

wärmen vorübergehend lösen und dann beim weiteren Erhitzen krystallinisch-körnig ausfallen.

Nach ihrem ganzen Verhalten scheint unsere Oxychinolinsäure völlig verschieden zu sein von der Ammonchelidonsäure, die von O. Lietzenmayer<sup>1)</sup> dargestellt wurde, und die nach den interessanten Beobachtungen von Lieben und Haitinger<sup>2)</sup> ebenfalls eine Oxypyridindicarbonsäure zu sein scheint.

Aus der kleinen Menge unserer Säure, die noch zur Verfügung stand, haben wir versucht das zu Grunde liegende Oxypyridin zu gewinnen; wir behalten uns vor die folgenden vorläufigen Angaben hierüber später zu ergänzen.

Für die beabsichtigte Zersetzung erwies sich auch hier wieder das saure Silbersalz am geeignetsten. Dasselbe wurde in einem kleinen Fraktionirkölbehen im Kohlensäurestrom erhitzt. Es schmilzt, indem es sich dunkel färbt und Gas entwickelt, und bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Oel, welches allmählich zu prächtigen gelblichen Krystallen erstarrt. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und in Aether, schwer dagegen in Ligroïn. Sie wurden mit Benzol und Thierkohle gekocht und die filtrirte eingeengte Lösung mit Ligroïn versetzt. Zunächst entstand eine Trübung, dann schieden sich harzige Tropfen ab, welche beim Reiben mit dem Glasstabe zu schönen weissen Nadeln erstarrten. Dieselben schmolzen bei 106°; bei stärkerem Erhitzen destillirt ein Oel, welches nach einiger Zeit, rascher beim Kratzen mit dem Glasstab, zu schönen Krystallen erstarrt. Die Verbrennung, für welche nur mehr sehr wenig Substanz zu Gebote stand, stimmt annähernd, indessen noch nicht hinreichend scharf auf die Zusammensetzung eines Oxypyridins  $C_5H_5NO$ .

Das Studium der oben beschriebenen Oxychinolinsäure und ihrer Derivate bleibt vorbehalten.

#### 401. W. W. J. Nicol: Zur Theorie der Salzlösungen.

(Eingegangen am 14. August.)

Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird gewöhnlich durch die Hypothese erklärt, dass das Salz sich mit einem Theile des Wassers verbindet, wodurch ein mehr oder weniger beständiges Hydrat gebildet wird, welches sich durch die Flüssigkeit verbreitet und eine gleichartige

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Erlangen 1878.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1259.

Lösung liefert. Manche Erscheinungen des Lösens eines Salzes lassen sich aber nicht durch diese Hydrat-Theorie erklären, besonders die Temperatur- und Volumveränderungen, die vorkommen.

Vergleichen wir, im Sinne der folgenden Theorie, die Resultate der in diesem Gebiete gemachten Beobachtungen, so finden wir, glaube ich, dass dieselbe mit diesen übereinstimmt, und auch alle Phänomene des Lösens, sowohl starrer Körper in Flüssigkeiten als flüssiger in Flüssigkeiten, erklärt.

Die Lösung eines Salzes in Wasser findet statt, weil die Anziehung, welche die Wassermoleküle auf ein Salzmolekül ausüben, eine stärkere ist, als die gegenseitige Anziehung der Salzmoleküle. Es folgt daraus, dass während die Anzahl der gelösten Salzmoleküle zunimmt, die Anziehung der ungleichen Moleküle immer mehr ausgeglichen wird durch die der gleichen Moleküle, und wenn diese zwei Kräfte gleichgestellt sind, so findet Sättigung statt. Nachdem der Sättigungspunkt erreicht ist, wird die Kraft, welche geneigt ist, irgend ein Salzmolekül gelöst zu halten, ausgeglichen durch die entgegengesetzte, welche das Streben hat, die Absonderung jenes Salzmoleküls von der Lösung zu verursachen<sup>1)</sup>. Wenn aber ein äusserer Einfluss die Wirkung einer dieser Kräfte einschränkt oder beide in ungleichem Maasse ändert, so ist das Gleichgewicht gestört und in Folge dessen findet entweder die Fortsetzung des Lösens oder die Absonderung des Salzes von der Lösung statt.

