein, wenn auch diese weniger genau mit der Analyse stimmt; in diesem Falle würde ihre Spaltung durch Säuren nach der Gleichung



erfolgen können. Ich will hier die Resultate der Analysen mit der nach den angeführten Formeln berechneten Zusammensetzung vergleichen:

Berechnet.				Gefunden.				
C_{60}	54,5	C_{62}	55,2	54,9	55,0	55,2	55,2	55,5
H_{28}	4,2	H_{30}	4,4	4,3	4,2	4,5	4,6	4,5
O_{34}	41,3	O_{34}	40,4	—	—	—	—	—
100,0		100,0						

Ein Bleisalz der Säure enthielt 57,2 pC. Bleioxyd; ein anderes 44,3 pC. Bleioxyd, das Kalksalz 7,7—7,2 pC. Kalk.

Der Formel $C_{62} H_{30} O_{34} + 8 PbO$	entspricht	57,0 pC. Bleioxyd,
- - $C_{62} H_{30} O_{34} + 2 CaO$	—	7,7 pC. Kalk,
- - $C_{60} H_{28} O_{34} + 8 PbO$	—	57,5 pC. Bleioxyd,
- - $C_{60} H_{28} O_{34} + 2 CaO$	—	7,8 pC. Kalk.

Die Morinsäure, welche neben Moringersäure in dem Gelbholz vorkommt, gehört nicht zu der Gruppe der Gallussäuren; berechnet man ihre Zusammensetzung auf 10 Aeq. Sauerstoff, so erhält man die Formel $C_{18} H_8 O_{10}$, welche der Gallussäure nicht homolog ist. Eine der Formel $C_{16} H_8 O_{10}$ entsprechende Säure (welche nach obiger Gleichung aus der Moringersäure entstehen würde) kennt man indessen in der Quercitronensäure, und es wäre durch den Versuch leicht zu entscheiden, ob wirklich aus Moringersäure die Quercitronensäure dargestellt werden kann.

Die bis jetzt veröffentlichten Resultate der Untersuchung der Moringersäure gestatten daher noch nicht die Formel dieser Säure festzustellen; es ist aber zu hoffen, dass die genaue Untersuchung der Zersetzungsproducte zu einem bestimmteren Resultat führen wird.

Als Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung hebe ich hervor:

Die Galläpfelgerbsäure ist eine gepaarte Zuckerverbindung (Glucosid), und spaltet sich durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und Fermenten in Gallussäure und Glucose.

Die Formel der Galläpfelgerbsäure ist $C_{64} H_{22} O_{34}$, worin 3 Aeq. Wasser durch Metalloxyde vertretbar sind. Die durch essigsaures Bleioxyd in einer Gerbsäurelösung bewirkten

Niederschläge sind grösstentheils basische Salze, welche bis 10 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Gerbsäure enthalten.

Die früher angenommenen Verbindungen von Gerbsäure mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure existiren nicht.

Die Gallussäure $C_{14} H_6 O_{10}$ ist, wie die Gerbsäure, eine dreibasische Säure.

Andere Gerbsäuren sind gleichfalls Glucoside und enthalten wahrscheinlich auch 34 Aeq. Sauerstoff.

Ueber die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure

von Adolph Strecker.

Uebergiesst man farbloses Brucin mit Salpetersäure so entsteht eine intensiv rothgefärbte Flüssigkeit, und es entwickeln sich gasförmige Körper. Diese auffallende Erscheinung, welche schon lange zur Nachweisung von Brucin angewendet wird, ist trotz der Bemühungen von *Gerhardt*¹⁾, *Liebig*²⁾, *Laurent*³⁾ und *Rosengarten*⁴⁾ noch immer unerklärt. *Gerhardt*, welcher sich zuerst mit der Untersuchung dieser Zersetzung beschäftigte, gab an, dass das Brucin beim Uebergiessen mit *concentrirter* Salpetersäure sich lebhaft erwärme, dass das entweichende Gas den Geruch des Salpeteräthers ($C_4 H_5 O. NO_3$) besitze, mit schwach grünlicher Flamme, unter Erzeugung salpetriger Dämpfe verbrenne, und in Alkohol leichtlöslich sei, weniger in Wasser. Es gelang ihm nicht dieses Gas zu einer Flüssigkeit zu verdichten, oder analytische Data zu erhalten. Er hielt indessen durch die angeführten Eigenschaften die Identität des flüchtigen Körpers mit salpetrigsaurem Aethyloxyd für hinlänglich erwiesen. *Liebig*, welcher darauf einige Versuche über des Verhalten von Brucin zu Salpetersäure anstellte, erhielt (er wandte wahrscheinlich *verdünnte* Salpetersäure an) indem er die Zersetzung durch Erwärmen unterstützte, gleichfalls einen flüchtigen Körper, der aber sehr leicht zu verdichten war, da er erst bei 70° — 75° kochte. Diese Flüssigkeit war schwerer als Wasser, und hierdurch sowie durch ihren weit höheren Siedepunct vom salpetrigsaurem Aethyloxyd durchaus verschieden; sie wurde nicht weiter untersucht, doch bemerkt *Liebig* dass sie mit grünlichblauer Flamme verbrannte. Kurze Zeit darauf beschäftigte sich *Laurent* mit den bei Anwendung concentrirter

¹⁾ Comptes rendus des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt 1845. p. 113.

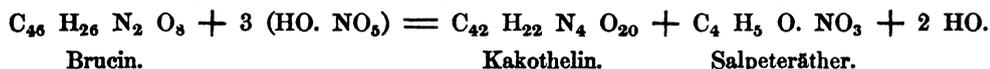
²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LVII S. 94.

³⁾ Annales de Chimie et de Phys. 3me Sér. T. XXII. p. 463.

⁴⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXV. S. 111.

Salpetersäure entstehenden Producten, und hier begegnen wir zuerst analytischen Bestimmungen. *Laurent* leitete das gasförmig entweichende Product durch eine U förmige Röhre, die unten in eine kleine Kugel endigte, und durch Umgeben mit einer Kältemischung gelang es ihm darin etwa 1 Gramm einer Flüssigkeit zu verdichten, die er bei etwa $+ 10^{\circ}$, „ohne sie bis zum Sieden zu erhitzen rectificirte.“ Das Destillat gab bei der Analyse 29,0 pC. Kohlenstoff und 6,1 pC. Wasserstoff. *Laurent* hielt diese Resultate, in Betracht der grossen Flüchtigkeit des Stoffes und der Schwierigkeit der Analyse, für hinreichend übereinstimmend mit der Zusammensetzung des salpetrigsauren Aethyloxyds, welches der Rechnung nach 32,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff enthält, und sah hierdurch das Auftreten von Salpeteräther bei dieser Zersetzung für erwiesen an. Weitere Beweise suchte *Laurent* durch die Analyse des Rückstandes zu gewinnen, dessen Zusammensetzung auch schon *Gerhardt* zu bestimmen versucht hatte. Auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstand in der Retorte, nachdem die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin beendet war, schied sich ein gelber Körper aus, der sich in Säuren auflösen und umkrystallisiren liess. Zwei Verbrennungen desselben ergaben 51,5 und 53,3 pC. Kohlenstoff, 4,4 und 4,6 pC. Wasserstoff, und eine Stickstoffbestimmung ergab den Gehalt an diesem Element zu 11,2 pC.

Laurent scheint die erste Verbrennungs-Analyse für richtiger als die zweite gehalten zu haben, denn er stellte die damit übereinstimmende Formel $C_{42} H_{22} N_4 O_{20}$ für diesen Körper auf, dem er den Namen *Kakothelin* beilegte. Diesen Resultaten und Annahmen zufolge erklärte *Laurent* die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure durch die Gleichung:



Rosengarten, welcher sich in dem Laboratorium zu Giessen mit der Untersuchung derselben Zersetzung beschäftigte, unterwarf obige Gleichung *Laurent's* einigen controlirenden Versuchen. Indem er die aus einer Mischung von Brucin mit concentrirter Salpetersäure entweichenden gasförmigen Producte zuerst durch eine lange mit Kalkstücken gefüllte Röhre, und hierauf durch eine Chlorcalciumröhre leitete, und das entweichende Gas durch glühendes Kupferoxyd verbrannte, fand er, dass der flüchtige brennbare Körper Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss von ungefähr 4 : 6 Aeq. enthalte. Es konnte daher nicht Salpeteräther, oder wenigstens nicht bloss Salpeteräther sein, (in welchem auf 4 Aeq. Kohlenstoff 5 Aeq. Wasserstoff enthalten sind) wie diess nach *Laurent's* Zersetzungsgleichung sein sollte. Die Frage ob überhaupt Salpeteräther einen Theil des Gases bilde, konnte aus dem angeführten Versuch weder bejaht noch verneint werden.

Auch für das Kakothelin fand er eine andere Zusammensetzung als *Laurent*, insbesondere einen weit höheren Gehalt an Stickstoff, so dass auch dieses Glied der Zersetzungsgleichung nicht richtig bestimmt sein konnte. *Rosengarten* hat aus seinen Versuchen keine Formeln für die Zersetzungsproducte abgeleitet, wozu sie auch nicht geeignet sind, da die nöthigen Anhaltspunkte zur Bestimmung des Aequivalents des Kakothelins und der Zusammensetzung des flüchtigen Körpers

fehlen. Er begnügte sich daher damit nachgewiesen zu haben, dass die früher versuchten Erklärungen ungenau sind.

So wenig anziehend es auch für mich war in einen mit so grosser Lebhaftigkeit geführten Streit verwickelt zu werden, so betrachtete ich doch den Gegenstand für sehr wichtig, und entschloss mich die Aufklärung desselben zu versuchen. Ob das Kakothelin 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff mehr oder weniger enthalte, war mir ziemlich gleichgültig und diese Frage würde mich nicht veranlassen meine Thätigkeit nach diesem Punkte zu richten, so wenig ich auch erkenne dass ihre Lösung zur vollständigen Erkenntnis des Vorgangs gehört. Von hervorragender Wichtigkeit schien mir dagegen die Nachweisung ob bei dieser Zersetzung salpétrigsaures Aethyloxyd entstehe. In der That würde diess das *einzig erwiesene* Beispiel sein, dass Aethylverbindungen, aus welchen man Alkohol darstellen kann, aus anderen Stoffen als Zucker, und auf andere Weise als durch Gährung entstehen. Die Nachweisung des Zuckers durch Ueberführung desselben in Alkohol würde hierdurch ihre völlige Beweiskraft verlieren, die man ihr jetzt zuschreibt. Zwar hat man noch in anderen Fällen eine Bildung von Aethylverbindungen annehmen zu können geglaubt, aber theils sind die Thatsachen selbst keineswegs erwiesen, oder es ist sogar der Irrthum schon aufgeklärt worden.

Ich besass etwa 50 Grm. Brucin, mit welchen ich die folgenden Versuche angestellt habe.

28 Grm. geschmolzenes, mithin von Wasser und Alkohol freies Brucin wurden in einer tubulirten Retorte mit eingepasster Trichterröhre mit Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. übergossen und das entweichende Gas zuerst durch Kalilauge von 1,2 sp. Gew., hierauf durch eine Eisenvitriollösung, endlich noch durch eine mit Schnee umgebene Chlorcalciumröhre geleitet, worauf es in eine Uförmige Röhre trat, die durch Umgeben mit einer Kältemischung von Schnee und abgekühlter Salzsäure anfangs auf -40° C. erkaltet war. Sobald die Salpetersäure mit dem Brucin in Berührung kam entwickelten sich rothe Dämpfe, die bei fortgesetzter Gasentwicklung wieder verschwanden, während die Eisenvitriollösung sich braun, zuletzt fast schwarz färbte. In der Uförmigen erkalteten Röhre verdichtete sich bald eine anfangs grünlich gefärbte Flüssigkeit, während fortwährend Gasblasen durch die condensirte Flüssigkeit strichen, welche an der Luft sich deutlich gelblich-roth färbten, und nach salpétrigen Dämpfen rochen. Die Mischung von Brucin und Salpetersäure erwärmte sich hierbei sehr bedeutend, so dass ich es für passend hielt in der lebhaftesten Periode der Zersetzung durch Umgeben der Retorte mit kaltem Wasser die Einwirkung etwas zu mässigen. Bei dieser freiwilligen Erwärmung entwickelten sich rothe Dämpfe, die von der Kalilauge zurückgehalten wurden. In der erkalteten Röhre sammelte sich nach und nach eine ziemliche Menge einer zuletzt mehr gelblichen als grünlichen Flüssigkeit, deren Menge nicht bemerklich durch Erhitzen der Salpetersäure in der Retorte vermehrt wurde. Ihre Menge betrug 3 bis 4 Grm. Die Uförmige Röhre konnte nicht aus der Kältemischung herausgenommen werden, ohne dass sogleich ein lebhaftes Sieden der condensirten Flüssigkeit eintrat, und sobald

man durch Neigung der Röhre die Flüssigkeit mit dem nicht abgekühlten Theil der Röhre in Berührung brachte, entstand ein Zischen. Diese ausserordentlich leichte Flüchtigkeit des Productes veranlasste mich ihre Analyse in folgender Weise vorzunehmen. Ich verband die U förmige Röhre, die am einen Ende verschlossen wurde, durch eine Gasleitungsröhre mit einer zweiten U förmigen Glasröhre, die mit einer Kältemischung von -40° C. umgeben war, und destillirte, durch vorsichtiges Erheben der ersten Röhre aus der Kältemischung, in einem etwa $+5^{\circ}$ warmen Zimmer, ungefähr $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit in die zweite Röhre über. Den Rückstand verwendete ich zur Bestimmung des Siedepuncts. Beim Eintauchen eines Thermometers mit kleiner Kugel in die Flüssigkeit, die sich in der U förmigen, nicht mehr von aussen abgekühlten Röhre, befand, zeigte dasselbe die Temperatur der kochenden Flüssigkeit zu $-12,5^{\circ}$ C. an, und diese Temperatur veränderte sich nicht, solange die Kugel ganz von Flüssigkeit umgeben war. Die Flüssigkeit siedet daher bei etwa -12° . Die überdestillirte Flüssigkeit glich im Geruch dem Salpeteräther; sie war fast farblos, wenig gelblich, und brannte an der Luft mit wenig grünlicher fahler Flamme. Die U förmige Röhre wurde am einen Ende luftdicht verschlossen und das andere Ende mit einer mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer gefüllten, zum Glühen erhitzten Verbrennungsröhre in Verbindung gesetzt, welche an dem entgegengesetzten Ende mit Chlorcalciumröhre und Kaliapparat versehen war. Durch zeitweises vorsichtiges Herausnehmen der U förmigen Röhre aus der Kältemischung wurde die Verbrennung in passender Weise geleitet, und nachdem eine hinlängliche Menge von Wasser in der Chlorcalciumröhre sich angesammelt hatte, und man sicher sein konnte, dass längst alle atmosphärische Luft aus den Apparaten entfernt sei, wurde Chlorcalciumröhre und Kaliapparat abgenommen, dagegen eine Gasleitungsröhre angebracht, welche das zur relativen Stickstoffbestimmung dienende Gasgemenge in graduirte Glasröhren über Quecksilber leitete.

Der Kaliapparat hatte hierbei um 0,473 Grm., die Chlorcalciumröhre um 0,287 Grm. zugenommen. Die relative Stickstoffbestimmung ergab:

I.	II.	I.	II.	
170	85,5	1	1	Vol. Stickstoff.
330	172,0	1,94	2,01	Vol. Kohlensäure,

woraus das Verhältniss von 1 Aeq. Stickstoff auf 2 Aeq. Kohlenstoff folgt.

0,473 Grm. Kohlensäure enthalten 0,129 Grm. Kohlenstoff.

0,287 Grm. Wasser — 0,0319 Grm. Wasserstoff.

mithin auf 2 Aeq. Kohlenstoff 2,97 Aeq. Wasserstoff, nahe entsprechend dem Verhältniss:



Der Rest des flüchtigen Körpers wurde mit alkoholischer Kalilösung vermischt, und in einem verschlossenen Gefäss bei niederer Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Krystalle abgeschieden, die sich als salpétrigsaures Kali erwiesen. Sie waren in Wasser sehr leicht löslich, entwickelten mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte rothe Dämpfe und

gaben mit Silberlösung einen Niederschlag, der beim Kochen sich löste und beim Erkalten in der charakteristischen Form des salpetrigsauren Silberoxyds auskrystallisirte. Diese Versuche lassen keinen Zweifel über die Natur des flüchtigen brennbaren Stoffes, der aus Brucin durch Salpetersäure entwickelt wird. Es ist eine Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd, dessen Radikal auf 2 Aeq. Kohlenstoff 3 Aeq. Wasserstoff enthält, kurz es ist *salpetrigsaures Methyloxyd*¹⁾ $C_2 H_3 O. NO_3$. Das salpetrigsaure Methyloxyd war bis jetzt noch nicht bekannt; ich habe es aber leicht durch Behandlung von Holzgeist mit Salpetersäure unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure erhalten. Es ist hierbei nicht nöthig reines Methyloxydhydrat anzuwenden, sondern es gelingt leicht mit rohem, über Kalk destillirten Holzgeist. Die Retorte, in welcher ich diese Mischung gelinde erhitzte, war mit einer tubulirten Vorlage versehen, worin die weniger flüchtigen Producte (salpetrigsaures Methyloxyd, Xylit u. s. w.) durch Abkühlen sich verdichteten, während das salpetrigsaure Methyloxyd gasförmig entwich, und zuerst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriollösung geleitet, endlich in einer Chlorcalciumröhre getrocknet und in einer U förmigen Röhre durch Abkühlen auf -30° bis 40° verdichtet wurde. Auch hierbei erhielt ich eine anfangs grünlich gefärbte, später gelbliche, äußerst flüchtige Flüssigkeit, die dem salpetrigsauren Aethyloxyd ähnlich roch, noch mehr aber der aus Brucin erhaltenen Flüssigkeit gleich. Ich behandelte diesselbe in gleicher Weise wie ich oben beschrieben habe; der bei der Rectification zurückbleibende Theil zeigte anfangs den Siedepunct von -10° , doch stieg derselbe allmählig bis -6° , was zum Theil wohl davon herkommen mag, dass zuletzt die Kugel des Thermometers nicht völlig in die Flüssigkeit untertauchte, zum Theil aber auch die Einmischung eines weniger flüchtigen Stoffes anzudeuten scheint, vermuthlich von Ameisensäure-Aldehyd $C_2 H_2 O_2$. Der rectificirte Theil zeigte sich bei der Analyse genau der Formel $C_2 H_3 O. NO_3$ entsprechend zusammengesetzt.

Bei der in derselben Weise wie früher ausgeführten Verbrennung erhielt ich 0,3300 Grm. Kohlensäure und 0,2015 Grm. Wasser, was dem Verhältniss von 2 Aeq. Kohlenstoff auf 2,99 Aeq. Wasserstoff entspricht. Die relative Stickstoffbestimmung ergab:

	I.	II.	I.	II.
Stickstoff	66	135	1	1
Kohlensäure	128	270	1,94	2,0

Mit alkoholischer Kalilösung zerlegt erhielt ich auch hierbei salpetrigsaures Kali.

Ich habe das specifische Gewicht des salpetrigsauren Methyloxyds in flüssigem Zustand dadurch zu bestimmen versucht, dass ich dasselbe in eine mit langer Spitze versehene Glaskugel füllte, diesselbe zuschmolz und abwog. Der Stand der Flüssigkeit in der engen Röhre wurde bemerkt, die Röhre oberhalb des Zeichens hierauf mit Diamant geritzt und abgebrochen, worauf die Kugel mit der abgebrochenen Spitze gewogen wurde. Sie wurde hierauf, bis an das Merk-

¹⁾ Die Differenz der Siedepuncte von salpetrigs. Methyloxyd (-12°) und salpetrigs. Aethyloxyd ($+16^\circ$), ist gleich der von Brommethyl ($+13^\circ$) und Bromäthyl ($+41^\circ$).

zeichen mit Wasser von derselben Temperatur gefüllt, gewogen. Das specifische Gewicht des salpetrigen Methoxyds ist hiernach bei $+ 15^{\circ}$ sehr annähernd $\frac{0,854}{0,862} = 0,991$.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel dass aus Brucin bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure sich salpetrigsaures Methoxyd entwickelt, das einen dem Salpeteräther so ähnlichen Geruch besitzt, dass es mir sehr natürlich erscheint dass *Gerhardt* es damit verwechselte. Auch *Rosengartens* Versuche finden nun ihre Erklärung; denn der flüchtige Körper gab ihm bei der Analyse das Aequivalentverhältniss 4 C: 6,05 H und 4 C: 6,38 H oder einfacher 2 C: 3,0 H und 2 C: 3,2 H wie in dem salpetrigen Methoxyd.

Während *Laurent's* Resultate mir ganz unverständlich sind, glaube ich die von *Liebig* beobachtete Zersetzungserscheinung dahin deuten zu können, dass die von ihm erhaltene flüchtige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser war und bei 70° — 75° kochte, salpetersaures Methoxyd war, welches nach *Dumas* und *Peligo*t bei etwa 66° siedet und ein spec. Gewicht von 1,182 besitzt. Die salpetrige Säure zersetzt sich bekanntlich in der Wärme mit Wasser (oder verdünnter Salpetersäure) in Salpetersäure und Stickstoffoxyd ($3 \text{NO}_3 = \text{NO}_5 + 2 \text{NO}_2$), weshalb vermuthlich unter den von *Liebig* eingehaltenen Umständen kein salpetrigsaures Methoxyd sich bilden konnte.

Ogleich durch die vorhergehenden Versuche die Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, vollkommen gelöst war, so habe ich es doch für angemessen gehalten die Zersetzung des Brucins, welche zur Entstehung von salpetrigsaurem Methoxyd Veranlassung giebt, noch weiter zu untersuchen.

Erwärmt man den Inhalt der Retorte nachdem die Gasentwicklung fast beendet ist, so nehmen die salpetrigen Dämpfe, welche sich schon vorher gezeigt haben, bedeutend zu, und die Retorte füllt sich mit orangerothern Dämpfen. Auch auf Zusatz von Wasser erfolgt beim Kochen eine lang anhaltende Entwicklung rother Dämpfe, ohne dass dabei ein weiteres Entweichen eines brennbaren Körpers bemerkt werden konnte. Verdünnt man die Salpetersäure mit Wasser, sei es unmittelbar nach der Zersetzung, ohne von aussen zu erwärmen, oder nach kurzem Kochen, so schlagen sich orangegelbe Flocken in reichlicher Menge nieder, während die Flüssigkeit eine orangegelbe Färbung annimmt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisiren farblose lange Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren sich als reine Oxalsäure zu erkennen gaben. Sie entwickelten nämlich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung eine reichliche Menge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und gaben mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt einen farblosen in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, der beim Glühen sich kaum schwärzte. Die Mutterlauge, woraus die Krystalle von Oxalsäure sich abgeschieden hatten, liess auf Zusatz von Wasser ähnliche gelbe Flocken fallen, wie anfangs die concentrirte Salpetersäure, und gab hierauf abermals eine Krystallisation von Oxalsäure. Ich konnte ausser dem in gelben Flocken fällbaren Körper und Oxalsäure keine anderen Producte im Rückstande auffinden.

Es war hiernach wahrscheinlich, dass sich unter den flüchtigen Producten der Zersetzung auch Kohlensäure finden werde, schon aus dem Grunde, weil aus Oxalsäure durch Salpetersäure Kohlensäure entsteht. Ein Gramm Brucin wurde mit Salpetersäure übergossen und die entweichenden Gase durch Barytwasser geleitet, wodurch sehr bald eine ansehnliche Fällung von kohlenurem Baryt entstand, die beim Erwärmen der Salpetersäure bedeutend zunahm, zuletzt aber durch die reichlich übergelöste salpetrige Säure aufgelöst wurde. Um die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure richtig auffassen zu können, genügte es die Zusammensetzung aller Producte genau zu bestimmen; es bedurfte hierzu nur noch einer näheren Untersuchung des gelben Rückstands, welchen *Laurent* mit Kakothelin bezeichnete. Da indessen die Zusammensetzung dieses Körpers von *Gerhardt*, *Laurent* und *Rosengarten* sehr wechselnd und abweichend gefunden wurde, und es keinem dieser Chemiker gelang Verbindungen desselben darzustellen, aus denen man sein Aequivalent ableiten konnte, so habe ich es für nothwendig erachtet durch einen besonderen Versuch die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente des Kakothelins festzustellen.

Die Formel des Brucins $C_{46} H_{26} N_2 O_8$ muss nach den übereinstimmenden Versuchen von *Regnault*, *Liebig*, *Etling*, *Will* und *Varentrapp*, *Dollfuss* und Anderen als festgestellt angesehen werden. Nach der Leichtigkeit zu schliessen, mit welcher die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin stattfindet, geht dieselbe sehr rein vor sich, so dass sich voraussichtlich die Menge des entweichenden salpetrigsauren Methyloxyds durch Verbrennen desselben und Wägung der entstandenen Kohlensäure mit Genauigkeit ermitteln liess. Berechnet auf 46 Aeq. Kohlenstoff im Brucin musste die Menge dieser Kohlensäure 2, 4, 6 . . . Aeq. betragen. Die Quantität des in Form von Kohlensäure entweichenden Kohlenstoffs liess sich ferner durch Einleiten der Gase in Barytwasser leicht bestimmen; auch der in der Form von Oxalsäure zurückbleibende Kohlenstoff gestattete eine genaue Bestimmung; die Summe des Kohlenstoffs in der Methylverbindung, der Kohlensäure und Oxalsäure, abgezogen von 46 Aeq. Kohlenstoff des Brucins ergab die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente des gelben Körpers.

Bevor ich zu diesen Bestimmungen schritt hielt ich es für nöthig mich der Reinheit des dazu zu verwendenden Brucins zu versichern. Das Brucin, womit ich die früheren Versuche angestellt hatte, war aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen, und hatte durchaus den Anschein eines sehr reinen Präparats. Ich habe dasselbe in Salzsäure gelöst, und das krystallisirte salzsaure Brucin mit Ammoniak zersetzt, den Niederschlag aber aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Das so dargestellte Brucin wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen auf 120° , dann auf 150° im Luftbad, verlor es nicht an Gewicht, (1,0602 Grm. verloren bis 150° erhitzt nur 0,0005 Grm.). Das halbgeschmolzene Brucin wurde durch Kupferoxyd und Sauerstoffgas mit folgenden Resultaten verbrannt.

0,3136 Grm. Brucin gaben 0,8040 Grm. Kohlensäure und 0,1903 Grm. Wasser.

Diess stimmt genau mit der Zusammensetzung des von Krystallwasser freien Brucins überein, so dass ich der Reinheit des so dargestellten Stoffes sicher sein konnte.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₄₆	276	70,1	70,0
C ₂₆	26	6,6	6,7
N ₂	28	—	—
O ₈	64	—	—
	<hr/> 394.		

