

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

C H E M I E

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1863.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUN UND ACHTZIGSTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

I n h a l t

des neun und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

	Seite.
I. Chemische Mittheilungen. Von C. F. Schönbein. Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 486.	
V. Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze, der Chlor-, Ueberchlor-, Salpeter-, Chromsäure und deren Salze	1
VI. Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flusspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe.	7
VII. Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bei höhern Temperaturen	14
VIII. Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff	22
II. Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten. Von F. Frankland . . .	38
III. Ueber die Hydrüre der Alkoholradicale, welche in den Destillationsproducten der Kannelkohle sich finden	56

	Seite.
IV. Ueber die Bildung der Jodide der Alkoholradicale aus Boghead-Naphta	59
V. Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs	64
VI. Ueber das Spartein	70
VII. Ueber das Berberin	72
VIII. Ueber die Chemie des Opiums	79
IX. Ueber die Cholidinsäure. Von F. Hoppe-Seiler	83
X. Ueber desoxydirtes Benzoin, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoin. Von N. Zinin	88
XI. Ueber quantitative Bestimmung der Salpetersäure mittelst Zink in alkalischer Lösung. Von W. Wolf	93
XII. Ueber die Inseln des stillen Ocean, welche den an Phosphaten reichen Guano liefern	99
XIII. Ueber die kohlen-sauren Salze der Thonerde, Beryllerde, des Eisenoxyds, Chromoxyds und Uranoxyds	111
XIV. Notizen.	
1. Chemische Notizen von Franz Stolba in Prag.	
Ungewöhnlich grosse Zinkkrystalle	122
Künstliche Bleiglanzkrystalle	122
Die Einwirkung der Normalkalilauge auf Glasgefässe	123
2. Verbindungen des Schwefeleisen mit Stickoxyd	123
3. Ueber das Verhalten des Sulfocyankaliums zu Molybdänsalzen und über die Nachweisung der Molybdänsäure. Von C. D. Braun zu Wiesbaden.	125

Drittes Heft.

XV. Ueber die acidimetrische Bestimmung der Kieselfluorverbindungen des Kaliums, Natriums und Wasserstoffs. Von Franz Stolba in Prag	129
XVI. Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen. Von L. Pfaundler	135
XVII. Ueber Eisenoxyd in statu nascenti. Von Dr. L. C. Le Voir	145

	Seite.
XVIII. Zur Desinfection. Von Dr. Le Voir	147
XIX. Ueber Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpêtriger Säure, sowie über ein Selenigsäurehydrat. Von Dr. R. Weber	148
XX. Ueber das Aequivalentgewicht und das Spectrum des Cäsiums	154
XXI. Ueber den Einfluss des atmosphärischen Drucks auf einige Verbrennungerscheinungen. Von E. Frankland.	156
XXII. Die Constitution des Anthracens oder Paranaphthalins	173
XXIII. Zusammenhang der Acrylreihe mit der Propylreihe .	177
XXIV. Ueber Piperinsäure und Hydropiperinsäure	179
XXV. Ueber den Pfeffermünzcamphor	182
XXVI. Notizen.	
1. Alkaligehalt des Carlsbader Sprudelsteins	185
2. Analyse einer siedenden Quelle in Neu-Seeland	186
3. Ueber die Kieselsäure	187
4. Krystallisirtes Kalkphosphat im Teakholz	188
5. Xanthin im Harn	189
6. Ueber die Verhältnisse der im gesunden Harn ausgesonderten Harn- und Hippursäure	190
7. Löslichkeit des Bleivitriols in Salzsäure und Salpetersäure	191
8. 38. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Stettin vom 18—24. Septbr. 1863	192

Viertes Heft.

XXVII. Ueber die Bromsubstitute der Stearinsäure und über eine aus Stearinsäure gebildete, mit Oleinsäure und Elaidinsäure isomere Verbindung, $C_{38}H_{74}O_2$. Von Dr. A. C. Oudemans jun.	193
--	-----

	Seite.
XXVIII. Untersuchung über die in der Cocosbutter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren. Von Dr. A. C. Oudemans jun.	204
XXIX. Untersuchung einiger laurinsaurer Salze. Von Dr. A. C. Oudemans jun.	206
XXX. Untersuchung der in der Shea-Butter enthaltenen Fettsäuren. Von Dr. A. C. Oudemans jun.	215
XXXI. Untersuchung der im Mohnöl enthaltenen fetten Säuren. Von Dr. A. C. Oudemans jun.	218
XXXII. Ueber ein neues Homologon des Benzyl-Alkohols	221
XXXIII. Theorie der Bildung des Anilinroths. Von Hugo Schiff	226
XXXIV. Weitere Bemerkungen über die Wolframchloride. Von C. W. Blomstrand	230
XXXV. Notizen.	
1. Fehlerquellen bei Erkennung des Arsens durch Elektrolyse und im Marsh'schen Apparat. Unreinheit der Schwefelsäure	241
2. Ueber ein Verfahren, Chlor an Stelle von Wasserstoff in organische Verbindungen einzuführen	242
3. Ueber das Verhalten des Chlors zu weinsaurem Kupferoxyd-Kali. Von E. Millon	243
4. Umwandlung der Aconitsäure durch Natriumamalgam	245
5. Ueber die Basicität der Weinsäure und Citronensäure	246
6. Synthese der Paramilchsäure	248
7. Ueber die Verbrennung des Schiesspulvers in der Leere und in verschiedenen Gasen	250
8. Wirkung des Ammoniaks auf Schiessbaumwolle. Neue Reaction auf die Nitrate	251
9. Einige neue Eigenschaften des Schwefels	252
10. Ueber einige Eisenoxydsalze und das Eisenjodür	253
11. Hydrate des Terpentinöls	254
12. Ueber die Mineralstoffe, welche das Wasser aus Pflanzensubstanzen auszieht. Von A. Terreil	255

Fünftes und sechstes Heft.

	Seite.
XXXVI. Ueber die Circumpolarisationsverhältnisse der Gallensäuren und ihrer Zersetzungsproducte. Von F. Hoppe-Seyler	257
XXXVII. Zur Analyse der Galle. Von F. Hoppe-Seyler	281
XXXVIII. Ueber die Bildung der Weinsäure und Traubensäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlehydrate. Von H. Hornemann	283
XXXIX. Ueber die Aposorbinsäure und Mesoweinsäure, zwei neue Säuren	312
XL. Ditartrin- und Dissuccinsäure	315
XLI. Ueber eine dem Bibrombutylenbromür isomere Verbindung und über bromirte Derivate des Butylenbromürs	317
XLII. Ueber die Bildung einiger Kohlenwasserstoffe. Von Ad. Würtz	320
XLIII. Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materialien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Thierwelt. Von C. F. Schönbein	323
XLIV. Bildung und Zersetzung der Aether. (Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, 14)	344
XLV. Ein neues Gährungs-Infusorium für den weinsäuren Kalk	351
XLVI. Ueber die Camphene und Isomerien in der Alkoholreihe	353
XLVII. Ueber das amerikanische Erdöl. Homologe Kohlenwasserstoffe desselben	359
XLVIII. Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe Von J. G. Gentele. (Schluss von Bd. LXXXVIII, p. 423.)	362
XLIX. Notizen.	
1. Thallium als Begleiter von Cäsium und Rubidium in Mineralwässern. Stellung des Thallium zu den anderen Metallen	378

	Seite.
2. Bestimmungen des Phosphors und Schwefels im Gusseisen	382
3. Die isomere Umwandlung des Rohrzuckers in eine neue Zuckerart	—
4. Ueber die in den Düngern sich bildenden organischen Schwefelverbindungen	383

Siebentes Heft.

L.	Ueber die Dissociation des Wassers und der Kohlensäure	385
LL.	Ueber Heliochromie	391
LII.	Ueber die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen. Von Rammelsberg	393
LIII.	Ueber die Erschöpfung des Bodens durch die Cultur. Von Dr. F. Crusius	403
LIV.	Beiträge zur Kenntniss der Wolle und ihrer Bestandtheile. Von Dr. Hermann Grothe	420
LV.	Ueber Hexylverbindungen. Von Erlenmeyer und Wanklyn	428
LVI.	Notizen.	
	1. Vorläufige Notiz über ein neues Metall. Von F. Reich und Th. Richter in Freiberg	441
	2. Ueber die Erkennung der Alkohole	443
	3. Neue Methode, die Reinheit der Alkohole und Aether zu erkennen	444
	4. Trennung der Magnesia von Kali und Natron	446
	5. Ueber einige vom Aceton abstammende Ulminsubstanzen	447

Achstes Heft.

