

indessen einer Bezugnahme darauf in der Darlegung der bei der Untersuchung entstandenen Körper begegnet.

Gasförmiges Ammoniak wirkt so heftig auf Brenztraubensäure, dass eine von massenhafter Entbindung von Kohlensäure begleitete, schwer zu mässigende Erhitzung eintritt. Das Reactionsprodukt ist ein etwas zähflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit wieder saure Reaction annimmt, sich in Alkohol löst und durch Aether aus dieser Lösung in flüssigem Zustande abgeschieden wird. Nur in einem Falle konnte ich auf diese Weise eine sehr geringe Menge eines weissen Niederschlags ausfallen. Das Produkt konnte, wie angedeutet, zur Untersuchung nicht animiren, es wurde daher zur Entbindung des Ammoniaks mit Kalkhydrat behandelt. Das erzeugte Kalksalz bestand aus einem Gemenge von modificirt-brenztraubensaurem und essigsaurem Calcium, welche sich durch successives Behandeln mit Wasser und Alkohol trennen liessen.

Weniger heftig, aber gleichfalls unter Entbindung von Kohlensäure wirkt concentrirtes wässriges Ammoniak auf Brenztraubensäure. Die Säure bleibt nahezu ungeändert. Beim Erwärmen findet indessen energischere Reaction statt, doch war mir es auch in diesem Falle unmöglich, irgend ein Einwirkungsprodukt in erheblicherer Menge und in zur Untersuchung geeignetem Zustande zu erhalten. Anders verhält sich die Sache, wenn man concentrirtes alkoholisches Ammoniak auf Brenztraubensäure einwirken lässt. Auch jetzt findet äusserst beträchtliche Wärmeentwicklung statt, die man am besten durch Kühlen dämpft. Von wesentlichem Nutzen ist die Anwendung der Vorsicht, die Säure in das Ammoniak fliessen zu lassen. Es entsteht ein weisser Niederschlag. Steigt die Temperatur zu hoch, so färbt sich derselbe leicht gelb und backt zusammen. In der alkoholischen Flüssigkeit bleibt ein Körper in Lösung.

Da ich fürchten musste, dass die erzeugten Substanzen durch Erwärmen leicht Veränderung erleiden könnten, so trennte ich die ammonikalische Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag, wusch diesen mit Alkohol aus und löste ihn in kaltem Wasser. Die alkoholische und die wässrige Lösung wurden zum Verdunsten bei Seite gestellt.

Nach einiger Zeit schied die dickliche, gelb gefärbte, wässrige Flüssigkeit, deren Reaction schwach sauer war, einen krystallinischen Körper aus. Dieser wurde auf einen porösen Teller gebracht und auf diese Weise vom grössten Theil der Mutterlauge getrennt. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in einer grösseren Menge dieses Lösungsmittels, erneuerte Concentration durch Einstellen in den Exsiccator, wurde ein in zu Drusen aufgehäuften Nadelchen krystallisirender Körper gewonnen. Derselbe wurde mittelst Filtriren von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet. In diesem Zustand bildet der Körper ein weisses, kreide-

artiges Pulver. Beim Erwärmen desselben mit Natronlauge entweicht Ammoniak, die Substanz enthält demnach Stickstoff. Die Analysen des Körpers führten zu folgenden Resultaten:

0.1573 Gr. Substanz	lieferten	0.2752 Gr. CO_2	entspr.	47.71 pCt. C
- - -	-	0.0869 - H_2O	-	6.14 - H
0.1807 - - -	-	0.3143 - CO_2	-	47.43 - C
- - -	-	0.1019 - H_2O	-	6.26 - H
0.1346 - - -	-	0.1281 - Pt	-	13.50 - N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2)$, welche die Werthe verlangt: C = 48 pCt.; H = 6 pCt.; N = 14 pCt.