Die Bestimmung der Menge des Methylsalpeteräthers wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge geschmolzenen Brucins in eine tubulirte Retorte gebracht wurde, welche mit einem System von Apparaten in Verbindung stand, so dass das entweichende Gas erst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriollösung (beide in Kugelapparaten) hierauf durch Chlorcalcium von Kohlensäure, einem Theil des Stickstoffoxyds und völlig von Wasser befreit, endlich durch eine mit einer Kältemischung umgebene Röhre zum Theil condensirt wurde, bevor es in der Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd verbrannt wurde¹⁾. Nachdem der ganze Apparat hergerichtet und dicht befunden war, brachte ich in den Tubulus der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes eine mit Salpetersäure von 1,4 sp. Gewicht gefüllte, unten in eine Spitze ausgezogene, oben verschlossene Kugelhöhre an, aus welcher leicht der Zufluss der Salpetersäure zu Brucin geregelt werden konnte. Nach beendigter Gasentwicklung wurden, durch Kochen der Salpetersäure, alle Dämpfe aus der Retorte getrieben, die Kältemischung entfernt, und ein Strom von Luft durch den Apparat geleitet.

2,030 Grm. Brucin gaben hierbei 0,1380 Grm. Wasser und 0,2395 Grm. Kohlensäure; auf 1 Aeq. Brucin (394 Gewichtstheile) berechnet beträgt diess 12,8 Theile = 2,1 Aeq. Kohlenstoff²⁾ und 2,98 Aeq. Wasserstoff, hinlänglich übereinstimmend mit C₂ H₃ oder 1 Aeq. salpetrigsaurem Methoxyd. Die Bestimmung der Menge des als Kohlensäure und Oxalsäure austretenden Kohlenstoffs liess sich leicht ausführen. Ich leitete das entweichende Gas durch eine Flasche mit Barytwasser, und hierauf noch durch einen mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat, worin die letzten Spuren von Kohlensäure zurückblieben. Der ausgeschiedene kohlen-saure Baryt wurde abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die in der Retorte bleibende Oxalsäure wurde gleichzeitig aus der verdünnten, mit Ammoniak neutralisirten und mit Essigsäure angesäuerten Lösung als oxalsaurer Kalk gefällt, und als schwefelsaurer Kalk gewogen.

¹⁾ Dass die salpetrigsauren Aether nur sehr schwierig durch trocknes Aetzkali, und so gut wie nicht durch Kalilauge zersetzt werden, hatte ich schon früher an dem salpetrigsauren Aethoxyd wahrgenommen.

²⁾ Der kleine Ueberschuss an Kohlenstoff findet seine Erklärung in der grossen Menge des beigemengten Stickoxydgases, welches zum Theil von der Kalilauge zurückgehalten werden musste.

Aus 1,334 Grm. geschmolzenem Brucin erhielt ich 0,658 kohlen-sauren Baryt und 0,1910 Grm. schwefelsauren Kalk. Berechnet man den Gehalt an Kohlenstoff im kohlen-sauren Baryt und in der Oxalsäure, welche der gefundenen Menge von Kalk entspricht, auf 1 Aeq. Brucin (394 Theile) so erhält man 21,9 Gewichtstheile oder 3,7 Aeq. Kohlenstoff. Da in der Retorte etwas Kohlensäure zurückbleiben musste, sind statt 3,7 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. anzunehmen. Dieser Bestimmung zufolge treten 4 Aeq. Kohlenstoff in der Form von Oxalsäure und Kohlen-säure aus, und da in dem salpetrigsauren Methyloxyd 2 Aeq. Kohlenstoff entweichen, so bleiben für den gelben Körper $46 C - 2 C - 4 C = 40 C$ übrig. Ich werde denselben *Kakotelin* nennen.

Ich habe mit *Kakotelin* einige Versuche angestellt, welche mir zeigten, dass dasselbe eine organische Basis ist, welche wie alle ähnlichen Nitroverbindungen, sehr geringe Affinität zu Säuren besitzt, so dass der basische Character desselben von den Chemikern, welche sich früher damit beschäftigt haben, nicht bemerkt wurde. Löst man nämlich das *Kakotelin* in starker Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so scheiden sich nach längerem Stehen voluminöse gelbe Krystallnadeln aus, so dass zuletzt die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt wird. Verdünnt man dagegen die Lösung von *Kakotelin* in Salzsäure mit Wasser, so scheiden sich orangegelbe Blättchen aus, welche nach kurzem Waschen keine Chlorwasserstoffsäure enthalten. In diesem Falle wurde das chlorwasserstoffsäure Salz durch Wasser zerlegt; ich bin nicht gewiss ob diess auch mit dem aus verdünnter Salpetersäure krystallisirten *Kakotelin* der Fall ist; jedenfalls enthalten die Krystalle nach dem völligen Auswaschen mit Wasser keine Salpetersäure mehr, und zeigen diesselbe Zusammensetzung wie das aus Chlorwasserstoffsäure krystallisirte *Kakotelin*. Da aber das Auswaschen viel Zeit und Wasser in Anspruch nimmt, und die Krystalle dabei zerfallen, so wäre es möglich dass die in der Flüssigkeit gebildeten Krystalle salpetersaures *Kakotelin* waren. Die aus der Auflösung von *Kakotelin* in Schwefelsäure sich ausscheidenden gelben Krystalle enthalten nach dem Auswaschen mit Alkohol Schwefelsäure, und sind daher schwefelsaures *Kakotelin*. Wie viele andere schwache Basen geht das *Kakotelin* auch Verbindungen mit Metalloxyden ein: so löst es sich in Ammoniak, Kali, oder Barytwasser mit Leichtigkeit; erstere Lösung wird beim Erwärmen grün, zuletzt braun. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Silbersalzen oder essigsauerm Bleioxyd flockige Niederschläge. Ich habe einige dieser Verbindungen analysirt, doch gaben sie nur zum Theil einfache Resultate. Rosengarten bemerkt schon, dass weder die Verbindungen des *Kakotelins* mit Silberoxyd, noch die mit Bleioxyd sich von constanter Zusammensetzung erhalten liessen.

Gerhardt's, *Laurent's* und *Rosengarten's* Analysen des aus Brucin dargestellten gelben Körpers sind unter sich zum Theil so abweichend, dass ich zuerst versuchen musste, welche von diesen Resultaten als die richtigeren angesehen werden müssen. Sie fanden nämlich in dem bei 100° getrockneten *Kakotelin*:

	Gerhardt.		Laurent.		Rosengarten ¹⁾ .			
					a.		b.	
Kohlenstoff	53,4	50,2	53,3	51,5	51,7	51,9	51,6	51,5
Wasserstoff	5,3	5,2	4,6	4,4	5,4	5,5	4,8	4,8
Stickstoff	—	—	—	11,2	13,6	—	12,7	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—

Ich erhielt folgende Resultate:

Aus Salpetersäure krystallisirtes Kakotelin von rein gelber Farbe, die beim Erhitzen auf 110° kaum sich änderte.

1,0510 Grm. lufttrocknes Kakotelin verloren bei 100° 0,0485 Grm. oder 4,1 pC. Wasser. Bei 110° veränderte sich das Gewicht nicht weiter.

I 0,2955 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt (wobei die Mischung warm vorgenommen wurde) 0,5650 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.

II 0,6625 Grm. derselben Substanz gaben bei der directen Stickstoffbestimmung 69 Cub. Cent. Stickstoffgas bei 749 Millimeter Barometerstand und 6° C.

III 0,3368 Grm. Substanz einer anderen Bereitung gaben ebenso 0,1385 Grm. Wasser und 0,6390 Grm. Kohlensäure.

Aus Chlorwasserstoffsäure krystallisirtes Kakotelin, von mehr orangengelber Farbe, färbte sich bei 110° noch ein wenig dunkler, ohne jedoch braun zu werden.

0,6069 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,0112 Grm. Wasser, entsprechend 1,9 pC.

Die trockne Substanz wurde mit Kupferoxyd und chloresurem Kali verbrannt, und die Mischung mit in einer Röhre erkaltetem Oxyd im Mörser bewerkstelligt. Die Röhre enthielt eine Rolle Kupferblech.

IV 0,2526 Grm. gaben 0,4865 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

V 0,2753 Grm. gaben 0,5264 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet geben die Analysen ²⁾:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	52,1	—	51,7	52,5	52,1
Wasserstoff	4,5	—	4,6	5,3	5,2
Stickstoff	—	12,6	—		

Berechnet man die Zusammensetzung des Kakotelins hiernach auf 40 Aeq. Kohlenstoff, so erhält man die Formel $C_{40} H_{22} N_4 O_{18}$, welche sich in folgender Weise mit dem Mittel obiger 5 Analysen vergleicht:

¹⁾ Die Substanz a war unmittelbar mit Wasser gefällt; b nochmals aus Salpetersäure krystallisirt.

²⁾ Die Analysen IV und V wurden von meinem Bruder Hermann Strecker ausgeführt.

	Berechnet.		Gefunden im Mittel.
40 Aeq. Kohlenstoff	240	51,9	52,1
22 - Wasserstoff	22	4,8	4,9
4 - Stickstoff	56	12,1	12,6
18 - Sauerstoff	144	31,2	—
1 Aeq. Kakotelin	432	100,0	

Das aus Salpetersäure umkrystallisirte Kakotelin enthielt 2 Aeq. Wasser (berechnet 3,8 pC.) das aus Salzsäure krystallisirte nur 1 Aeq. Wasser (berechnet 1,9 pC.). *Rosengarten's* Analysen stimmen mit der angenommenen Formel gleichfalls genau überein.

Ich habe auch das *Platindoppelsalz* des Kakotelins der Analyse unterworfen. Die voluminösen Krystalle wurden auf ein Filter gebracht, und zuerst mit Wasser, hierauf aber mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether ausgewaschen. Die ablaufende Flüssigkeit enthielt selbst nach langem Waschen noch ein wenig Chlor, so dass das Doppelsalz in Aetherweingeist nicht unlöslich zu sein scheint. Der Rückstand wurde zwischen Fliesspapier gepresst und an der Luft getrocknet. Er stellte eine citronengelbe Masse dar, die bei 100° nicht an Gewicht abnahm und beim Erhitzen schwach verpuffte. Es wurde in schwedisches Filtrirpapier eingewickelt, durch vorsichtiges Erhitzen verbrannt.

0,2290 Grm. bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterliessen hierbei 0,0331 Grm. Platin = 14,4 pC.

0,819 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,121 Grm. Platin = 14,8 pC.

Diess entspricht der Formel $C_{40} H_{22} N_4 O_{18} + HCl + PtCl_2$, welche in 100 Th. des Platindoppelsalzes 14,8 pC. Platin verlangt.

Kakotelin-Baryt. Beim Kochen von Kakotelin mit kohlen-saurem Baryt entweicht Kohlen-säure, und man erhält eine tief braun gefärbte Lösung; beim Erkalten, oder reichlicher auf Zusatz von Alkohol, lässt sie ein braunes Pulver fallen, welches durchaus unkrystallinisch zu sein scheint. Es ist in Wasser wieder mit brauner Farbe löslich.

0,5825 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 120° 0,0610 Grm. Wasser, entsprechend 10,5 pC.

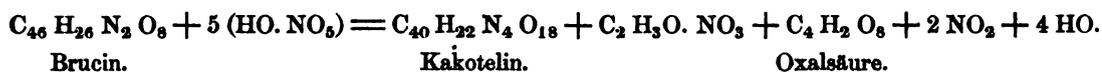
0,5215 Grm. der trocknen Substanz gaben, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0,1125 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,1 pC. Baryt. Auf 1 Aeq. Kakotelin enthält die Verbindung daher 1 Aeq. Baryt; die Formel $C_{40} H_{22} N_4 O_{18} + BaO$ verlangt 14,2 pC. Baryt. Die im Vacuum getrocknete Substanz enthält 7 Aeq. Wasser (berechnet 10,5 pC.).

Kakotelin-Bleioxyd und *Kakotelin-Silberoxyd* wurden durch Vermischen der Lösungen von Kakotelin in Salpetersäure mit essigsäurem Bleioxyd oder salpetersäurem Silberoxyd und tropfenweisen Zusatz von Ammoniak als gelbe flockige Niederschläge erhalten. Der bei 100° getrocknete Bleiniederschlag enthielt 57,6 pC. Bleioxyd, was auf 1 Aeq. Kakotelin ungefähr 6 Aeq. Bleioxyd beträgt, der lufttrockne Silber-niederschlag enthielt 21,6 pC. Silber, was etwas über 1 Aeq. Silber

auf 1 Aeq. Kakotelin ausmacht. *Rosengarten* führt an, dass er das Kakotelin-Silberoxyd nicht von constanter Zusammensetzung erhalten konnte.

Wenn gleich die beiden letzten Verbindungen nicht bestimmt characterisirt sind, so sind doch die Barytverbindung und das Platindoppelsalz vollkommen geeignet die Richtigkeit der angenommenen Formel zu bestätigen. Sie zeigen aber ferner, dass die Formel $C_{40} H_{22} N_4 O_{18}$ ein Aequivalent Kakotelin darstellt (oder die Menge welche mit 1 Aeq. HCl ein neutrales Salz bildet). Dass schwache Nitrobasen ausser Verbindungen mit Säuren auch mit Metalloxyden bestimmte Verbindungen eingehen, habe ich schon früher an dem *Nitrotyrosin* $C_{18} H_{10} N_2 O_{10}$ gezeigt ¹⁾, welches mit Silberoxyd und anderen Oxyden sich in äquivalenten Verhältnissen vereinigt.

Die Gleichung, welche die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure darstellt, ist hiernach:



Es ist hierbei angenommen, dass die gleichzeitig auftretende Kohlensäure nur von der weiteren Zersetzung der Oxalsäure herrührt.

Dieser Gleichung zufolge entsteht bei der Zersetzung eine ansehnliche Menge von Stickstoffoxydgas; dieses Gas giebt, so lange die Retorte noch atmosphärische Luft enthält, zur Entstehung der von *Rosengarten* und mir zu Anfang des Versuchs stets beobachteten rothen Dämpfe Veranlassung, welche später verschwinden ²⁾; dasselbe schwärzt die Eisenvitriollösung, wie schon *Gerhardt* beobachtete, der es aber dem Salpeteräther zuschrieb; es geht selbst durch die Eisenvitriollösung und bewirkt die grüne Färbung (durch die Luft in salpetrige Säure verwandelt), welche der condensirte Methylsalpeteräther zu Anfang besonders zeigt. Ein weiterer Antheil geht unverdichtet in die Luft und giebt sich während des ganzen Verlaufs des Versuchs durch Bildung rother Dämpfe zu erkennen. Ich lege grossen Werth auf dieses sicher beobachtete Auftreten von Stickstoffoxyd, da es nicht nur Vertrauen zu der angeführten Zersetzungsgleichung erweckt, und somit die Formel des Kakotelins weiter verbürgt, sondern auch weil es zeigt, dass die Bildung des salpetrigsauren Methyloxyds nicht von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Methylamin herrührt. *A. W. Hofmann* ³⁾ hat vor einiger Zeit beobachtet, dass Methylamin, Aethylamin und ähnliche organische Basen beim Zusammenkommen mit salpetriger Säure, salpetrigsaure Aetherarten liefern. Hierbei müssen aber, der Zersetzungsgleichung:



zufolge, 2 Aeq. Stickstoff frei werden, was bei der Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXIII. S. 77.

²⁾ Die zu Ende des Versuchs auftretenden rothen Dämpfe rühren von der Einwirkung der Salpetersäure auf die Oxalsäure her.

³⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXV. S. 356.

nicht der Fall ist. Dass durch Oxydation des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure Methyloxydhydrat entsteht ist von *Baunert* und *G. Merck*¹⁾ vor einiger Zeit sehr wahrscheinlich gemacht worden, und die nun erwiesene Bildung von salpetrigsaurem Methyloxyd aus Brucin erhebt diese Angaben über jeden Zweifel. Es ist aber leicht einzusehen, dass wenn durch Oxydation des Brucins (mit Salpetersäure) Methylalkohol entsteht, dieser sich mit der gleichzeitig auftretenden salpetrigen Säure zu salpetrigsaurem Methyloxyd vereinigen muss.

Die Entstehung und die Eigenschaften des Kakotelins lassen keinen Zweifel darüber, dass dasselbe eine Nitroverbindung ist, und dass die 4 Aeq. Stickstoff desselben theilweise von der Salpetersäure herkommen, theils aber auch unverändert aus dem Brucin sich erhalten haben. Wir besitzen noch kein Mittel durch Versuche nachzuweisen, wie viele Aequivalente Stickstoff in solchen Verbindungen mit Sauerstoff näher zu Untersalpetersäure vereinigt enthalten sind, und es lässt sich daher nicht direct entscheiden, ob die rationelle Formel des Kakotelins $C_{40}H_{22}N_2X_2O_{10}$ oder $C_{40}H_{22}NX_3O_6$ geschrieben²⁾ werden kann. In ersterem Falle würde das Kakotelin von einer Basis $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$, im zweiten Fall dagegen von $C_{40}H_{25}NO_6$ abgeleitet werden müssen. In dem vorliegenden Fall scheint es mir indessen keinem Zweifel zu unterliegen, dass noch die 2 Aeq. Stickstoff des Brucins in dem Kakotelin sich finden (da unter den Zersetzungsproducten Stickstoffgas fehlt), und dass zwei weitere Aeq. Stickstoff als Untersalpetersäure vorhanden sind, wonach das Kakotelin von der unbekannt Basis $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$ abstammen würde. Damit stimmt auch die Menge des austretenden Wassers (4 Aeq.) überein, da bekanntlich bei der Entstehung von Nitroverbindungen für jedes Aequivalent Untersalpetersäure 2 Aeq. Wasser austreten.

Ich enthalte mich hier Theorien über die Beziehungen des Brucins und Strychnins, der beiden stets in Gesellschaft vorkommenden Alkaloide, mitzuthellen, welche die vorhergehenden Resultate angeregt haben, und erlaube mir nur die Ansicht auszusprechen, dass eine genauere Untersuchung der Oxydationsproducte des Strychnins geeignet sein möchte, den noch vollkommen unbekannt Zusammenhang zwischen beiden Alkaloiden aufzudecken.

Aus den angeführten Resultaten kann man schliessen, dass das Brucin drei wesentlich verschiedene Atomgruppen enthält; eine mit 40 Aeq. Kohlenstoff, welche durch Salpetersäure in Kakotelin übergeführt wird, eine zweite mit 4 Aeq. Kohlenstoff, welche durch Salpetersäure oxydirt Oxalsäure (und Kohlensäure) liefert, und eine dritte mit 2 Aeq. Kohlenstoff, welche wir als salpetrigsaures Methyloxyd oder Methyloxydhydrat auftreten sehen. Es bedarf aber noch weiterer Versuche um die 2 ersten Atomgruppen näher erkennen zu können.

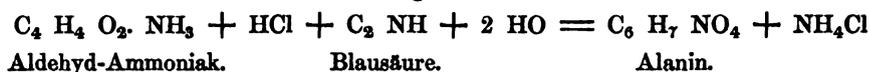
¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXX. S. 337.

²⁾ $X = NO_2$.

Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper

von Adolph Strecker.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt ¹⁾, dass Aldehyd-Ammoniak und Blausäure, beim Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sich zu einer schwachen Basis, *Alanin* genannt, vereinigen, indem die Elemente von 2 Aeq. Wasser eintreten, während das Ammoniak mit der Chlorwasserstoffsäure Salmiak bildet. Die Gleichung:



stellt diesen Vorgang näher dar.

Ich erwähnte schon damals, dass man unter geänderten Umständen andere Producte erhält, und bin nun im Stande eines derselben, welches ich *Hydrocyanaldin* nennen will, näher zu beschreiben.

Mischt man Aldehyd-Ammoniak und Blausäure in wässriger Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so dass die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction annimmt, und überlässt diesselbe in verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so bilden sich nach längerer oder kürzerer Zeit, besonders leicht im Sonnenlicht, farblose Krystallnadeln in derselben, die allmählig wachsen, so dass zuletzt die ganze Flüssigkeit davon durchzogen ist. Nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser sind diese Krystalle reines Hydrocyanaldin. In kochendem Wasser löst es sich in ansehnlicher Menge auf und scheidet sich beim Erkalten wieder grösstentheils in farblosen Schuppen ab. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich langsam in nadelförmigen Krystallen aus. Es hat keine Reaction auf Pflanzenfarben, ist geschmacklos, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich. In höherer Temperatur schmilzt es, und sublimirt bei nicht zu schnellem Erhitzen unzersetzt; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Schwärzung und verbreitet dabei einen der Blausäure ähnlichen Geruch. Die wässrige Lösung desselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Salpetersäure. Erhitzt man indessen die mit Salpetersäure stark angesäuerte silberhaltige Lösung zum Kochen so scheidet sich bald Cyansilber aus, während gleichzeitig das Auftreten von Aldehyd durch den Geruch sich zu erkennen giebt. Kalilauge scheint in der Kälte keine Einwirkung zu haben, beim Erhitzen entweicht Ammoniak, während die Flüssigkeit durch das sogenannte Aldehydharz gebräunt wird. Ich habe

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXV. S. 27.

noch keine Verbindung des Hydrocyanaldins darzustellen vermocht, so dass das Aequivalent desselben nicht direct bestimmt werden konnte.

Die Analyse des Hydrocyanaldins gab folgende Resultate:

I 0,2789 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6265 Grm. Kohlensäure und 0,1713 Grm. Wasser.

II 0,1708 Grm. an der Luft getrocknete Substanz gaben 0,3820 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der relativen Methode bestimmt, wobei Kohlensäure und Stickstoffgas im Verhältniss von 190 : 44 und 602 : 138 erhalten wurde, was auf 1 Aeq. Stickstoff 4,5 Aeq. Kohlenstoff entspricht. Diese Bestimmungen führen zu der Formel



welche sich in folgenden Weise mit den gefundenen Zahlen vergleicht:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	61,4	61,3	61,0
12 — Wasserstoff	12	6,8	6,8	6,9
4 — Stickstoff	56	31,8	31,9	32,1
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	176	100,0	100,0	100,0

Die Bildungsgleichung des Hydrocyanaldins ist hiernach:



Sie entspricht, wenn gleich nicht genau, der Entstehung des Thialdins:



In beiden Fällen tritt die Neigung des Aldehyds sein Aequivalent zu verdreifachen entschieden hervor. 1 Aeq. Ammoniak bleibt in der Verbindung und 2 Aeq. Ammoniak treten aus. Während aber das Thialdin entschieden basische Eigenschaften zeigt treten diese bei dem Hydrocyanaldin sehr zurück, oder sie sind ganz verschwunden. Wenn das Hydrocyanaldin überhaupt mit Säuren Verbindungen einzugehen vermag, so müssen dieselben schon durch Wasser zersetzt werden, da die aus der schwach salzsauren Flüssigkeit sich abscheidenden Krystalle keine Salzsäure enthalten.

Das Hydrocyanaldin könnte seiner Zusammensetzung nach als eine Verbindung von Mellan $C_6 N_4$ mit $C_{12} H_{12}$, oder als eine dem Mellan homologe Verbindung betrachtet werden. Sein Verhalten in der Wärme, sowie gegen Salpetersäure, spricht indessen gegen diese Annahmen.

Einen ganz anderen Körper erhält man, wenn Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Säure gemischt und erhitzt werden. Es entweicht hierbei viel Cyanammonium und die Masse färbt sich stark braun, aber gleichzeitig entsteht ein in farblosen dünnen Nadeln krystallisirender, in Aether sehr leicht löslicher Körper, mit dessen genauerer Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure

von Adolph Strecker.

Die Ansicht *Gerhard's* dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei und in ihrem Atom 12 Aeq. Kohlenstoff enthalte (nicht 6 wie man früher annahm) ist jetzt ziemlich allgemein angenommen. In der That lässt die Verwandlung derselben in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff ($C_{12} H_{12} O_{12} = C_8 H_8 O_4 + 4 CO_2 + 4 H$) kaum eine andere Annahme zu, und die Zerlegung der Milchsäure beim Erwärmen in Anhydrid und Wasser, und die Bildung von Lactaminsäure bieten schon für sich hinreichende Gründe dar um die Verdoppelung der älteren Formel zu rechtfertigen. Bis vor wenigen Jahren kannte man indessen noch keine Salze dieser Säure, welche den bei zweibasischen Säuren so gewöhnlichen sauren Salzen entsprechen, und erst durch die Untersuchung von *Engelhardt* und *Maddrell* sind wir mit zweifach-milchsauren Salzen bekannt geworden. Die in dem Folgenden zu beschreibenden milchsauren Salze, welche gleichzeitig zwei verschiedene Metalloxyde enthalten, zeigen endlich, dass auch in dieser Beziehung die Milchsäure entschieden den Character einer zweibasischen Säure besitzt.

Ich wurde zur Untersuchung dieser Salze veranlasst durch das Bedürfniss mir ein krystallisirbares milchsaures Salz, zur Darstellung des Milchsäureäthers, zu verschaffen, welches beim Erhitzen leicht schmelze. Die milchsauren Alkalisalze krystallisiren nicht, sondern hinterbleiben beim Eindampfen als syrupartige, schwierig zu trocknende Massen, während die milchsauren Erdalkalisalze zwar krystallisiren, und leicht zu trocknen sind, aber nur sehr schwierig schmelzen.

Milchsaurer Kali-Kalk. $CaO. HO. C_{12} H_{10} O_{10}$. Zur Darstellung dieses Salzes theilt man eine wässrige Lösung von milchsaurem Kalk in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen den Kalk mit kohlensaurem Kali aus, vermischt hierauf beide Lösungen und dampft die klare Flüssigkeit im Wasserbade ein. Es hinterbleibt hierbei eine syrupartige Masse, die beim fortgesetzten Erwärmen sich allmählig in eine Masse durchsichtiger körniger Krystalle verwandelt. Hatte man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali angewandt, so werden die Körner grösser, aber ein Theil der Flüssigkeit krystallisirt nicht. Durch rasches Abwaschen mit kaltem Wasser lässt sich der unkrystallinische Syrup entfernen. Man erhält so 1 bis 2 Linien grosse Krystalle, scheinbar monoklinometrische Octaëder. Die farblosen harten Körner lösen sich in der Kälte langsam in Wasser, leicht in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt aus der passend verdünnten Lösung milchsaurer Kalk aus.

Die Krystalle verlieren bei 120° nicht an Gewicht; in höherer Temperatur schmelzen sie ohne Zersetzung, und erstarren beim Erkalten zu einer glasartigen Masse.

I 0,709 Grm. derselben gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure befeuchtet, 0,4610 Grm. schwefelsaures Kali und schwefelsauren Kalk.

II 0,990 Grm. wurden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, in schwefelsaures Salz verwandelt, wog 0,2700 Grm.