	Seite.
LVII. Ueber die Zusammensetzung des Apophyllit. Von Prof. A. Kenngott in Zürich	449
LVIII. Beiträge zur Mineralchemie. Von Dr. J. Fikenscher in Bayreuth.	
I. Ueber den Euphotit vom Genfer See	456
II. Glagerit von Bergnersreuth	459
III. Weisses Steinmark aus dem Melaphyr-Mandelstein von Zwickau	461
LIX. Ueber die Thorerde und deren Verbindungen	464
LX. Ueber einige basische Kupfersalze	470
LXI. Ueber das Spectrum der Chlorchromsäure. Von F. Gottschalk u. E. Drechsel. (Hierzu Tafel I, Fig. 1)	473
LXII. Ueber das Cäsium (Hierzu Taf. I, Fig. 2.)	476
LXIII. Ueber den Isomorphismus des Arsens, Antimons und Wismuths	479
LXIV. Ueber den festen Arsenwasserstoff	483
LXV. Ueber eine neue Bildungsweise der Aldehyde. Von Dr. E. Carstanjen	486
LXVI. Ueber Paracarthamin. Von W. Stein	491
LXVII. Notizen.	
1. Erkennung des Pikrotoxins	497
2. Trennung des Strychnins vom Morphin	498
3. Ueber das Triäthylamin	499
4. Reines Aetznatron als Handelswaare	501

	Seite.
5. Einwirkung der Salpetersäure auf phosphorsaure Magnesia	502
6. Einwirkung von Schwefel auf gewisse organische Substanzen	503
7. Ueber den Stahl	504
8. Der Meteorstein von Chassigny	506
9. Doppelsalze von Quecksilberchlorid und Salmiak	508

I.

Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 486.)

V.

Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze, der Chlor-, Ueberchlor-, Salpeter-, Chromsäure und deren Salze.

Eisenoxydsalze. Vor manchen Jahren schon machte ich eine Reihe von Thatsachen bekannt, welche zeigten, dass sehr viele unorganische und organische Materien selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf die gelösten Eisenoxydsalze reducirend einwirken, d. h. die letztern in Oxydulsalze überführen, worauf selbstverständlich auch das Vermögen jener Salze beruht, die Indigolösung allmählig zu zerstören.

Die sonderbaren Ergebnisse meiner neulichen Untersuchungen über den Einfluss, welchen viele Säuren, namentlich die Salzsäure, auf das Bleichvermögen des Chlors und Jods ausüben, veranlassten mich, auch mit den wässrigen Lösungen der Eisenoxydsalze und der oben genannten Säuren und deren Salze vergleichende Versuche anzustellen, welche zur Ermittlung von Thatsachen geführt haben, die mir der Mittheilung nicht unwerth zu sein scheinen.

Zunächst sei bemerkt, dass ich zwar mit allen löslichen Eisenoxydsalzen Versuche angestellt und damit übereinstimmende Ergebnisse erhalten habe, die folgenden Angaben aber auf eine wässrige Lösung des Eisenchloridhydrates sich beziehen, welche 1 p.C. dieses Salzes enthielt.

Die bei den gleichen Versuchen angewendete normale Indigolösung war so stark verdünnt, dass sie in einer damit gefüllten litergrossen Flasche angesehen, noch deutlich durchsichtig erschien oder auf ein Liter Wasser 30 Tropfen der nach Berzelius' Vorschrift bereiteten concentrirten Indigotinctur kamen. Ein aus gleichen Raumtheilen beider Versuchsflüssigkeiten bestehendes Gemisch, das grün aussieht, musste bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden stehen, bis diese Färbung verschwunden war, ein Gemisch von einem Raumtheil Eisenchloridlösung mit 50 Raumtheilen Indigotinctur 12 Stunden, eines von einem Raumtheil der erstern mit 100 Raumtheilen der letztern Lösung volle 30 Stunden und ein Gemisch von einem Raumtheil der Eisensalzlösung mit 500 Raumtheilen Indigotinctur erschien nach wochenlangem Stehen noch merklich stark gebläut, woraus erhellt, dass die gelösten Eisenoxydsalze ziemlich langsam oxydirend auf die Indigolösung einwirken. Und noch mehr verlangsamt, ja so gut als aufgehoben wird diese Bleichwirkung durch die Anwesenheit freier Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist. Die grüne Färbung eines Gemisches von 100 Raumtheilen Eisenchlorid- und eben so viel Indigolösung mit einem Raumtheil Salzsäure versetzt, ist nach 24 Stunden noch nicht merklich verändert und Gemische, die viel weniger Eisenchloridlösung, z. B. nur 1—2 p.C. enthalten, scheinen nach wochenlangem Stehen nichts von der ursprünglichen Stärke ihrer blauen Färbung eingebüsst zu haben, was beweist, dass verhältnissmässig kleine Mengen freier Salzsäure u. s. w. das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze gegenüber der Indigolösung so gut als aufheben.

Einen genau entgegengesetzten Einfluss übt die schweflige Säure auf das Bleichvermögen der gelösten Eisenoxydsalze aus. 1000 Raumtheile unserer normalen Indigolösung mit einem Raumtheil wässriger schwefliger Säure und einem Raumtheil Eisenchloridlösung vermischt, werden im Laufe von sechs Minuten vollständig entbläut, und natürlich erfolgt diese Entfärbung in noch kürzerer Zeit mit Gemischen, welche auf die gleiche Menge Eisenchloridlösung und schwefliger Säure kleinere Quantitäten Indigolösung enthal-

ten, z. B. nur 100 Raumtheile, in welchem Fall die Entbläuung des Gemisches innerhalb weniger Sekunden, also beinahe augenblicklich erfolgt.

Hat ein Theil Eisenchloridlösung unter Mitwirkung der schwefligen Säure 1000 Theile Indigolösung zerstört, so ist damit das Bleichvermögen des vorhandenen Eisensalzes noch nicht völlig erschöpft; denn es lassen sich im Laufe einer Stunde noch weitere 200 Theile Indigolösung entbläuen, aus welchen Thatsachen erhellt, dass die schweflige Säure das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze in einem ausserordentlichen Grade steigert, während die Salzsäure u. s. w. dasselbe aufhebt.

Die einander entgegengesetzten Einflüsse, welche die Salzsäure und schweflige Säure auf die Eisenoxydsalze ausüben, liessen vermuthen, dass die eine dieser Säuren die Wirkung der andern, wenn nicht aufheben, doch verlangsamen werde, und dem ist auch so. Wenn 1000 Theile der normalen Indigolösung unter Beihülfe eines Theiles wässriger schwefliger Säure durch einen Theil Eisenchloridlösung im Laufe von sechs Minuten völlig entbläut werden, so erfordert das gleiche Gemisch, das aber überdiess noch einen Theil Salzsäure enthält, zu seiner vollständigen Entfärbung eine volle halbe Stunde, woraus erhellt, dass diese Säure die Wirkung der schwefligen Säure auf die Eisenoxydsalze zwar nicht aufhebt, aber doch merklich verlangsamt.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, lässt sich ein gelöstes Eisenoxydsalz hinsichtlich der Veränderlichkeit seines Bleichvermögens einerseits mit dem Jod-, anderseits mit dem Chlorwasser vergleichen. Was das wässrige Jod betrifft, so haben meine frühern Versuche dargethan, dass sein Bleichvermögen schon durch kleine Mengen Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. so gut als aufgehoben wird, und aus den obigen Angaben geht hervor, dass die genannten Säuren auch eine gleiche Wirkung auf die gelösten Eisenoxydsalze hervor bringen. Vorhin Gesagtem zufolge erhöht die schweflige Säure das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze in ähnlicher Weise, in welcher die Salzsäure u. s. w. dasjenige des Chlorwassers steigert, wo-

mit jedoch nicht gesagt sein soll, dass ich in beiden Fällen die nächste Ursache beider Wirkungen als die gleiche betrachte.

Bekannt ist, dass die schweflige Säure die Lösungen aller Eisenoxydsalze tief braunroth färbt, und ich finde, dass eine wässrige Eisenchloridlösung, die nur $\frac{1}{10000}$ dieses Salzes enthält, durch wässrige SO_2 noch merklich stark gebräunt wird. So lange nun ein solches Gemisch noch gefärbt erscheint, besitzt es auch die Fähigkeit, zugefügte Indigolösung rasch zu entfärben. Bekanntlich verschwindet aber diese Färbung allmählig von selbst in Folge der Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul und der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure; mit welcher Entfärbung auch das Bleichvermögen verschwindet.

Die durch SO_2 verursachte rothbraune Färbung einer Eisenoxydsalzlösung wird aber sofort durch kleine Mengen der kräftigern Säuren, z. B. der Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. zum Verschwinden gebracht, mit welcher Entfärbung auch in diesem Falle die Eigenschaft des Gemisches verloren geht, die Indigolösung rasch zu zerstören, obwohl dessen Bleichkraft dadurch nicht aufgehoben, sondern nur deren Wirkung verlangsamt wird, wie weiter oben schon erwähnt worden.

Nach meinen Beobachtungen bewirkt die Wärme ähnlich der schwefligen Säure eine noch deutliche Bräunung selbst stark verdünnter Eisenoxydsalzlösungen, z. B. einer solchen, die nur $\frac{1}{10000}$ Eisenchlorid enthält und deshalb so gut als farblos ist. Erhitzt man dieselbe nahe bis zu ihrem Siedpunkte, so erscheint sie augenfälligst gefärbt und solche durch die Wärme gebräunten Salzlösungen entbläuen auch die Indigotinctur ungleich rascher, als es die kalten, d. h. ungefärbten, thun. Worauf nun auch die durch Wärme oder schweflige Säure bewirkte Färbung der Eisenoxydsalzlösungen beruhen mag, gewiss ist, dass diese optische Veränderung mit der Kräftigkeit des Bleichvermögens der genannten Lösungen Hand in Hand geht, welche Thatsache deshalb auch der Vermuthung Raum gibt, dass beiden Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde liege. Durch die Wärme wie durch die schweflige Säure wird die che-

mische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffäquivalentes gesteigert und dadurch auch das lichtauslöschende Vermögen der gelösten Eisenoxydsalze erhöht.