Wie bereits oben angedeutet, besitzt der Körper saure Reaction. Er löst sich in Ammoniak. Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure, so entsteht ein weisser, in kaltem Wasser fast ganz, in siedendem schwer löslicher Niederschlag. Derselbe entwickelt in vollkommen ausgewaschenem Zustande beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak, ist demnach eine Stickstoff haltende Säure. Dieselbe ist von ausserordentlich beständiger Natur.

Nachdem ich diese Verhältnisse sicher gestellt hatte, war es selbstverständlich mein Hauptziel, auf rasche und leichte Weise zu dieser Säure zu gelangen. Dies gelingt in überaus einfacher Art. Man hat nur nöthig, die wässrige Lösung des durch das alkoholische Ammoniak erzeugten Niederschlags auf dem Wasserbade abzdampfen, wobei man die Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure, sowie das Umschlagen der alkalischen in saure Reaction beobachten kann. Die anfänglich fast farblose Flüssigkeit wird bei diesem Vorgang stark gelb. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet dieselbe einen fleischfarbenen Niederschlag ab. Dieses ist die oben erwähnte Stickstoff haltende Säure in unreinem Zustande. Durch Auswaschen mit Wasser, wiederholtes Ausfällen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure, wird sie leicht in farblosem und reinem Zustande gewonnen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur sublimirt die Substanz zum Theil unter Verkohlung des Restes. Die Natur des Sublimats konnte ich noch nicht feststellen. Die Säure wurde getrocknet und analysirt.

0.1903 Gr. Substanz	lieferten	0.3678 Gr. CO_2	entspr.	52.71 pCt. C
- - -	-	0.0810 - H_2O	-	4.73 - H
0.1559 - - -	-	0.3020 - CO_2	-	52.83 - C
- - -	-	0.0652 - H_2O	-	4.65 - H
0.2158 - - -	-	0.1192 - Pt	-	7.83 - N.

Bei der Berechnung führen diese Zahlen zur Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$, welche verlangt: C = 52.46 pCt., H = 4.92 pCt., N = 7.65 pCt. Diese Formel steht mit der oben Entwickelten in einer innigen Beziehung, welche sich durch die Gleichung ausdrücken lässt:



Jener Körper ist demnach das Ammoniaksalz und zwar in Anbetracht seiner Reaction das saure Salz der Säure.

Die Säure löst sich mit Leichtigkeit in kaltem Barytwasser. Durch Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung, Aufkochen, Filtriren und Concentriren derselben bereitete ich das in kaltem Wasser sehr, in Heissem ziemlich schwer lösliche Bariumsaz der Säure. In Folge dieser Eigenschaft lässt sich dieses Salz zur vollkommenen Reinigung der Säure verwenden.

Das Bariumsaz wurde sowohl in lufttrockenem, als auch in bei höherer Temperatur getrocknetem Zustande analysirt. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, ein Molekül Wasser fest zu binden und selbst beim Erwärmen auf 160° nicht zu verlieren.

0.2364 Gr. lufttrockenes Salz lieferten 0.1472 Gr. BaSO_4
entsprechend 36.61 pCt. Ba.

Die Formel $\text{C}_3\text{H}_7\text{BaNO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 36.82 pCt. Ba.
0.1536 Gr. Substanz verloren bei 160° getrocknet 0.0148 Gr. H_2O
entsprechend 9.63 pCt. H_2O

0.1374 Gr. getrocknetes Salz lieferten 0.0952 Gr. BaSO_4
entsprechend 40.74 pCt. Ba

0.1140 Gr. getrocknetes Salz lieferten 0.0787 Gr. BaSO_4
entsprechend 40.61 pCt. Ba.

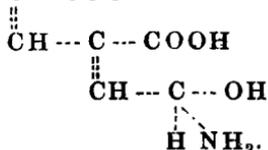
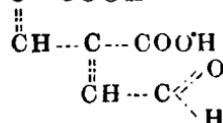
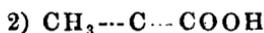
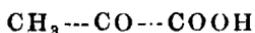
Die Formel $\text{C}_3\text{H}_7\text{BaNO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt unter der Voraussetzung, dass bei erhöhter Temperatur von den aufgenommenen drei Molekülen Wasser nur zwei entweichen, einen Gewichtsverlust entsprechend: 9.67 pCt. H_2O , der gebliebene Rest einen Gehalt von 40.77 pCt. Ba.