III 0,9250 Grm. gaben ferner 0,187 Grm. kohlensauren Kalk und 0,3010 Grm. Chlorkalium.

Die Zusammensetzung berechnet sich hiernach:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I u. II.	III.
$C_{12} H_{10} O_{10}$	162	68,3	68,4	68,2
CaO	28	11,8	11,2	11,3
KO	47,1	19,9	20,4	20,5
	<u>237,1</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Milchsaurer Natron-Kalk. $CaO. NaO. C_{12} H_{10} O_{10} + 2 HO$. Dieses Salz wurde auf entsprechende Weise wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, harten Körnern, die beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von Wasser undurchsichtig werden, und in höherer Temperatur schmelzen.

1,3110 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 130° 0,1020 Grm. Wasser, oder 7,8 pC.

1,3105 Grm. verloren ebenso 0,1100 Grm. Wasser, oder 8,4 pC.

0,5185 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,5155 Grm. desselben Salzes gaben 0,3215 Grm. schwefelsaures Natron.

	Berechnet.		Gefunden.	
$C_{12} H_{10} O_{10}$	162	73,3	73,6	
CaO	28	12,7	12,6	
NaO	31	14,0	13,8	
	<u>221</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	
$C_{12} H_{10} O_{10} \cdot CaO. NaO$	221	92,5	—	—
2 HO	18	7,5	7,8	8,4
	<u>239</u>	<u>100,0</u>		

Milchsaures Natron-Zinkoxyd. $ZnO. NaO. C_{12} H_{10} O_{10} + 2 HO$. Milchsaures Zinkoxyd wurde theilweise durch kohlensaures Natron gefällt, und die Lösung im Wasserbad eingedampft. Der syrupartige Rückstand erstarrte beim Erkalten grösstentheils zu einer etwas weichen krystalinischen Masse, die zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäurehydrat getrocknet wurde. Sie löst sich leicht in Wasser, doch krystallisirt aus der mässig verdünnten Lösung milchsaures Zinkoxyd aus.

Die über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 120° 9,0 pC. Wasser (1,917 Grm. verloren 0,1775 Grm.).

1,7985 Grm. des bei 120° trocknen Salzes gaben 0,8085 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₂ H ₁₀ O ₁₀	162	69,4	—
ZnO	40,5	17,3	17,2
NaO	31	13,3	—
	<u>233,5</u>	<u>100,0</u>	

Das *milchsaure Kali-Zinkoxyd*, welches ebenso dargestellt wurde, enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser. Es wurde nicht analysirt. Da durch das Angeführte die Existenz eigenthümlicher milchsaurer Doppelsalze hinlänglich erwiesen war, so habe ich keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Milchsäures Aethyloxyd. 2 C₄ H₈ O. C₁₂ H₁₀ O₁₀.

*Lepage*¹⁾ hat schon die Darstellung dieser Verbindung versucht. Er destillirte milchsauren Kalk mit Weingeist und Schwefelsäurehydrat, entwässerte das hierbei erhaltene Destillat mit Chlorcalcium, und rectificirte die abgegossene Flüssigkeit. Er erhielt ein wasserhelles Fluidum, von 0,866 spec. Gewicht, das bei 77° kochte, und mit Kali oder Kalk versetzt milchsaure Salze gab. Dass man auf diese Weise kein von Alkohol freies Product erhalten kann, ist leicht einzusehen, und die in dem Folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen, dass wenn überhaupt Milchsäure-Aether einen Bestandtheil der von *Lepage* erhaltenen Flüssigkeit bildete, derselbe keinesfalls die Hauptmasse der Flüssigkeit ausmachte.

Mischt man trocknen milchsauren Kalikalk mit äthyloxydschwefelsaurem Kali in dem Verhältniss von 1 : 1,4 Theilen, und erhitzt das feingepulverte Gemenge in einer Retorte im Oelbad, so findet bei etwa 150° eine Einwirkung statt; die Masse wird halbflüssig und es entwickeln sich Dämpfe, die in der Verlage zu einer fast farblosen Flüssigkeit sich verdichten. Die Zersetzung vollendet sich in einer 180° nicht übersteigenden Temperatur, so dass der Rückstand in der Retorte bei dem Erhitzen über freiem Feuer nur noch Spuren von Destillat liefert, ohne sich zu schwärzen.

Das Destillat besitzt einen unangenehmen haftenden Geruch, der wahrscheinlich von einer kleinen Menge eines schwefelhaltigen Stoffes herrührt. Mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht löst es unter Erwärmung eine reichliche Menge davon auf und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse fast vollkommen zu einem Haufwerk durchsichtiger und farbloser Krystallkörner, die rechtwinkelige Prismen zu sein scheinen. Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen, und entwickeln hierauf leicht condensirbare Dämpfe, während ein Rückstand von farblosem Chlorcalcium hinterbleibt.

Die Krystalle sind eine Verbindung von milchsaurem Aethyloxyd mit Chlorcalcium zusammengesetzt nach der Formel:

¹⁾ Journal für practische Chemie. Bd. XXXI S. 377.



wie folgende Analysen derselben zeigen.

Die zwischen Papier gepressten Krystalle wurden im Platinschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt.

I 0,2118 Grm. einer ersten Bereitung gaben 0,3140 Grm. Kohlensäure und 0,1800 Grm. Wasser.

Der im Platinschiffchen bleibende Rückstand (Chlorcalcium) wog 0,0408 Grm.

II 0,4620 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Auflösen in Wasser 0,259 Grm. Chlorsilber und 0,007 Grm. metallisches Silber, entsprechend 12,9 pC. Chlor.

III 0,2184 Grm. einer neuen Darstellung gaben 0,3260 Grm. Kohlensäure, 0,1313 Grm. Wasser und 0,0420 Grm. Chlorcalcium.

Auf 100 Theile berechnet:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	20	120	41,2	40,4	—	40,8
Wasserstoff	20	20	6,9	6,8	—	6,8
Sauerstoff	12	96	32,8	—	—	—
Chlor	1	35,5	12,2	} 19,2	12,9	} 19,2
Calcium	1	20	6,9		—	
		291,5				

Offenbar enthielten die Krystalle eine kleine Menge von Chlorcalcium mechanisch beigemengt.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass viele zusammengesetzte Aetherarten Chlorcalcium auflösen, und *Liebig* fand, dass aus einer solchen Lösung in Essigäther farblose Krystalle sich abschieden, die aber nicht analysirt wurden.

Durch Erwärmen dieser Krystalle in einer Retorte lässt sich reineres milchsaures Aethyloxyd gewinnen. Das Destillat ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, 1,08 spec. Gew., die keinen constanten Siedpunct zeigt. Die Hauptmasse destillirt zwischen 150° und 160° über. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Die Mischung derselben mit Wasser zeigt dagegen sogleich saure Reaction. Kocht man diese Mischung kurze Zeit mit Zinkoxyd so krystallisirt beim Erkalten milchsaures Zinkoxyd.

0,2550 Grm. lufttrocknes Zinksalz verloren bei 110° 0,0470 Grm. Wasser oder 18,4 pC.

0,2062 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0685 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
$\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$	162	66,7	66,8
2 ZnO	81	33,3	33,2
	243	100,0	100,0

	Berechnet.		Gefunden.
2 ZnO. C ₁₂ H ₁₀ O ₁₀	243	81,8	—
+ 6 HO	54	18,2	18,4
	<hr/> 297	<hr/> 100,0	

Es geht hieraus hervor dass der Milchsäureäther bei der Zerlegung mit Wasser (unter den angegebenen Umständen) keine *Aethermilchsäure* bildet, sondern in gewöhnliche Milchsäure (und Alkohol) sich verwandelt. Mischt man Milchsäureäther mit absolutem Alkohol und leitet trocknes Ammoniak ein, so entsteht Lactamid, welches beim Verdunsten der Lösung in farblosen Krystallblättern hinterbleibt. Die Lösung dieser Krystalle in Alkohol schied auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid in der Kälte keine Spur von Platinsalmiak aus, aber beim Kochen entstand eine grosse Menge davon.

Ich habe die Dampfdichte des Milchsäureäthers zu ermitteln versucht, muss aber bedauern dass die geringe Menge (etwa 2 Gramm) welche mir nach den vorhergehenden Versuchen noch zu Gebote stand keine genauere Bestimmung zuließ.

<i>Gefunden.</i>	<i>Berechnet.</i>
Inhalt des Glasballons 342 Cub. Cent.	20 Vol. C 16,58
Barometerstand 746 M. M.	40 Vol. H 2,77
Temperatur des Ölbadens 200°	12 Vol. O <hr/> 13,27
Temperatur des Luft 15°	<hr/> 32,62 = 4,08.
Übergewicht des Ballons 0,3565	8
Zurückgebliebene Luft 96 Cub. Cent.	
Dampfdichte 4,75.	

Nach diesem Versuche würde 1 Atom Milchsäureäther im Dampfzustand 8 Volumina einnehmen. Wenn man es als festgestellt ansehen kann, dass das Aequivalentvolum aller organischen Stoffe im Dampfzustand 4 oder 2 beträgt, so muss man hiernach die Formel des Milchsäureäthers halbiren und C₄ H₅ O. C₆ H₅ O₅ schreiben, wofür auch der verhältnissmässig niedrige Siedepunct desselben spricht. Da aber die gewöhnliche Milchsäure in allen übrigen Beziehungen durchaus den Character einer zweibasischen Säure zeigt, so könnte man zur Erklärung dieser Anomalie annehmen dass der Milchsäureäther 2 C₄ H₅ O. C₁₂ H₁₀ O₁₀ bei dem Erhitzen eine Spaltung in 2 Atome der Verbindung C₄ H₅ O. C₆ H₅ O₅ erleidet. Nimmt man die *Fleischmilchsäure* als einbasische Säure HO. C₆ H₅ O₅ an, so könnte der Aether der gewöhnlichen Milchsäure bei dem Erhitzen in den Aether der Fleischmilchsäure verwandelt werden. Da man aber bei der Zerlegung des Aethers mit Wasser keine Fleischmilchsäure, sondern gewöhnliche Milchsäure erhält, so müsste die Rückverwandlung im entgegengesetzten Sinne mit gleicher Leichtigkeit von Statten gehen, wie erstere. Zur weiteren Aufklärung dieser Hypothese bedarf es noch fortgesetzter Versuche; ich bemerke indessen dass die folgende Untersuchung gleichfalls eine unter gewissen Umständen ein-

tretende Spaltung von einem Atom zweibasischer Milchsäure in zwei Atome einbasischer Milchsäure zu beweisen scheint.

Benzoëmilchsäure. HO. C₂₀ H₉ O₇.

Bei der Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstehenden Producte, welche Hr. *Socoloff* und ich vor einigen Jahren veröffentlicht¹⁾ haben, hatten wir gefunden dass die *Benzoglycolsäure* HO. C₁₈ H₇ O₇, als deren Amidverbindung die Hippursäure betrachtet werden kann, eine Doppelsäure ist, welche Benzoëssäure und Glycolsäure in gepaarter Verbindung enthält. Wir hielten es für wahrscheinlich, dass die Benzoglycolsäure direct aus Benzoëssäure und Glycolsäure dargestellt worden könne, und dass entsprechende Doppelsäuren aus Benzoëssäure und den Homologen der Glycolsäure, namentlich Milchsäure und Leucinsäure sich darstellen lassen würden. Ein vorläufiger Versuch mit Milchsäure und Benzoëssäure zeigte uns, dass in der That beim Erhitzen einer Mischung beider Säuren eine Veränderung stattfindet, und ein aus dem Product der Einwirkung dargestellte Silberverbindung zeigte einen der vermutheten Zusammensetzung (AgO. C₂₀ H₉ O₇) nahe kommenden Gehalt an Silberoxyd. Wir fanden nämlich 39,7 pC. Silberoxyd, die Theorie verlangt 38,5 pC.

Die interessanten Entdeckungen *Gerhards*, welche uns Doppelverbindungen verschiedener wasserfreien Säuren (z. B. Benzoëessigsäure C₄ H₃ O₃. C₁₄ H₅ O₃) kennen lehrten, die von der Benzoglycolsäure so verschieden sind, veranlasste mich die vorläufigen Versuche über Benzoëmilchsäure wieder aufzunehmen. Am auffallendsten unterscheidet sich Benzoglycolsäure von der Benzoëessigsäure und deren entsprechenden Verbindungen dadurch, dass erstere mit Metalloxyden sich vereinigt und dabei 1 Aeq. Wasser ausscheidet, während letztere gar nicht mehr den Character von Säuren besitzen, sondern in jeder Hinsicht den *Anhydriden* entsprechen, mit dem Unterschied, dass sie zwei verschiedene Radikale enthalten.

Erhitzt man ein Gemenge von 10 Theilen syrupdicker Milchsäure mit 14 Theilen Benzoëssäure in einer Retorte im Oelbad auf 150°, so destillirt Wasser über, und der Hals der Retorte bekleidet sich mit Krystallen von Benzoëssäure. Am zweckmässigsten steigert man die Temperatur auf 200°, und unterhält diesselbe einige Stunden lang. Der Rückstand in der Retorte bildet eine geschmolzene schwach braun gefärbte Masse, die beim Erkalten sehr allmählig zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt. Unter den angeführten Verhältnissen erhält man hierbei stets ein Gemenge von Benzoëssäure und Benzoëmilchsäure, die sich leicht nach derselben Methode von einander trennen lassen, welche wir, Hr. *Socoloff* und ich, früher für ein Gemenge von Benzoëssäure und Benzoglycolsäure angewendet haben. Kocht man nämlich das Gemenge der beiden Säuren mit einer Lösung von kohlenurem Natron, und trägt dabei Sorge eine zur vollständigen Lösung

¹⁾ *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Bd. LXXX. S. 43.

unzureichende Menge von kohlenurem Natron anzuwenden, so vereinigt sich die Benzoemilchsäure, als die stärkere Säure, zuerst mit dem Natron, und die Benzoessäure, sowie der gefärbte Stoff, bleiben grösstentheils im Rückstand. Die wässrige Lösung enthält hierbei nicht mehr Benzoessäure als Wasser aufzulösen im Stande ist und diese kleine Menge kann man der Flüssigkeit leicht durch Schütteln mit Aether entziehen. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystalle von Benzoemilchsäure ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder Aetherweingeist gereinigt werden.

Die so dargestellte Benzoemilchsäure bildet farblose Krystalle, die bald mehr tafelförmig, bald speerförmig sind, niemals aber in Form von dünnen Blättchen erhalten werden, wie die Benzoessäure. Die Krystalle fühlen sich etwas fettig an und schmelzen in trockenem Zustand bei 112°. Beim Erkalten bleibt die Säure flüssig und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Sie sublimirt beim Erhitzen auf 100° oder 120° nicht, und man kann daher die geringste Menge von Benzoessäure, welche der Säure beigemischt ist, dadurch entdecken, dass man die trocknen Krystalle zwischen 2 Uhrgläsern auf einem Wasserbad erhitzt. Bei Gegenwart von Benzoessäure sublimirt diese auf das obere Uhrglas. Bei starkem Erhitzen von Benzoemilchsäure siedet sie und es sublimiren Krystalle, wie es scheint unveränderte Säure.

Die Benzoemilchsäure löst sich in 400 Th. kaltem Wasser, leichter in kochendem. Kocht man sie mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge von Wasser, so schmilzt der ungelöst bleibende Theil. Beim Erkalten wird die Lösung milchig und klärt sich nur allmähig unter Abscheidung von Krystallnadeln. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, und Aether entzieht sie beim Schütteln der wässrigen Lösung vollkommen. Das Verhalten der Säure gegen Wasser, Alkohol und Aether ist daher dem der Benzoessäure sehr ähnlich; doch schmilzt letztere Säure nicht in kochendem Wasser, ausser bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Die lufttrockne Säure, welche beim Erhitzen zum Schmelzen kein Wasser verliert, wurde der Analyse unterworfen.

0,1852 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,4185 Grm. Kohlensäure und 0,0872 Grm. Wasser.

Unter Berücksichtigung des aus dem Barytsalz und Silbersalz abgeleiteten Aequivalents führt diese Analyse zu der Formel:



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.	Gefunden.
20 Aeq. Kohlenstoff	120 61,8	61,6
10 — Wasserstoff	10 5,2	5,2
8 — Sauerstoff	64 33,0	33,2
	<u>194</u> <u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Die Benzoëmilchsäure bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser lösliche Salze, die mit denen der Benzoëssäure grosse Aehnlichkeit haben. Die Alkalisalze schlagen aus neutralen Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd völlig nieder.

Das *Natronsalz* wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten.

Der *benzoëmilchsäure Baryt* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden, dünnen sechsseitigen Blättchen. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° 17,6 pC. Wasser (0,4570 Grm. verloren 0,0802 Grm.), entsprechend 6 Aeq. Wasser (berechnet 17,1 pC.) 0,3222 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1428 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₂₀ H ₉ O ₇	185	70,7	70,9
BaO	76,5	29,3	29,1
	261,5	100,0	100,0

Das *benzoëmilchsäure Silberoxyd* wurde durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Benzoëmilchsäure in Ammoniak als ein flockiger Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löste, und beim Erkalten in farblosen, feinen Nadeln wieder krystallisirte. 0,2410 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0,0870 Grm. Silber.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₂₀ H ₉ O ₈	193	64,5	63,9
Ag	108	35,5	36,1
	301	100,0	100,0

Die Benzoëmilchsäure unterscheidet sich von der Benzoëssäure noch dadurch, dass die neutralen Lösungen ihrer Salze durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt werden, und selbst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag.

Die Benzoëmilchsäure zerfällt bei dem Kochen mit Wasser sehr langsam in Benzoëssäure und Milchsäure; etwas schneller geschieht diess beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich hierbei ein Theil der Benzoëssäure, und bei dem Erkalten krystallisirt die Hauptmenge dieser Säure aus. Die gelöst bleibende Milchsäure habe ich auf folgende Weise für sich erhalten.

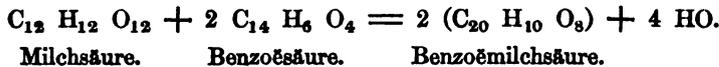
Ich kochte Benzoëmilchsäure 12 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte die beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende Benzoëssäure ab, und schlug durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd die Schwefelsäure nieder, worauf die abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, und mit Zinkoxyd gekocht wurde. Beim Eindampfen krystallisirte milchsaures Zinkoxyd, welches mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es besass ganz das Aussehen von gewöhnlich milchsaurem Zinkoxyd.

1,1065 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,1990 Grm. Wasser, oder 18,0 pC.

0,4285 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliessen beim Verbrennen 0,1410 Grm. Zinkoxyd, oder 33,3 pC. Zinkoxyd.

Es ist also das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure $2 \text{ZnO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10} + 6 \text{HO}$, welches 18,2 pC. Krystallwasser, und 33,3 pC. Zinkoxyd (im trockenen Zustande) enthält, während das Zinksalz der Fleischmilchsäure nur 13 pC. Wasser enthält.

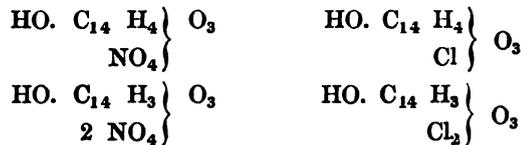
Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure, lässt sich daher durch die Gleichung:



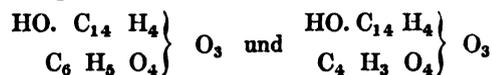
darstellen.

Dieser Gleichung zufolge könnte man die Benzoëmilchsäure als eine zweibasische Säure ansehen, und ihr Aequivalent verdoppeln. Die Uebereinstimmung derselben mit der ihr homologen Benzoglycolsäure $\text{HO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_7 \text{O}_7$ würde diess aber nur in dem Falle zulassen, wenn auch letztere Säure zweibasisch wäre. Man würde dann aber auch genöthigt sein die Formel der Hippursäure $\text{C}_{18} \text{H}_9 \text{NO}_6$ zu verdoppeln, woraus wieder die Verdoppelung der Formel des Glycocolls $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{NO}_4$ und der homologen Verbindungen folgen würde. Da aber aus dem Verhalten der Hippursäure und des Glycocolls, sich keine Gründe herleiten lassen, welche diese Verdoppelung des Aequivalents rechtfertigen, und die Verbindungen der Benzoglycolsäure und Benzoëmilchsäure, soweit sie untersucht sind, auch nicht die Annahme von dem zweibasischen Character dieser Säuren unterstützen, so muss ich, solange weitere Anhaltspuncte fehlen, die Benzoëmilchsäure als eine einbasische Säure ansehen.

Was die Constitution dieser Säure betrifft, so lässt sie sich als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure $\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3$ und Lactid $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_4$ ansehen. Versuchen wir diesen ziemlich unbestimmten Begriff näher zu erläutern. Die Benzoëmilchsäure zeigt so grosse Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, wie die Nitrobenzoësäuren und die Chlorbenzoësäuren, weshalb man ihr wohl eine ähnliche rationelle Zusammensetzung zuschreiben muss. Wenn wir die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäuren und Chlorbenzoësäuren daher durch die Schreibweise:

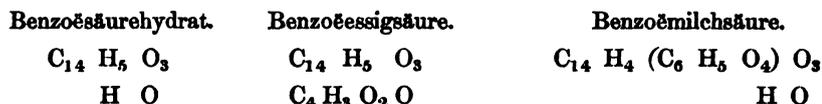


versinnlichen, so könnte man entsprechend die Formel der Benzoëmilchsäure und Benzoglycolsäure

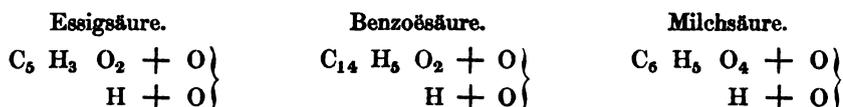


schreiben.

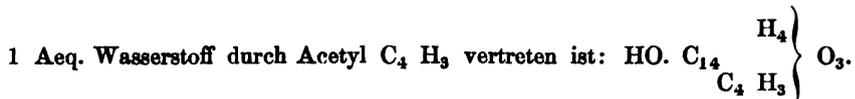
Der Unterschied zwischen diesen Säuren und den von *Gerhardt* entdeckten Verbindungen von Benzoësäure mit Essigsäure und ähnlichen Säuren besteht daher darin, dass in letzteren der Wasserstoff des *Hydratwassers* durch ein organisches Radikal vertreten ist, während in der Benzoëmilchsäure ein Theil des Wasserstoffs in dem *Radikal* der Benzoësäure durch ein organisches Radikal ersetzt ist, wie diess übersichtlich durch folgende Formeln dargestellt werden kann:



Das hypothetische Radikal *Lactyl* $C_6 H_5 O_4$, welches wir dergestalt in der Benzoëmilchsäure annehmen, steht zu der Milchsäure (als einbasische Säure betrachtet) in demselben Verhältniss, wie *Gerhardt's* Acetyl $C_4 H_3 O_2$ zur Essigsäure, oder *Liebig's* Benzoyl $C_{14} H_5 O_2$ zur Benzoësäure.

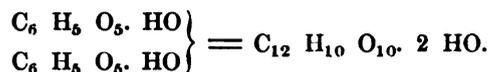


Die Zimmtsäure $HO. C_{18} H_7 O_3$, welche zu der Benzoësäure in so naher Beziehung steht, lässt sich in entsprechender Weise als Acetylbenzoësäure betrachten, oder als Benzoësäure, worin



In der That wird diese Säure, wie *Chiozza* gezeigt hat, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure verwandelt. Im Falle diese Ansicht richtig ist, würde man die Zimmtsäure aus Chlorbenzoyl und Aldehyd ($C_{14} H_5 O_2 Cl + C_4 H_4 O_2 = C_{18} H_7 O_4 + HCl$) darstellen zu können die Aussicht haben. Es versteht sich von selbst, dass das Verhältniss zwischen Oelsäure $C_{36} H_{34} O_4$ und Margarinsäure $C_{32} H_{32} O_3$ und deren Homologen eine gleiche Deutung zulässt.

Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure, und die Dampfdichte des Milchsäureäthers würden uns ohne Zweifel veranlassen die Milchsäure als einbasische Säure zu betrachten, wenn nicht das übrige Verhalten der Milchsäure durchaus dem der zweibasischen Säuren entspräche. Um diese verschiedenen, einander scheinbar widersprechenden, Erscheinungen zu vereinigen, betrachte ich das Atom der Milchsäure aus zwei gleichen Gruppen zusammengesetzt, die unter gewissen Umständen sich trennen, unter anderen Bedingungen aber wieder zusammentreten:



Es ist wahrscheinlich, dass die Fleischmilchsäure die eine der in der gewöhnlichen Milchsäure enthaltenen Atomgruppen ist, sowie dass das Lactid und das Lactamid gleichfalls nur die halbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, wie die gewöhnliche Milchsäure, aus welcher sie entstanden sind.

Ueber einige Verbindungen von Hydrargyräthyl und Hydrargyromethyl

von Adolph Strecker.

*Frankland*¹⁾ hat vor einigen Jahren gezeigt, dass Jodäthyl im directen Sonnenlicht in Jod und Aethyl zerfällt, welches letztere zum Theil eine secundäre Zerlegung in ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff erleidet. Das frei gewordene Jod scheint der Zersetzung eine gewisse Grenze zu setzen, während bei fortgesetzter Wegnahme des freien Jods durch Schütteln mit Quecksilber zuletzt sämtliches Jodäthyl der Zersetzung unterliegt.

Ich habe mich dieser Zersetzung bedienen wollen um Aethyl darzustellen, und in dieser Absicht im Sommer 1852 Jodäthyl und Quecksilber in eine starke Glasröhre eingeschmolzen. Da wegen der Lage des chemischen Laboratoriums nur die Abendsonne und auch diese nur kurze Zeit sich benützen liess, so fand die Einwirkung nur sehr langsam statt, weil die Röhre hauptsächlich dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt war. Unter diesen Verhältnissen wurde die Röhre nicht weiter beachtet, bis im Herbst desselben Jahres, wobei sie mit einer Menge farbloser glänzender Blättchen erfüllt erschien, zwischen welchen sich eine farblose Flüssigkeit eingeschlossen befand. Unmittelbar über dem Quecksilber hatte sich eine dicke Lage von gelbem Jodquecksilber abgesetzt. Diese unerwartete Erscheinung veranlasste mich die Krystalle einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, welche mir zeigte, dass diesselben die Jodverbindung eines aus Aethyl und Quecksilber in dem Verhältniss $C_4 H_5 Hg_2$ zusammengesetzten Radikals darstellten. Es gelang mir ferner das entsprechende Oxyd in Verbindung mit Salpetersäure darzustellen, und daraus wieder die Chlorverbindung zu erhalten. Während ich mit der Untersuchung dieser Stoffe beschäftigt war, und diesselbe auch auf Jodmethyl ausdehnte, ersah ich aus dem Märzheft (1853) der Annalen der Chemie und Pharmacie, dass *Frankland*, einen Theil dieser Verbindungen schon früher dargestellt und untersucht hatte. *Frankland* hat hiernach die Resultate seiner Untersuchung

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXVII. S. 221.

schon im Juni 1852 der *Royal Society* in London vorgetragen und die Fortsetzung derselben versprochen, weshalb ich, da die Erforschung dieser interessanten Verbindungen nicht in bessere Hände als die *Frankland's* gelegt werden konnte, meine Versuche nicht weiter fortsetzte. Ich erlaube mir dagegen die folgenden Angaben als eine Bestätigung und theilweise eine Ergänzung der Resultate *Frankland's* mitzutheilen.