Die wohl bekannte Thatsache, dass so viele Sauerstoffverbindungen und namentlich Metalloxyde mit der Erhöhung der Temperatur dunkler und gleichzeitig chemisch thätiger werden, d. h. kräftiger andere Stoffe zu oxydiren vermögen, beruht meiner schon früher ausgesprochenen Ansicht gemäss zunächst darauf, dass der Sauerstoff auch um so stärker auf das ihn treffende Licht einwirkt, d. h. um so mehr dasselbe auslöscht, je chemisch erregter derselbe ist, wesshalb ich auch zu vermuthen geneigt bin, dass der ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte ein gefärbtes Gas sei.

Chlorsäure und deren Salze. Nach meinen Versuchen ist diese Säure im verdünnten Zustand unfähig, die Indigolösung zu zerstören, wie bekanntlich auch deren Salze kein Bleichvermögen besitzen, während die eine und die andern unter Mitwirkung der schwefligen Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur die Tinctur rasch zerstören. 500 Gramme unserer normalen Indigolösung mit einem Gramm Kalichloratlösung von 1 p.C. Salzgehalt und einem Gramm wässriger schwefligen Säure vermischt, sind schon in wenigen Minuten zerstört, und ich füge bei, dass in gleicher Weise auch die Ueberchlorsäure und deren Salze sich verhalten.

Chromsäure und deren Salze. Eine concentrirte Lösung dieser Säure zerstört die Indigolösung ziemlich rasch, während die stark verdünnte Säure kaum noch Bleichvermögen besitzt. 500 Gramme der normalen Indigolösung mit einem Gramm Chromsäurelösung vermischt, die $\frac{1}{4}$ p.C. CrO_2 enthält, erscheint nach wochenlangem Stehen noch eben so stark als anfänglich gebläut; fügt man aber diesem Gemisch einige Gramme wässriger schwefliger Säure zu, so wird es schon nach wenigen Minuten entbläut sein und es können unter dem Einflusse von SO_2 durch die gleiche Menge der verdünnten Chromsäurelösung sogar 900 Gramme Indigotinctur zerstört werden. Wie die Lösung der freien Säure, verhält sich auch diejenige der chromsauren Salze, z. B. des Kalimono- oder Bichromates.

Was die verdünnte und von NO_4 vollkommen freie Salpetersäure betrifft, so wirkt sie nach meinen Erfahrungen in der Kälte nicht im mindesten zerstörend auf die Indigolösung ein und es können z. B. 500 Gramme normaler Indigotinctur, mit einem Gramm Salpetersäure von 1,45 versetzt, wochenlang stehen, ohne dass eine merkliche Entfärbung des Gemisches stattfindet. Setzt man aber demselben einige Gramme wässriger schwefliger Säure zu, so wird es im Laufe von 24 Stunden völlig entbläut sein. In gleicher Weise verhalten sich die Nitate, deren Lösungen unter dem Einflusse von SO_2 die Indigolösung allmählig zerstören.

Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass in all den besprochenen Fällen die schweflige Säure keinen unmittelbaren Theil an der hervorgebrachten Bleichwirkung hat und es einzig der Sauerstoff der Eisenoxydsalze, Chlorate, Chromate u. s. w. ist, durch welchen die Zerstörung des Indigos bewerkstelligt wird, wie schon daraus erhellt, dass die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, die Chromsäure zu Chromoxyd u. s. w. reducirt werden. Der von diesen Verbindungen abgegebene Sauerstoff dient aber nicht nur zur Zerstörung des Indigos, sondern auch zur Oxydation der schwefligen Säure, die in all den erwähnten Fällen in Schwefelsäure verwandelt wird, welche zwischen dem Indigo und SO_2 stattfindende Theilung des Sauerstoffes aus folgender Angabe erhellt. Eine gegebene Menge mit Salzsäure vermischter und bis zum Sieden erhitzter Kalichloratlösung wird eine gewisse Menge Indigotinctur zerstören. Nach meinen Versuchen vermag aber dasselbe Quantum der besagten Chloratlösung unter Mithilfe der schwefligen Säure nur ungefähr die Hälfte der gleichen Indigotinctur zu entbläuen, wodurch die Bleichkraft des angewendeten Chlorates völlig erschöpft ist, wie sich daraus ergibt, dass unser durch die Vermittlung von SO_2 entfärbtes Gemisch, mit Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt, keine weitere Indigolösung mehr zu zerstören vermag und dass unter diesen Umständen die schweflige Säure verschwindet und SO_3 an deren Stelle tritt, ist eine selbstverständene Sache.

Mit dem Vermögen der schwefligen Säure, die oxydierende Wirksamkeit der Eisenoxydsalze u. s. w. zu erhöhen, hängt nach meinem Ermessen die schon längst von mir ermittelte Thatsache zusammen, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse der schwefligen Säure und des Sonnenlichts auch der gewöhnliche Sauerstoff die Fähigkeit erlangt, die Indigolösung ziemlich rasch zu zerstören, eine Wirkung, welche er für sich allein entweder gar nicht oder doch in kaum merklichem Grade hervorzubringen vermag. Und dass auch unter diesen Umständen der vorhandene Sauerstoff zwischen dem Indigo und der schwefligen Säure sich theilt, ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken.

VI.

Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flusspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe.

Nachdem ich vor zwei Jahren in einem kleinen von Herrn Schafhütl mir überschickten Handstücke des schwarzbauen Wölsendorfer Flusspathes die Anwesenheit kleiner Mengen Antozones aufgefunden hatte, wünschte ich zum Behufe weiterer Untersuchungen grössere Massen dieses interessanten Mineralen zu erhalten, erfuhr aber zu meinem Bedauern, dass kein solches mehr zu bekommen sei. Bei einem Besuche in München zu Ostern 1861 fand ich dort in den öffentlichen Sammlungen mehrere Stücke Wölsendorfer Flusspathes auf, welche antozonhaltig waren, und der damalige Vorstand des K. Bayerischen Bergwesens, Herr Staatsrath von Herrmann, hatte die Güte, auf mein Gesuch Nachforschungen nach weiterem Material an dem Fundorte zu veranlassen, welche ihn zu dem erwünschten Ergebnisse führten, mir davon einen ganzen Zentner zur Verfügung stellen zu können.

Bei einer genauen Untersuchung der erhaltenen Spathstücke fand ich, dass mit Bezug auf deren Antozongehalt nicht nur zwischen ihnen selbst, sondern auch den verschiedenen Theilen eines und eben desselben Stückes ein grosser

Unterschied bestehe. Manche Stücke, und diess war bei weitem mit dem grössern Theile des mir überschickten Spathes der Fall, enthielten keine Spur von Antozon, d. h. lieferten mit Wasser zusammen gerieben nicht die geringste Menge des jetzt so leicht nachweisbaren Wasserstoffsperoxydes, und natürlich entwickelten solche Spaththeile auch nicht den allerschwächsten Geruch nach Antozon. Manches Stück war so, dass gewisse Stellen desselben verhältnissmässig viel Antozon einschlossen, also mit Wasser zusammen gerieben merkliche Mengen HO_2 lieferten, oder mit dem Hammer angeschlagen, einen starken Geruch entwickelten; während andere Stellen als antozonarm oder antozonfrei sich erwiesen, aus welchen Angaben erhellt, dass in dem Wölsendorfer Flusspathe das Antozon sehr ungleich vertheilt ist, eine bemerkenswerthe Thatsache, auf welche ich später noch einmal zurückkommen werde.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die antozonreichen Stücke von den antozonarmen und antozonfreien schon äusserlich sich unterscheiden. Die erstern sind nämlich ohne Ausnahme tief schwarzblau, haben ein mattes Aussehen, lassen sich ziemlich leicht zerreiben und zeigen eine stengelige Absonderung, während die beiden letztern merklich stark glänzen, weniger leicht zerreiblich wie auch heller gefärbt sind und eine mehr körnige als stengelige Absonderung zeigen. Ich muss noch beifügen, dass unter den mir zugeschickten Flusspathstücken auch violette und grüne sich befanden, die ebenfalls keine Spur von Antozon enthielten.

Da es mir unwahrscheinlich vorkam, dass der Wölsendorfer Flusspathe durch seine Antozonhaltigkeit einzig dastehe, so habe ich diese Mineralart von möglichst vielen Fundorten auf Antozon geprüft: farblosen, gelben, grünen, violetten, blauen Spath, und keinen derselben gefunden, der diese Sauerstoffmodifikationen enthalten hätte, mit Ausnahme zweier kleinen tiefblauen Stückchen, als deren Fundort England angegeben war und die wahrscheinlich von Derbyshire stammen.

