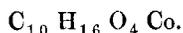


entweicht bei etwas höherer Temperatur, wobei indess eine gleichzeitige sehr geringe Zersetzung stattfindet. Man findet daher stets etwas zuviel Wasser. Bei gesteigerter Hitze entweichen stinkende brennbare Gase, das Salz schmilzt und verbrennt unter Zurücklassung von Kobaltoxyd. Die für die Zusammensetzung gefundenen Zahlen sind:

	Theorie.		Versuch.
$C_{10} H_{16} O_4$	200	67.80	—
Co	59	20.00	20,074
$2H_2 O$	36	12.20	12.640
	<u>295</u>	<u>100.00</u>	—

Einmal erhielt ich bei raschem Eindampfen der wässrigen Lösung prachtvoll violett gefärbte Krystalle des wasserfreien Salzes



2. Zur Bereitung grösserer Mengen von Sebacylsäure verfährt man nach meiner Erfahrung am besten so, dass man Ricinusöl mit überschüssiger stärkster Natronlauge mischt, das Gemenge einige Stunden bei 40° stehen lässt, den entstandenen harten Kuchen von der geringen Menge ausgeschiedener wässriger Flüssigkeit trennt, zerstampft, rasch trocknet und in einem eisernen Gefäss unter Umrühren erhitzt, solange das Gemisch nach Caprylalkohol riecht, nach dem Verschwinden des Letzteren aber (wobei das Gemisch beginnt sich zu bräunen) sofort in kaltes Wasser ausschüttet. Unterlässt man diese Vorsichtsmassregel oder erhitzt man weiter, so schmilzt das Gemisch unter Entwicklung stinkender, leicht entzündlicher Gase und liefert beim nachherigen Lösen der Schmelze und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure statt der Sebacylsäure viel einer andern braunen, durch Thierkohle nicht entfärbbaren, bei $45-50^{\circ}$ schmelzenden, amorphen, in Wasser unlöslichen Säure, deren Zusammensetzung, Salze und Verhalten gegen Reagentien ich eingehend zu prüfen beschäftigt bin. Das Resultat dieser Arbeiten hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Oberlahnstein a./Rh., den 13. Februar 1874.

74. F. Wibel: Das Verhalten der Calciumphosphate zu Calciumcarbonat in höherer Temperatur.

(Mittheilungen aus dem Chem. Laboratorium zu Hamburg, III.)

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es sind sehr viele und wichtige Substanzen bekannt, welche wesentlich oder zum Theil aus Gemengen von Calciumphosphaten

und Calciumcarbonat bestehen und zugleich mehr oder minder grosse Mengen von organischen Substanzen, Chlorverbindungen u. s. w. enthalten. Von ihnen seien hier nur die frischen, subfossilen und fossilen Knochen, das Knochenmehl, Koprolithen, gewisse Guanoarten besonders namhaft gemacht. Die Analyse derselben erfolgt nach althergebrachten und zum Theil auch ebenso bewährten Methoden, denen zufolge die erste Operation in der Bestimmung der organischen Substanzen, resp. der fixen Bestandtheile durch scharfes Glühen und Behandlung des Glührestes mit Ammoncarbonat zur Restitution der ausgetriebenen Kohlensäure besteht. Dieser Bestimmungsweise liegt, wie man sieht, die Voraussetzung zu Grunde, dass bei dem Glühen keinerlei andere Umsetzungen statthaben, als die Zerstörung der organischen Substanzen und die Austreibung der Kohlensäure, welche letztere durch das Ammoncarbonat vollständig wieder eingeführt werde, dass somit dieser corrigirte Glühverlust in der That die Menge jener erstgenannten Bestandtheile ausdrücke. Mit anderen Worten lautet diese Voraussetzung dahin, dass zunächst Calciumphosphat und Calciumcarbonat bei Glühhitze keinerlei chemische Wechselwirkung ausüben.