Die experimentellen Resultate, auf welche diese Theorie gegründet ist, sind folgende:

Im Jahre 1852 fand Kremers<sup>2)</sup>, dass das specifische Gewicht eines festen Salzes sich mit der Temperatur, bei welcher es aus der Lösung krystallisirt, ändert, und dass, wenn die Löslichkeit eines Salzes mit der Temperatur wächst, das specifische Gewicht des festen Salzes mit der steigenden Temperatur der Lösung, aus welcher es krystallisirt, abnimmt. Nimmt aber dagegen mit der Temperaturerhöhung die Löslichkeit eines Salzes ab, so gewinnt es an specifischem Gewicht. Die Versuche von Kremers habe ich mit übereinstimmenden Resultaten wiederholt.

<sup>1)</sup> Ausser der zwischen den ungleichen Molekülen von Wasser und Salz und zwischen den gleichen Molekülen von Salz thätigen Anziehungskraft giebt es noch die gegenseitige Anziehung der Wassermoleküle; da aber das Maass dieser für dieselbe Temperatur und die oben angegebenen Fälle beinahe ein constantes ist, habe ich es nicht für nöthig gehalten, diesen dritten Faktor hier einzuführen.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annalen, Band LXXXV.

Tabelle I.

Salz	t <sup>0</sup>	Spec. Gewicht	Salz	t <sup>0</sup>	Spec. Gewicht	Salz	t <sup>0</sup>	Spec. Gewicht
KNO <sub>3</sub>	20 <sup>0</sup>	2.10355	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40 <sup>0</sup>	2.66180	Na Cl	20 <sup>0</sup>	2.16171
»	110 <sup>0</sup>	2.09916	»	110 <sup>0</sup>	2.66372	»	108 <sup>0</sup>	2.15494
Differenz . . .		-0.00439	Differenz . .		+0.00192	Differenz . .		-0.00677

Wasser bei 20<sup>0</sup> = 1.t<sup>0</sup> = Krystallisations-Temperatur.

Es lässt sich also nicht leugnen, dass das spezifische Gewicht eines festen Salzes, wenn es gleich bestimmt wird, ein Maass der Zusammenziehung ist, welche unter seinen Molekülen bei der Temperatur existirt, bei welcher die Verdichtung stattfindet, und dass irgend eine Aenderung in der Grösse der Zwischenräume, welche seine Moleküle von einander trennen, nur langsam vorgehen kann, weil die Moleküle eines starren Körpers sich so wenig bewegen. Die Schnelligkeit, mit welcher die Absonderung eines Salzes von der Lösung vorgeht, ist eine sehr geringe, wie schnell die Lösung auch gekühlt werden mag; in Folge dessen können die Moleküle sich so anordnen, dass sie für jene Temperatur in einer Lage von Stabilität sind, und nachdem diese Anordnung stattgefunden hat, ist, wie gesagt, jede fernere Anordnung eine sehr langsame. Die Resultate von Kremers' Versuchen und die von den meinigen zeigen, dass die intermolekulare Anziehung der Salze von der Temperatur beeinflusst ist, und dass diese Aenderung mit der Löslichkeit verknüpft ist. In Fällen, wo die Löslichkeit zunimmt, wird die Anziehung schwächer, während bei Natriumsulfat die Abnahme der Löslichkeit von einer Zunahme der Anziehung begleitet wird.

Mit ferneren Beweisen von dieser Thatsache hat uns Berthelot durch seine in der letzten Zeit gemachten Versuche<sup>1)</sup> über die Wärmetönung beim Lösen verschiedener Salze vor und nach dem Schmelzen versehen. Beim Lösen eines Salzes in Wasser wird das Wärmegleichgewicht gewöhnlich gestört; in der grossen Mehrzahl der Salze — enthalten sie Krystallwasser oder nicht — ist das Lösen derjenigen, welche bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisiren, von einer Wärmeabsorption begleitet, weil das Schmelzen mehr Wärme braucht, als das Verbinden des Wassers mit dem Salze ergibt. Berthelot findet in vielen Fällen, dass, wenn ein Salz in seinem normalen Zustand gelöst wird, die Wärmeabsorption eine grössere ist, als die, welche stattfindet,

<sup>1)</sup> Compt. rend., Juli 1882.

wenn es erst geschmolzen, abgekühlt und dann gleich aufgelöst wird; lässt man aber zwischen dem Schmelzen und Auflösen des Salzes einen hinreichenden Zeitraum vergehen, so ist die Wärmetönung des Lösens identisch wie die eines nicht vorher geschmolzenen Salzes. Die specifischen Gewichtstabellen von Clarke<sup>1)</sup> zeigen in fast jedem Falle, wo das specifische Gewicht vor und nach dem Schmelzen eines Körpers bestimmt wurde, dass das specifische Gewicht nach dem Schmelzen ein geringeres ist. Die Thatsachen aber, die auf diesem Gebiete existiren, sind sehr unvollständig und oft widersprechend, wie zwar bei den meisten specifischen Gewichtsbestimmungen der Fall ist. Ich hoffe aber diese Frage bald eingehender behandeln zu können.