Wie ich glaube, berechtigen die Ergebnisse meiner Untersuchungen zu der Annahme, dass das Antozon nie in

einem andern als tiefblauen Flusspath angetroffen werde, ohne dass aber deshalb in jedem so gefärbten Spath dasselbe vorkäme. Dieses nie fehlende Zusammengehen von Anotozonhaltigkeit mit tiefblauer Färbung scheint daher keine blosse Zufälligkeit zu sein, sondern der Vermuthung Raum zu geben, dass beide Eigenschaften in einer nahen Beziehung zu einander stehen, über welchen wahrscheinlichen Zusammenhang ich weiter unten meine Ansichten aussprechen werde.

Bekanntlich kommt der Wölsendorfer Flusspath in Gängen vor, welche ein granitisches Gestein durchsetzen, und ich finde, dass durchschnittlich die Theile eines Spathstückes, welche den Gangwänden zunächst gelegen (was sich an der platten Fläche mancher Stücke noch leicht erkennen lässt) an Antozon am reichsten wie auch am tiefsten gefärbt sind und der Gehalt des Mineralen an Θ einwärts dieser Stellen immer mehr abnimmt, bis er in einer gewissen Entfernung gänzlich fehlt. Ausnahmsweise habe ich jedoch an einigen Stücken bemerkt, dass Stellen, weiter von der Gangwand entfernt als andere, wieder reicher als die letztern an Antozon wurden, so dass bei der Untersuchung grösserer Massen des Wölsendorfer Spathes wohl auch der Fall beobachtet werden dürfte, dass antozonreiche Schichten mit antozonarmen und antozonfreien wechseln.

Was die chemische Natur des im Wölsendorfer Flusspath enthaltenen Färbstoffes betrifft, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie organischer Art sei, und zwar schon aus dem einfachen Grunde, weil derselbe bei höherer Temperatur zerstört, d. h. der blaue Spath weiss wird mit einem leichten Stich ins Röthliche, welcher von einem kleinen Gehalt an Eisenoxyd herrührt. Aus tief schwarzblauem und möglichst fein gepulvertem Spath lässt sich allerdings weder durch Wasser, Weingeist, Aether noch irgend ein anderes Lösungsmittel etwas ausziehen, was diese Flüssigkeiten nur im Geringsten zu färben vermöchte, und eben so kann man das blaue Spathpulver mit Chlorwasser, Chlorkalklösung u. s. w. noch so lange behandeln, ohne dass dasselbe entfärbt würde. Diese Unzerstörbarkeit ist indes-

sen nach meinem Dafürhalten nur scheinbar und beruht einfach darauf, dass der Farbstoff in einer Materie eingeschlossen findet, welche in Chlorwasser u. s. w. unauflöslich ist. Da nun jedes Spathstübchen, wie klein es auch sein mag, immer noch körperlichen Umfang hat, so kann der in seinem Innern enthaltene Farbstoff durch die besagten Mittel eben so wenig zerstört werden, als diess geschähe, falls er in Glasröhrchen eingeschlossen, mit den gleichen Flüssigkeiten behandelt würde. Ganz anders verhält sich der Spath bei seiner Erwärmung mit Schwefelsäure, wodurch das Mineral aufgeschlossen wird in Folge der Bildung von Gyps und Fluorwasserstoffsäure, unter welchen Umständen auch der blaue Farbstoff des Spathes vollständig verschwindet.

Was die Menge des in diesem Mineral enthaltenen Pigmentes betrifft, so kann sie als beinahe verschwindend klein angesehen werden, wie daraus erhellt, dass 10 Gramme tief schwarzblauen und scharf getrockneten Spathpulvers nach der Zerstörung des Farbstoffes durch Glühen kaum ein Milligramm an Gewicht einbüßen, welcher Verlust selbst wohl nur zum kleinsten Theile auf Rechnung des Pigmentes gesetzt werden dürfte. Hieraus folgt, dass in den heller gefärbten Spathstücken noch weniger Farbstoff enthalten ist, was also auf eine ausserordentlich grosse Farbenintensität des fraglichen Pigmentes schliessen lässt, vergleichbar mit derjenigen, welche die aus dem Anilin bereiteten Pigmente besitzen.

Wenn aber das ausnahmslose Zusammengehen der An-to-zon-haltig-keit mit der Färbung des Wölsendorfer Flusspathes auf einen genetischen Zusammenhang beider Eigenschaften hindeutet, so fragt es sich, worin derselbe bestehe. Der dermalige Stand unseres chemischen Wissens gestattet es zwar nicht, diese Frage jetzt schon genügend zu beantworten, doch aber halte ich dafür, dass bereits mehrere Thatsachen solcher Art vorliegen, dass sie für eine künftige Lösung des Räthfels einen sichern Anhaltspunkt gewähren dürften. Und ich will es nun schliesslich versuchen, meine Ansichten über diesen Gegenstand kurz zu entwickeln, zu

welchem Behufe ich jedoch vorher noch einige chemische Bemerkungen vorausschicken muss.

Auf die Ergebnisse zahlreicher Versuche gestützt, nehme ich bekanntlich drei verschiedene allotrope Zustände des Sauerstoffes an: einen neutralen und zwei thätige einander entgegengesetzte Zustände, welche ich mit O, \ominus und Θ bezeichne. In einer Anzahl von Fällen langsamer Oxydation treten aus O die beiden thätigen Gegensätze \ominus und Θ hervor, wie diess z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoffe geschieht und welche Zustandsveränderung ich die chemische Polarisirung dieses Elementes nenne. Die unter dem Einflusse des Phosphors und Wassers aus O hervorgehenden \ominus und Θ sind so, dass ersteres mit HO Wasserstoffsuperoxyd = HO + \ominus bildet, während Θ theilweise den Phosphor oxydirt, theilweise seiner Gasförmigkeit halber in die umgebende Luft sich zerstreut, worauf bekanntlich die Ozonisation derselben mittelst Phosphors beruht.

Meine Versuche haben des Fernern dargethan, dass ein ähnlicher Vorgang auch bei der langsamen Oxydation anderer unorganischer wie organischer Substanzen in wasserhaltigem O stattfindet, z. B. der Mehrzahl der Metalle, Gerbsäuren, Pyrogallussäure u. s. w., welche letztere Materie in dieser Beziehung ganz besonders lehrreich ist. Diese unter geeigneten Umständen so leicht oxydirbare Substanz wird in ihrem festen Zustande von O nicht, eben so wenig von \ominus oder HO + \ominus , dagegen kräftigst von Θ oder seinen Verbindungen: den Ozoniden angegriffen unter Bildung tief gefärbter Materien, der sogenannten Huminsubstanzen. In Berührung mit Wasser der Einwirkung von O ausgesetzt, erleidet die Pyrogallussäure eine ähnliche Veränderung, woher es kommt, dass die wässrige, anfänglich farblose Lösung derselben an der Luft allmählich sich bräunt, ein Vorgang, welcher bekanntlich durch die Anwesenheit irgend eines alkalischen Oxydes ganz ausserordentlich beschleunigt wird. Ich habe nun zu seiner Zeit gezeigt, dass mit der Bräunung der reinen wässrigen oder kalihaltigen Pyrogallussäurelösung, d. h. mit der Bildung der tiefgefärbten Huminsubstan-

zen das Auftreten von Wasserstoffsperoxyd Hand in Hand geht, und da nach meiner Annahme diese Verbindung = $\text{HO} + \Theta$ ist und dieselbe keine oxydirende Wirkung auf die Pyrogallussäure hervorbringt, so schliesse ich aus den angegebenen Thatsachen, dass wie O unter dem Einflusse des Phosphors und Wassers in Θ und Θ übergeführt wird, der neutrale Sauerstoff auch unter demjenigen der Pyrogallussäure und des Wassers chemisch polarisirt werde, wobei das auftretende Θ die organische Säure zu Huminsubstanzen oxydirt und Θ mit Wasser zu $\text{HO} + \Theta$ zusammentritt, welche Verbindung erwähnstermaassen gegen die Pyrogallussäure gleichgültig sich verhält. Eine andere in dieser Beziehung merkwürdige organische Substanz ist das Terpentinöl, welches nach meinen Beobachtungen den gewöhnlichen Sauerstoff ebenfalls in Θ und Θ (Antozon und Ozon) überführt, wovon das letztere einen Theil des Oeles in Harz verwandelt und ersteres mit einem andern Theile des Oeles als solches sich vergesellschaftet, aus welcher Verbindung es sich bekanntlich auf andere Substanzen, z. B. SO_2 übertragen lässt.