Schon bei meinen früheren Untersuchungen über die Knochen (1869) machte ich die Beobachtung, dass die durch Restitution mit Ammoncarbonat zugeführte Kohlensäuremenge sehr viel geringer ausfällt, als die direkt in der Originalsubstanz gefundene, und in neuerer Zeit hat C. A eby (Journ. f. prakt. Ch. 1872 u. 73) bei der Analyse eines fossilen Elfenbeins die gleiche Wahrnehmung veröffentlicht. Letzterer entnimmt derselben nun sehr weitgehende Schlussfolgerungen, indem er einerseits nur diejenige Quantität Kohlensäure als ursprünglich an Kalk gebunden annimmt, welche in dem Glührest nach Behandlung mit Ammoncarbonat vorhanden ist, und andererseits alle Analysen (von Knochen u. s. w.) nur nach dieser Anschauung ausführt, wodurch er dann beispielsweise die bisherige Annahme des Knochenphosphates = $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$ für irrig zu erklären und an deren Stelle die Constitution $(\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8 + \frac{1}{3} \text{CaO}) = (3 \text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8 + \text{CaO})$ zu setzen sich gezwungen sieht.

Ohne auf A eby's Folgerungen an dieser Stelle weiter eingehen zu wollen, bemerke ich nur, dass sie mich veranlassten, meine früheren Versuche über die ja auch von mir beobachtete erwähnte Thatsache wieder aufzunehmen und zum Abschluss zu bringen. Ich ging dabei allerdings von einem ganz anderen Gesichtspunkt aus; denn ich hielt es für das erste Erforderniss, eben jene Voraussetzung über das Verhalten von Calciumphosphat zu Calciumcarbonat auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und da bei der Untersuchung genannter Naturstoffe auf rein analytischem Wege kein Erfolg zu hoffen war, schlug ich den synthetischen ein, indem ich mir Mischungen aus jenen beiden reinen

Salzen in verschiedenen Verhältnissen und ohne oder mit Zusatz organischer Stoffe bereitete.

Das nicht ganz uninteressante Resultat dieser Versuche ist kurz folgendes.

Zu den Mischungen wurden verwandt ¹⁾:

1) CaHPO_4 , in geglüht. Zustande $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (gef. 56.23 pCt. P_2O_5 , ber. 55.91 pCt.).

2) Künstl. Apatit, hergestellt durch Fällen einer heissen CaCl_2 -Lösung mit ungenügendem Na_2HPO_4 und Glühen des ausgewaschenen Niederschlages. Derselbe enthielt 5.31 pCt. Cl, entspr. $4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaCl}_2$ (ber. 5.26 pCt. Cl).

3) $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, von mir selbst vorsichtig bereitet mit 45.35 pCt. P_2O_5 (ber. 45.81 pCt.).

4) CaCO_3 , präcipitirt, rein und vor dem Vermischen ganz gelinde erhitzt.

5) Casein mit 1.74 pCt. Asche (Mittel aus mehreren Bestimmungen).

Die mit besonderer Vorsicht möglichst homogen bereiteten Mischungen, deren CO_2 ja zweifellos als CaCO_3 (Kreide) zugegen war, wurden nun schwächer oder stärker bis zum constanten Gewicht geglüht und alsdann mit kohlen. Ammon wieder bis zum constanten Gewicht behandelt. Der Glühverlust dort (CO_2 und organ. Substanz) und die Gewichtszunahme hier (CO_2) fanden ihre Controlle theils in der Berechnung aus den bekannten Mischungsverhältnissen, theils in direkten Kohlensäurebestimmungen mit dem Geissler'schen Apparat, und bezeugte die Uebereinstimmung der Zahlen die Abwesenheit irgend einer unbekanntes Fehlerquelle.

Aus allen Versuchen ergab sich nun, dass ein sehr beträchtlicher Theil der Kohlensäure durch das Ammoncarbonat nicht wieder restituirte wird. Die gefundenen Werthe sind:

Mischungsverhältniss.	Nicht restituirte CO_2 in pCt. der Gesamt- CO_2 .	
A. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (geglühtes CaHPO_4).		
1) 6 Ph. : 1 Kreide	69.3	sehr stark geglüht
2) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Casein	67.3	
B. Künstl. Apatit = $4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaCl}_2$.		
3) 91 Ph. : 9 Kr.	37.6	
4) 6 Ph. : 1 Kr.	34.3	
5) 6 Ph. : 1 Kr.	46.5	stark geglüht
6) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Casein	39.8	

¹⁾ Da es bei diesen Versuchen vor Allem darauf ankommt, sich thatsächlich von der Constitution der angewandten Mischungsbestandtheile zu überzeugen, so führe ich die Beleganalysen hier an.

Mischungsverhältniss. Nicht restituirte CO_2 in pCt. der
Gesamt- CO_2 .