Jodhydrargyräthyl. *Frankland* hat das Jodhydrargyromethyl und — Amyl dargestellt, es gelang ihm aber nicht die Aethylverbindung zu erhalten, obwohl die Aehnlichkeit in dem Verhalten der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen in allen Beziehungen so gross ist, dass man mit Sicherheit die Existenz dieser entsprechenden Verbindung annehmen konnte. Die Ursache, weshalb *Frankland* die Aethylverbindung nicht erhielt, liegt darin dass das Jodhydrargyräthyl durch das directe Sonnenlicht eine Zersetzung erleidet, und daher unter den von *Frankland* eingehaltenen Umständen (die Glasröhren wurden meistens den durch einen parabolischen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen ausgesetzt) sich nicht bilden konnte. Setzt man dagegen ein Gemenge von Jodäthyl und Quecksilber dem zerstreuten Tageslicht aus, so bildet sich nach Verlauf einiger Wochen eine ansehnliche Menge von farblosen Krystallen von Jodhydrargyräthyl, welche in einer Mischung von Alkohol und Aether beim Erwärmen sich lösen und beim Erkalten in feinen irisirenden Blättchen auskrystallisiren. Die Krystalle besitzen einen unangenehmen, sehr haftenden Geruch; sie sublimiren langsam bei 100°, schmelzen in höherer Temperatur und verflüchtigen sich selbst bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung. Im Sonnenlicht färben sich die Krystalle erst gelb, dann roth, und verwandeln sich in Jodquecksilber. In Wasser lösen sie sich kaum auf, aber in Alkohol sowie in Aether sind sie löslich, obwohl man beträchtliche Mengen dieser Lösungsmittel zum Umkrystallisiren verhältnissmässig kleiner Quantitäten der Jodverbindung anwenden muss. Kocht man sie mit Ammoniak oder Kali, so lösen sie sich auf, und beim Erkalten krystallisirt wieder unverändertes Jodhydrargyräthyl. Bei der Anwendung von Kalilauge scheint indessen ein Theil eine Zersetzung zu erleiden, da eine kleine Menge von Jodkalium sich bildete. Versetzt man die alkoholische Lösung der Krystalle mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und beim Verdunsten des Filtrates unter der Luftpumpe krystallisirt salpetersaures Hydrargyräthyloxyd in wasserhellen Prismen. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol; es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, oder von Chloralkalimetallen scheidet die wässrige Lösung des salpetersauren Salzes farblose, perlmutterglänzende Blättchen von Chlorhydrargyräthyl ab, die in allen Beziehungen der Jodverbindung ähnlich sind.

Die Analyse des *Jodhydrargyräthyls* ergab:

0,5510 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,1400 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser¹⁾.

¹⁾ Es sublimirte etwas Jodquecksilber in die Chlorcalciumröhre.

0,299 Grm. Substanz gaben 0,1400 Grm. Jodsilber.

	Berechnet.		Gefunden.
4 Aeq. Kohlenstoff	24	6,7	6,9
5 — Wasserstoff	5	1,4	1,8
2 — Quecksilber	200	56,2	—
1 — Jod	126,8	35,7	36,2
	<u>355,8</u>	<u>100,0</u>	

Das *Chlorhydrargyräthyl* zeigte die entsprechende Zusammensetzung $C_4 H_5 Hg_2 Cl$.

0,1390 Grm. der luftrocknen Substanz gaben 0,0755 Grm. Chlorsilber, entsprechend 13,4 pC. Chlor.

Obige Formel verlangt 13,4 pC. Chlor.

Die Versuche zeigen daher, dass die Verbindungen des Hydrargyräthyl's der von *Frankland* für das Jodhydrargyromethyl gefundenen Formel $C_2 H_3 Hg_2 J$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Ich habe noch das salpetersaure Hydrargyromethoxyd dargestellt. Dasselbe wurde auf diesselbe Weise wie das homologe Aethylsalz in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Dieses Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich, wenig in Alkohol. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Kalilauge oder Barytwasser entsteht keine Fällung; Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle schlagen Chlorhydrargyromethyl in perlmutterglänzenden Blättchen nieder.

Das lufttrockne salpetersaure Hydrargyromethoxyd wurde analysirt.

0,9930 Grm. Substanz wurden mit Barytwasser versetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, und der gelöst bleibende salpetersaure Baryt durch Schwefelsäure gefällt; der geglühte schwefelsaure Baryt wog 0,4050 Grm., entsprechend 18,9 pC. wasserfreier Salpetersäure. Diese Bestimmung kommt genau mit der Formel $C_2 H_3 Hg_2 O. NO_3 + HO$ überein, welche in 100 Theilen 18,9 Th. wasserfreie Salpetersäure enthält, während der Formel $C_2 H_3 Hg_2 O. NO_3$ 19,5 pC. Salpetersäure entspricht.

Ich habe Gründe zu vermuthen, dass die Radikale dieser Verbindungen $C_2 H_3 Hg_2$ und $C_4 H_5 Hg_2$ für sich darstellbar sind. Bei dem Oeffnen der Röhre, in welcher Jodäthyl und Quecksilber kurze Zeit dem directen Sonnenlicht und längere Zeit dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesen war, entwich zuerst ein Gas mit grosser Heftigkeit, vermuthlich Aethyl und dessen Zersetzungsproducte, worauf eine langsame Gasentwicklung stattfand. Dieses Gas verdichtete sich beim Einleiten in Wasser zu ölartigen Tropfen, die auf der Oberfläche des Wassers, in Berührung mit Luft sich ausbreiteten, und hierauf eine alkalische Reaction zeigten. Diese Erscheinung glaube ich dadurch erklären zu können, dass das entweichende Gas Hydrargyräthyl war, welches sich an der Luft oxydirte und in Hydrargyräthyloxyd verwandelte.

Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure und einige Salze derselben

von Adolph Strecker.

Wenn man nach der Vorschrift von *Bensch*¹⁾ ein Gemenge von Wasser, Traubenzucker (durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure erhalten) Kreide, saurer Milch und Käse einer Temperatur von etwa 30° einige Tage aussetzt, so erstarrt bekanntlich die ganze Masse zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk, und die abgepresste Flüssigkeit enthält neben demselben Kalksalz eine geringe Menge von Mannit in Lösung. Ganz verschieden hiervon verhielt sich dieselbe Mischung, welche während des Winters in einem nur bei Tag geheizten Zimmer abwechselnd einer Temperatur von 20° bis etwa 0° ausgesetzt war. Die Verwandlung des Zuckers fand in diesem Falle nur sehr langsam statt, und erst nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten schied sich milchsaurer Kalk in zusammenhängenden Krusten ab. Die Mutterlauge dieser Krystalle gab beim Eindampfen noch eine gewisse Menge von milchsaurem Kalk, hauptsächlich aber andere nadelförmige Krystalle die nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol als reiner *Mannit* sich auswiesen. Die Menge dieses Mannits war so bedeutend, dass sie anscheinend der des milchsauren Kalks nicht viel nachstand, und die aus 10 Pfund Zucker durch Umkrystallisiren gewonnene Menge von reinem Mannit betrug etwa 1 Pfund. Da man in neuerer Zeit den Mannit statt der so wechselnd zusammengesetzten Manna als Abführungsmittel anzuwenden begonnen hat, so scheint es mir wahrscheinlich, dass man sich dieser Gährung des Zuckers in Gegenwart von Kreide und Käse bei niedriger Temperatur mit Vortheil zur Darstellung von Mannit wird bedienen können. Es würde hierbei zweckmässig sein den Kalk durch Schwefelsäure auszufällen, worauf der Mannit von der freien Milchsäure leicht durch Krystallisation getrennt werden kann.

Ich habe bei der Wiederholung dieser Gährungserscheinung stets diesselben Resultate erhalten. Eine weitere eigenthümliche Gährung erfolgt aber bei längerem Stehen derselben Masse. Ein mit einem solchen Gemenge von milchsaurem Kalk und Mannit gefüllter steinerner Topf blieb den ganzen Sommer hindurch in einem Lokale stehen, dessen Temperatur 20 bis 22° nicht überstieg. Von Zeit zu Zeit wurde das verdunstete Wasser ersetzt; der abgeschiedene milchsaure Kalk löste sich nach und nach auf und beim Umrühren entwickelten sich beständig Gasblasen, welche nicht weiter untersucht wurden, weil ich vermuthete dass die Milchsäure sich wie gewöhnlich

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXI. S. 174.

in Buttersäure verwandelt, wobei bekanntlich ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas entweicht. Während des darauf folgenden Winters (nachdem die Mischung etwa 1 Jahr lang gestanden hatte), wurde die Lösung auf die Weise behandelt, welche *Bensch* zur Darstellung der Buttersäure vorschreibt. Der gelöste Kalk wurde durch kohlensaures Natron gefällt, das Filtrat eingeeengt, und mit Schwefelsäure versetzt. Es schied sich hierbei über den Krystallen von schwefelsaurem Natron eine ölige Schicht aus, welche sich aber von der Buttersäure verschieden zeigte, da sie sich auf Zusatz einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge von Wasser auflöste, und überhaupt nur in der syrupdicken Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von viel Schwefelsäure sich zeigte. Die Säure bedurfte daher einer näheren Prüfung. In dieser Absicht wurde die ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die Mischung destillirt. Die übergelassene flüchtige Säure wurde auf die Weise behandelt, welche *Liebig* zur Trennung von Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure benutzt; sie wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirt, worauf die andere Hälfte zugesetzt und die Mischung der Destillation unterworfen wurde. Es gieng hierbei eine stark saure Flüssigkeit über, auf welcher einzelne Oeltröpfchen, die sich als Valeriansäure auswiesen, schwammen. Die saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der anfangs weisse Niederschlag schwärzte sich beim Kochen mit Wasser sehr bedeutend; beim Erkalten krystallisirten farblose feine Nadelchen, die abfiltrirt und ausgewaschen wurden. Dieses Silbersalz veränderte seine Farbe im Licht nicht bedeutend, schwärzte sich aber beim Erwärmen auf 50—60°, noch mehr bei 100°. Beim stärkerem Erhitzen schmolz es sehr leicht und hinterliess zusammenhängendes metallisches Silber. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des propionsauren Silberoxyds überein, und die Analyse zeigte endlich dass es auch die Zusammensetzung von fast reinem propionsaurem Silberoxyd besitzt.

0,2055 Grm. lufttrocknes Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0,1205 Grm. Silber oder 58,6 pC.

Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,7 pC. Silber. Das analysirte Silbersalz enthielt wahrscheinlich eine kleine Menge Valeriansäure.

Der bei der Destillation von dem Kali zurückgehaltene Theil der Säure wurde zum Theil durch Schwefelsäure frei gemacht, und die freie Säure durch Destillation für sich erhalten. Von der hierbei übergelassenen farblosen stark lichtbrechenden Flüssigkeit wurde in gleicher Weise wie oben beschrieben ein Silbersalz dargestellt. Es zeigten sich auch hierbei diesselben Erscheinungen, Schwärzung beim Kochen, und abermalige Ausscheidung von metallischem Silber beim Erwärmen des farblosen Silbersalzes auf 100°. Das Silbersalz wurde im Vacuum getrocknet und analysirt.

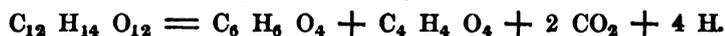
0,5310 Grm. Silbersalz hinterliessen 0,3178 Grm. Silber, oder 59,8 pC.

Diess stimmt genau überein mit dem Silbergehalt des reinen propionsauren Silberoxyds $\text{AgO. C}_6 \text{H}_5 \text{O}_2$, welcher 59,7 pC. beträgt.

Neben einer geringen Menge von Valeriansäure (welche wahrscheinlich von dem zugesetzten Käse herrührt) bestand daher die durch Gährung gebildete flüchtige Säure grösstentheils aus Propionsäure, was durch die in dem Folgenden zu beschreibenden Salze noch weiter erhärtet wird.

Der letzte, an Kali gebunden zurückbleibende Antheil der flüchtigen Säure wurde durch Schwefelsäure frei gemacht und durch Destillation für sich erhalten. Bei abermaligem Sättigen mit kohlensaurem Natron und Eindampfen zur Krystallisation schied sich zuerst essigsaures Natron in den charakteristischen Krystallen mit 6 Aeq. Wasser aus, während in der Mutterlauge noch eine grosse Menge von propionsaurem Natron gelöst blieb, woraus durch Zusatz von Schwefelsäure die Propionsäure als ölige Schicht abgeschieden werden konnte.

Milchsäure und Mannit konnten in dem Rückstand von der ersten Destillation mit Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden, sowenig wie irgend bemerkliche Mengen von Buttersäure sich vorfanden. Da die Milchsäure gewöhnlich in Buttersäure bei der Gährung verwandelt wird, so kann man annehmen, dass die anfangs gebildete Buttersäure durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydation erlitt und in Propionsäure und Essigsäure übergeführt wurde. Die schönen Versuche *Kolbe's* haben uns in der That gezeigt, dass die fetten Säuren (z. B. Valeriansäure) durch Sauerstoff unter gewissen Umständen in Säuren derselben homologen Reihe, mit geringerem Aequivalent, verwandelt werden. Aus Buttersäure würde hiernach zuerst Propionsäure und hieraus Essigsäure entstehen können. Es ist aber anzunehmen, dass auch der Mannit, der der Fäulniss bekanntlich hartnäckig widersteht, gleichfalls zur Bildung der flüchtigen Säuren beigetragen hat, und seiner Zusammensetzung zufolge, könnte er in Propionsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerfallen.



Mannit. Propionsäure. Essigsäure.

Ich beabsichtige diese Zersetzungen weiter zu untersuchen um obige Andeutungen näher begründen zu können.

Die Propionsäure (Metacetonsäure) welche zuerst von *Gottlieb* durch Oxydation des Metacetons mit Chromsäure und durch Schmelzen von Zucker oder Mannit mit Kalihydrat dargestellt wurde, ist schon wiederholt als ein unter gewissen Umständen auftretendes Gährungsproduct angegeben worden. So ist die *Pseudoessigsäure*, welche *Nöllner* durch Gährung von rohem Weinstein erhielt, nach *Dumas'* Angaben identisch mit der durch Zerlegung des Cyanäthyls dargestellten Propionsäure, während *Berselius* diesselbe für ein blosses Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, *Nicklès* dagegen für eine chemische Verbindung dieser beiden Säuren angesehen hatte. *Böhme* giebt an, die Propionsäure durch Gährung von Erbsen oder Linsen unter Wasser erhalten zu haben, und *Keller* erklärt die von ihm durch Gährung von Kleie und Lederabfällen erhaltene Säure für Propionsäure. Endlich hat *How* diesselbe Säure durch Gährung von Citronsäure erhalten.

Wenn man bedenkt, dass die Zusammensetzung der Propionsäure und aller Salze derselben genau mit der Zusammensetzung eines Gemenges von Essigsäure und Buttersäure zu gleichen

Aequivalenten übereinstimmt: $C_4 H_4 O_4 + C_5 H_8 O_4 = 2 (C_5 H_6 O_4)$, so wird man Angaben über das Vorhandensein von Propionsäure nur mit grosser Vorsicht anzunehmen geneigt sein, und durch die Analyse eines einzelnen Salzes, welches leicht zufällig Essigsäure und Buttersäure annähernd zu gleichen Aequivalenten enthalten konnte, den Beweis kaum für geliefert ansehen, wenn nicht weitere Versuche die Homogenität der Substanz darthun.

Die Beweise für die Bildung der Propionsäure bei der Fäulniss von Hülsefrüchten und von Kleie mit Lederabfällen gehören zu den leider nur zu häufigen Angaben, welche zwar richtig sein mögen, ohne dass sie jedoch für überzeugend angesehen werden können. Noch viel schwieriger ist es aber die Unrichtigkeit derselben nachzuweisen.

Wiederholt man die Versuche und erhält andere Resultate (wie dies von *Forster*¹⁾ bei den Gährung von Kleie mit Lederabfällen geschah), so lässt sich annehmen, dass verschiedene Bedingungen statt fanden, und so werden denn die unerwiesenen Angaben in den Lehrbüchern als ein schädlicher Ballast mitgeschleppt. Bei dem aus Linsen dargestellten sogenannten propionsauren Baryt stimmen weder die Eigenschaften, noch die Zusammensetzung mit denen des propionsauren Baryts überein, und das daraus dargestellte Silbersalz besass gleichfalls nicht genau die Zusammensetzung des propionsauren Silberoxyds. In gleicher Weise verhält es sich mit der aus Kleie dargestellten Säure; das Silbersalz wich in den Eigenschaften und hinsichtlich des Gehalts an Silber von dem propionsauren Silberoxyd ab, und das Barytsalz zeigte ebenso von dem propionsauren Baryt verschiedenes Verhalten. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass die dargestellten Salze nicht *reins* Propionsäure enthielten, es bleibt aber dahin gestellt, ob überhaupt Propionsäure vorhanden war.

Ich habe folgende propionsaure Salze dargestellt²⁾, die in allen Beziehungen den Angaben von *Dumas*, *Malaguti* und *Leblanc*, sowie von *Frankland* und *Kolbe* entsprachen.

Propionsaures Kali. Die destillirte Säure wurde mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand krystallisirte beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol in farblosen Blättern; die alkoholische Lösung schied auf Zusatz von Aether perlglänzende Schuppen aus, die sich fettig anfühlten. Beim Erhitzen schmilzt das Salz ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse, ähnlich wie essigsaures Natron. Das Salz zerfliesst an der Luft und krystallisirt wieder, je nach dem Feuchtigkeitszustand derselben.

0,4565 Grm. bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,2810 Grm. kohlensaures Kali.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_5 H_8 O_3$	65	57,9	—
KO	47,2	42,1	41,9
	112,2	100,0	

¹⁾ Quarterly Journal of the Chem. Soc. of London. T. v. p. 18.

²⁾ Die Analysen wurden grösstentheils von Hrn. Pharmaceut Lied ausgeführt.

Propionsaures Natron. Dieses Salz krystallisirt sehr schwierig, so dass man dasselbe nach *Gottlieb's* Vorschrift von dem essigsauern Natron dadurch trennen kann, dass letztere Salz aus der concentrirten Lösung in Krystallen sich abscheidet, und das propionsaure Salz in der Mutterlauge bleibt. Ich habe die Propionsäure mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und die Lösung stark eingedampft, wobei sie zu einer talgartigen Masse beim Erkalten erstarrte. Die lufttrockne Substanz verlor bei 120° 16,6 pC. Wasser (1,626 Grm. verloren 0,272 Grm.) was 2 Aeq. Wasser entspricht (berechnet 15,8 pC.).

0,3675 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,2053 Grm. kohlen-saures Natron.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₆ H ₅ O ₃	65	67,7	—
NaO	31	32,3	32,7
	<u>96</u>	<u>100,0</u>	

Propionsaurer Baryt. Neutralisirt man Propionsäure mit kohlen-saurem Baryt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein, so scheidet sich das Barytsalz in farblosen Prismen des rhombischen Systems ab. Dieselben sind von *Prevostaye* ¹⁾ gemessen worden und zeigten sich identisch bei dem aus Cyanäthyl und dem aus Butter-essigsäure von *Nicklès* dargestellten Barytsalz. Auch die von mir dargestellten Krystalle besaßen diesselbe Krystallform, und es waren dabei die Flächen $\infty P \infty$; $\bar{P} \infty$; ∞P , sowie häufig 0 P deutlich ausgebildet. Das Salz ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, ziemlich löslich in kochendem Weingeist von 85 Proc., woraus es beim Erkalten unverändert sich abscheidet. Es löst sich in 1,3 Theilen Wasser von 16°, und die Lösung erstarrt beim Abdampfen im Wasserbad krystallinisch. Bei 100° werden die Krystalle unter Verlust von Wasser undurchsichtig.

1,0710 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0655 Grm. Wasser, oder 6,1 pC.

0,5220 Grm. bei 100° getrocknetes Salz hinterliessen beim Verbrennen 0,3645 Grm. kohlen-sauren Baryt.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₆ H ₅ O ₃	65	45,9	—
BaO	76,5	54,1	54,2
	<u>141,5</u>	<u>100,0</u>	
BaO. C ₆ H ₅ O ₃	141,5	94,0	—
HO	9	6,0	6,1
	<u>150,5</u>	<u>100,0</u>	

Wahrscheinlich ist dieses Salz dem essigsauern Baryt BaO. C₄ H₃ O₃ + HO isomorph. *Propionsaurer Kalk.* Beim Eindampfen der Lösung dieses Salzes scheidet es sich in fett-

¹⁾ Comptes rendus. T. xxv. p. 782.

glänzenden Krystallblättern ab, die an der Luft zu verwittern schienen. Das Salz ist in Alkohol nur wenig löslich.

1,0810 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0910 Grm. Wasser, oder 8,4 pC.

0,9135 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,6550 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₆ H ₅ O ₃	65	69,9	—
CaO	28	30,1	29,5
	93	100,0	
CaO. C ₆ H ₅ O ₃	93	91,2	—
HO	9	8,8	8,4
	102	100,0	

Das Silbersalz habe ich schon oben angeführt; das neutrale Bleisalz krystallisirte unter keinen Umständen, sondern trocknete an der Luft zu einer durchsichtigen, stark lichtbrechenden Masse ein (wie diess *Frankland* und *Kolbe* bei der aus Cyanäthyl dargestellten Propionsäure auch fanden). Versetzt man die concentrirte Lösung des Bleisalzes mit Ammoniak so entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Kochen sich löst und beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirt. Ein krystallinisches basisches Bleisalz erhält man noch durch Kochen von Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd, wobei es aus dem Filtrat leicht beim Eindampfen in der Wärme sich abscheidet, während es schwieriger beim Verdunsten unter der Luftpumpe in feinen Nadeln krystallisirt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 120° nicht an Gewicht.

0,8720 Grm. des Bleisalzes gaben 0,359 Grm. Blei und 0,2925 Grm. Bleioxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₆ H ₅ O ₃	65	22,5	—
2 PbO	223,2	77,5	77,9
	288,2	100,0	

Das neutrale *Kupfersalz* krystallisirt in kleinen tiefgrünen Prismen, die 1 Aeq. Wasser enthalten. Das *Zinksalz* krystallisirt leicht beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Zinkoxyd in Propionsäure in farblosen Blättern, die schon bei 100° einen Theil der Säure verlieren. Beide Salze entwickeln beim Erhitzen ein flüchtiges Metallsalz. Das *Magnesiumsalz* konnte niemals in Krystallen erhalten werden, sondern hinterblieb beim Verdunsten an der Luft als eine durchsichtige, gesprungene Masse.

Die Angaben über die Salze der Pseudo-Essigsäure *Nöllner's* weichen in vielen Beziehungen von obigen ab; da nun einerseits *Berzelius* in *Nöllner's* Salzen Essigsäure nachgewiesen hat, andererseits aber *Nickles* Propionsäure aus denselben Salzen erhielt, so scheint es mir wahrscheinlich, dass diesselben Doppelverbindungen beider Säuren (zum Theil vielleicht Gemenge) enthielten. Wie *Gottlieb* gezeigt hat bildet das propionsaure Silberoxyd mit dem essigsauren Silberoxyd ein

zu gleichen Aequivalenten zusammengesetztes Doppelsalz, und es lässt sich daher erwarten, dass auch andere Salze beider Säuren entsprechende Verhältnisse zeigen werden. *Berzelius* glaubte zwar auch Buttersäure in der Pseudo-Essigsäure nachgewiesen zu haben; da er aber keine quantitativen Versuche anstellte, und die der Buttersäure so ähnliche Propionsäure damals (1843) noch nicht entdeckt war, so darf man vielleicht eine Verwechslung dieser beiden Säuren annehmen, oder auch voraussetzen, dass die drei Säuren Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure als Producte der Gährung des weinsauren Kalks auftraten.

Künstliche Darstellung des Zimmtöles

von Adolph Strecker.

Das käufliche Zimmtöl besteht bekanntlich aus einem Gemenge verschiedener ätherischen Oele. Als Hauptbestandtheil dieses Oels muss der *Cinnamylwasserstoff* $C_{18}H_8O_2$ angesehen werden, da er die charakteristischen Eigenschaften des Oeles besitzt und den Werth desselben bedingt. Das Oel aus Ceylonzimmt besteht zum grössten Theil aus Cinnamylwasserstoff, während in dem Oel aus gemeinem Zimmt die Menge dieses Stoffes bedeutend kleiner ist.

Nachdem ich vor einigen Jahren das Styron, welches leicht durch Destillation von flüssigem Storax mit Kalilauge dargestellt werden kann, als den Alkohol der Zimmtsäure erkannt hatte ¹⁾, und durch *Wolff's* ²⁾ Versuche nachgewiesen war, dass dasselbe durch Oxydation mit Chromsäure in Zimmtsäure übergeführt werde, konnte man mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass bei milder heftiger Oxydation der Alkohol der Zimmtsäure (Styron) in den Aldehyd der Zimmtsäure (Cinnamylwasserstoff) übergeführt werde. In der That geschieht diess sehr leicht unter denselben Umständen unter welcher auch die Oxydation von Wein-Alkohol in den Aldehyd der Essigsäure stattfindet, nämlich durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz. Uebergiesst man Platinschwarz, das auf einem flachen Glase ausgebreitet ist, mit in der Wärme der Hand geschmolzenem Styron, und setzt das Gemenge dem Zutritt der Luft aus, so verdrängt sehr bald der Geruch des Zimmtöls den des Styrons und nach einigen Tagen hat sich die Hauptmasse des Styrons in Cinnamylwasserstoff verwandelt. *Bertagnini's* ³⁾ schöne Versuche haben uns in den zweifach schwefligsauren Alkalien ein treffliches Mittel gelehrt, die Aldehyde aus Gemengen abzuschei-

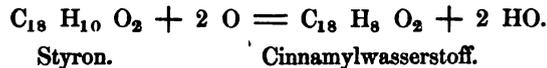
¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXX. S. 10.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXV. S. 297.