Um nun auf das im Wölsendorfer Flusspath enthaltene Antozon und Pigment zurück zu kommen, geht meine Vermuthung dahin, dass dieses Θ dem in Krystallisation begriffenen Mineral durch $\text{HO} + \Theta$ zugeführt und dieses Wasserstoffsperoxyd gerade so entstanden sei, wie es bei der langsamen Oxydation des Phosphors, vieler metallischen und organischen Substanzen, namentlich der Pyrogallussäure gebildet wird, d. h. in Folge der chemischen Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffes, bewerkstelliget unter dem Einfluss einer oxydirbaren organischen Materie und des Wassers. Das bei diesem Vorgange zum Vorschein gekommene Θ oxydirte die organische Materie zu blauen, violetten, grünen u. s. w. Farbstoffen, welche gleichzeitig mit dem aus Θ und HO entstandenen Wasserstoffsperoxyd in den krystallisirenden Spath eintraten und darin, wie in einem hermetischen Verschluss, Jahrtausende lang bis auf den heutigen Tag unverändert sich erhalten haben. Da aber Θ nicht als $\text{HO} + \Theta$, sondern frei im Wölsendorfer Spath vorhanden ist, indem erst beim Zusammenreiben des Mine-

rales mit Wasser Wasserstoffsperoxyd entsteht, so muss jenes freie Θ durch irgend einen uns noch unbekanntem Vorgang von dem ursprünglich mit ihm verbundenen Wasser abgetrennt worden sein.

Wie man leicht einsieht, fordert es die eben aufgestellte Hypothese, dass in dem Theile des Spathes, wohin das meiste Wasserstoffsperoxyd und mit ihm Θ gelangte, auch gleichzeitig die grössere Menge des Farbstoffes sich anhäufen musste, welcher nach meiner Annahme in Folge der oxydirenden Einwirkung von Θ auf die organische Materie gebildet wurde, und dass eben hierin der genetische Zusammenhang zwischen der Antozonhaltigkeit und der Färbung des Wölsendorfer Flusspathes bestehe.

Aus der oben erwähnten Thatsache, dass die den Gangwänden zunächst gelegenen Theile des Wölsendorfer Flusspathes durchschnittlich reicher als die davon entfernteren Stellen an Antozon sind, würde meiner Hypothese gemäss folgen, dass beim Beginne der Bildung dieses Mineralen in den Granitspalten des Wölsenberges die organische Materie, durch welche das atmosphärische O chemisch polarisirt und aus der das blaue Pigment erzeugt wurde, in grösserer Menge als später vorhanden gewesen sei. Man könnte sich aber vielleicht wundern, nicht sowohl darüber, dass in dem gleichen Gange verschieden tief gebläuerter, sondern auch anders gefärbter Flusspath: grüner, violetter u. s. w. vorkomme, welche Farbenverschiedenheit sicherlich auch auf chemische Unterschiede dieser färbenden Stoffe hinweist. Bedenkt man jedoch, dass aus einer und eben derselben organischen Materie, wie z. B. aus dem Anilin durch dessen Oxydation verschiedene Farbstoffe: rothe blaue, gelbe, grüne, ja sogar tief schwarze erhalten werden, so muss es auch als möglich erscheinen, dass alle die verschiedenen Farbstoffe, welche in dem Flusspath des gleichen Fundortes eingeschlossen sind, einen gemeinsamen Ursprung gehabt haben.

Da meines Wissens aller Flusspath, welche Färbung er auch haben mag, in der Hitze weiss wird, so lässt sich wohl kaum daran zweifeln, dass dieselbe von einer organischen Materie herrühre und von einer Anzahl anderer

Materien, welche sich bei höherer Temperatur entfärben, wie z. B. der violette Amethyst, lässt sich das gleiche sagen. Da es nun nicht unmöglich ist, dass sämtliche organische, in den Mineralien vorkommende Farbstoffe in ähnlicher Weise entstanden seien, wie ich mir denke, dass das blaue Pigment des Wölsendorfer Flusspathes sich gebildet habe, so wäre es im Interesse der Wissenschaft wünschenswerth, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob nicht auch in andern, durch organische Materien tief gefärbte Mineralien Antozon sich nachweisen lasse, wie z. B. in dem bisweilen prachtvoll tiefblau gefärbten Steinsalze.

VII.

Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bei höhern Temperaturen.

Das Wasserstoffsuperoxyd gilt als eine der lockersten chemischen Verbindungen, weil es schon für sich allein in der Kälte allmählich, bei höherer Temperatur mit stürmischer Heftigkeit in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt. Man sollte daher vermuthen, dass HO_2 bei höhern Wärmegraden, z. B. bei der Siedhitze des Wassers sich nicht bilden könnte; es werden jedoch die nachstehenden Angaben zeigen, dass die Sache anders sich verhalte.

Vorerst will ich bemerken, dass nach meinen Versuchen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd, welches jedoch unter Mitwirkung einiger Tropfen Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch augenblicklich auf das Tiefste bläut oder noch merklich die angesäuerte Lösung des Kalpermanganates entfärbt, fünf Stunden lang in siedendem Wasser stehen kann, ohne dadurch das Vermögen zu verlieren, in noch augenfälliger Weise die erwähnten Reactionen hervorzubringen. Eine solche Flüssigkeit noch länger auf einer Temperatur von 100° erhalten, verliert jedoch endlich diese Eigenschaft, zum Beweise, dass das darin enthaltene Wasserstoffsuperoxyd nach und nach gänzlich zer setzt wird.

Trägt man in siedendes, mit einiger Fluorsiliciumwasserstoff- oder Salzsäure versetztes Wasser fein gepulvertes Barfumsperoxyd bis zur Sättigung der Säuren ein, so findet zwar eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt; es besitzt aber nichts desto weniger die abgekühlte Flüssigkeit noch die Eigenschaft, durch Chromsäurelösung tief gebläut zu werden, die angesäuerte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlichlicher Entwicklung von Sauerstoffgas zu entfärben und unter Beihülfe gelösten Eisenvitriols den Jodkalkumkleister auf das Tiefste zu bläuen, Reactionen, welche, wie man sieht, über den HO_2 -Gehalt unserer Flüssigkeit keinen Zweifel übrig lassen und daher auch beweisen, dass das Wasserstoffsperoxyd selbst beim Siedpunkte des Wassers gebildet werden kann.

Meine frühern Versuche haben gezeigt, dass während der langsamen, bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser erfolgenden Oxydation vieler unorganischen und organischen Materien in reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas nachweisbare Mengen Wasserstoffsperoxydes entstehen und wie in mancher andern, so auch in dieser Beziehung die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft typisch sei.

Die vorhin erwähnten Thatsachen, wie auch einige theoretische Gründe, liessen mich vermuthen, dass unter der Mitwirkung des Phosphors oder anderer leicht oxydirbaren Substanzen der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt werden könne, selbst mit siedendem Wasser zu Wasserstoffsperoxyd sich zu verbinden, und wie man sofort sehen wird, ist die Richtigkeit dieser Vermuthung durch die Ergebnisse meiner Versuche vollkommen bestätigt worden.

Erster Versuch mit Phosphor. Ich erhitzte in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten litergrossen Kolben 100 Grm. reinen Wassers bis zum Sieden, führte dann 5 Grm. Phosphor in die Flüssigkeit ein und schüttelte bei verschlossenem Gefäss das Ganze einige Minuten lang lebhaft zusammen, mehrere Male die Luft des Kolbens erneuernd in der Absicht, eine gehörig sauerstoffreiche Atmosphäre mit dem Phosphor in Berührung zu erhalten. Das auf diese Weise behandelte und wieder erkältete Wasser brachte nun alle

das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen hervor: es bläute den Jodkaliumkleister auf das Tiefste beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung, entfärbte noch merklich angesäuertes gelöstes Kalipermanganat, wie es auch, wenn durch Indigotinctur etwas gebläut, den Farbstoff unter Mithilfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung ziemlich rasch zerstörte.

Wie ich schon vor einigen Jahren zeigte, ist die gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether ein gutes Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd, obwohl es an Empfindlichkeit dem Jodkaliumkleister, der angesäuerten Kalipermanganatlösung u. s. w. weit nachsteht; denn durch erstere lässt sich im Wasser noch ein Milliontel HO_2 deutlich erkennen, während davon mittelst Chromsäure und Aether höchstens $\frac{1}{10000}$ nachgewiesen werden kann. Besagtes Wasser mit dem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen Chromsäurelösung einige Augenblicke zusammen geschüttelt, bläute diesen Aether zwar äusserst schwach, wurde derselbe aber zu wiederholten Malen mit neuen Portionen unseres Wassers und einiger Chromsäure behandelt, so nahm er eine deutlich lasurblaue Färbung an, welche Thatfachen beweisen, dass beim Schütteln siedenden Wassers mit Phosphor und gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxydes gebildet werden. Versteht sich von selbst, dass unter diesen Umständen phosphorige und Phosphorsäure entsteht, wie sich auch kleine Mengen Ammoniaknitrit erzeugen, welche dem in Rede stehenden Wasser die Eigenschaft ertheilen, schon für sich allein den Jodkaliumkleister, wenn auch nur schwach, doch noch deutlich zu bläuen. Selbstverständlich wird aus diesem Nitrite durch die gleichzeitig gebildeten Phosphorsäuren, welche vom Wasser aufgenommen werden, NO_2 in Freiheit gesetzt, wesshalb die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag.

Diese Färbung verursacht aber das säuerliche Wasser nur im frischen Zustande; nachdem es einige Zeit gestanden, vermag es dieselbe nur noch unter Mitwirkung einer Eisenoxydulsalzlösung hervorzubringen, welche Veränderung ohne Zweifel ihren Grund darin hat, dass das freie in

Wasser gelöste NO_3 seinen thätigen Sauerstoff dem vorhandenen PO_3 bald überlässt, während bekanntermaassen das Wasserstoffsperoxyd mit der bezeichneten Säure längere Zeit gemischt sein kann, ohne an sie Sauerstoff abzugeben.