C. Neutr. Phosphat = $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$.

7) 6 Ph. : 1 Kr.	37.7	} No. 7—11 sehr anhaltend und stark geglüht.
8) 9.3 Ph. : 1 Kr.	32.9	
9) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	39.2	
10) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	38.6	
11) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	39.7	

Als Schlussfolgerungen aus diesen Thatsachen gehen nun hervor:

1) Die Calciumpyro- wie orthophosphate, sowie die Apatit-Verbindungen zersetzen sich beim Glühen mit Calciumcarbonat dergestalt, dass ein Theil CaO des letzteren in eine feste Verbindung mit dem Phosphat eintritt und durch Ammoncarbonat nicht zu CaCO_3 regenerirt wird.

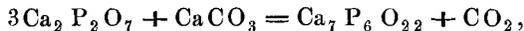
2) Der Grad dieser Zersetzung ist von der Constitution des Phosphates, von dem Mischungsverhältniss, von der Stärke und Dauer des Glühens und von der Gegenwart organ. Substanzen abhängig, und zwar wird derselbe durch die letzten beiden Momente wesentlich gesteigert.

3) Die Zersetzungs Vorgänge beruhen bei dem Calciumpyrophosphat auf dem Streben, in das neutrale Orthophosphat überzugehen, bei den neutralen Orthophosphaten auf der Neigung zur Bildung basischer Salze und bei den apatitähnlichen Phosphaten auf dem Austausch des CaCl_2 gegen CaO . Als directe Beweise für diese nicht uninteressanten Neubildungen hebe ich nur folgende an dieser Stelle hervor.

Aus einem stark geglühten Gemische von 6 Theilen des Pyrophosphates ($\text{Ca}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$) mit 1 Th. CaCO_3 wurde nach vollständigem Auslaugen des CaO mit Wasser ein Phosphat als Rückstand erhalten, welches in Salpetersäure ziemlich schwer löslich war und folgende Zahlen gab:

Gefunden.	Formel $7 \text{CaO}, 3 \text{P}_2 \text{O}_5 = \text{Ca}_7 \text{P}_6 \text{O}_{22}$.
$\text{CaO} = 48.01$	47.92
$\text{P}_2 \text{O}_5 = 51.99$	52.08

Offenbar war die Zersetzung nach der Gleichung erfolgt:

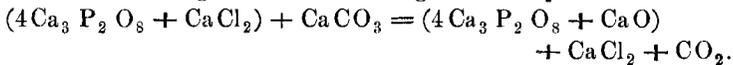


d. h. ein intermediäres Salz zwischen dem Pyrophosphat und dem neutralen Orthophosphat gebildet. Zweifelsohne wird bei Gegenwart von mehr CaCO_3 das letztere entstehen.

Die bei den obigen Versuchen mit dem neutralen Phosphat $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$ gefundenen nahe übereinstimmenden Zahlen für die nicht restituirte CO_2 führen auf die Bildung eines basischen Salzes ($\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8 + \frac{1}{3} \text{CaO}$) = $(5 \text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8 + \text{CaO})$. Es hat mir zwar bisher nicht gelingen

wollen, ein dem Apatit entsprechendes Salz = $(3 \text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8 + \text{CaO})$, wie es C. Aeby hypothetisch in den Knochen annimmt, synthetisch herzustellen; dass aber bei innigster Durchmischung der Mischungsbestandtheile (Phosphat, Kreide und organ. Substanz), wie sie eben in den Knochen u. s. w. besteht, eine weitergehende Bindung des CaO aus dem Carbonat sehr wahrscheinlich ist, beweisen gerade bei näherer Prüfung meine Versuche.

Die grosse Neigung des Calciumphosphats zur Bildung basischer Oxysalze erhellt endlich am belehrendsten aus den Versuchen mit dem Apatit. Nicht nur, dass hier CaO wirklich aufgenommen wird, sondern es findet sogar eine Austreibung des CaCl_2 statt:



Während der künstliche Apatit an kochendes Wasser gar kein Cl abgibt, lässt sich dasselbe in dem wässrigen Auszug des Glührestes mit Leichtigkeit nachweisen.