³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXXV. S. 179.

den, und es gelang mir damit leicht den Cinnamylwasserstoff zu isoliren. Durch Schütteln des Oeles mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali erhielt ich eine beträchtliche Menge von farblosen Krystallen, während der unveränderte Theil des Styrons als ölige Schicht sich über der Flüssigkeit ansammelte, und durch Schütteln mit Aether von den Krystallen getrennt werden konnte. Die Krystalle erwiesen sich als die von *Bertagnini* beschriebene Verbindung von Cinnamylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Kali. Sie waren sehr wenig in kaltem Weingeist löslich, aber auf Zusatz von Salpetersäure lösten sie sich auf und nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu neuen Krystallen von salpetersaurem Cinnamylwasserstoff $C_{18} H_8 O_2 \cdot HO \cdot NO_5$. Durch Schwefelsäure wurden Oeltropfen abgeschieden, welche den charakteristischen Geruch des Zimmtöls im höchsten Grad besaßen. Bei längerem Stehen an der Luft bildeten sich Krystalle von Zimmtsäure.

Alle diese Eigenschaften stimmen so genau mit denen des Cinnamylwasserstoffs überein, dass eine Analyse zur weiteren Constatirung der Thatsache überflüssig erschien. Die Entstehung des Cinnamylwasserstoffs aus Styron erklärt sich nach der Gleichung:



Es ist nicht meine Sache zu entscheiden, ob es mit Vortheil ausführbar ist das kostbare Zimmtöl aus dem billigen flüssigen Storax darzustellen, sondern ich begnüge mich damit die Möglichkeit der Verwandlung dargelegt zu haben.

Untersuchung des Schwefelwassers von Sandefjord

von Adolph Strecker und Hermann Strecker.

Das Wasser, wie es an der Quelle mittelst einer Druckpumpe gesammelt wurde, war klar, wenig gelblich gefärbt, von starkem Geruch nach Schwefelwasserstoff, neutraler Reaction und salzig bitterem Geschmack. In luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt, schieden sich mit der Zeit schwarze Flocken (Schwefeleisen) ab; bei Zutritt der Luft wurde das Wasser milchig getrübt unter Ausscheidung von Schwefel.

Durch die qualitative Analyse wurde das Vorhandensein folgender Stoffe erwiesen:

- a. *Basen.* Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul.
- b. *Säuren.* Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.
- c. *Organischer Substanz.*

Ammoniak, Borsäure, Jod und Salpetersäure waren nur in sehr kleiner, quantitativ nicht bestimmbarer Menge, vorhanden. Die übrigen Stoffe wurden quantitativ nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Das zu den Analysen verwendete Wasser war an zwei verschiedenen Tagen gesammelt worden, und ergab daher eine zwar sehr kleine, aber doch bemerkbare, Verschiedenheit der Zusammensetzung zu erkennen. Die Temperatur des Wassers war am 28 Juni 1853, Morgens 11 Uhr = + 10,^o3 C., während die der Luft = 16,^o5 C. war.

Das spec. Gew. des Wassers ist bei 20 °C. = $\frac{149,7265}{147,4350} = 1,0155$.

1) Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

a. 149,7265 Grm. Wasser mit 0,8584 Grm. KOSO₃ abgedampft gaben
(4,1490—0,8584) = 3,2906 Grm. bei 120^o getrockneten Rückstand.

Berechnet auf
1000 Th. Wasser.

b. 149,7265 Grm. Wasser mit 0,9180 Grm. NaOCO₂ abgedampft gaben
(4,1580—0,9180) = 3,2400 Grm. bei 120^o getrockneten Rückstand.

Im Mittel 21,8084

2) Bestimmung des Totalgehalts an Kalk.

149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,1990 Grm.; b. 0,1985 Grm.; c. 0,1952
Grm.; d. 0,1950 Grm. CaO. SO₃.

Im Mittel: Kalk 0,5387

3) Bestimmung des Totalgehalts an Magnesia.

149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,5224 Grm.; b. 0,5438 Grm.; c. 0,5590
Grm. 2 MgO. PO₅.

Im Mittel: Magnesia 1,2696

4) Bestimmung der Alkalien.

a. 149,7265 Grm. Wasser gaben 2,6034 Chlorkalium und Chlornatrium,
von diesen wurde erhalten 0,2208 Kaliumplatinchlorid.

b. 149,7265 Grm. Wasser gaben 2,5980 Chlorkalium und Chlornatrium,
von diesen wurde erhalten 0,2208 Kaliumplatinchlorid.

c. 149,7265 Grm. Wasser gaben 2,5874 Chlorkalium und Chlornatrium,
von diesen wurde erhalten 0,2232 Kaliumplatinchlorid.

Im Mittel: Kali 0,2856

Chlornatrium 16,8877

5) Bestimmung des kohlensauren Kalkes.

149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,1105 Grm. CaO. SO₃.

" " " " b. 0,1108 " " "

" " " " c. 0,1150 " " "

" " " " d. 0,1152 " " "

Im Mittel: Kalk 0,2943

	Berechnet auf 1000 Th. Wasser.
6) Bestimmung des schwefelsauren Kalkes.	
149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,0982 Grm. CaO. SO ₃ .	
" " " " b. 0,0904 Grm. c. 0,0896 Grm. CaO. SO ₃ .	
Im Mittel: Kalk . . .	0,2504
7) Controle der Kalkbestimmungen.	
In 5) wurde gefunden	0,2943
In 6) wurde gefunden	0,2504
Summe	<u>0,5447</u>
Der Totalgehalt an Kalk beträgt nach 2)	<u>0,5387</u>
Differenz	0,0060
8) Bestimmung der kohlensauren Magnesia.	
149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,1182 Grm. c. 0,1106 Grm. 2 MgO. PO ₅ .	
" " " " b. 0,1181 " d. 0,1105 " " "	
Im Mittel: Magnesia . .	0,2701
9) Bestimmung der Magnesia im gekochten Wasser.	
149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,4345 Grm. c. 0,4080 Grm. 2 MgO. PO ₅ .	
" " " " b. 0,4345 " d. 0,4025 " " "	
Im Mittel: Magnesia . .	1,0038
10) Controle der Magnesiabestimmungen.	
Nach 8) enthält der durch Kochen entstehende Niederschlag 0,2701 Mg.	
Nach 9) enthält das gekochte Wasser	<u>1,0038</u> -
Summe	1,2739 -
Nach 3) ist der Totalgehalt an Magnesia	<u>1,2696</u> -
Differenz	0,0043 -
11) Bestimmung des Eisens, der Thonerde und des Mangans.	
a. 1604,49 Grm. Wasser gaben 0,0518 Grm. Fe ₂ O ₃	
b. 299,453 Grm. Wasser gaben 0,0096 Grm. Fe ₂ O ₃	
Im Mittel kohlensaures Eisenoxydul	0,0466
1604,49 Grm. Wasser gaben 0,0110 Grm. Al ₂ O ₃	0,0068
1604,49 Grm. Wasser gaben 0,0080 Grm. Mn ₃ O ₄ ,	
entsprechend kohlensaurem Manganoxydul	0,0080
12) Bestimmung der Kieselsäure.	
1604,49 Grm. Wasser gaben 0,0440 Grm. SiO ₃	0,0274
13) Bestimmung der Schwefelsäure.	
149,7265 Grm. Wasser gaben a. 0,2587 Grm.; b. 0,2570 Grm. BaO. SO ₃ .	
Im Mittel: Schwefelsäure	0,5848

	Berechnet auf 1000 Th. Wasser.
14) Bestimmung des Chlors und Broms.	
a. 33,606 Grm. Wasser gaben 1,6185 Grm. Chlor- und Bromsilber	48,1610
b. 41,7395 Grm. Wasser gaben 2,0087 Grm. Chlor- und Bromsilber	48,1247
c. 49,175 Grm. Wasser gaben 2,3800 Grm. Chlor- und Bromsilber	48,3986
d. 61,473 Grm. Wasser gaben 2,9750 Grm. Chlor- und Bromsilber	<u>48,3952</u>
Im Mittel: Chlor- und Bromsilber	48,2699
Zur Bestimmung des Broms wurde nach <i>Fehling's</i> Methode das Wasser theilweise mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und der so erhaltene und geschmolzene Niederschlag in einem Strom trocknen Chlorgases erhitzt, bis er nicht mehr an Gewicht abnahm.	
a. 149,7265 Grm. Wasser gaben 1,5370 Grm. Chlor- und Bromsilber, von welchen 1,348 Grm. im Chlorstrom um 0,0089 Grm. abnahmen.	
b. 299,453 Grm. Wasser gaben 3,679 Grm. Chlor- und Bromsilber, von welchen 3,4252 Grm. im Chlorstrom um 0,0087 Grm. abnahmen.	
Im Mittel Bromsilber	0,1285
Oben wurden gefunden 48,2699 Chlor und Bromsilber	
weniger <u>0,1285</u> Bromsilber — Brom	0,0547
bleiben 48,1414 Chlorsilber — Chlor	11,9005
15) Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure.	
a. 267 C. C. Wasser = 271,138 Grm. gaben an der Quelle mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt: 1,3310 Grm. bei 110° getrockneten Niederschlag. 1,2975 Grm. dieses Niederschlags verloren auf Zusatz von Salpetersäure, 0,325 Grm. Kohlensäure	1,2388
b. 356 C. C. Mineralwasser = 361,518 Grm. gaben auf dieselbe Weise behandelt 1,648 Grm. Niederschlag.	
1,6165 Grm. dieses Niederschlags verloren 0,444 Grm. Kohlensäure . .	<u>1,2615</u>
Im Mittel: Kohlensäure	1,2502
16) Bestimmung der freien Kohlensäure.	
Nach 15. ist die Gesammtmenge der Kohlensäure	1,2502
an Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul gebunden . .	<u>0,6165</u>
Mithin freie Kohlensäure	0,6337
17) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.	
Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde zu dem mit etwas verdünntem Stärkekleister versetzten Wasser so lange von einer titrirten Jodlösung gesetzt, bis eine deutliche blaue Färbung eintrat.	

Von der Jodlösung entsprach 1 Cub. Centm. 2 Milligrm. Jod.

- a. 100 CC. Wasser = 101,55 Grm. brauchten 6,8 CC. Jodlösung.
 b. " " " " " 6,7 CC.

Von einer anderen Jodlösung entsprach 1 Cub. Centm. 0,66 Milligrm. Jod.

- c. 100 CC. Wasser = 101,55 Grm. brauchten 20,0 CC. der zweiten Jodlösung.
 d. 100 CC. Wasser = 101,55 Grm. brauchten 19,6 CC. " " "

In 1000 Gewichtstheilen Wasser sind hiernach 0,0176 Gewichtstheile Schwefelwasserstoff enthalten.

In 1000 Vol. Wasser sind bei der Temperatur der Quelle (10°,3 C) und dem Normalbarometerstand 12,017 Vol. Schwefelwasserstoffgas enthalten.

18) Bestimmung der organischen Substanz.

149,7265 Grm. Wasser wurden mit kohlensaurem Natron eingedampft, der Rückstand bei 120° getrocknet und gewogen, hierauf unter Zutritt der Luft geglüht, bis alle organische Substanz verbrannt war; da die kohlensuren Salze hierbei die Kohlensäure zum Theil verlieren mussten so wurde der geglühte Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wiederum bei 120° getrocknet und dies wiederholt, bis das Gewicht des Rückstands constant blieb. Der Gewichtsverlust hierbei = 0,0340 Grm. wurde der organischen Substanz entsprechend angenommen. Auf 1000 Theile Wasser berechnet 0,2271

19) Zusammenstellung.

1000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten:

a. Nichtflüchtige Bestandtheile:

Chlornatrium	16,8877
Chlormagnesium	2,2149
Brommagnesium	0,0639
Schwefelsaures Kali	0,5282
Schwefelsaurer Kalk	0,5821
Einfach kohlensaure Magnesia	0,6814
Einfach kohlensaurer Kalk	0,5446
Einfach kohlensaures Eisenoxydul	0,0466
Einfach kohlensaures Manganoxydul	0,0080
Thonerde	0,0068
Kieselsäure	0,0274
Organische Materie	<u>0,2271</u>
	21,8187
Direct gefunden	21,8084

b. Flüchtige Bestandtheile:

Kohlensäure	0,6337
Schwefelwasserstoff	0,0176
1 Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:	
Chlornatrium Gran	129,697
Chlormagnesium	17,010
Brommagnesium	0,491
Schwefelsaures Kali	4,056
Schwefelsaurer Kalk	4,471
Kohlensaure Magnesia	5,223
Kohlensaurer Kalk	4,182
Kohlensaures Eisenoxydul	0,358
Kohlensaures Manganoxydul	0,062
Thonerde	0,052
Kieselsäure	0,210
Organische Materie	1,744
	<hr/>
	167,556

Die Zusammensetzung des Schwefelwassers von *Sandefjord* nähert sich hiernach von allen untersuchten Quellen am meisten denen von *Dobberan*, von denen es jedoch in manchen Beziehungen (namentlich durch grösseren Gehalt an Salzen) abweicht. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff ist grösser als der des *Aachener* Schwefelwassers (wenn man das darin enthaltene Schwefelnatrium als Schwefelwasserstoff berechnet) aber kleiner als der des *Nenndorfer* Wassers (nach *Wöhlers* Untersuchung).

Die Menge der Kohlensäure in dem Wasser ist mehr als hinreichend um mit den einfach kohlensauren Salzen doppelt kohlensaure Salze zu bilden.

1000 Vol. Wasser enthalten beim Normalbarometerstand und der Temperatur der Quelle 10⁰,8 C. 332,1 Vol. freie Kohlensäure.

Analyse des Wassers in dem Fjord.

Die Zusammensetzung des Schwefelwassers, die Lage der Quelle und das Niveau derselben (welches annähernd mit dem Niveau des Meeres übereinstimmt) zeigen deutlich, dass das Schwefelwasser dem Meerwasser seine Entstehung verdankt. Zur näheren Ergründung der Bildungsweise des Schwefelwassers haben wir das Wasser des Fjords einer quantitativen Analyse unterworfen.

Die qualitative Analyse ergab die gewöhnlichen Bestandtheile des Meerwassers, namentlich: *Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Eisenoxydul, Thonerde, Ammoniak, Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, organische Substanz.* Von diesen Bestandtheilen ist die Borsäure früher noch nicht nachgewiesen worden; es gelingt

diess aber leicht beim Ansäuern des mit kohlensaurem Natron eingedampften Rückstandes und Prüfung mit Curcumapapier, welches beim Trocknen eine intensiv braune Färbung annimmt.

Das spec. Gewicht des Wassers ist bei einer Temperatur von 17° C. $= \frac{149,117}{147,435} = 1,0114$.

Quantitative Analyse. Die nur in geringen Spuren vorhand. Stoffe wurden hierbei nicht bestimmt.

	Auf 1000 Theile Wasser berechnet.
1) Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.	
149,117 Grm. Wasser gaben 2,0918 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand	14,0279
2) Bestimmung der Kieselsäure.	
a. 149,117 Grm. Wasser gaben 0,0014 Grm. Kieselsäure.	
b. 596,468 Grm. Wasser gaben 0,0104 Grm. Kieselsäure.	
Im Mittel: Kieselsäure . . .	0,0134
3) Bestimmung der Schwefelsäure.	
a. 149,117 Grm. Wasser gaben 0,3812 Grm. BaO SO ₃ .	
b. 149,117 Grm. Wasser gaben 0,3845 Grm. BaO SO ₃ .	
Im Mittel: Schwefelsäure . . .	0,8795
4) Bestimmung des Chlors und Broms.	
a. 149,117 Grm. Wasser gaben 4,6250 Grm. Chlor- und Bromsilber.	
b. 60,381 Grm. Wasser gaben 1,876 Grm. Chlor- und Bromsilber.	
Die Bestimmung des Broms wurde nach <i>Fehling's Methode</i> ausgeführt.	
596,468 Grm. Wasser gaben 6,490 Grm. Brom- und Chlorsilber.	
2,924 Grm. dieses Niederschlags nahmen um 0,0044 Grm. ab, mithin Brom . . .	0,0294
Im Mittel: Chlor	7,6566
5) Bestimmung des Eisens und der Thonerde.	
a. 596,468 Grm. Wasser gaben 0,0080 Grm. Eisenoxyd	0,0134
b. " " " " 0,0020 Grm. Thonerde	0,0034
6) Bestimmung des Kalks.	
a. 149,117 Grm. Wasser gaben 0,0960 Grm. schwefelsauren Kalk.	
b. " " " " 0,0960 " " "	
c. " " " " 0,0965 " " "	
Im Mittel: Kalk	0,2655
7) Bestimmung der Magnesia.	
a. 149,117 Grm. Wasser gaben 0,3539 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.	
b. " " " " 0,3445 " " "	
c. " " " " 0,3558 " " "	
Im Mittel: Magnesia	0,8436

- 8) Bestimmung der Alkalien. Auf 1000 Theile
Wasser berechnet.
- a. 149,117 Grm. Wasser gaben 1,686 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium,
und diese 0,1755 Grm. Kaliumplatinchlorid.
- b. 149,117 Grm. Wasser gaben 1,668 Grm. Chloralkalien und diese 0,1512
Grm. Kaliumplatinchlorid.

Im Mittel: Chlornatrium . . .	10,9115
- - Kali	0,2210

Zusammenstellung.

1000 Gew. Theile Wasser enthalten:

Chlornatrium	10,9115
Chlormagnesium	1,4934
Brommagnesium	0,0838
Schwefelsaures Kali	0,8908
Schwefelsaure Magnesia	0,4812
Schwefelsaurer Kalk	0,6449
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0194
Thonerde	0,0033
Kieselsäure	0,0134
	13,9917
Direct gefunden	14,0279

Die Zusammensetzung des Salzwassers aus dem Fjord vergleicht sich in folgender Weise mit der des Wassers aus der Nordsee: Das Wasser der Nordsee enthält in 1000 Theilen,

nach der Analyse von <i>Clemm</i> ¹⁾ Salze	30,8
— — — <i>v. Bibra</i> ²⁾ —	34,4
— — — <i>Mulder</i> ³⁾ —	21,7
— — — do. —	26,8
Das Wasser des Fjords	14,0

Forchhammer hat bekanntlich durch vielfältige Versuche nachgewiesen, dass der absolute Gehalt an Salzen in dem Meerwasser wechselt, und dass insbesondere in der Nähe der Küste, selbst kleiner Inseln, eine merkliche Abnahme des Salzgehaltes stattfindet. Es ist daher nicht zu verwundern wenn das Wasser an dem Ende des 1 Meile langen und zuweilen nur ein paar hundert Fuss breiten Fjords eine beträchtlich geringere Menge von Salzen enthält, obgleich dieser keinen Fluss und nur nahe an dem Eintritt des Fjords in das Meer einen kleinen Bach aufnimmt.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XXXVII. S. 111.

²⁾ Ebendasselbst. Bd. LXXVII. S. 90.

³⁾ Scheik. Onderzoekingen. 6de Deel. p. 28.

Zur Vergleichung der Zusammensetzung der gelösten Mineralbestandtheile mit den in dem Meerwasser gelösten Salzen haben wir diesselben auf 100 Theile berechnet (und dabei zur leichteren Uebersicht das schwefelsaure Kali in Chlorkalium, sowie die entsprechende Menge von Chlormagnesium in schwefelsaure Magnesia verwandelt):

	100,0 Th. des trocknen Salzrückstandes enthalten:						
	Na Cl	Mg Cl	Br Mg	K Cl	MgO.SO ₃	CaO.SO ₃	Si O ₃
Sandefjord	77,9	9,1	0,2	2,4	5,4	4,6	0,1
Nordsee (<i>Mulder</i>)	78,5	9,4	0,2	1,0	6,4	4,4	0,01
Nordsee (v. <i>Bibra</i>)	74,8	10,6	1,0	3,8	5,1	4,7	—
Nordsee (Helgoland's Küste nach <i>Backs</i>)	77,4	9,2	—	3,3	6,5	3,6	—
Kanal (<i>Schweitzer</i>)	76,7	10,4	0,1	2,2	6,5	4,0	—

Obgleich das Wasser des Fjords noch nicht halb soviel Salze enthält als das Wasser in der offenen Nordsee, so ist doch das Verhältniss der Salze in beiden nahe übereinstimmend, und wir vermuthen, dass die Abweichungen grösstentheils von den Fehlern der Analysen herrühren. *Mulder* hat schon die Ansicht ausgesprochen, dass das Meerwasser im Allgemeinen diesselben Salze enthalte, und dass nur die Menge, aber nicht die Zusammensetzung des aus dem Meerwasser erhaltenen festen Rückstandes wechsele.

Das Wasser des Fjords entsteht nach obigen Angaben aus dem Meerwasser, indem letzteres entweder einen Theil seines Salzgehaltes verliert, oder durch unterirdische Zufüsse verdünnt wird. Die erste Annahme möchte sich kaum begründen lassen, und wir müssen uns für die zweite entscheiden. In diesem Falle muss das Wasser, welches zu dem Meerwasser tritt fast frei von Mineralbestandtheilen sein. Diess ist aber mit den meisten Wässern in Norwegen, welche aus Granit oder Syenit¹⁾ kommen, der Fall; so enthält das Wasser in Christiania nur eine fast verschwindende Menge von Salzen in Lösung, so dass es weder mit Chlorbarium, noch mit salpetersaurem Silberoxyd den geringsten Niederschlag giebt. Es enthält dagegen eine kleine Menge von Kieselsäure und organische Substanzen gelöst; das Wasser des Fjords enthält gleichfalls mehr Kieselsäure als das Seewasser.

Entstehung des Schwefelwassers.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Schwefelwassers mit der des Wassers aus dem Fjord, so findet man:

- 1) dass das Schwefelwasser reicher an festen Bestandtheilen ist und zwar in dem Verhältniss von 1,55 : 1. Die Menge des Chlors in beiden Wässern steht gleichfalls in dem Verhältniss von 1,55 : 1;

¹⁾ Die Gebirgsformationen bei Sandefjord gehören zu dem Gebiet des Zirkonsyenits.

- 2) dass das Schwefelwasser eine grosse Menge kohlenaurer Salze (Kalk- und Magnesia besonders) enthält, die in dem Wasser des Fjords fast ganz fehlen;
- 3) dass das Schwefelwasser eine geringere Menge von Schwefelsäure enthält, wogegen Schwefelwasserstoff vorhanden ist, der in dem Wasser des Fjords fehlt;
- 4) dass das Schwefelwasser organische Substanzen gelöst enthält, die in dem Seewasser fast völlig fehlen.

Unter der Voraussetzung, dass das Schwefelwasser aus dem Wasser des Fjords entsteht, müsste letzteres (wegen 1) entweder eine Concentration in dem Boden des festen Landes (etwa durch Verdunsten) erleiden, oder eine gewisse Menge von Chlornatrium aufnehmen, oder endlich müsste das Wasser des Fjords zu wechselnden Zeiten einen verschiedenen Gehalt an Salzen zeigen. Es ist denkbar, dass alle drei Ursachen gleichzeitig einwirken und den Gehalt an Chlornatrium und anderen Salzen in dem Schwefelwasser vermehren, am wahrscheinlichsten scheint es aber, dass durch herrschende Winde ein mehr oder weniger reichhaltiges Wasser in dem Fjord bedingt ist.

Um die Veränderung, welche das Wasser des Fjords bei seiner Verwandlung in Schwefelwasser erleiden muss, deutlicher überschen zu können, haben wir die Hauptbestandtheile beider Wässer auf die gleiche Menge (100 Gew. Th.) Chlor berechnet:

	Wasser des Fjords.	Schwefelwasser.	Unterschied beider.
Chlor	100,0	100,0	—
Brom	0,38	0,46	+ 0,08
Schwefelsäure . .	11,48	4,91	— 6,57
Natron	75,54	75,57	+ 0,03
Kali	2,76	2,40	— 0,36
Kalk	3,47	4,53	+ 1,06
Magnesia	11,02	10,76	— 0,26
Eisenoxydul . . .	0,17	0,27	+ 0,10
Schwefelwasserstoff .	0	0,15	+ 0,15
Kohlensäure . . .	Spur	10,56	+ 10,56
Organische Substanz	Spur	1,91	+ 1,91

Die Hauptunterschiede finden sich im Gehalt an Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kalk, und organischer Substanz und diese sind der Art, dass sie gleichzeitig durch Einwirkung einer organischen Substanz, welche kohlenaurer Kalk enthält, erklärt werden können. Die organische Substanz reducirt die schwefelsauren Salze, wodurch lösliche Schwefelmetalle entstehen; die hierdurch, oder durch einen Fäulnissprocess des organischen Stoffs entstandene Kohlensäure bildet doppelt kohlenaurer Salze mit Kalk und Magnesia, macht Schwefelwasserstoff frei und löst gleichzeitig kohlenaurer Kalk auf. Ein Theil der organischen Substanz löst sich in dem Wasser auf.

Das Vorhandensein einer organischen Substanz mit kohlensaurem Kalk (Muscheln) an dem Ufer des Fjords ist aber keineswegs hypothetisch. In der That lagert sich an dem Ende des Fjords noch gegenwärtig, da wo derselbe sich zuletzt verflacht und keine Strömung stattfindet, fortwährend ein mit organischen Stoffen gemengter Schlamm, *Gytje* genannt ab, und es lässt sich mit Bestimmtheit voraussetzen, dass auch an der flach sich erhebenden Küste ähnliche ältere Ablagerungen sich finden werden. Das Ufer von Sandefjord hat nämlich in dem letzten Jahrhundert eine ziemlich rasche Erhebung¹⁾ erlitten, so dass der alte Meerboden jetzt als ein thoniger, mit organischen Stoffen imprägnirter Sand das Ufer bildet, worin die Schwefelquellen liegen.

In diesen abgelagerten Schichten findet nun die Verwandlung des Seewassers in Schwefelwasser statt; in der That trifft man an jeder Stelle des Ufers durch Graben bis zum Niveau des Fjords auf Schwefelwasser, wie vielfache gebohrte Brunnen zeigen. Bei hohem Wasserstand werden selbst die in der Stadt gelegenen Brunnen brack.

Dass die meisten Schwefelwasser auf ähnliche Weise durch Einwirkung organischer Stoffe auf gelöste schwefelsaure Salze entstehen, hat man allgemein angenommen, es ist aber kein Beispiel bekannt gewesen, in welchem das ursprüngliche Wasser und das daraus hervorgegangene Schwefelwasser mit einander verglichen werden konnten. Was die gefundenen unbedeutenden Unterschiede in dem Gehalt an Eisen, Magnesia, Kali und Brom betrifft, so mögen sie zum Theil von den unvermeidlichen Fehlern der Analysen herrühren, andererseits aber lässt es sich voraussetzen, dass aus den Ablagerungen des Seewassers einzelne Bestandtheile aufgelöst, andere aber zurückgehalten werden, wodurch verhältnissmässig unbedeutende Veränderungen in dem Verhältniss der gelösten Stoffe folgen.