Zweiter Versuch mit Bleiamalgam. Schüttelt man 100 Grm. siedendes Wasser, das 1 p.C. Schwefelsäure enthält, mit 150 Grm. eines bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen Bleiamalgames 5—6 Minuten lang in einem lufthaltigen litergrossen Kolben lebhaft zusammen, so wird die vom entstandenen Sulfat abfiltrirte und erkältete Flüssigkeit beim Zusammenschütteln mit einem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen Chromsäurelösung den Aether, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich bläuen, welche Reaction allein schon die Anwesenheit einer merklichen Menge von Wasserstoffsperoxyd ausser Zweifel stellt, wesshalb es sich auch von selbst versteht, dass die gleiche Flüssigkeit den Jodkaliumkleister unter Mithülfe der Eisenvitriolösung auf das Tiefste bläut, oder die zugetropfelte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgasbläschen entfärbt.

Ich füge hier noch bei, dass beim Schütteln siedend heissen, durch SO_2 angesäuerten Wassers mit reinen Kupferspähen und atmosphärischer Luft zwar kleine, aber mittelst Jodkaliumkleisters u. s. w. immer noch deutlich nachweisbare Mengen von HO_2 entstehen und eben so beim Schütteln reinen heissen Wassers mit amalgamirten Zink- oder Kadmiumspähen und Luft.

Dritter Versuch mit Galläpfelgerbsäure u. s. w. Schon vor einiger Zeit ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass die genannte Säure, wie auch ihre Abkömmlinge: die Gallus- und Pyrogallussäure, bei gewöhnlicher Temperatur mit kalihaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff so lange geschüttelt, bis sie völlig zerstört oder in sogenannte Huminsubstanzen umgewandelt sind, eine Flüssigkeit liefern, welche merkliche Mengen Wasserstoffsperoxydes enthält. Werden 100 Grm. 2 p.C. Kali enthaltendes und bis zum Sieden erhitztes Wasser in einem geräumigen Kolben mit zwei Decigrammen Galläpfelgerbsäure und atmosphärischer

Luft nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen geschüttelt und übersäuert man dann diese Flüssigkeit mit SO_2 , so wird dieselbe, mit dem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether ganz deutlich bläuen, wie sie selbstverständlich auch die sonstigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt. Auf die gleiche Weise verhält sich die Gallus- und Pyrogallussäure, falls dieselben gerade so, wie die Gerbsäure behandelt werden, mit dem Unterschiede jedoch, dass man nur 1 Decigrm. dieser Säure auf 100 Grm. des kalihaltigen Wassers anwendet.

Bekanntlich nimmt das Hämatoxylin ähnlich den genannten Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit gelöster Alkalien gierigst Sauerstoff auf, und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass auch bei diesem Oxydationsvorgange Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde. Ich finde nun, dass noch nachweisbare Mengen dieser Verbindung beim Schütteln siedend heissen kalihaltigen Wassers mit dem erwähnten Chromogen und atmosphärischer Luft entstehen. Schüttelt man 100 Grm. des besagten Wassers mit einem Decigrm. Hämatoxylin und Luft so lange zusammen, bis die Flüssigkeit eine schmutzig-blaue Farbe angenommen, übersäuert man sie hierauf mit SO_2 und behandelt sie dann mit Thierkohle, so wird dieselbe, wenn abfiltrirt mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und dem gleichen Raumtheile Aether zusammen geschüttelt, diesen noch deutlich bläuen. Die Thierkohle wird in der Absicht angewendet, aus der Flüssigkeit die gefärbten Substanzen zu entfernen, welche, in Aether sich lösend, die schwach blaue Färbung desselben verhüllen würden.

Vierter Versuch mit der Indigoküpe. Die merkwürdige Thatsache, dass eine Lösung des reducirten Indigos in wässrigen Alkalien, bei gewöhnlicher Temperatur mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft bis zur völligen Oxydation des vorhandenen Chromogens geschüttelt, die Bildung merklicher Mengen Wasserstoffsuperoxydes verursacht, ist von mir schon vor einiger Zeit mitgetheilt worden und meine neuern Versuche zeigen, dass die Erzeugung von HO_2 auch dann noch stattfindet, wenn man

die auf 100° erhitzte Kùpe mit Sauerstoffgas oder Luft schüttelt, obwohl unter diesen Umständen, wie sich diess übrigens von selbst versteht, die Menge des erhaltenen Superoxydes nicht so gross ist, als diejenige, welche man, alles übrige sonst gleich, bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Denjenigen, welche diese Versuche zu wiederholen beabsichtigen, bringe ich schon anderwärts bemerktes in Erinnerung, dass die Kùpe, nachdem aus ihr durch Schütteln mit Luft aller Indigo gefällt ist, sofort mit SO₂ übersäuert und dann filtrirt werden muss, wenn man mit der Flüssigkeit die Wasserstoffsuperoxydreactionen hervorbringen will.

Noch muss ich hier an die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache erinnern, dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers, die bei einer Temperatur von 140° angefacht wird und bei welcher eine merklich starke Wärmeentwicklung stattfindet, so viel Wasserstoffsuperoxyd sich bildet, dass dasselbe mittelst Aether und Chromsäurelösung nachgewiesen werden kann.

Wenn nun obigen Angaben gemäss in so verschiedenartigen Fällen langsamer Oxydation, finde dieselbe bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur statt, Wasserstoffsuperoxyd sich bildet, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass auch noch in vielen andern Fällen ein Gleiches geschehe; ja ich bin geneigt zu glauben, dass überall, wo die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist, damit der freie gewöhnliche Sauerstoff auf irgend eine Materie oxydirende Wirkungen hervor bringe, da immer auch Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werde, eine Vermuthung, die mich hauptsächlich veranlasst hat, die oben beschriebenen Versuche anzustellen. Und da mir dieser Gegenstand von nicht geringer theoretischer Bedeutung zu sein scheint, so will ich mir schliesslich erlauben, über denselben noch einige Bemerkungen zu machen.

Bekanntlich nehme ich an, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher keine einzige Materie zu oxydiren vermöge und erst eine allotrope Zustandsveränderung erleiden müsse, bevor er zu irgend einem Oxydationswerke geschickt sei. Eben so glaube ich aus einer Anzahl von mir ermittelter Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass es zwei

einander entgegengesetzt thätige Modificationen des Sauerstoffes gebe: \ominus und Θ , welche unter geeigneten Umständen gleichzeitig aus O hervorgehen. Von Θ (dem Ozon) lehrt die Erfahrung, dass es ohne weitere Vermittlung schon in der Kälte eine grosse Zahl einfacher und zusammengesetzter Stoffe zu oxydiren vermag und von \ominus (dem Antozon) glaube ich nachgewiesen zu haben, dass es als solches selbst gegen viele leicht oxydirbare Substanzen, z. B. gegen den Phosphor, reducirten Indigo, die Pyrogallussäure, das Hämatoxylin u. s. w. chemisch gleichgültig sich verhalte, während es dagegen bereitwilligst mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd zusammen tritt, mit welchem HO der ozonisirte Sauerstoff sich nicht chemisch vereinigen lässt.

Eines der Mittel, den neutralen Sauerstoff (O) in \ominus und Θ überzuführen (chemisch zu polarisiren) besteht darin, denselben einerseits mit einer durch Θ leicht oxydirbaren Materie, andererseits mit Wasser gleichzeitig in Berührung zu setzen, und schon längst halte ich dafür, dass die langsame Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem Sauerstoff uns den Hauptvorgang enthülle, von welchem die langsame Oxydation aller Materien in der atmosphärischen Luft bedingt ist. Es wird mir desshalb auch gestattet sein, über die besagte Verbrennung des Phosphors noch einige weitere Worte zu sagen.

Bei einer Temperatur von 0° wird der mit Wasser und atmosphärischem Sauerstoff in Berührung stehende Phosphor so gut als gar nicht oxydirt, wie auch nach meinen Beobachtungen unter diesen Umständen kein Ozon zum Vorschein kommt, noch Wasserstoffsuperoxyd sich bildet. Bei 10° findet die Oxydation des Phosphors schon in merklichem Grade statt und treten, wenn auch kleine, doch schon nachweisbare Mengen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd auf, und je höher nun die Temperatur gesteigert wird, um so lebhafter oxydirt sich der Phosphor und um so reichlicher kommen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein.

Wie bereits bemerkt, bildet sich beim Schütteln des Phosphors mit kochend heissem Wasser und atmosphärischer

Luft im Laufe weniger Minuten schon so viel Wasserstoff-superoxyd, dass man dasselbe mittelst Aether und Chromsäurelösung nachweisen kann; es tritt aber auch gleichzeitig so viel Ozon auf, dass ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier, in das Versuchsgefäss eingeführt, beinahe augenblicklich blauschwarz sich färbt.