Das Silbersaz wurde bereitet durch Zufügen von Höllesteinlösung zur abgedunsteten ammoniakalischen Lösung der Säure. Es bildet einen gelatinösen, Thonerde ähnlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher bei 100° zu einer etwas dunkeln, hornartigen Masse schwindet. Bei der Analyse hinterliessen:

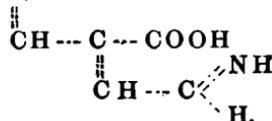
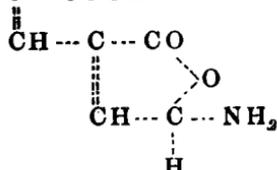
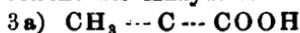
0.0885 Gr. Substanz 0.0462 Gr. Silber entsprechend 52.26 pCt. Ag.

Auch dieses Resultat ist nur mit der Annahme zu interpretiren, dass das Salz noch ein Molekül Wasser in inniger Bindung enthalte. [$\text{C}_3\text{H}_7\text{NAg}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$] verlangt 52.05 pCt. Ag.

Aus dem Mitgetheilten dürfte der Schluss gezogen werden, dass die Säure im freien Zustande nicht existirt und dass der Körper $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_4$ ein Anhydrid repräsentirt. Ich nenne die Säure, einestheils um ihren Gehalt an Stickstoff anzudeuten, andertheils um an ihren Ursprung, sowie an ihre Beziehungen zur Uvin- resp. Üvitisäure zu erinnern: Uvitoninsäure. Ihre Bildungsweise dürfte vielleicht durch folgendes Schema einen passenden Ausdruck finden:



Der in freiem Zustande gegebene Körper würde von 3) deriviren und zwar sind wegen der Existenz des sauren Ammoniaksalzes nur zwei Annahmen betreffs der Anhydridbildung möglich:



Ich halte die Formel, welche in 3a) ein Symbol gefunden hat, für den passendsten Ausdruck der Eigenschaften der Säuren, welche indessen durch weitere Untersuchung noch besser erkannt werden müssen.

Die alkoholisch-ammonikalische Lösung war ebenfalls in der Kälte abgedunstet worden. Der Rückstand, eine syrupöse Flüssigkeit, zeigte saure Reaction. Durch Behandlung mit Kalkhydrat u. s. w. liess er sich in ein Gemenge von brenztrauben- und essigsauren Kalk zerlegen. Um indessen einen qualitativen Anhalt zu haben, ob in dem ursprünglichen Produkt ein Amidderivat vorhanden sei, versetzte ich die wässrige Lösung desselben mit salpetersaurem Silber, welches einen gelblich-weissen Niederschlag erzeugte. Derselbe wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf in Wasser suspendirt und mit diesem gekocht, wobei anscheinend totale Schwärzung eintrat. Die siedende wässrige Lösung wurde filtrirt. Aus ihr schied sich essigsaures Silber ab. Kocht man das von demselben getrennte Filtrat mit Natronlauge, so entweicht viel Ammoniak, welches offenbar nur aus einer Amidogruppe erzeugt worden sein kann.

Die starke Reduction und die Erzeugung eines prächtigen Silber-Spiegels beim Erwärmen der von dem vorstehend beschriebenen Niederschlag getrennten Mutterlauge will mir scheinen lassen, als sei ein Aldehydderivat in der sauren Flüssigkeit enthalten.