4) Gemäss allen diesen Thatsachen steht fest, dass man bei der Analyse solcher Substanzen, welche Calciumphosphate und Carbonate neben organ. Substanzen u. s. w. enthalten, die Menge der letzteren bisher stets falsch bestimmt hat, sobald man den Glühverlust nach Behandlung mit Ammoncarbonat dafür in Rechnung brachte, wie dies ja allgemein üblich ist. Es wird die Menge der organ. Substanzen um so viel zu gross gefunden, als die nicht restituirte Kohlensäure beträgt, und bei den mannichfachen Fehlerquellen, denen jene Bestimmung so wie so unterliegt, ist dieser Umstand gewiss beachtenswerth.

5) Ebenso ist klar, dass man in allen Gemischen von Calciumphosphat mit Carbonat die Bestimmung der Kohlensäure nur in der ungeglühten Originalsubstanz vornehmen darf. In der ge- glühten Masse wird man selbst nach Behandlung mit Ammoncarbonat viel zu wenig (bis $\frac{2}{3}$) finden.

Die Ansicht Aeby's ist dementsprechend als eine durchaus irrthümliche anzusehen, und sein Grundsatz der Kohlensäurebestimmung in der Asche verwerflich.

Endlich ist nach dem Vorhergehenden zweifellos, dass die sämtlichen Knochenanalysen Aeby's bezügl. der Kohlensäure, resp. des Calciumcarbonates falsch sind, weil sie eben nach einer unrichtigen Methode ausgeführt wurden. Erst eine vollkommene Umrechnung (des gef. CaO-Ueberschusses zu CaCO_3) wird sie brauchbar machen.

Nicht weniger irrig sind also auch die sämtlichen Schlussfolgerungen, welche Aeby an das Ergebniss seiner Analysen knüpft. Hinsichtlich des speciell in den Knochen existirenden und daher physiologisch wichtigen Calciumphosphates ergibt sich vielmehr, dass sich die Knochen ganz so verhalten, wie ein künstliches Gemisch

von neutralem Phosphat ($\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$), Kreide (CaCO_3) und organischer Substanz, dass also auch nicht der geringste Grund vorliegt, für die Constitution des Knochenphosphates eine andere Formel aufzustellen, als die bisher allgemein angenommene, nämlich: $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$.

Die mannichfachen an diese meine Versuche sich anschliessenden Fragen und Versuchsreihen werde ich weiter verfolgen und mir spätere Mittheilungen darüber erlauben.

Hamburg, Februar 1874.

75. Ernst Brackebusch: Ueber Nitroverbindungen aus der Allylreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Hamburg, IV.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Anknüpfend an die Resultate, welche die Einwirkung von Isotribromhydrin auf Silbernitrit geliefert hat (diese Berichte VI, S. 1289), habe ich weitere Versuche zur Gewinnung von Nitrokörpern mittelst Bromüren angestellt. Es lag nahe, die Existenzfähigkeit des Nitroderivates des einwerthigen $\text{C}_3 \text{H}_5$, resp. des Propylens $\text{C}_3 \text{H}_6$ zu erproben. Da die Reaction mit Jodallyl eine zu heftige war ¹⁾, so wurde der Versuch mit Bromallyl angestellt, der auch thatsächlich so erfolgreich ausfiel, dass ich mir, ohne Victor Meyer's ferneren Forschungen vorgreifen zu wollen, eine kurze Mittheilung darüber wohl gestatten darf.

Nitropropylen $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{NO}_2$. Bringt man Bromallyl mit Silbernitrit in Berührung, so beginnt sogleich eine kräftige Reaction, die sich schliesslich bis zur Verkohlung steigert, wenn man den Entwicklungskolben unabhgekühlt lässt. Nachdem die Einwirkung vorüber, destillirt man ab und gewinnt ein Destillat, welches, wie zu erwarten, aus zwei Schichten besteht und den Geruch von Nitrokörpern besitzt, ungeachtet der an Allylalkohol erinnernden Nebenerscheinungen. Die untere ölige Schicht konnte als das problematische Nitropropylen betrachtet werden. Es zeigte eine gelbliche Farbe und einen Siedepunkt von 96° . Die Analyse gab die entsprechenden Zahlenwerthe.

Natriumnitropropylen $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{NaNO}_2$. Hinsichtlich des analogen Verhaltens zu den Nitrokörpern der Fettsäurereihe bestätigten die Versuche mit alkoholischer Natronlauge die Voraussetzungen durchaus. Allerdings stellen sich zufolge der beträchtlichen Löslichkeit des Natriumderivates in Alkohol manche Schwierigkeiten ein,

¹⁾ Victor Meyer und C. Chojnacki diese Berichte V, S. 1037.