Leicht sieht man jedoch ein, dass nicht mehr alles während des Schüttelns gebildete Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit angetroffen wird, da ein Theil desselben schon in Folge der obwaltenden hohen Temperatur wieder zersetzt werden muss; und eben so unschwer begreift sich auch, dass in der Luft des Versuchsgefässes nicht die ganze Menge des entstandenen Ozons mehr vorhanden sein kann, weil ein Theil davon zur Oxydation des Phosphors verwendet worden. Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff und das Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig zerstören, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen, ist ein weiterer Grund, wesshalb die Mengen des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes, welche beim Schütteln des Phosphors mit heissem Wasser und Luft auftreten, vermindert werden.

Wenn nun die Erfahrung lehrt, dass um so rascher Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen, je höher die Temperatur ist, bei welcher gewöhnlicher Sauerstoff mit Phosphor und Wasser in Berührung gesetzt wird, und wenn nach meinem Dafürhalten dieses Auftreten von Θ und $\text{HO} + \Theta$ auf einer chemischen Polarisirung von O beruht, so muss ich auch annehmen, dass der polarisirende Einfluss des Phosphors und Wassers auf den neutralen Sauerstoff mit der Temperatur gesteigert werde und hierin der nächste Grund liege, wesshalb die Oxydation des Phosphors u. s. w. durch die Wärme beschleunigt wird.

Wie diess von mir schon weiter oben und auch anderwärts ausgesprochen worden ist, halte ich dafür, dass die nächste Ursache jeder langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers bewerkstelligten Oxydation in der chemischen Polarisirung dieses O zu suchen sei und eben desshalb bei einem solchen Oxydationsvorgang auch immer Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde.

ohne dass deshalb auch freies Ozon auftreten müsste. Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors neben $\text{HO} + \Theta$ auch Θ zum Vorschein kommt, hängt nach meinem Dafürhalten mit der Verdampfbarkeit des Phosphors zusammen, für welche Annahme ich in frühern Abhandlungen meine Gründe angegeben habe. Thatsache ist jedenfalls, dass kein Körper unorganischer oder organischer Art, welcher weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Siedepunkte des Wassers verdampft, bei seiner langsamen Oxydation das Auftreten freien Ozons zu veranlassen vermag. Schüttelt man z. B. Bleiamalgam mit SO_3 -haltigem Wasser und Sauerstoffgas bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, so wird zwar rasch eine merkliche Menge Wasserstoffsuperoxyd gebildet, ohne dass aber dabei auch nur eine Spur Ozon zum Vorschein käme, nach meiner Meinung einfach deswegen, weil alles am Blei auftretende Θ sofort zur Oxydation des Metalles verwendet wird, wie diess aus der Bildung des Bleisulfates hervorgeht, welche unter diesen Umständen Platz greift. Ein gleicher Mangel an freiem Ozon bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd zeigt sich in vielen andern Fällen, z. B. der mit kalihaltigem Wasser und Sauerstoff behandelten Pyrogallussäure, der mit Luft geschüttelten Küpe u. s. w.

Was nun endlich diejenigen zahlreichen Fälle langsamer Oxydation der Körper betrifft, bei welchen weder freies Ozon noch Wasserstoff zum Vorschein kommt, so werde ich dieselben demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln und darin zu zeigen suchen, dass sie keineswegs im Widerspruch mit meinen Ansichten stehen und es nur sekundäre Umstände sind, welche dabei das Auftreten von Θ und $\text{HO} + \Theta$ verhindern.

VIII.

Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff.

Dass der von den Thieren eingeathmete Sauerstoff im Innern des Organismus Oxydationen veranlasse, darf als sicher festgestellte Thatsache gelten, wenn wir dermalen auch noch nicht wissen, wodurch jenes Element dort zur

chemischen Thätigkeit angeregt wird. Was diesen letztern Punkt betrifft, so liegt jedoch meines Erachtens eine Reihe von Thatsachen vor, welche der Vermuthung Raum geben, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxydationswirkungen gerade so zu Stande kommen, wie diejenigen, welche durch das gleiche O auch ausserhalb des Organismus auf so viele unorganische und organische Materien unter Mitwirkung des Wassers selbst bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden.

Wie schon in einer frühern Mittheilung bemerkt worden, sind einige der letzt erwähnten Oxydationen so, dass dabei freier ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig auftreten, wie diess bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft geschieht; in zahlreichen andern Fällen kommt nur HO_2 zum Vorschein, wie z. B. bei der langsamen Oxydation vieler metallischen Substanzen, der Gerbsäuren, der Pyrogallussäure, Indigoküpe u. s. w.; noch viel häufiger sind aber diejenigen Oxydationsfälle, bei denen weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd auftritt und welche desshalb zu beweisen scheinen, dass auch der neutrale Sauerstoff als solcher derartige Oxydationen zu bewerkstelligen vermöge.

Schon längst von der Ansicht ausgehend, dass allen diesen Oxydationen die Ueberführung von O in \ominus und Θ vorausgehe, musste ich annehmen, dass auch der neutrale eingeathmete Sauerstoff eine solche Zustandsveränderung zu erleiden habe, bevor er die Fähigkeit erlangt, im thierischen Organismus oxydirende Wirkungen hervor zu bringen. Und da mir das Wasserstoffsuperoxyd ($\text{HO} + \Theta$), welches meinen neuern Untersuchungen zufolge bei der langsamen Oxydation vielartigster Körper so häufig auftritt, allein schon als genügender Beweis für die dabei stattgefundene chemische Polarisirung des neutralen Sauerstoffes gilt, so war es natürlich, dass ich dasselbe wie auch das Ozon im Thierblut aufzufinden mich bemühte; die zu diesem Behufe zahlreichst von mir angestellten Versuche, bei welchen ich selbstverständlich die empfindlichsten Reagentien und alle nur erdenklichen Vorsichtsmassregeln anwen-

dete, liessen mich aber auch nicht die schwächsten Spuren von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd in dem Blute entdecken.

Weit entfernt jedoch, diese verneinenden Ergebnisse als einen Widerspruch mit meiner Annahme zu betrachten, schrieb ich dieselben Nebenumständen zu, welche, wie das Auftreten des Ozons, so auch dasjenige des Wasserstoffsuperoxydes verhindern, und eben diese Umstände sollen nun näher bezeichnet werden.

Schon bei meinen ersten Versuchen über das Verhalten des Ozons zu den organischen Materien fand ich, dass es vom Blute gierigst aufgenommen werde, diess aber auch für sich allein das Eiweiss, der Blutfaserstoff und die Blutkörperchen thun, wodurch diese Substanzen in ihrem chemischen Bestande wesentlich verändert werden, wie diess meine eigenen wie auch die interessanten Versuche der Herren Hiss und Gorup dargethan haben.

Was das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zum gelösten Eiweiss betrifft, so können nach meinen Beobachtungen beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur lange neben einander bestehen, ohne irgendwie merklich auf einander zu wirken, wie daraus erhellt, dass ein Gemisch dieser Substanzen nach mehrmonatlichem Stehen immer noch HO_2 in sich nachweisen liess, wie auch sein Eiweissgehalt keine Veränderung zeigte.

Am geronnenen Blutfaserstoffe hat bekanntlich schon Thenard die merkwürdige Eigenschaft entdeckt, dass derselbe HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umsetze, ohne dabei selbst merklich oxydirt zu werden; ob aber dieses Fibrin, wie es im Blute der Thiere vorhanden ist, ein solches Vermögen besitze, lässt sich mit Sicherheit desshalb nicht behaupten, weil es meines Wissens bis jetzt noch Niemanden gelungen ist, dasselbe ausserhalb des Organismus im löslichen Zustande zu erhalten.

Frisch gelassenes und von seinem Faserstoff sorgfältigst befreites Blut besitzt nach meinen Beobachtungen in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, damit vermischtes HO_2 in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie schon aus der lebhaften Gasentbindung hervorgeht, welche

beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten unverweilt eintritt und eine starke Schaumbildung auf der Oberfläche des Gemisches verursacht. Wird mittelst einer geeigneten Vorrichtung das hierbei sich entwickelnde Gas aufgefangen und näher geprüft, so verhält es sich in jeder Beziehung wie gewöhnlicher Sauerstoff. Hieraus erhellt, dass das entfaserte Blut nach Art des Platins HO_2 zerlege, d. h. in HO und O umsetze. Fügt man zu einer gegebenen Menge solchen Blutes verhältnissmässig wenig Wasserstoffsperoxyd, so lässt sich von Letzterm schon nach wenigen Sekunden auch nicht die geringste Spur mehr im Gemische nachweisen und wird die rückständige Flüssigkeit immer noch das Vermögen besitzen, weiteres HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas sofort zu zerlegen; wartet man ab, bis auch diese zweite Portion Wasserstoffsperoxyd zersetzt ist, was mit Hülfe des Jodkaliumkleisters und verdünnter Eisenvitriollösung jetzt so leicht sich ermitteln lässt, nun abermals HO_2 beimischend, so wird dasselbe ebenfalls in kurzer Zeit verschwunden sein. Indessen geht diess doch nicht so ins Unbestimmte fort: es wird das Zersetzungsvermögen des Blutes nach und nach schwächer und mit der Annahme desselben hält auch das Hellerwerden der Flüssigkeit gleichen Schritt, so dass diese endlich völlig entfärbt erscheint und damit auch unfähig wird, weiteres Wasserstoffsperoxyd in noch merklicher Weise zu zerlegen, worüber bald noch nähere Angaben erfolgen werden.