Während der Gehalt an Schwefelsäure um 6,57 abgenommen hat, findet sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff nur um 0,15 vermehrt, es hat daher eine Abscheidung von Schwefel stattgefunden. Diese findet ihre Erklärung in dem bedeutenden Eisengehalt der Ablagerung des Fjords, welcher mit einem Theil des Schwefels Schwefelkies bilden kann. Die Entstehung von Schwefelkies durch Einwirkung von organischen Substanzen auf schwefelsaure Salze in Gegenwart von Eisensalzen ist schon häufig beobachtet worden; der Thon in der Nähe von Sandefjord zeigt sich besonders reich an Schwefeleisen, so dass er erhitzt unter Zutritt der Luft fortbrennt.

Analyse der *Gytje*.

In der Nähe der Küste bei Sandefjord, da wo das Ufer sich verflacht und nur wenige Fuss mit Wasser bedeckt ist, findet sich ein mit organischen Stoffen innig gemengter feiner Schlamm, *Gytje* genannt, den man sammelt und beim Baden zum Einreiben als ein sehr wirksames Mittel anwendet. Derselbe ist solange er vom Wasser bedeckt bleibt schwarz gefärbt, wird aber an den Stellen, welche bei niedrigem Wasserstand trocken werden, heller gefärbt, indem eine Oxydation.

¹⁾ Nach der Mittheilung von Hrn. Dr. Thaulow liegt die Stelle, in deren unmittelbarer Nähe vor nicht sehr langer Zeit die holländischen Schiffe landeten und ausluden jetzt weit in der Stadt.

durch den Sauerstoff der Luft stattfindet¹⁾. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass ähnliche Ablagerungen auch in früheren Zeiten stattfanden, und dass der thonige mit organischen Theilen gemengte Sand, in welchem die Schwefelquellen sich finden, solange er von dem Wasser bedeckt war, eine ähnliche Beschaffenheit zeigte.

Da die Gytje mit Salzwasser durchdrungen ist, so wird sie natürlich, je nachdem sie mehr oder weniger feucht ist, eine wechselnde Zusammensetzung besitzen. Zur Analyse nahmen wir diesselbe in dem Zustande in welchem sie zum Baden benutzt wird, mischten eine grössere Menge derselben möglichst sorgfältig, und nahmen eine Probe davon, die wir trockneten und fein pulverisirten. Obgleich sich Muschelschalen in dem Schlamm vertheilt finden, so enthielt doch der Theil, den wir zur Analyse verwendeten keine sichtbare Menge davon, und bei der Behandlung mit Salzsäure entwich keine bestimmbar Menge von Kohlensäure. Wir bestimmten in der Gytje den Gehalt an organischer Substanz, Wasser, sowie in Wasser und Salzsäure löslichen Theilen, während der unlösliche Theil, aus Sand und theilweise zersetztem Thon bestehend, nicht weiter untersucht wurde.

22,474 Grm. feuchter Schlamm hinterliessen bei 100° getrocknet 9,114 Grm. Rückstand = 40,55 pC.; mithin enthält der Schlamm 59,45 pC. Feuchtigkeit.

3,510 Grm. bei 100° getrockneter Schlamm verloren beim Glühen 0,366 Grm. = 10,42 pC.
0,997 Grm. verloren ebenso 0,0940 Grm. = 9,42 pC.; im Mittel 9,92 pC.

0,997 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,1460 Grm. CO₂ und 0,0545 Grm. HO, entsprechend 0,61 pC. Wasserstoff und 3,99 pC. Kohlenstoff.

3,529 Grm. Schlamm gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will 0,116 Grm. Platin, entsprechend 0,46 pC. Stickstoff oder 0,57 pC. Ammoniak.

Der bei 100° getrocknete Schlamm wurde mit Wasser ausgelaugt und in der Lösung die Menge der Schwefelsäure, des Chlors, der Alkalien und Erdalkalien, sowie des Eisens, und der Kieselsäure bestimmt.

3,765 Grm. gaben 0,381 Grm. Ag Cl. und 0,2180 Grm. BaO. SO₃.

3,147 Grm. gaben 0,309 Grm. Ag Cl. und 0,1920 Grm. BaO. SO₃.

Im Mittel 2,46 pC. Chlor und 2,05 pC. Schwefelsäure.

2,1305 Grm. Schlamm gaben mit Ammoniak gefällt, 0,0058 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, Kalk und Thonerde = 0,27 pC.; ferner 0,0910 Grm. Chloralkalien = 4,27 pC.

4,341 Grm. Schlamm gaben 0,0810 Grm. 2 MgO. PO₅ = 0,67 pC. MgO.

4,753 Grm. Schlamm gaben 0,0040 Grm. SiO₃ = 0,08 pC., 0,0072 Grm. Fe₂O₃. PO₅, CaO und Al₂O₃ = 0,15 pC. 0,053 Grm. CaO SO₃ = 0,46 pC. CaO; 0,205 Grm. Chloralkalien, und diese 0,039 Grm. KCl. PtCl₂ = 4,27 pC. ClNa und 0,25 pC. ClK.

¹⁾ In Berührung mit Luft entwickelt die Gytje eine reichliche Menge von Kohlensäure.

100 Theile Schlamm geben also an Wasser folgende Salze ab:

NaCl	4,14
KO. SO ₃	0,30
MgO. SO ₃	2,01
CaO. SO ₃	1,12
Fe ₂ O ₃ . PO ₅	0,21
SiO ₃	0,08
	7,86

Ein anderer Theil des Schlammes wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und die in der sauren Flüssigkeit gelösten Stoffe quantitativ bestimmt. Es fand bei der Behandlung mit Salzsäure weder eine Entwicklung von Kohlensäure noch von Schwefelwasserstoff statt.

3,337 Grm. gaben 0,101 Grm. SiO₃, 0,1345 Grm. Fe₂O₃, 0,042 Grm. Al₂O₃, 0,094 Grm. CaO SO₃, 0,1770 Grm. Chloralkalien.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wog nach dem Glühen 2,504 Grm., entsprechend 75,0 pC.

6,272 Grm. Schlamm gaben 0,019 Grm. SiO₃; 0,1350 Grm. CaO CO₂; 0,3264 Grm. Fe₂ O₃; 0,3750 Grm. Chloralkalien, und diese 0,306 Grm. KCl. PtCl₂.

8,493 Grm. Schlamm gaben 0,0756 Grm. SiO₃; 0,1736 Grm. CaO CO₂; 0,2380 Grm. 2 MgO. PO₅.

8,840 Grm. Schlamm gaben 0,1230 Grm. SiO₃; 0,349 Grm. CaO SO₃; 0,3326 Grm. 2 MgO. PO₅.

Diesen Versuchen zufolge enthalten 100 Gewichtstheile Gytje:

SiO ₃	1,39	} 16,29 pC. in Wasser und in Salzsäure lösliche Stoffe.
CaO	1,31	
Fe ₂ O ₃	4,15	
Al ₂ O ₃	1,25	
MgO	1,18	
Cl Na	4,18	
KO	0,78	
SO ₃	2,05	} 9,92 pC. organische Substanz und Wasser.
C	3,99	
H	0,61	
N	0,46	
O	4,86	
Unlöslich	73,80	Sand und zersetzter Thon.
	100,00	

Hinsichtlich der Zusammensetzung weicht die Gytje in vielen Beziehungen von anderen Ablagerungen aus dem Meerwasser ab; wie es scheint bildet sie sich nur da, wo das Ufer sich verflacht, ohne jedoch bei dem niedrigsten Wasserstande trocken zu werden. Die in der Normandie als wichtiges Düngmittel angewandten „Tangués“ unterscheiden sich in manchen Beziehungen von der Gytje, namentlich insofern sie eine grosse Menge von kohlenurem Kalk enthalten.

Nach den Analysen von *Pierre* ¹⁾ enthält der an der Küste der Normandie gesammelte Seeschlamm zwischen 24 und 52 pC. kohlenurem Kalk, und 38 bis 73 pC. in Säuren unlöslichen Rückstand; dagegen ist er weit ärmer an organischen Stoffen und an Stickstoff als die Gytje: die flüchtigen und brennbaren Stoffe betragen nämlich darin zwischen 0,6 und 7,3 pC., und der höchste Gehalt an Stickstoff beträgt 0,16 pC.

Dass die Gytje, die ausser bei Sandefjord, noch an anderen Orten in Norwegen vorkommt, als ein trefflicher Dünger sich anwenden lassen wird, möchte aus den mitgetheilten Resultaten sich ergeben, und wir wollen es nicht unterlassen die Aufmerksamkeit der Agronomen auf diesen Gegenstand zu lenken.

Ueber neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd

von H. S. Ditten.

In den chemischen Lehrbüchern findet man gewöhnlich angegeben, dass das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd nicht krystallisire, sondern als eine syrupartige Masse von constanter Zusammensetzung $\text{HgO. NO}_3 + 2 \text{HO}$ hinterbleibe. *Millon* giebt an, dass beim Stehen über Schwefelsäure aus der syrupdicken Lösung sich farblose, zerfliessliche Krystalle abscheiden, denen er die Formel $2 (\text{HgO. NO}_3) + \text{HO}$ zuschreibt. Die Analysen stimmen indessen mit dieser Formel zum Theil sehr wenig überein, und der Gehalt an Wasser wurde ausserdem nicht bestimmt. In *Regnault's Cours élémentaire de Chimie* findet sich die Angabe, dass aus einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes in einer Kältemischung sich farblose Krystalle des neutralen Salzes abscheiden. Diese Angabe wird durch folgende Versuche bestätigt und ergänzt.

Aus einer möglichst neutralen und concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd schieden sich, als diesselbe einer Temperatur von -15° ausgesetzt wurde, eine grosse Menge klarer und farbloser Krystalle ab; es waren 4 Linien dicke und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange

¹⁾ *Annales de Chimie et de Phys.* T. XXXVII. p. 125.

rhombische Tafeln. Der Winkel der rhombischen Säule wurde durch das Anlege-Goniometer zu etwa 67° bestimmt. In einem warmen Zimmer schmelzen die Krystalle sogleich zu einer farblosen Flüssigkeit, deren Temperatur constant $+ 6,6^\circ$ C. bleibt, so lange noch ein Theil des Salzes ungeschmolzen ist. Aus der Flüssigkeit scheiden sich bald kurze, farblose Krystallnadeln ab, deren Analyse weiter unter angegeben ist.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde in der Kälte zwischen Filtrirpapier von Flüssigkeit befreit. Das Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber, (durch Zusatz von Chlornatrium und Schwefelwasserstoff) die Salpetersäure mit kohlensaurem Baryt, und das Wasser durch Trocknen nach dem Mischen mit einfach-chromsaurem Kali bestimmt.

I	1,022 Grm. Salz gaben	0,499 Grm. HgS,	oder 45,43 pC. HgO.
II	1,628 " " "	0,797 " " "	45,56 " "
III	2,785 " " "	1,826 BaO. SO ₃ ,	oder 22,44 pC. NO ₅ .
IV	3,473 " " "	1,701 " " "	22,56 " "
V	1,3805 Grm. Salz verloren	0,417 HO,	" 31,34 pC. HO.
VI	1,6885 " " "	0,589 " "	" 31,48 " "

Die Formel des Salzes ist hiernach: $\text{HgO. NO}_5 + 8 \text{ HO}$.

	Berechnet.		Gefunden im Mittel.
HgO	108	46,15	45,50
NO ₅	54	23,08	22,50
8 HO	72	30,77	31,41
	<u>234</u>	<u>100,00</u>	<u>99,41</u>

Das beim Schmelzen des neutralen Salzes sich abscheidende basische Salz stellt farblose und durchsichtige Krystalle dar, die an der Luft weiss und undurchsichtig werden. Auf Zusatz von Wasser wird das Salz *weiss*, und nicht gelb wie andere Oxydsalze.

Die Analyse ergab:

0,681 Grm. Substanz	0,496 Grm. HgS;	0,588 Grm. Substanz	0,054 Grm. HO.
0,242 " " "	0,1885 " " ;	0,628 " " "	0,057 Grm. HO.

Die Formel des Salzes ist hiernach $2 \text{ HgO. NO}_5 + 3 \text{ HO}$.

	Berechnet.		Gefunden im Mittel.
2 HgO	216	72,72	72,82
NO ₅	54	18,18	18,03
3 HO	27	9,19	9,15
	<u>297</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Analyse eines Meteorsteins

von H. S. Ditten.

Der Meteorstein wurde von dem Finder, *Ole Brynoldsen Dalsplads* von Schie, Filial zu Krogstad's Kirchspiel in Akershuus Amt, mit folgender Aussage der Universität übergeben.

„Den 27ten December 1848, Abends, bei wolkenlosem Himmel und etwas trüber Luft, hörte ich plötzlich ein sehr lautes Geräusch, wie ein hundert Sprengschüsse etwa, und bemerkte zugleich ein starkes Licht, welches, wie ich später hörte, gleichzeitig von vielen anderen Personen in derselben Gegend gesehen worden ist. Zwei Tage später fand ich zufällig auf dem Eis des in der Nähe befindlichen, zugefrorenen Flusses, vorliegenden Stein, welcher etwa $\frac{1}{2}$ Zoll in das Eis eingedrungen war, und es zeigte sich augenscheinlich, dass diess durch Schmelzung geschehen war. In südöstlicher Richtung von der Stelle, an welcher der Stein gefunden wurde, bemerkte ich zwei Eindrücke auf dem Eis; das eine Eck des Steins passte genau in die eine Vertiefung, während der andere Eindruck nur schwach war. Ich vermuthete, dass der Stein mehrmals auf dem Eise hüpft, ehe er liegen blieb.“

- Der Stein hat die Grösse eines kleinen Kinderkopfs und wiegt 850 Gramm. Er ist äusserlich mit einer braunschwarzen, etwas glasartigen Rinde, von 1 Millimeter Dicke überzogen. Die innere Masse zeigt dagegen ein frischer Bruch von grauweisser Farbe und körniger Textur; sie ist mit einzelnen rostfarbigen Adern durchzogen, und überall zeigen sich kleine metallglänzende Körner eingesprengt, die an der Luft anlaufen. Die auf der Oberfläche des Steins befindlichen warzenförmigen Erhöhungen und Vertiefungen deuten darauf hin, dass ein Schmelzen und Abtropfen stattgefunden habe; auch die dunkle glasartige Rinde weist auf eine Schmelzung hin, während die körnige Beschaffenheit der inneren Masse, sowie die eckige Form des ganzen Steins anzeigt, dass die Hauptmasse des Steins nicht geschmolzen war. Das Aussehen des Steins ist daher im Ganzen genommen von der Art, wie sie ein scharfkantiger Stein zeigen müsste, der rasch so stark erhitzt würde, dass die Oberfläche zu schmelzen begönne, und hierauf plötzlich abgekühlt würde.

Wenn wir daher annehmen, dass eine in dem Universum kreisende starre Masse, sobald sie die Atmosphäre der Erde erreicht, sich heftig erwärme, so würde sie ein ähnliches Aussehen zeigen müssen, wie der vorliegende Stein.

Das spec. Gewicht des Steins wurde an verschiedenen Stücken im Mittel zu 3,539 bestimmt.

Der Stein enthält sichtbar verschiedene Mineralien vermengt, welche sich theils mittelst des Magneten sondern liessen, theils durch das verschiedene Verhalten gegen Reagentien trennen und

bestimmen liessen. Der Magnet zog aus der feingepulverten und geschlemmten Masse hauptsächlich *Nickeleisen* mit wenig mechanisch anhängenden Silicaten und Einfach-Schwefeleisen aus. Die von allen magnetischen Theilen befreite Masse wurde mit Salzsäure zersetzt, und dabei aus der Menge des entweichenden Schwefelwasserstoffs die Menge des Einfach-Schwefeleisens ermittelt; endlich die in Salzsäure gelösten Stoffe und die abgeschiedene Kieselsäure bestimmt; es blieb hierbei ein von Salzsäure unzersetzbares Silicat zurück, welches mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen wurde. Mittelst Flusssäure wurde die Abwesenheit bemerklicher Mengen von Alkalien nachgewiesen.

Zusammensetzung der einzelnen Mineralien:

Magnetischer Theil.	Mit Salzsäure zersetzbarer Theil.	Mit Salzsäure nicht zersetzbarer Theil.
Fe 84,20	Si O ₃ 37,80	SiO ₃ 57,10
Ni 14,42	MgO 31,68	MgO 19,46
FeS 0,49	CaO 3,08	CaO 1,47
Silicate, nebst Spuren von Co-	FeO 27,44	CaO 1,47
halt, Mangan, Kupfer und Zinn.	100,00	Al ₂ O ₃ 5,62
	und Einfach-Schwefeleisen.	Fe ₂ O ₃ 14,72
		Chrom Eisen } Spur.
		Zinnstein }

Das mit Salzsäure zersetzbare Silicat lässt sich durch die Formel 3RO. SiO_3 ausdrücken, und giebt sich somit als Olivin zu erkennen, während das durch Salzsäure nicht zersetzbare Silicat (welches frei von Eisenoxydul sich zeigte) nach der Formel $2 \text{R}_2 \text{O}_3. 7 \text{RO. 8 SiO}_3$ zusammengesetzt angenommen werden kann. Ich will mich hier nicht auf eine Berechnung einlassen, welche Mineralien möglicherweise sich in dem Meteorstein annehmen lassen. Die Abwesenheit von Kohlenstoff, Phosphor, Arsen und Zweifach-Schwefeleisen in dem Meteorstein wurde durch qualitative Versuche erwiesen.

Zum Schlusse stelle ich noch die quantitative Zusammensetzung des untersuchten Steins neben Berzelius's Analyse eines in Blanske in Mähren im Jahr 1833 gefallenen Steins, die beide grosse Aehnlichkeit zeigen:

	Meteorstein von Dalsplads.	Meteorstein von Blanske.
Nickeleisen	8,22	17,15
Schwefeleisen	4,32	—
Magnesia-Eisenoxydulsilicat . . .	49,00	42,67
Magnesia-, Eisen- und Thonerdesilicat	38,20	39,43
Chrom Eisenstein und Zinnstein . .	0,26	0,75
	100,00	100,00

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin

von Hermann Major, cand. med.

Man verdankt *Piria* eine genaue Untersuchung des Verhaltens des Salicins gegen Salpetersäure. In seiner ausgezeichneten Abhandlung über das Salicin¹⁾ bemerkt er, dass die Salpetersäure je nach ihrer Concentration und der Temperatur eine Reihe von Metamorphosen hervorrufe, in Folge welcher man als erste Producte Helicoidin und Helicin, sowie als letzte Producte Pikrinsäure und Oxalsäure erhalte. Als ein mittleres Product derselben Einwirkung erhielt *Piria* eine Säure, welche er *Anilotinsäure* nannte, und die er nicht weiter untersuchte. Er bemerkte indessen, dass diese Säure Stickstoff enthalte und grosse Aehnlichkeit mit der Nitrosalicylsäure zeige.

Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich, indem ich Helicin darzustellen die Absicht hatte, etwas abweichende Resultate, insbesondere eine hinreichende Menge von der sogenannten Anilotinsäure, um ihre Zusammensetzung feststellen zu können. Ich erlaube mir daher die Resultate, welche ich erhielt, mitzuthemen, da sie eine bis jetzt unerledigte Frage abzuschliessen geeignet sein möchten.

Ich befolgte zur Darstellung des Helicins *Pirias* Vorschrift, und versetzte 1 Th. gepulvertes Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20^o Baumé unter wiederholtem Umschütteln bis sich Alles gelöst hatte, und liess die Lösung bei der Temperatur des Zimmers (10—15^o) stehen. Die Lösung war in einer mit Glaspropf verschlossenen Flasche enthalten (um sie bequem schütteln zu können) während *Piria* offene Gefässe angewandt zu haben scheint. Die Lösung schied nur sehr langsam Krystalle ab, deren Menge selbst nach 8 Tagen noch zunahm. Da nach *Piria's* Angabe diese Krystalle hauptsächlich aus Helicin bestehen, denen einige Spuren von Anilotinsäure beigemischt sind, so behandelte ich die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether, worin das Helicin unlöslich ist. Hierbei löste sich indessen die grösste Menge der Krystalle auf, während ein Theil zurückblieb, der alle Eigenschaften des Helicins besass. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten schwach gelb gefärbte Krystalle, die in ihren Eigenschaften mit den von der Anilotinsäure angeführten übereinstimmten. Insbesondere auffallend war die blutrothe Färbung mit Eisenoxydlösungen. Die Säure krystallisirte in sternförmig gruppirten Nadeln; sie schmolz beim Erhitzen und sublimirte hierauf unzersetzt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der beim Kochen sich löste; beim Erkalten krystallisirten strohgelbe

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LVI. S. 35.

Nadeln aus, die beim Stehen im Lichte sich dunkler gelb färbten. Sie waren weich und schwierig zu pulverisiren. Das über Schwefelsäure getrocknete Silbersalz wurde analysirt. Es verlor bei 100° nicht an Gewicht.

I 0,4732 Grm. Substanz hinterliesen beim Verbrennen 0,1750 Grm. Silber, entsprechend 37,0 pC. Silber.

II 0,6772 Grm. Substanz gaben 0,2512 Grm. Silber, oder 37,1 pC.

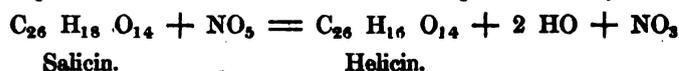
III 0,4234 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4530 Grm. Kohlensäure und 0,0584 Grm. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der Zusammensetzung des nitrosalicylsauren Silberoxyds AgO. C₁₄ H₄ NO₃ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
14 Aeq. Kohlenstoff	84	29,0	—	—	29,2
4 - Wasserstoff	4	1,4	—	—	1,5
1 - Stickstoff	14	4,8	—	—	—
10 - Sauerstoff	84	27,6	—	—	—
1 - Silber	108	37,2	37,0	37,1	—
	<u>290</u>	<u>100,0</u>			

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Anilotinsäure zeigen daher, dass sie mit der Nitrosalicylsäure identisch ist.

Während die Veränderung des Salicins bei seinem Uebergang in Helicin nur in einem Austreten von 2 Aeq. Wasserstoff besteht, die von der Salpetersäure oxydirt werden:



muss zur Entstehung von Nitrosalicylsäure aus Salicin dieses eine weiter eingreifende Zersetzung erleiden, wobei wir uns denken können, dass das Salicin zuerst in Zucker und Saliretin C₁₄ H₆ O₂ zerlegt werde, welches letztere durch Oxydation in Salicylsäure C₁₄ H₆ O₆ und endlich in Nitrosalicylsäure

C₁₄ H₅ }
NO₄ } O₆ übergeführt werde. Dass diese gewöhnlich nur von starker und kochender Salpetersäure herbeizuführende Verwandlung in vorliegendem Falle durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte eintrat, möchte vielleicht der bei der Entstehung des Helicins auftretenden salpetrigen Säure (welche bekanntlich auf viele organische Stoffe weit heftiger oxydierend einwirkt als die Salpetersäure), zuzuschreiben sein, und ich vermuthet, dass das Verschlössensein des Gefässes, in welchem die Einwirkung stattfand, hierbei nicht ohne Einfluss war.

Ueber die Margarinsäure aus Olivenöl

von Jonas Collett, stud. min.

Seit *Görgey* bei der Untersuchung des Cocosnussöls die Chemiker aufmerksam machte, dass die festen fetten Säuren, welche man aus diesem Oel erhält, sämmtlich durch die allgemeine Formel $C_{4n} H_{4n} O_2$ dargestellt werden können, haben neuere Untersuchungen, besonders von *Heintz*, dasselbe auch für andere (besonders thierische) Fette erwiesen. Letzterer Chemiker hat hiernach die Ansicht ausgesprochen, dass die Margarinsäure, welcher man gewöhnlich die Formel $C_{34} H_{34} O_2$ beilegte, ein Gemenge von Stearinsäure $C_{36} H_{36} O_2$ und Palmitinsäure $C_{32} H_{32} O_2$ zu etwa gleichen Aequivalenten sei.

Die Margarinsäure wurde bekanntlich von *Chevreul* in seiner ausgezeichneten Untersuchung der Fette vor vielen Jahren als eine eigene Säure von der Stearinsäure unterschieden, und es ist mir daher unverständlich wie die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure sein könne, da ja *Chevreul* diese von der Stearinsäure verschiedene zweite fette Säure Margarinsäure genannt hat. Dagegen ist es leicht einzusehen, dass die Säure aus den Thier- und Pflanzenfetten, welche *Chevreul* Margarinsäure nannte, und die Säure, welche weit später von *Fremy* aus dem Palmöl dargestellt und Palmitinsäure genannt wurde, identisch sein können.

Da die Versuche von *Heintz* hauptsächlich mit Thierfetten angestellt wurden, in welchen neben Margarinsäure stets Stearinsäure vorhanden war, so schien das einfachste Mittel zur Prüfung ob die als Margarinsäure bezeichnete Säure, wirklich stets eine Mischung von Stearinsäure und einer anderen fetten Säure ist, die Untersuchung der Margarinsäure aus solchen Fetten, in welchen bis jetzt keine Stearinsäure, sondern nur Margarinsäure und Oelsäure nachgewiesen war.

In dieser Absicht habe ich die fette Säure des Olivenöls einigen Versuchen unterworfen. Ich verseifte Olivenöl mit Kali, fällte die Lösung der Kaliseife mit essigsaurem Bleioxyd und behandelte den Niederschlag mit Aether, zur Entfernung des ölsauren Bleioxyds.

Das in Aether unlösliche Bleisalz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene feste Säure aus Alkohol krystallisirt. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol zeigte die Säure den constanten Schmelzpunkt von 60° , und dieser änderte sich nicht bei wiederholten Umkrystallisationen. Da diess genau der Schmelzpunkt der Margarinsäure ist, so konnte ich mit Gewissheit die Säure als Margarinsäure ansehen.

Ich habe diese Säure der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten:

I 0,408 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 1,123 Grm. Kohlensäure. Die Bestimmung des Wassers gieng verloren.

II 0,3382 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt 0,9246 Grm. Kohlensäure und 0,3792 Grm. Wasser.

III 0,2984 Grm. Substanz gaben, ebenso verbrannt, 0,8202 Grm. Kohlensäure und 0,3365 Grm. Wasser.

Diese Analysen stimmen mit der nach der Formel $C_{32} H_{32} O_4$ berechneten Zusammensetzung genau überein.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{32}	192	75,0	75,0	74,8	75,0
H_{32}	32	12,5	—	12,5	12,5
O_4	32	12,5	—	—	—
	<u>256</u>	<u>100,0</u>			

Zur Bestimmung des Aequivalentes des Säure wählte ich das Barytsalz und das Silbersalz.

Das Silbersalz wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von wenig Ammoniak gefällt, mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das Barytsalz stellte ich durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit essigsäurem Baryt unter Zusatz von wenig Ammoniak dar, und wusch es mit Wasser und mit Alkohol aus.