Der nächste Beweis, den ich auszuführen habe, ist der, welcher auf die Volumveränderung, die das Lösen von Salzen in Wasser begleitet, und auf das Verdünnen der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen gegründet ist. Es ist aber nöthig, dass man sich darüber einen klaren Begriff macht, was damit gemeint ist, wenn man sagt, dass ein Salz in Wasser löslicher sei, als ein anderes, und dass zwei Lösungen verschiedener Salze dieselbe Concentration haben. Da aber das Lösen, wie man es auch erklären mag, gewiss das Resultat einer molekularen Wirkung ist, werde ich fernerhin die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch die relative Anzahl der Moleküle, welche in 100 Molekülen Wasser gelöst sind, ausdrücken und annehmen, was meine Versuche bestätigen, dass zwei Lösungen, wenn sie eine gleiche Anzahl Salz-moleküle immer auf 100 Moleküle Wasser gelöst enthalten, eine gleiche Concentration haben und deshalb vergleichbar sind.

Wenn ein Salz in Wasser gelöst wird, so ist das Volumen der Lösung gewöhnlich geringer als die Summe des Wasservolumens und des gelösten Salzes. Dies ist seit längerer Zeit als ein allgemeiner Grundsatz angegeben, von welchem das Chlorammonium die einzige Abweichung bildete. Ich habe aber unlängst gezeigt, dass diese Eigenschaft auch anderen Ammoniumsalzen<sup>2)</sup> anhängt, und glaube, dass es sich nach weiteren Versuchen herausstellen wird, dass Contraction keineswegs eine nothwendige, noch gar eine gewöhnliche Erscheinung des Lösens ist. In Fällen aber, wo eine solche Contraction vorkommt, findet man, dass mit der wachsenden Anzahl der gelösten Salz-moleküle das Maass derselben zunimmt, doch wird die Contraction, welche das Lösen jedes einzelnen Moleküls verursacht, immer weniger als die des vorhergehenden, wie im Folgenden von Gerlach<sup>3)</sup> gesagt wird.

»Die Contraction wächst stetig in allen Fällen, wenn in einer constant bleibenden Wassermenge eine stetig wachsende Anzahl gleicher

<sup>1)</sup> Constants of Nature, part I., Smithsonian Institution.

<sup>2)</sup> Proceedings Royal Society, Edinburgh 1882.

<sup>3)</sup> Specifisches Gewicht der Salzlösungen 1859, p. 68.

Salzatomen gelöst wird. Die Zunahme der Contraction steht indess keineswegs in einfachem Verhältniss mit der Zunahme gelöster Salzatomen; ist letztere eine stets gleiche, so ist erstere eine stetig abnehmende.«

Dies ist in der folgenden Tabelle dargestellt, welche das specifische Gewicht der molekularen Lösungen des Chlornatriums von 1 Molekül in 100 Molekülen Wasser bis auf 10.99 in 100 Molekülen Wasser angiebt (gesättigte Lösung).

Tabelle II.

t <sup>o</sup>	Concentration	Spec. Gew.	Differenzen
20 <sup>o</sup>	$\frac{1}{2}$ Na Cl	1.01145	<u>0.02226</u>
»	1 Na Cl	1.02258	2
»	2 Na Cl	1.04389	0.02131
»	3 »	1.06437	0.02048
»	4 »	1.08409	0.01972
»	5 »	1.10266	0.01857
»	6 »	1.12099	0.01833
»	7 »	1.13838	0.01739
»	8 »	1.15503	0.01665
»	8 »	1.17140	0.01637
»	10 »	1.18707	0.01567
»	10.99 Na Cl	1.20191	0.01484

Wasser bei 20<sup>o</sup> = 1.

Das Obige stimmt völlig mit meiner Hypothese der Natur des Lösens überein, nämlich: je grösser die Anzahl der gelösten Salz-moleküle, desto geringer die Attraktion der ungleichartigen Moleküle (Wasser und Salz) und desto stärker die der gleichartigen.