Uebrigens hoffe ich, dass die Behandlung der Brenztraubensäure mit Anilin leichter zu den normalen Körpern führen wird. Vorläufig bemerke ich hierzu, dass selbst in verdünnter alkoholischer Lösung die Agentien beträchtliche Wärme- und Kohlensäureentwicklung veranlassen.

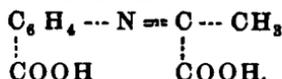
II. Einwirkung von Anthranilsäure auf Brenztraubensäure.

Erwärmt man Anthranilsäure bis eben zum Schmelzen und fügt Brenztraubensäure zu, so vollzieht sich unter beträchtlicher Wärme- und Kohlensäure-Entwicklung, und wenn nicht schnell gekühlt wird, unter Umherschleudern der Masse eine äusserst heftige Reaction. Das Hauptprodukt derselben stellt einen gelben, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether wenig löslichen Körper dar. Um denselben zu reinigen, bringt man in den Kolben, in welchem die Reaction vorgenommen war, Wasser und kocht das Produkt wiederholt aus. Hierauf löst man den Rückstand, eventuell auch den auf einem Filter gesammelten, in der kleinsten Menge Ammoniak, bringt diese Lösung in einen geräumigen Scheidetrichter, verdünnt sie beträchtlich und fügt zuerst Salzsäure und dann Aether zu. Erstere bedingt die Abscheidung der Säure, welche sich zum grössten Theil zwischen der wässrigen und ätherischen Schicht ablagert. Man lässt nach einigem Durchschütteln die wässrige Lösung ablaufen und bringt so lange kleine Mengen Wasser in den Scheidetrichter, bis aller Salmiak abgewaschen ist. Den im Aether suspendirten Niederschlag behandelt man wiederholt mit frischen Meugen Aether, bis derselbe fast farblos bleibt, bringt die Masse alsdann auf ein Saugfilter und wäscht sie so lange mit Aether aus, bis dieser vollkommen farblos abläuft. Nach dem Trocknen stellt die so bereitete Substanz ein gelbes, lockeres Pulver dar.

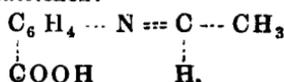
Wie erwähnt, entweicht schon bei der Darstellung des Körpers Kohlensäure, ich erstaunte daher nicht sehr bei der Beobachtung, dass er beim Erhitzen auf 135^o andauernd Kohlensäure verliert. Der Körper zeigt beim Erhitzen sowohl das Verhalten der Brenztraubensäure als auch der Anthranilsäure, welche sich ja bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Anilin zerlegt. Erhitzt man ihn zwischen Uhrgläsern auf dem Sandbade, so beobachtet man zunächst die immer intensivere Entbindung von Kohlensäure, welche bei höherer Temperatur so stürmisch wird, dass es scheint, als wenn der Körper kochte. Endlich schmilzt derselbe zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, wobei Subli-

mation krystallinisch erstarrender Oeltröpfchen erfolgt. Entfernt man jetzt die Substanz vom Sandbad, so erstarrt der Rückstand zu einer bräunlichen Masse, welche sich sowohl in Ammoniak als auch in Schwefelsäure löst. Das erwähnte Sublimat ist basischer Natur, da es sich in Schwefelsäure löst und aus dieser Lösung von Ammoniak in Form eines weissen Niederschlags gefällt wird. Zu einer Untersuchung dieses Vorganges bin ich noch nicht gekommen.

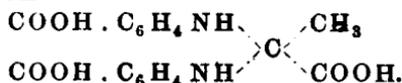
Nach dem Gesagten kann die Zusammensetzung der Substanz, die offenbar ein Gemenge ist, durch Analysen nicht scharf bestimmt werden, auch ist mir eine bequeme Trennung noch nicht gelungen. Doch glaube ich es immerhin als fast sicher betrachten zu können, dass bei der Bildung des Körpers ein Molekül Brenztraubensäure mit einem Molekül Anthranilsäure in Wechselwirkung tritt, unter Erzeugung einer Substanz von der Form:



Durch Verlust von Kohlensäure aus dem Molekül der Brenztraubensäure könnte entstehen:

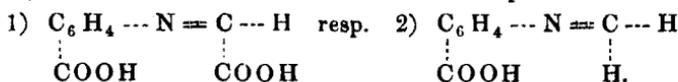


eine Substanz, deren Anwesenheit den Umstand wohl erklären dürfte, dass die Analysen einen Ueberschuss an Kohlenstoff ausweisen. Die Stickstoffbestimmungen gestatten nicht die Annahme einer Verbindung von der Form:



Noch eine äusserst interessante und ebenso merkwürdige Erscheinung zeigt der Körper. Setzt man ihn, in Wasser suspendirt, dem Sonnenlichte aus, so färben sich die vom Licht getroffenen Partikelchen rasch und intensiv blau. Worauf dieser Vorgang beruht und welcher von den beiden oben erwähnten Körpern es ist, dem die beregte Eigenschaft zukommt, kann ich einstweilen nicht sagen.

Ich hoffe, die Reaction auch auf die Glyoxylsäure ausdehnen zu können, mit welcher zu erwarten wären die Körper:



Die Formel des 2) Körpers unterscheidet sich von der empirischen des Indigo nur durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser.

Der bei 135° getrocknete Körper wurde der Analyse unterworfen und folgende Zahlen gewonnen:

0.2966 Gr. Substanz lieferten	0.6895 Gr. CO ₂ , entspr.	60.02 pCt. C
- - -	0.1206 - H ₂ O -	4.52 - H
0.1112 - - -	0.2435 - CO ₂ -	59.72 - C
- - -	0.479 - H ₂ O -	4.78 - H
0.2474 - - -	0.5531 - CO ₂ -	60.97 - C
- - -	0.1053 - H ₂ O -	4.73 - H
0.3326 - - -	0.1633 - Pt. -	6.96 - N

Die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N = C \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \diagdown COOH \end{array}$ verlangt allerdings nur

57.97 pCt. C, 4.35 pCt. H und 6.76 pCt. N, doch zeigte demungeachtet die Analyse des Bariumsalses, dass ein wesentlich dieser Formel entsprechender Körper gegeben war. Das Bariumsalz wurde bereitet durch Lösen der Säure in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen, Filtriren und Concentriren der Lösung. Das sich ausscheidende Salz wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die am schwierigst löslichen Theile bilden eine krystallinische, meist röthlich gefärbte Masse, die leichter löslichen Theile besitzen eine leichtere Färbung. Die Salze wurden wiederholt bereitet und behufs der Analyse bei 130° getrocknet, wobei sie sich oberflächlich blau färben.

Am schwierigsten lösliche Fractionen:

0.2261 Gr. Bariumsalsz lieferten	0.1533 Gr. BaSO ₄ entspr.	39.86 pCt. Ba
0.4534 - - -	0.3090 - - -	40.07 - -
0.3831 - - -	0.2646 - - -	40.66 - -

Die leichter löslichen Fractionen:

0.3037 Gr. Bariumsalsz lieferten	0.1950 Gr. BaSO ₄ entspr.	37.75 pCt. Ba
0.3341 - - -	0.2090 - - -	36.78 - -

Die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{---} N = C \text{---} CH_3 \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ COOH \quad \quad COOH \end{array}$ verlangt aber 40.06 pCt. Ba.

Bei einer späteren Gelegenheit werde ich mir weitere Mittheilungen erlauben.

Bonn, 26. Februar 1877.

96. E. Mulder: Ueber monomolekulare Volumeneinheit für Gase und Dämpfe.

(Eingegangen am 18. December.)

Setzt man ein unbestimmtes Volumen Wasserstoff = 1 Gew. Th. und zugleich H = 1, so führt die Avogadro'sche Hypothese für alle Körper im Gas- oder Dampfzustande zum Ausdruck: $M = 2d$.