Die Salze wurden bei 100° getrocknet.

I 0,4696 Grm. margarinsaurer Baryt gaben 0,1655 Grm. schwefelsauren Baryt.

II 0,5130 Grm. Substanz gaben ferner 0,1820 Grm. schwefelsauren Baryt.

III 0,3852 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8344 Grm. Kohlensäure und 0,3340 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{32}	192	59,3	—	—	59,1
H_{31}	31	9,6	—	—	9,6
O_3	24	7,5	—	—	—
BaO	<u>76,5</u>	<u>23,6</u>	23,1	23,3	—
	323,5	100,0			

Das margarinsäure Silberoxyd gab bei der Analyse:

0,3959 Grm. Substanz hinterliessen 0,1185 Grm. Silber oder 29,9 pC. Silber.

Die Formel $AgO. C_{32} H_{31} O_3$ verlangt 29,75 pC. Silber.

Aus den vorhergehenden Versuchen folgt, dass die aus dem Olivenöl dargestellte fette Säure, welche in allen Eigenschaften (namentlich dem Schmelzpunkt) mit der Margarinsäure genannten Säure übereinstimmt, die Formel $\text{HO. C}_{32} \text{H}_{51} \text{O}_2$ besitzt. Es gelang mir dagegen nicht eine Säure von höherem Schmelzpunkt oder grösserem Kohlenstoffgehalt aus dem Olivenöl darzustellen.

Meine Versuche können daher als eine Bestätigung der Angabe von *Heintz* betrachtet werden, dass die Margarinsäure die Formel $\text{C}_{32} \text{H}_{52} \text{O}_4$ besitze, wogegen ich die Bemerkung von *Heintz*, dass die früher als Margarinsäure bezeichnete Säure stets ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure gewesen sei, nicht bestätigen kann. Aus den Analysen der Margarinsäure von *Varrentrapp* scheint denn auch in der That hervorzugehen, dass die von ihm untersuchte Margarinsäure, welche bei 60° schmolz, auch die Zusammensetzung $\text{C}_{32} \text{H}_{52} \text{O}_4$ hatte, und dass die Unrichtigkeit des damals angenommenen Aequivalents des Kohlenstoffs, nicht aber die Einmischung einer Säure von höherem Kohlenstoffgehalt, die Ursache war, weshalb *Varrentrapp* die Formel $\text{C}_{34} \text{H}_{54} \text{O}_4$ für die Margarinsäure aufstellte.

Berechnet man nämlich *Varrentrapp's* Analysen nach dem richtigeren Kohlenstoffäquivalent ($\text{C} = 6$), so erhält man Zahlen, welche sich denen der Formel $\text{C}_{32} \text{H}_{52} \text{O}_4$ nähern, keineswegs aber eine Beimengung von Stearinsäure oder überhaupt einer kohlenstoffreicheren Säure anzudeuten scheinen.

Berechnet.				Gefunden.						
C_{32}	75,0	C_{34}	75,5	74,4	74,3	74,8	74,6	74,6	74,6	74,8
H_{52}	12,5	H_{54}	12,6	12,7	12,8	12,2	12,9	12,7	12,7	12,4
O_4	12,5	O_{34}	11,9	—	—	—	—	—	—	—
	100,0		100,0							

Es ist nach Allem dem nicht zu bezweifeln, dass die Margarinsäure mit der Palmitinsäure identisch ist, und es scheint mir kein Grund vorhanden die ältere Bezeichnung dieser Säure von *Chevreul* zu verlassen.

Untersuchungen über die Constitution des Chinins

von Adolph Strecker.

Die Wichtigkeit des Chinins als Heilmittel, die zunehmende Schwierigkeit dasselbe in ausreichender Menge aus den Chinarinden zu erhalten, und das in Folge davon bedeutende Steigen des Preisses dieses unschätzbaren Heilmittels, welches voraussichtlich durch die immer grössere

Lichtung der Cinchona-Wälder noch steigen wird, haben der von wissenschaftlicher Seite schon länger gehegten Hoffnung das Chinin künstlich darzustellen dadurch eine neue Anregung gegeben, dass von verschiedenen Seiten Preise auf eine solche Entdeckung gesetzt wurden. In der That berechtigen uns die schönen Untersuchungen über die sauerstofffreien Basen von A. Wurtz und A. W. Hofmann, durch welche wir mit einer grossen Anzahl künstlich dargestellter Basen bekannt wurden und welche zugleich ein helles Licht über die Constitution der sauerstofffreien Basen verbreitet haben, zu der Hoffnung, dass es auch gelingen werde, die sauerstoffhaltigen Basen in ähnlicher Weise zusammzusetzen wie die sauerstofffreien, wenn erst weitere Versuche die Zusammensetzungsweise der Pflanzenalkalien, worüber wir gegenwärtig noch ganz im Dunklen uns befinden, aufgehellt haben.

Trotz der grossen Wichtigkeit des Chinins sind wir mit den chemischen Eigenschaften dieses Alkaloids weniger bekannt, als mit denen vieler anderen Stoffe, welche an und für sich gar kein Interesse darbieten. Nicht einmal über die procentische Zusammensetzung des Chinins sind die Chemiker einig und noch viel weniger über die chemische Formel desselben. In Betreff der näheren Constitution hat man noch kaum gewagt eine Vermuthung zu äussern.

Bevor man daher daran denken kann das Chinin zusammzusetzen, müssen die procentische Zusammensetzung desselben, das Aequivalent, die empirische Formel festgestellt und die Constitution, oder die näheren Bestandtheile, des Chinins erforscht werden, und es wird dann die Aufgabe sein diese näheren Bestandtheile in anderen Producten der organischen Natur aufzusuchen oder sie künstlich zu bilden.

Die folgende Untersuchung mag als ein kleiner Beitrag zu diesem Zweck angesehen werden.

In Betreff der chemischen Formel des Chinins sind folgende Resultate zu erwähnen.

Wenn man die älteren Versuche von *Pelletier* und *Dumas*, welche zu der Formel: $C_{60} H_{30} N_3 O_6$ führten, ausser Betrachtung lässt, so sind es hauptsächlich 3 Formeln, zwischen welchen die Ansichten der Chemiker schwanken. *Liebig* drückt das Aequivalent des Chinins durch die Formel $C_{20} H_{12} N O_2$ aus; während *Regnault* aus seinen Analysen die Formel $C_{41} H_{25} N_2 O_4$ ableitete, die nach dem richtigeren Aequivalent des Kohlenstoffs besser $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ geschrieben wird; *Laurent* dagegen gelangte zu der Formel $C_{38} H_{22} N_2 O_4$. Die beiden ersten Formeln geben dieselbe procentische Zusammensetzung, und nur ein verschiedenes Aequivalent, die dritte dagegen weicht durchaus davon ab.

Lassen wir vorerst die Streitfrage hinsichtlich des Aequivalents des Chinins ausser Betrachtung, da hinsichtlich der Zusammensetzung des Chinins und sämtlicher Salze kein Unterschied zwischen den beiden Meinungen besteht, so bleibt noch die Frage: ob das Verhältniss $C_{38} H_{22} N_2 O_4$ oder $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ die wahre Zusammensetzung des Chinins ausdrücke, zu erledigen. Diese Entscheidung ist unabhängig von jeder Theorie und durch das Experiment vollständig zu lösen.

Es bedarf hierzu nur einer genauen Bestimmung des Aequivalents, und einer genauen Bestimmung der procentischen Zusammensetzung des Chinins.

Die Verbrennungsanalysen des Chinins wurden von *Liebig* und *Regnault* nur mit Kupferoxyd ausgeführt, welches bei Körpern von hohem Kohlenstoffgehalt keine Sicherheit für eine vollständige Verbrennung gewährt; *Laurent* benutzte hierbei noch Sauerstoffgas. Uebrigens stimmen die Analysen dieser 3 Chemiker im Gehalt an Kohlenstoff überein. *Werthheim* hat vor längerer Zeit angekündigt, dass nach seinen Analysen das Chinin 20 Aeq. C (oder 40 C) enthalte und nicht 19 C (oder 38 C) wie *Laurent* annimmt. Da indessen die Versuche *Werthheims* nicht weiter veröffentlicht wurden, so lassen sich diesselben nicht bei der Entscheidung zwischen beiden Formeln benutzen.

Ich habe reines schwefelsaures Chinin durch Ammoniak gefällt, den Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt, so dass der grössere Theil des Chinins gelöst wurde. Den durch Verdunsten der Lösung erhaltenen Rückstand behandelte ich abermals mit wenig Aether, und stellte den gelösten Theil durch Verdunsten in fester Form dar. Der Rückstand wurde zuerst unter der Luftpumpe, hierauf bei 120° getrocknet. Ich verbrannte denselben mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas; der vordere Theil der Röhre enthielt metallisches Kupfer.

Ich erhielt hierbei folgende Resultate.

0,2912 Grm. Substanz gaben 0,7905 Grm. Kohlensäure und 0,1970 Grm. Wasser.

0,2798 Grm. Substanz gaben 0,7600 Grm. Kohlensäure und 0,1890 Grm. Wasser.

Ich stelle die Resultate dieser beiden Analysen neben die von *Liebig*, *Regnault* und *Laurent*, und die nach beiden Formeln berechneten Zusammensetzungen.

Berechnet.				Gefunden.							
				Liebig.		Regnault.	Laurent.		Strecker.		
C ₃₈	73,5	C ₄₀	74,1	74,2	73,3	73,5	73,3	73,5	74,0	74,1	
H ₂₂	7,1	H ₂₄	7,4	7,6	—	7,6	7,1	7,1	7,5	7,5	
N ₂	9,0	N ₂	8,6	8,1	—	8,5	—	—	—	—	
O ₄	10,4	O ₄	9,9	—	—	—	—	—	—	—	
		100,0									

Meine Analysen lassen keinen Zweifel, dass von den beiden angeführten Formeln, die mit 40 Aeq. Kohlenstoff die richtige ist, und die folgenden Versuche bestätigen diess noch weiter.

Auch die Analysen des Platindoppelsalzes, welche *Liebig*, *Laurent* und *Gerhardt* veröffentlicht haben, sprechen entschieden zu Gunsten der Formel mit 40 C.; *Liebig* fand in demselben 26,5; 26,6 und 26,6 pC. Platin; *Laurent* und *Gerhardt* erhielten 26,3—26,6 pC. Der Formel C₄₀ H₂₄ N₂ O₄ + 2 HCl + 2 PtCl₂ entspricht 26,9 pC. Platin. Nach der Formel C₃₈ H₂₂ N₂ O₄ + 2 HCl + 2 PtCl₂ müsste man 27,4 pC. Platin erhalten. Zwar lässt sich durch Hinzu-

rechnung von Wasser, wie diess *Laurent* that, der Platingehalt niedriger berechnen, aber es ist nirgends bewiesen, dass das Platindoppelsalz Wasser enthält.

Ich führe noch folgende Analysen zur Bestätigung der gewählten Formel an.

Salpetersaures Chinin. Versetzt man das officinelle schwefelsaure Chinin mit salpetersaurem Baryt und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so bilden sich grosse durchsichtige prismatische Krystalle. Diesselben wurden aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,5865 Grm. lufttrockne Krystalle verloren bei 100° 0,0245 Grm. Wasser.

0,2726 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,6205 Grm. Kohlensäure und 0,1615 Grm. Wasser.

Die Analysen führen zu der Formel:



wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet.		Gefunden.
40 Aeq. Kohlenstoff	240	62,0	62,1
25 - Wasserstoff	25	6,5	6,6
3 - Stickstoff	42	—	—
10 - Sauerstoff	80	—	—
	387		
2 - Wasser	18	4,4	4,2

Ich konnte kein salpetersaures Salz krystallisirt erhalten, welches mehr Salpetersäure enthielt als obiges.

Schwefelsaures Chinin. Das officinelle schwefelsaure Chinin enthält nach *Regnault* 7 Aeq. Krystallwasser, die es bei 120° völlig verliert; nach *Robiquet* dagegen 8 Aeq. Da das schwefelsaure Chinin an der Luft äusserst leicht verwittert so ist es nicht leicht dasselbe von constantem Gehalt an Wasser zu erhalten. Nach *Robiquet* enthält das an trockner Luft verwitterte Salz noch 2 Aeq. Krystallwasser, eine Angabe, die ich in wiederholten Versuchen bestätigt fand. Es scheint mir hiernach zweckmässig zu sein dieses verwitterte Salz als das officinelle anzunehmen, da nur dieses leicht in den Apotheken von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann.

I 1,9285 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0895 Grm. Wasser.

II 2,0910 Grm. lufttrocknes Salz einer neuen Krystallisation verloren bei 120° 0,0965 Grm. Wasser.

III 1,1415 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,3575 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV 0,7915 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,2500 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel des lufttrockenen Salzes ist also:



	Berechnet.		Gefunden.	
			III.	IV.
C ₄₀ H ₂₅ N ₂ O ₅	338	89,3	—	—
	SO ₃	40	10,7	10,8
		<u>373</u>	<u>100,0</u>	
C ₄₀ H ₂₅ N ₂ O ₅ S	373	95,4	I.	II.
	2 HO	18	4,6	4,6
		<u>391</u>	<u>100,0</u>	

Salpetersaures Silberoxyd-Chinin. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Chinin mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Abwaschen mit Alkohol in kochendem Wasser sich löst. Die klare Lösung geseht beim Erkalten zu einer kleisterartigen Masse; nach kurzer Zeit aber bilden sich kleine farblose Krystallkörner in derselben, und zuletzt verwandelt sich die ganze kleisterartige Masse in Krystalle, während die Flüssigkeit wie Wasser dünnflüssig wird.

1,2725 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren bei 110° 0,0280 Grm. Wasser, oder 2,2 pC.

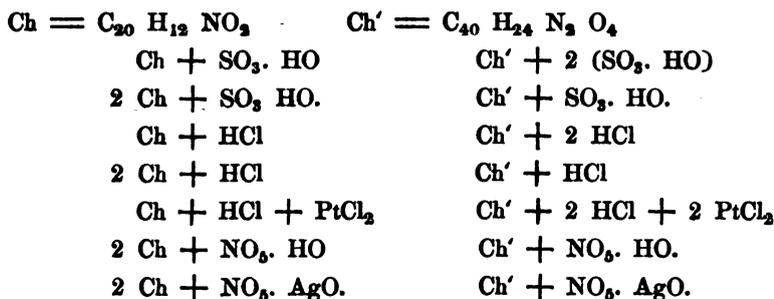
1,4040 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 110° 0,0240 Grm. Wasser, oder 1,7 pC.

0,7635 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben 0,1868 Grm. Chlorsilber und 0,0265 Grm. metallisches Silber, oder 21,6 pC. Silber.

Die Krystalle sind daher nach der Formel: C₄₀ H₂₄ N₂ O₄ + AgO. NO₃ + HO zusammengesetzt, wonach sich 1,8 pC. Wasser und in der trocknen Substanz 21,9 pC. Silber berechnen.

Die Löslichkeit der Krystalle in kaltem Wasser ist sehr gering; 100 Grm. Wasser halten bei 15° nur 0,35 Grm. des Salzes in Lösung.

Nachdem die Frage über die Zusammensetzung des Chinins gelöst war, blieb es noch ungewiss wie hoch das Aequivalent des Chinins zu setzen sei. Man ist häufig mit der Benennung Aequivalent sehr unsequent; bald wendet man diesselbe zur Bezeichnung der Gewichtsmengen von gleichem Wirkungswerth an, bald bezeichnet man damit das Molekül oder Atom. So findet man häufig angegeben, das Aequivalent der Phosphorsäure sei durch die Formel PO₃ ausgedrückt, während diese Menge doch 3 Aeq. Schwefelsäure äquivalent ist und daher 3 Aeq. Säure bezeichnet. In ähnlicher Weise giebt man das Aequivalent des Eisenoxyds gleich Fe₂ O₃ an; aber diese Menge von Eisenoxyd vertritt 3 Aeq. Kali oder ähnliche Metalloxyde und beträgt daher 3 Aeq. Basis. Nennen wir die Menge von Basis, welche 1 Aeq. Kali (KO) zu vertreten vermag 1 Aeq. Basis, so bleibt die Frage, ob diese Menge des Chinins durch C₂₀ H₁₂ NO₂ oder durch C₄₀ H₂₄ N₂ O₄ dargestellt sei. Bezeichnen wir erstere Menge durch Ch, letztere durch Ch', so ist die Zusammensetzung der wichtigsten Chininsalze:



Zu Gunsten der ersten Ansicht spricht besonders der Umstand, dass man in der unorganischen Chemie (welche man häufig als die Richtschnur für die organische annimmt) keine Verbindungen kennt, in welchen auf 1 Aeq. Basis 2 Aeq. Platinchlorid enthalten sind, weshalb die meisten Chemiker diejenige Menge einer organischen Basis, welche in einem Platindoppelsalz mit 1 Aeq. Platinchlorid vereinigt ist als 1 Aeq. Basis annehmen. Es ist aber damit noch nicht entschieden, ob das Platinchlorid nicht noch in anderen Verhältnissen mit Chlormetallen oder chlorwasserstoffsauren Salzen sich vereinigen könne, und in der That nehmen manche Chemiker an, dass 1 Aeq. Basis sich entweder mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff und 1 Aeq. Platinchlorid vereinigen könne, oder auch mit 2 Aeq. Chlorwasserstoff und 2 Aeq. Platinchlorid. Auf der anderen Seite spricht zu Gunsten der zweiten Ansicht (dass das Chinin das Aequivalent $\text{C}_{40} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_4$ besitze), besonders der Umstand, dass das Salz $\text{Ch}' + \text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ neutral reagirt, das Salz $\text{Ch}' + 2 (\text{SO}_3 \cdot \text{HO})$ dagegen eine saure Reaction besitzt. Wäre ersteres Salz, wie die andere Theorie voraussetzt, ein basisches Salz, so sollte man erwarten, dass es alkalisch reagire, wie das freie Chinin, und auf der anderen Seite kann man kaum annehmen, dass ein neutrales Salz einer so starken Base wie Chinin eine saure Reaction besitze, wie diess mit dem Salz $\text{C}_{40} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_4 \cdot 2 (\text{SO}_3 \cdot \text{HO})$ der Fall ist.

Es ist daher erklärlich, dass die Chemiker, indem sie den einen oder anderen Gründen mehr Gewicht beilegten, zu verschiedenen Resultaten gelangten, und ein bestimmter Beweis möchte auf diese Art kaum zu führen sein.

Aus den folgenden Versuchen glaube ich dagegen mit grösserer Sicherheit eine Entscheidung herbeiführen zu können.

Jodäthylchinin.

Bringt man zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Chinin Jodäthyl, so bilden sich nach wenigen Stunden schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln in der Flüssigkeit, deren Menge bei längerem Stehen allmählig zunimmt. Ich habe die Krystalle mit Aether abgewaschen und mit kochendem Wasser behandelt, worin sie sich lösten und beim Erkalten wieder in feinen, zu halbkugelförmigen Massen vereinigten Nadeln auskrystallisirten.

Die Krystalle sind farblos, seideglänzend, sehr leicht, von äusserst bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie verändern weder ihre Gestalt noch ihr Gewicht bei 110°, färben sich aber gelblich; in höherer Temperatur schmelzen sie ohne Gewichtsveränderung und erstarren beim Erkalten glasartig; ein noch stärkeres Erhitzen bewirkt Zersetzung.

Sie lösen sich in kochendem Wasser in reichlicher Menge, wenig in der Kälte; auch in Alkohol sind sie löslich, nicht in Aether. Sie enthalten Jod, welches durch salpetersaures Silberoxyd als Jodsilber abgeschieden werden kann.

Zur Analyse wurden die bei 100° getrockneten Krystalle verwendet. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt, wobei der vordere Theil der Röhre eine Rolle Kupferblech enthielt, welches zuletzt nicht mehr erhitzt wurde, sobald der Sauerstoff anfing das reducirte Kupfer zu oxydiren. Auf diese Weise wurde kein Freiwerden von Jod beobachtet, sondern dasselbe blieb bei dem Kupfer zurück.

I 0,3460 Grm. Substanz gaben 0,6975 Grm. Kohlensäure und 0,1930 Grm. Wasser.

II 0,2864 Grm. Substanz gaben 0,5760 Grm. Kohlensäure und 0,1590 Grm. Wasser.

III 0,4257 Grm. Substanz gaben 0,2080 Grm. Jodsilber.

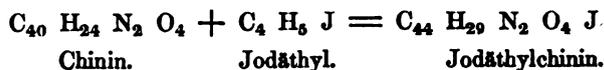
Diese Analysen führen zu der Formel:



wie folgende Zusammensetzung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
44 Aeq. Kohlenstoff	264	55,0	55,0	54,8	—
29 - Wasserstoff	29	6,0	6,2	6,2	—
2 - Stickstoff	28	5,8	—	—	—
4 - Sauerstoff	32	6,7	—	—	—
1 - Jod	127	26,5	—	—	26,4
	<u>480</u>	<u>100,0</u>			

Die Entstehung des Jodäthylchinins lässt sich durch die Gleichung:



darstellen.

Jodmethylchinin.

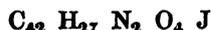
Eine entsprechende Verbindung erhält man aus Jodmethyl und Chinin. Man versetzt eine ätherische Lösung von Chinin mit Jodmethyl, und überlässt die Mischung sich selbst. Nach einiger Zeit scheiden sich nadelförmige Krystalle von Jodmethylchinin ab, die in allen Beziehungen dem Jodäthylchinin ähnlich sind.

Die bei 110° getrockneten Krystalle wurden analysirt.

0,2412 Grm. Substanz gaben 0,4792 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

0,3624 Grm. Substanz gaben 0,1805 Grm. Jodsilber.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:



überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet.		Gefunden.
42 Aeq. Kohlenstoff	252	54,1	54,2
27 - Wasserstoff	27	5,8	5,9
2 - Stickstoff	28		
4 - Sauerstoff	32		
1 - Jod	127	27,3	26,9
	<hr style="width: 100px; margin-left: 0;"/>		
	466		

Die Entstehungsgleichung des Jodmethylchinins ist hiernach:



Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodmethylchinin oder Jodäthylchinin mit Ammoniak so entsteht kein Niederschlag, wie dies bei den Chininsalzen der Fall ist. Auch auf Zusatz von Kalilauge bleibt die Lösung anfangs klar, und erst nach Zusatz einer bedeutenden Menge von Kalilauge wird die Lösung getrübt und es scheidet sich ein Niederschlag ab. Derselbe ist in Wasser, besonders in der Wärme leicht löslich und aus der warmen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die durchaus den ursprünglichen Jodverbindungen gleichen. In der That ist Jodverbindung von dem Kali nicht zersetzt worden, sondern wurde nur gefällt, weil sie in Kalilauge unlöslich ist. Die Trennung des Jods von der organischen Verbindung geschieht aber leicht durch Silberoxyd. Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodäthylchinin mit Silberoxyd, so bildet sich gelbes Jodsilber, und die Lösung nimmt eine stark alkalische Reaction an. Führt man mit dem Zusatz von Silberoxyd fort, solange noch Jodsilber entsteht, und dampft die filtrirte Lösung unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure ein, so hinterbleibt ein unkrystallinischer Rückstand, der nur sehr langsam hart und pulverisirbar wird. In Wasser, sowie in Alkohol ist derselbe leicht löslich, und auf Zusatz von Aether wird letztere Lösung getrübt und scheidet eine syrupdicke Schicht ab, die sich allmählig in farblose Krystallnadeln verwandelt. Die wässrige Lösung der Base schmeckt kaustisch und bitter; sie zieht rasch aus der Luft Kohlensäure an, so dass beim Abdampfen derselben an der Luft ein krystallisirtes kohlen-saures Salz hinterbleibt, welches auch nach dem Sättigen mit Kohlensäure alkalisch reagirt.

Ich habe die Basis, welche ich *Aethylchinin* nenne, nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten; in amorphem Zustand trocknet sie zu schwierig bei niederer Temperatur, und bei dem Versuch sie bei 120° zu trocknen verbreitete sie einen an Chinolin erinnernden Geruch und zeigte zuletzt andere Eigenschaften als vorher. Sie war nicht mehr in Wasser löslich, und

die Analyse ergab Zahlen, welche weder mit der Zusammensetzung des Chinins, noch der vermuteten Zusammensetzung des Aethylchinins übereinstimmen.

In 100 Theilen des bei 120° getrockneten Rückstandes fand ich nämlich: 72,6 Th. Kohlenstoff und 7,8 Th. Wasserstoff. Ich muss mir die genauere Untersuchung des freien Aethylchinins für später vorbehalten.

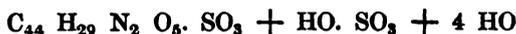
Versetzt man die wässrige Lösung von Aethylchinin mit Säuren, so erhält man beim Eindampfen der Lösung meistens krystallisirbare Verbindungen. Ich habe einige derselben dargestellt und analysirt.

Die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte Lösung von Aethylchinin hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbad einen syrupartigen Rückstand, der beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol sich in ein Haufwerk von Krystallnadeln verwandelt. Die Krystalle sind in Alkohol wenig löslich, und lassen sich durch Abwaschen damit leicht von überschüssiger Säure befreien. In Wasser lösen sie sich sehr leicht und krystallisiren nicht wieder beim Verdunsten. Ihre Lösung reagirt deutlich sauer; durch Ammoniak entsteht keine Fällung, und Kali bewirkt nur in concentrirter Lösung einen in reinem Wasser löslichen Niederschlag.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 120° 8,2 pC. Wasser.

0,5995 Grm. bei 120° getrockneter Krystalle gaben mit Chlorbarium und Salzsäure versetzt 0,3185 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,2 pC. Schwefelsäure.

Diess stimmt mit der Formel:



überein, nach welcher sich 17,8 pC. Schwefelsäure in dem trocknen Salz, und 7,4 pC. Krystallwasser berechnen.

Ein anderes schwefelsaures Salz erhält man, wenn man zu der wässrigen Lösung von Jodäthylchinin so lange schwefelsaures Silberoxyd setzt, als noch Jodsilber gefällt wird. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirt ein Salz das in Wasser weit weniger als das vorhergehende löslich ist, leichter aber in Alkohol. Die mit Wasser etwas abgewaschenen Krystalle wurden analysirt.

1,520 Grm. lufttrockner Krystalle verloren bei 110° 0,224 Grm. Wasser, oder 14,8 pC.

0,6213 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,1880 Grm. schwefelsauren Baryt oder 10,1 pC. Schwefelsäure.

Die Formel des Salzes ist daher:



welche 10,0 pC. Schwefelsäure in der trocknen Substanz, und 15,2 pC. Krystallwasser verlangt.