Diese Volumveränderung beim Lösen kann man auch auf eine andere Weise beobachten, nämlich durch die Wahrnehmung der Volumveränderung beim Verdünnen einer Lösung mit Wasser. Diese Methode ist zugleich am einfachsten und genauesten. Tabelle III enthält die Resultate meiner auf diesem Gebiete gemachten Versuche. In jedem Falle wurde eine wässrige Lösung des Salzes präparirt, die annähernd 1 Molekül Salz auf 100 Moleküle Wasser enthielt, sein specifisches Gewicht bestimmt und alsdann mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt; nachdem das specifische Gewicht der verdünnten Lösung be-

stimmt worden war, wurde dieselbe mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dieses Verfahren wiederholt, bis keine weitere Volumveränderung die Verdünnung begleitete. Bei einigen Salzen war dies nach der ersten Verdünnung der Fall, bei anderen aber war eine zweite und sogar eine dritte nöthig. Es darf hier erwähnt werden, dass bei den schwer löslichen Salzen die Verdünnung öfter geschehen muss, als bei denen die leicht löslich sind. Auf diese Frage werde ich aber später zurückkommen.

Tabelle III.

Salz	Spec. Gewicht	Erste Verdünnung.	C	Zweite Verdünnung.	C	Dritte Verdünnung.	C	Vierte Verdünnung.	C
		Spec. Gewicht		Spec. Gewicht		Spec. Gewicht		Spec. Gewicht	
Na Cl	1.02252	1.01142	16	1.00571	1				
K Cl	1.02542*)	1.01283	12	1.00641	0				
NaNO <sub>3</sub>	1.03304	1.01667	15	1.00841	7	1.0042	0		
KNO <sub>3</sub>	1.03379	1.01706	16	1.00857	4	1.00428	0		
KClO <sub>3</sub>	1.04131	1.02088	23	1.01052	8	1.00529	3	1.00265	0

Wasser bei 20° = 1. C = Contraction. Volumen vor Mischung = 100,000.

Nun lässt sich diese Volumveränderung durch die Hypothese, dass bei jeder Verdünnung das Salz sich mit einer weiteren Wassermenge verbindet und dadurch ein an Wasser reichhaltigeres Hydrat bildet, nicht erklären, denn die Versuche von Guthrie zeigen, dass das Kryohydrat<sup>1)</sup> die grösste Anzahl Wassermoleküle, mit welcher ein Salz-molekül sich verbinden kann, enthält; und, wie in Tabelle IV dargestellt, enthält die Lösung, deren Verdünnung von keiner Volumveränderung begleitet wird, viel mehr Wasser als das entsprechende Kryohydrat. Ferner ist die Temperatur, 20° C., in jedem Falle eine viel höhere als die, bei welcher die Bildung des Kryohydrats stattfindet, und in Folge dessen ist das Missverhältniss zwischen dem Wasser und dem Salze ein viel grösseres.

\*) Schwach. Siehe Tabelle V.

1) Philosophical Magazine [4], XLIX, p. 1 u. f.

Tabelle IV.

Salz	Annähernde Concentration (Tabelle III)	Kryohydrat
NaCl	1 Molekül auf 200 H <sub>2</sub> O	1 Molekül auf 10.5 H <sub>2</sub> O
KCl	1 » » 200 H <sub>2</sub> O	1 » » 16.6 H <sub>2</sub> O
NaNO <sub>3</sub>	1 » » 400 H <sub>2</sub> O	1 » » 8.13 H <sub>2</sub> O
KNO <sub>3</sub>	1 » » 400 H <sub>2</sub> O	1 » » 44.6 H <sub>2</sub> O
KClO <sub>3</sub>	1 » » 800 H <sub>2</sub> O	1 » » 222 H <sub>2</sub> O

Die Versuche<sup>1)</sup> von Berthelot sind ebenso entscheidend. Er fand, dass die Wärmetönung beim Lösen eines Salzes sich mit der Temperatur änderte, und dass je höher die Temperatur, desto grösser das Maass der Wärmeentwicklung sei. Mit der Annahme, dass das Salz sich bei einer hohen Temperatur mit weniger Wasser verbinde als bei einer niederen, scheint dies ganz unvereinbar zu sein, während es mit den Resultaten meiner Versuche über die molekulare Anziehung bei verschiedenen Temperaturen völlig im Einklang steht. Ferner zeigt Tabelle V, in welcher meine Versuche über den Effekt des Verdünnens von Salzlösungen bei 20° und 40° zusammengestellt sind, dass bei den Salzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur bedeutend zunimmt, eine Temperaturerhöhung die Contraction beim Verdünnen vermindert, während es jene Salze, deren Löslichkeit fast constant bleibt, kaum beeinflusst.