Chloräthylchinin. Versetzt man die wässrige Lösung von Aethylchinin mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, und verdunstet die Lösung an der Luft, so hinterbleibt eine syrupartige Masse, in welcher sich nur sehr langsam feine Krystallnadeln ausbilden. Versetzt man

dagegen die Lösung von Aethylchinin mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium, so bilden sich schnell nadelförmige Krystalle aus, die in hohem Grad dem Jodäthylchinin gleichen. Am zweckmässigsten erhält man diese Verbindung, wenn man eine Lösung von Jodäthylchinin mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das Filtrat einengt und das gelöste salpetersaure Aethylchinin (das beim Eindampfen nicht krystallisirt) mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt. Es scheiden sich hierbei feine nadelförmige, zu halbkugelförmigen Massen vereinigte Nadeln aus. Sie lassen sich leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin sie viel leichter als in der Kälte löslich sind, reinigen. Sie reagiren neutral und zeigen das allgemeine Verhalten der Jodverbindung.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle ergab folgende Resultat.

0,4830 Grm. Substanz gaben 0,1785 Grm. Chlorsilber, entsprechend 9,1 pC. Chlor.

Die Formel $C_{44} H_{29} N_2 O_4 Cl$ verlangt 9,1 pC. Chlor.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Aethylchinin giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in kochendem Wasser sich löst und beim Erkalten in undeutlichen Krystallen sich abscheidet.

0,3380 Grm. dieses Platindoppelsalzes hinterliessen, nach dem Trocknen bei 110° , 0,0860 Grm. Platin, oder 25,4 pC.

Die Formel: $C_{44} H_{29} N_2 O_4 Cl + HCl + 2 PtCl_2$ verlangt 25,8 pC. Platin.

Alle Eigenschaften des Aethylchinins und seiner Verbindungen zeigen, dass dasselbe zu der Klasse von Basen gerechnet werden muss, welche man *Ammoniumbasen* nennt. Diesselben sind durch ihre stark alkalischen Eigenschaften, sowie die Unzersetzbarkeit der Chlor- oder Jodverbindung durch Kali hinlänglich characterisirt. In ihnen sind die 4 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch 4 organische Radikale vertreten. Ich habe mich ausserdem durch den Versuch noch überzeugt, dass das Aethylchinin weiter keinen durch Aethyl ersetzbaren Wasserstoff enthält, insofern eine concentrirte alkoholische Lösung der Base, auf Zusatz von Jodäthyl, selbst nach längerer Zeit keine Jodverbindung abschied.

Wenn wir es sonach als erwiesen ansehen können, dass das Aethylchinin eine Ammoniumbase ist, so folgt unwiderleglich, dass das Chinin zu den *Nitrilbasen* gehört, oder mit anderen Worten, dass das Chinin eine dem Ammoniak entsprechende Verbindung ist, in welcher drei organische Radikale die Stelle des Wasserstoffs in dem Ammoniak einnehmen. Es ergibt sich hieraus ferner dass die Formel $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ das Aequivalent des Chinins darstellt, insofern diese Menge 1 Aeq. Ammoniak entspricht. Durch Hinzutreten von 1 Aeq. Jodäthyl verwandelt sich das Triäthylamin $Ae_3 N$ in Jodtetraäthylammonium $Ae_4 NJ$, in entsprechender Weise also wie das Chinin in Jodäthylchinin übergeht. Die mit 1 Aeq. Jodäthyl in Verbindung tretenden Basen müssen einander äquivalent sein, und es ist daher die durch die Formel $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ ausgedrückte Menge von Chinin mit $Ae_3 N$ äquivalent, und diese Menge von Triäthylamin ist wieder mit $H_3 N$ äquivalent. Wäre dagegen das Aequivalent des Chinins $C_{20} H_{12} N O_2$, so müsste die daraus

hervorgehende Jodäthylverbindung die Formel $C_{24} H_{27} N O_2 J$ haben, welche sich nicht auf die erwiesene wahre Formel $C_{44} H_{29} N_2 O_4 J$ zurückführen lässt.

Wie das Chinin verbindet sich auch das Aethylchinin in zwei verschiedenen Verhältnissen mit den Säuren, und wir können nun diese Salze als neutrale und saure bezeichnen. Die Base, welche in dem Aethylchinin enthalten ist, hat im freien Zustande wahrscheinlich die Formel $C_{44} H_{29} N_2 O_5$. HO und müsste *Aethylchininiumoxyhydrat* genannt werden, wofür wir jedoch die Verkürzung *Aethylchinin* vorziehen.

In gleicher Weise bezeichnen wir die Salze:

Neutrales schwefelsaures Aethylchinin	$C_{44} H_{29} N_2 O_5 \cdot SO_3$.
Zweifach schwefelsaures Aethylchinin	$C_{44} H_{29} N_2 O_5 \cdot HO \cdot 2 SO_3$.
Chloräthylchinin	$C_{44} H_{29} N_2 O_5 \cdot Cl$.
Jodäthylchinin	$C_{44} H_{29} N_2 O_5 \cdot J$.
Chlorwasserstoff- Chloräthylchinin- Platinchlorid .	$C_{44} H_{29} N_2 O_5 \cdot Cl + HCl + 2 PtCl_2$.

Wir sehen hieraus, dass in der That organische Basen mit Chlorwasserstoffsäure saure Salze bilden können, und dass ferner 2 Aeq. Platinchlorid mit einem solchen sauren chlorwasserstoffsäuren Salz in Verbindung treten. Die meisten Chemiker haben sich, indem sie die Verhältnisse der unorganischen Verbindungen für die organischen Stoffe maassgebend ansahen, nicht entschliessen können, andere Verbindungen von Platinchlorid als zu gleichen Aequivalenten anzunehmen, und ich glaube, dass in dem vorliegenden Falle der Beweis der Existenz von weiteren Platindoppelsalzen zum erstenmal geführt ist.

Es bleibt nun noch die Aufgabe übrig die drei in dem Chinin enthaltenen organischen Radikale näher zu bestimmen. Obgleich die früheren Versuche mit Chinin über diese Frage schon einigen Aufschluss geben, so enthalte ich mich doch jetzt näher darauf einzugehen bevor fortgesetzte Versuche weitere Anhaltspuncte gegeben haben.

Künstliche Bildung von Taurin

von Adolph Strecker.

Die künstliche Bildung der in der Natur sich findenden Stoffe kann man als das Ziel ansehen, nach welchem die organische Chemie strebt. Es lässt sich nicht läugnen, dass wir noch sehr weit davon entfernt sind, die complexeren Stoffe zusammensetzen zu können, während auf der

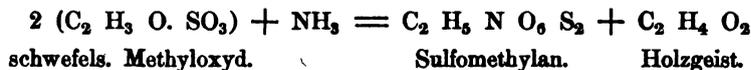
anderen Seite mancherlei Producte des Pflanzen- oder Thierlebens auch aus der Hand des Chemikers hervorgingen. Seit *Wöhler* den Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak zusammensetzen lehrte, und damit zeigte dass die in dem Organismus thätige chemische Kraft nicht verschieden ist von der chemischen Kraft ausserhalb desselben, haben wir auch organische Stoffe von höherer Zusammensetzung künstlich zu erzeugen gelernt, und ich erinnere hier nur an die (von *Gmelin*¹⁾, als das merkwürdigste Beispiel bezeichnete) Bildung der Milchsäure aus Aldehyd und Blausäure, welche ich vor einigen Jahren gelehrt²⁾ habe.

Zu den zusammengesetzteren Stoffen des Thierorganismus gehört das Taurin, ein charakteristischer Gallenstoff, insofern er aus allen Gallen dargestellt werden kann, welcher ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff noch Schwefel unter seinen Bestandtheilen enthält.

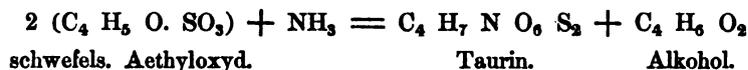
Nachdem *Redtenbacher* die Formel des Taurins $C_4 H_7 N O_6 S_2$ festgestellt und nachgewiesen hatte, dass das Taurin beim Schmelzen mit Alkalihydraten schwefeligsäures Kali liefert, versuchte er das Taurin aus schwefeliger Säure, Ammoniak und Aldehyd zusammenzusetzen, erhielt aber dabei statt Taurin einen damit isomeren $(C_4 H_4 O_2 + NH_3 + 2 SO_2 = C_4 H_7 N O_6 S_2)$, aber wesentlich davon verschiedenen Stoff, nämlich zweifach-schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak. Dasselbe wird nämlich durch Säuren und Alkalien leicht wieder in seine näheren Bestandtheile, Aldehyd, Ammoniak und schwefelige Säure zerlegt.

Ich habe verschiedene Versuche zur künstlichen Bildung des Taurins angestellt, welche ich näher anzuführen mir erlaube.

1) Behandelt man schwefelsaures Methyloxyd mit Ammoniak, so erhält man Sulfomethylan und Holzgeist, nach der Gleichung:

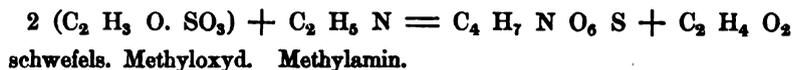


Im Falle das schwefelsaure Aethyloxyd sich in ähnlicher Weise verhalten würde, so müsste Taurin oder ein damit isomerer Stoff entstehen, nach der Gleichung:



Der Versuch hat mir gezeigt, dass das schwefelsaure Aethyloxyd sich in anderer Weise gegen Ammoniak verhält, und damit eine gepaarte Schwefelsäure bildet, die ich vor einiger Zeit unter dem Namen Aethaminschwefelsäure beschrieben habe³⁾.

2) Lässt man statt des Ammoniaks Methylamin auf schwefelsaures Methyloxyd einwirken, so bildet sich voraussichtlich ein dem Taurin isomerer Körper:

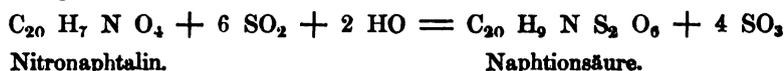


¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie. Bd. V. S. 853. ²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXV. S. 28. ³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXV. S. 46.

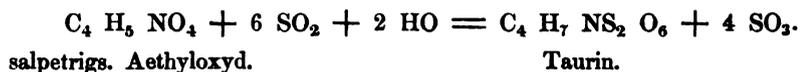
Im Falle hierbei Taurin entstehen sollte, müsste umgekehrt bei der Zersetzung des Taurins mit Alkalien Methylamin frei werden. Man findet nun angegeben, dass das Taurin mit schmelzendem Kalihydrat Ammoniak entwickle, doch könnte dieses denkbarer Weise mit Methylamin verwechselt worden sein. Ich habe mich daher durch den Versuch überzeugt, dass das Taurin in der That nur Ammoniak bei dieser Zersetzung giebt. Das Platindoppelsalz der flüchtigen Base hinterliess nämlich 43,9 pC. Platin, nahe übereinstimmend mit dem Plattingehalt des Platinsalmiaks (44,1 pC.)

3) Das salpetrigsaure Aethyloxyd $C_4 H_5 O. NO_3$ wird von *Gerhardt* als eine Nitroverbindung $C_4 H_5 \left. \begin{array}{l} \text{) angesehen; so wenig Stütze diese Ansicht auch in dem Verhalten dieser Verbindung} \\ NO_4 \end{array} \right\}$ findet, so habe ich doch versucht sie durch schwefligsaures Ammoniak in Taurin überzuführen.

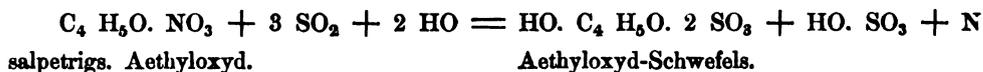
Nach *Piria's* Untersuchung erleidet das Nitronaphtalin durch schwefligsaures Ammoniak folgende Umsetzung:



Würde der Salpeteräther sich wie diese Nitroverbindung verhalten, so könnte sich Taurin bilden:



Bei der Zersetzung des Salpeteräthers mit schwefligsaurem Ammoniak entwickelt sich aber Stickstoff und die Flüssigkeit enthält neben Schwefelsäure noch Aethyloxydschwefelsäure, in Verbindung mit Ammoniak; nach dem Fällen der Schwefelsäure mit Barythydrat bleibt ein auflösliches Barytsalz, welches durch Alkohol nicht gefällt wird, und beim Eindampfen mit allen Eigenschaften des äthyloxydschwefelsauren Baryts hinterbleibt. Die schwefelige Säure reducirt daher die salpetrige Säure, und die hierbei entstehende Schwefelsäure vereinigt sich zum Theil mit dem Aethyloxyd.



4) Das isäthionsaure Ammoniak unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Taurin durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser $NH_4 O. C_4 H_5 S_2 O_7 = C_4 H_7 NO_6 S_2 + 2 HO$. Es war denkbar, dass es gelingen würde diese 2 Aeq. Wasser auszutreiben, wobei Taurin oder ein isomerer Körper entstehen müsste. Es war um so mehr Aussicht dazu vorhanden, als die Isäthionsäure wie das Taurin mit Salpetersäure gekocht werden kann, ohne dass der darin enthaltene Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird.

Die Isäthionsäure wird nach *Regnault* aus ölbildendem Gas (wozu man Steinkohlengas anwenden an) und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt, während *Magnus* sie aus Alkohol oder Aether und wasserfreier Schwefelsäure zuerst erhielt. Ich habe mich des letzteren Verfahrens bedient,

und die mit Baryt gesättigte Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt, das Barytsalz aber durch kohlen-saures Ammoniak zersetzt. Das in rhombischen Tafeln krystallisirte Ammoniaksalz, welches in Weingeist leicht löslich ist, wurde der Einwirkung der Wärme ausgesetzt. Zuerst untersuchte ich wie hoch das Taurin ohne Zersetzung erhitzt werden kann, und fand dass es eine Temperatur von 240° erträgt, ohne sich zu verändern; es schmilzt hierbei nicht und behält seinen Glanz bei.

Das isäthionsäure Ammoniak schmilzt bei 180° ohne Ammoniak zu verlieren und kann bis gegen 200° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Bei 210° verliert es an Gewicht und es entweicht Wasser. Ich habe die Temperatur bis 220° steigen lassen, und diesselbe so lange unterhalten, bis der Gewichtsverlust des Salzes 10—12 pC. betrug. Das Salz hatte sich hierbei bedeutend verändert; es war nicht mehr geschmolzen, sondern fest geworden, hatte sich aber auch gefärbt. In Wasser löste sich der Rückstand leicht auf und auf Zusatz von wenig Alkohol wurden aus der Lösung anfangs gefärbte Flocken gefällt, welche abfiltrirt wurden. Die klare farblose Lösung schied auf Zusatz von mehr Alkohol farblose Krystalle ab, welche aus Wasser umkrystallisirt leicht und vollständig in der charakteristischen Krystallform des Taurins anschossen. Diesselben waren in Wasser, besonders in der Wärme, leicht löslich, und wurden durch Alkohol gefällt. Die Lösung gab mit Barytsalzen keinen Niederschlag, auch nicht beim Kochen mit Salpetersäure; mit Kalilauge gekocht entwickelte sie kein Ammoniak. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwich Ammoniak und der Rückstand entwickelte mit Säuren schwefelige Säure; mit Salpeter geschmolzen entstand Schwefelsäure. Die Krystalle veränderten sich beim Erhitzen auf 240° nicht, und behielten ihre Gestalt und ihren Glanz. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Taurins überein, und die Entstehung aus isäthionsaurem Ammoniak zeigt, dass sie auch die Zusammensetzung des Taurins besitzen. *Der durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak dargestellte Stoff ist also identisch mit dem aus Galle gewonnenen Taurin.*

Analyse von Euxenit und Orthit

von Hermann Strecker.

a. Analyse des Euxenits.

Der Euxenit wurde auf der Insel Tromö bei Arendal gefunden, wo dessen Vorkommen zuerst von Hrn. Bergkandidat Dahl beobachtet wurde. Er kommt daselbst in nicht ganz unbedeutender Menge, meist in derben Massen, in einem röthlichen Feldspath vor. Der Euxenit ist zuerst bei

Jölster im nördlichen Bergenhuus-Amt ¹⁾, sowie später bei Tvedestrand ²⁾ in der Nähe von Arendal gefunden worden. Das Mineral von Tromö besitzt eine schwarze Farbe, Diamantglanz und ist in dünnen Lagen röthlichbraun durchscheinend. Der Strich ist röthlichbraun, der Bruch muschlich, die Härte etwas grösser als die des Feldspaths. Das spec. Gewicht wurde in Stücken zu 4,92 und 4,99 bestimmt. Der Euxenit verliert beim Glühen Wasser und wird gelblich-braun, ohne zu schmelzen und ohne eine Lichterscheinung zu zeigen. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wurde der Euxenit nicht aufgeschlossen, dagegen geschah dies leicht beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali.

Die Analyse wurde auf die Weise ausgeführt, dass das feingepulverte Mineral mit etwa dem sechsfachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis geschmolzen und die erkaltete Masse mit kaltem Wasser angelaut wurde.

Es blieb hierbei ein Theil Metallsäure ungelöst, und die filtrirte Flüssigkeit schied beim Kochen noch eine weitere Menge von Metallsäure ab. Das Filtrat dieses Niederschlags wurde mit Ammoniak gefällt, und die vom Ammoniakniederschlag abfiltrirte Lösung mit oxalsaurem Ammoniak zur Fällung des Kalks versetzt. Eine geringe Menge Magnesia wurde nicht bestimmt.

Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten mit kohlsaurem Baryt versetzt; nach 24 Stunden filtrirt, im Filtrat der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, und in der davon abfiltrirten Lösung die Yttererde, nebst einer kleinen Menge Ceroxyde kochend mit Kali niedergeschlagen. Die durch den kohlsauren Baryt gefällten Oxyde wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure entfernt und nun Eisen und Uran durch Ammoniak gefällt, und das Uran vom Eisen durch kohlsaures Ammoniak getrennt.

Ich erhielt hierbei folgende Zahlenresultate:

1,0002 Grm. Euxenit verloren beim Glühen 0,0252 Grm. = 2,52 p. Ct.; 2,6438 Grm. verloren ebenso 0,0750 Grm. = 2,83 p. Ct., im Mittel 2,68 p. Ct. Wasser.

1,0355 Grm. Euxenit gaben 0,3848 Grm. ungelöst zurück bleibende Säure (Niobsäure), deren spec. Gewicht nach dem Erhitzen zum Rothglühen gleich 4,24 gefunden wurde; ferner 0,1694 Grm. durch Kochen gefällte Säure; 0,2740 Grm. Yttererde (nebst etwas Ceroyd), 0,0350 Grm. Eisenoxyd; 0,0910 Grm. Uranoxyd-oxydul und 0,0970 Grm. kohlsauren Kalk (uranhaltig). Ausserdem enthielt der Euxenit eine geringe Menge durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalloxyde.

Dies entspricht in Procenten:

¹⁾ Scheerer in Poggendorfs Annalen. Bd. L. S. 149.

²⁾ Scheerer in Poggendorfs Annalen. Bd. LXXII. S. 566.

	Euxenit nach Scheerer	
	von Jölster	von Tvedestrand.
Ungelöst bleibende Metallsäuren 37,16 } Durch Kochen fällbare Säuren . 16,26 }	53,64	57,60
YO (CeO) 26,46	31,88	28,23
FeO 3,03	2,60	—
UO 8,45	7,58	6,34
CaO 5,25	—	2,47
MgO —	—	0,29
HO 2,68	4,04	3,97
	<u>100,39</u>	<u>98,90</u>

Was die nähere Untersuchung der im Euxenit enthaltenen Säuren betrifft hoffe ich in der Kürze genaueres darüber mittheilen zu können.

b. Analyse des Orthits.

Der Orthit ist von der Näsgrube bei Arendal, wo er in dunkelrothem Feldspath in grossen Massen vorkommt.

Er hat eine schwarze Farbe, Fettglanz, und wird von Feldspath geritzt; der Strich ist grünlich grau, der Bruch muschlich; das spec. Gew. wurde zu 2,85; 2,87; 2,87 und 2,88 gefunden.

Beim Erhitzen bläht er sich auf, wird rothbraun und bei stärkerem Erhitzen braunschwarz und beginnt zu schmelzen. Er zeigt keine Lichterscheinung beim Erhitzen. Von Chlorwasserstoffsäure wird der ungeglühte Orthit unter Kohlensäureentwicklung zerlegt; es entweicht dabei kein Chlor, da das entweichende Gas in einer mit Stärkmehl versetzten Jodkaliumlösung keine Färbung hervorbringt.

Beim Glühen verloren 4,4130 Grm. Orthit 0,5730 Grm.; ebenso verloren 6,8636 Grm. Orthit 0,8670 Grm. und 2,5984 Grm. Orthit 0,3498 Grm.; im Mittel = 13,37 pC. Wasser.

Die quantitative Analyse, bei welcher die sehr kleine Menge von Yttererde, Mangan und Alkalien nicht bestimmt wurde, ergab folgende Zahlen. Bei der ersten Analyse geschah die Trennung der Ceroxyde vom Eisen und der Thonerde durch kohlensauren Baryt, da aber, nach *Kjerulf*¹⁾, diese Methode keine genauen Resultate liefert, so wurde in einer anderen Analyse das Cer nebst etwas Yttererde, durch Oxalsäure von Eisenoxyd und Thonerde getrennt. Auf die Gegenwart von Beryllerde wurde qualitativ geprüft; die Lösung der Thonerde in Kali schied bei lange fortgesetztem Kochen keinen Niederschlag ab.

2,0748 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Orthit gaben 0,6635 Grm. Kieselsäure = 31,97 pC.; 0,2134 Grm. Thonerde = 10,28 pC.; 0,5495 Grm. Eisenoxyd = 23,57 pC. Eisenoxydul; 0,1830 Grm. Ceroxyd (nebst etwas Yttererde) = 8,23 pC. Ceroxydul.

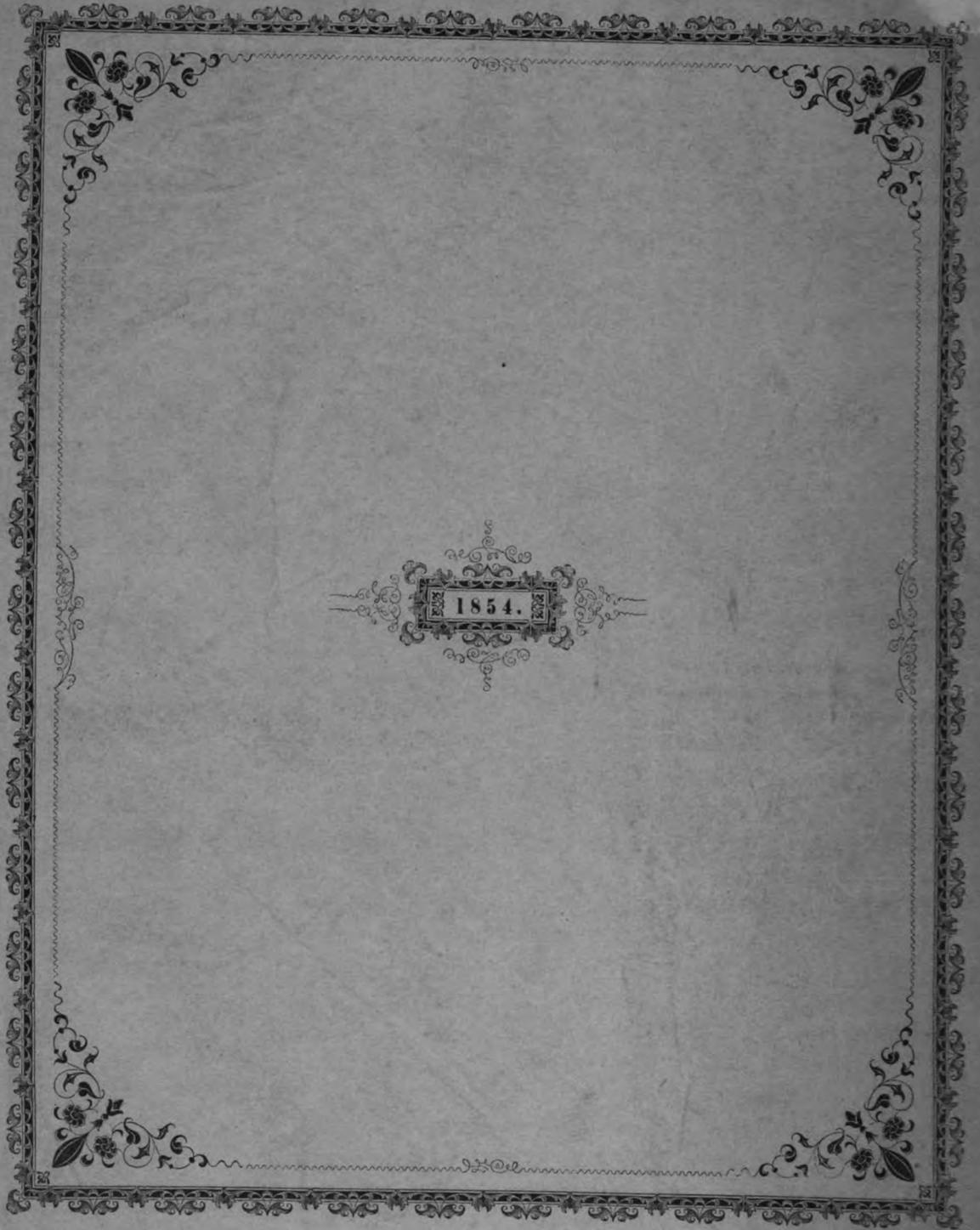
¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXXXVII. S. 12.

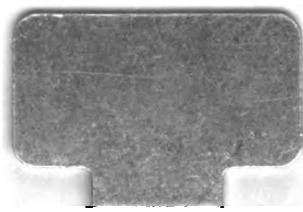
1,2995 Grm. Orthit gaben 0,0070 Grm. Kupferoxyd = 0,54 pC. 0,2860 Grm. schwefelsauren Kalk = 9,08 pC. Kalk; 0,0234 Grm. Magnesia = 1,80 pC.

2,6080 Grm. Orthit gaben 0,8276 Grm. Kieselsäure = 31,73 pC.; 0,3570 Grm. Ceroxyd (etwas Yttererde enthaltend) = 12,76 pC. Ceroxydul; 0,5586 Grm. Eisenoxyd = 19,27 pC. Eisenoxydul; 0,1400 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 1,92 pC. Magnesia; 0,5798 Grm. schwefelsauren Kalk = 9,17 pC. Kalk.

Im Mittel enthält der Orthit also:

Kieselsäure	31,85
Thonerde	10,28
Eisenoxydul	19,27
Ceroxydul	12,76
Kalk	9,12
Magnesia	1,86
Kupferoxyd	0,54
Wasser und Kohlensäure .	13,37
	<hr/>
	99,05





Chem 1990.10
Das chemische Laboratorium der Univ
Cabot Science 003399031



3 2044 091 934 216