Tabelle V.

Salz	t°	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht nach Verdünnung	Mittleres spec. Gewicht	C	Löslichkeit
NaCl	20°	1.02257	1.01147	1.01128	17+	10.99 Mol.
	40	1.02182	1.01103	1.0109	13	11+ »
KCl	20	1.02569	1.01301	1.01284	17	8+ »
	40	1.02516	1.01272	1.01258	14	9+ »
NaNO <sub>3</sub>	20	1.03161	1.01596	1.0158	15+	10+ »
	40	1.02998	1.01509	1.01499	10	18+ »
KNO <sub>3</sub>	20	1.03352	1.01692	1.01676	16	5+ »
	40	1.03232	1.01619	1.01616	3	10+ »
KClO <sub>3</sub>	20	1.04131	1.02088	1.02065	23	1+ »
	40	1.04014	1.02024	1.02007	17	(2-?) »

Löslichkeit von x Molekülen auf 100 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et Physique [5], 1875; IV, 28.

Auch die Bestimmungen der Ausdehnungscoefficienten der Salzlösungen unterstützen diese Ansicht über ihre Constitution. Gerlach<sup>1)</sup> und Kremers<sup>2)</sup> und Andere haben viele Arbeiten in dieser Richtung geliefert, und das Resultat ihrer Experimente scheint zu sein, dass beim Erwärmen um die ganzen Temperaturabstände zwischen 4° und 100° C. der Ausdehnungscoefficient für schwache Lösungen ein grösserer ist als für Wasser, und dies ist auch bei concentrirten Lösungen bis zu einer gewissen Temperatur der Fall, welche sich mit den verschiedenen Salzen und dem Maass der Concentration ändert, aber niedriger wird, je concentrirter die Lösung ist. Diese Erscheinungen lassen sich meiner Meinung nach gemäss der Eingangs dieser Arbeit angegebenen Hypothese folgendermassen genügend erklären. Beim Beobachten der Lösungen haben wir drei Faktoren in Betracht zu ziehen, nämlich:

Die Anziehung zwischen den Wassermolekülen = x.

Zwischen den ungleichartigen Molekülen Wasser und Salz = y.

Zwischen den Salzmolekülen = z.

In einer Lösung verursacht der Einfluss der Wärme auf x und y eine Ausdehnung und auf z eine Zusammenziehung, denn wird z geschwächt, so nimmt das Resultat von y und z zu. Ist z sehr gering, wie in einer schwachen Lösung der Fall ist, so wird das Resultat von y und z fast gar nicht beeinflusst, und ausser der Ausdehnung des Wassers entsteht noch eine weitere, von dem Einfluss der Wärme auf y bewirkte Ausdehnung. Ist aber z sehr stark, wie in einer concentrirten Lösung, so ist das Resultat von y und z im Verhältniss gering, und die Abnahme von z verursacht eine starke Zunahme des Resultats von y und z, welche auch den abnehmenden Einfluss der Wärme auf y übertreffen kann, darum erfolgt eine Contraction, welche geneigt ist, die durch das Wasser veranlasste Ausdehnung zu vermindern.

Tabelle VI, welche theilweise von Kremers entnommen ist, liefert Beweise für die Richtigkeit des Obigen.

T a b e l l e VI.  
KCl

t°	Vol. 10 s. a.	Δ	Vol. 40 s. a.	Δ
20°	100.000	0	100.000	0
40	100.700	+107	100.807	+214
60	101.626	+110	101.727	+211
80	102.767	+ 60	102.782	+ 87
100	104.134	+ 5	103.954	-175

<sup>1)</sup> Specificisches Gewicht der Salzlösungen.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annalen, Band C u. s. w.



## NaCl

$t^{\circ}$	Vol. 10 s. a.	$\Delta$	Vol. 40 s. a.	$\Delta$
20 <sup>o</sup>	100.000	0	100.000	0
40	100.730	+137	100.895	+302
60	101.673	+157	101.880	+364
80	102.826	+125	102.983	+282
100	104.187	+ 58	104.213	+ 84

## LiCl

20 <sup>o</sup>	100.000	0	100.000	0
40	100.613	+ 20	100.592	- 1
60	101.480	- 34	101.327	-189
80	102.565	-136	102.206	-495
100	103.866	-263	103.220	-909

Volumen bei 20<sup>o</sup> C. = 100.000.

$\Delta$  = Differenz zwischen dem Volumen der Lösung und dem des Wassers bei gleicher Temperatur.

Zum Schluss kann hier noch kurz darauf hingedeutet werden, dass in Fällen, wo dieselbe Substanz in mehr als einer Form existirt, die, welche am leichtesten löslich ist oder von Säuren am schnellsten angegriffen wird, das geringste specifische Gewicht hat. Schwefel macht, glaube ich, von diesem Grundsatz die einzige Ausnahme; ihm folgen phosphorsaures Arsen, Selen, Kohlenstoff u. s. w. und auch jene Verbindungen, von welchen Eisen- und Alaunoxyde wohlbekannte Beispiele sind, deren specifisches Gewicht mit der Temperatur wächst, während ihre Löslichkeit in Säuren abnimmt.

Ich glaube also, dass es möglich sein wird, den Zusammenhang zwischen dem molekularen Volumen und der Löslichkeit der festen Körper darzustellen, ebenso wie es schon bewiesen worden ist, dass das molekulare Volumen und der Siedepunkt von Flüssigkeiten in Verbindung stehen. Das Problem ist freilich ein complicirteres, da man nicht nur mit der gegenseitigen Attraktion der Moleküle zu thun hat, sondern auch mit der, welche das Wasser auf dieselben ausübt und welche nicht allein mit der Temperatur, sondern auch mit der Art des festen Körpers sich ändert. Allein einige von mir schon gemachte Experimente veranlassen mich, zu glauben, dass solche Bestimmungen möglich sind.

Nach dem Niederschreiben des Obigen wurde ich auf eine von Dossios über die Lösung verfasste Schrift <sup>1)</sup>, von welcher ich früher nur einen Auszug gekannt hatte, aufmerksam gemacht. Unsere Theorien stimmen in vieler Beziehung überein, nur ist die von Dossios nicht durch Experimente bewiesen.

Birmingham, Mason College-Laboratorium.

#### 402. Hugo Fürth: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes.

(Eingegangen am 15. August.)

Liebermann und van Dorp <sup>2)</sup> haben durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carmin einen braunrothen, amorphen Farbstoff erhalten, das Ruficoccin,  $C_{16}H_{10}O_6$ . Dieses Condensationsprodukt lieferte bei der Destillation mit Zinkstaub einen anthracenähnlichen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}$ . Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist indess eine ausserordentlich geringe. Den genannten Forschern haben in der That, obgleich sie bedeutende Mengen an Carmin in Arbeit nahmen, im Ganzen kaum mehr als ein bis zwei Gramm des Kohlenwasserstoffes zur Verfügung gestanden. Bei einer Wiederholung der Versuche bin ich zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt. Mein Streben war daher darauf gerichtet, diesen für die Erkenntniss der Constitution des Carmins so wichtigen Körper von einem anderen, günstigeren Ausgangspunkte aus wo möglich in grösseren Mengen darzustellen.

Es ist mir nun allerdings gelungen, sowohl aus dem chinonartigen Derivate des Carmins, dem Coccinin <sup>3)</sup>, als auch aus dem Carmin selbst — entgegen den bisherigen Beobachtungen — durch Behandlung mit Zinkstaub den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten, in beiden Fällen entstehen aber gleichfalls so ausserordentlich geringe Mengen desselben, dass ich auf eine eingehendere Untersuchung des Kohlenwasserstoffes verzichten musste.

Darstellung des Kohlenwasserstoffes,  $C_{16}H_{12}$ , aus Coccinin.

Das Coccinin,  $C_{14}H_{12}O_5$ , welches durch Schmelzen von Carmin mit Aetzkali entsteht, wurde mit der mehrfachen Menge von Zinkstaub im Rohre erhitzt.

<sup>1)</sup> »Zur Theorie der Lösungen«, Vierteljahresschrift der zürichischen Naturforschenden Gesellschaft XIII, S. 1—21; Jahresbericht 1867, S. 92—95.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

<sup>3)</sup> Hlasiwetz und Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. 141, 329.