Die organischen Hauptbestandtheile des entfaserten Blutes sind bekanntlich das Eiweiss und die Blutkörperchen und da oben gemachten Angaben gemäss Ersteres gleichgültig gegen das Wasserstoffsperoxyd sich verhält, so darf wohl als gewiss angenommen werden, dass es die Blutkörperchen seien, welchen das erwähnte Zersetzungsvermögen zukomme, und zwar um so eher, als dieselben, auch wenn möglichst von Eiweiss befreit, selbst im getrockneten Zustand unter lebhafter Entbindung von O das Wasserstoffsperoxyd noch zerlegen.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt ferner, dass die Blutkörperchen während des durch sie verursachten Zersetzungs Vorganges selbst zerstört werden, zu welchem

Schlusse nicht nur die vollständige Entfärbung und die mit derselben eintretende Unfähigkeit des entfaserten Blutes, HO_2 zu zerlegen, sondern auch noch die Thatsache berechtigt, dass die entfärbte Flüssigkeit die HO_2 -haltige Guajak-tinctur nicht mehr zu bläuen vermag; welches Färbungs-vermögen eine so charakteristische Eigenschaft der Blut-körperchen ist, dass dieselbe es möglich macht, daran selbst noch winzigste Mengen dieses organischen Gebildes zu erkennen. Wasser, durch entfasertes Blut nicht stärker gefärbt, als nöthig ist, um ihm einen für das Auge eben noch wahrnehmbaren Stich ins Röthliche zu ertheilen, vermag die HO_2 -haltige Guajak-tinctur in kurzer Zeit noch merklich zu bläuen, wesshalb ich auch die Letztere als das empfindlichste mir bekannte Reagens auf die Blutkörperchen den Physiologen und für gerichtliche Untersuchungen wiederholt empfehlen möchte.

Wie gross das Vermögen der Blutkörperchen ist, das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, kann man aus der Thatsache abnehmen, dass durch ein Gramm frischen entfaserten Ochsenblutes das aus fünf Grm. BaO_2 erhaltene und von 100 Grm. Wasser aufgenommene HO_2 im Laufe von 12—15 Minuten bei einer Temperatur von 7° vollständig zerstört wurde, ohne dass dadurch die rückständige Flüssigkeit das Vermögen, weiteres Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, schon völlig eingebüsst hätte oder alle die ursprünglich darin enthaltenen Blutkörperchen zerstört worden wären. Dass noch solche vorhanden waren, zeigte schon die noch etwas röthliche Färbung der Blutflüssigkeit, ging aber auf das Bestimmteste daraus hervor, dass dieselbe immer noch deutlich die HO_2 -haltige Guajak-tinctur zu bläuen vermochte. Um die besagte Flüssigkeit gänzlich der Fähigkeit zu berauben, entweder das Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen oder die HO_2 -haltige Guajaklösung zu bläuen, musste ihr noch einmal die gleiche Menge HO_2 beigemischt werden; es wird aber kaum nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass diese zweite Portion HO_2 zu ihrer vollständigen Zersetzung einer merklich längern Zeit bedurfte, als für die erste nöthig war. Wie man sieht, vermochten also im Ganzen die in einem Gramm entfaserten Ochsen-

blutes vorhandenen Blutkörperchen 2 volle Grme. reinen Wasserstoffsperoxydes zu zerlegen, eine Menge, die als sehr gross erscheinen muss, wenn man sie mit dem Gewichte der organischen Materie vergleicht, durch welche diese Zersetzung bewerkstelligt wurde.

Ich darf hier nicht unterlassen, noch der sehr beachtenswerthen Thatsache zu erwähnen, dass während der Einwirkung des Wasserstoffsperoxydes auf das entfaserte Blut allmählich eine weisse flockige Materie sich ausscheidet, welcher alle charakteristischen Eigenschaften eines Eiweisskörpers zukommen und die überdiess noch die Fähigkeit besitzt, in noch merklicher Weise das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, ohne dabei, äusserlich wenigstens, selbst verändert zu werden, welche Thatsache der Vermuthung Raum geben könnte, dass die fragliche Materie dem geronnenen Blutfaserstoffe nahe verwandt wo nicht gleich sei und ihren Ursprung aus den durch HO_2 zerstörten Blutkörperchen genommen habe, Verhältnisse, deren genauere Ermittlung selbstverständlich den Physiologen überlassen werden muss. Der Anwesenheit dieser Substanz halber vermag daher auch das durch HO_2 völlig entfärbte Blut, obwohl etwas langsam, doch immer noch merklich das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, was jedoch diese Flüssigkeit nicht mehr thut, nachdem sie durch Filtration von der in Rede stehenden Materie getrennt worden. Ist aber das sonst klare Filtrat nicht vollkommen farblos, zeigt dasselbe z. B. auch nur den allerschwächsten Stich ins Bräunliche oder Gelbliche, so wird es noch weiteres HO_2 zerlegen und dabei sichtlich getrübt werden. Beifügen muss ich noch, dass die fibrinähnliche Substanz das Vermögen, HO_2 zu zerlegen, allmählich verliert und so verändert wird, dass sie tagelang mit dieser Verbindung in Berührung stehen kann, ohne davon eine merkliche Menge zu zersetzen. In diesem Zustande verhält sie sich gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd eben so unthätig als gelöstes oder geronnenes Eiweiss. Nach meinen Versuchen verliert übrigens auch der Blutfaserstoff allmählich sein Vermögen, HO_2 zu zerlegen.

Wenn nun in dem athmenden Blute, wo doch sicherlich ohne Unterbrechung Oxydationen stattfinden, vergleich-

bar denjenigen, welche so viele organischen und unorganischen Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser durch den atmosphärischen Sauerstoff erleiden, weder Θ noch an Wasser gebundenes Θ (HO_2) auch nicht einmal spurweise sich entdecken lässt, so werden die oben erwähnten Thatsachen die Abwesenheit dieser Substanzen leicht begreiflich machen. Eiweiss, Faserstoff und Blutkörperchen, jedes für sich allein mit Θ in Berührung gesetzt, nehmen letzteres mehr oder minder gierig auf, wesshalb es sich von selbst versteht, dass wenn meiner Annahme gemäss im Blute der neutrale Sauerstoff in Θ und Θ sich spaltet, dieses Θ unverweilt zu Oxydationszwecken verwendet wird und daher eben so schnell wieder verschwinden muss, als es aufgetreten, wesshalb auch im Blut unmöglich freies Ozon aufgefunden werden kann. Und was das gegensätzliche Θ betrifft, so muss auch es beinahe in dem gleichen Augenblicke, wo dasselbe mit dem Wasser des Blutes zu HO_2 sich verbindet, schon durch die alleinige Einwirkung der vorhandenen Blutkörperchen wieder zerlegt werden, und sollte auch der im Blute gelöste Faserstoff mit Bezug auf HO_2 ähnlich dem geronnenen Fibrin sich verhalten, so könnte derselbe ebenfalls einigen Theil an der Zersetzung des ohne Unterlass sich bildenden Wasserstoff-superoxydes nehmen, wesshalb es eben so unmöglich ist, im Blute HO_2 nachzuweisen, als darin freies Ozon aufzufinden, wenn auch diese beiden Substanzen unaufhörlich aus dem eingeathmeten neutralen Sauerstoff hervorgehen.

Das Vermögen der Blutkörperchen, das Wasserstoffsuperoxyd in so kräftiger Weise zu zerlegen, zusammen genommen mit der Thatsache, dass jene Körperchen dabei zerstört und in einen fibrinartigen Körper umgewandelt werden, verdient nach meinem Dafürhalten die volle Aufmerksamkeit der Physiologen, welche bekanntlich schon längst vermuthet haben, dass bei der Respiration die besagten Körperchen eine massgebende Rolle spielen, ohne dieselbe jedoch bis jetzt genauer bezeichnen zu können.

Berücksichtigt man ferner den Umstand, dass unter den bekannten thierischen Materien, ausser dem geronnenen Blutfaserstoff, es nur die Blutkörperchen sind, welche nach

Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen vermögen und neben dem Eiweiss eben diese beiden Substanzen (Faserstoff und Blutkörperchen) auch die organischen Hauptbestandtheile des Blutes bilden, so kann man kaum glauben, dass das erwähnte Zersetzungsvermögen nur eine Zufälligkeit sei und in keiner Beziehung stehe zu der physiologischen Rolle, welche die Blutkörperchen im Organismus zu spielen bestimmt sind.

Entstände bei der Respiration im Blute kein Wasserstoffsperoxyd, so sieht man in der That nicht ein, wozu die Blutkörperchen das Vermögen besitzen sollten, jene Verbindung zu zerlegen; geht man aber mit mir von der durch so viele Analogien unterstützten Annahme aus, dass der neutrale Sauerstoff bei seinem Eintritt in das Blut in \ominus und Θ übergeführt und in Folge hievon auch Wasserstoffsperoxyd gebildet werde, so denke ich, lasse sich unschwer einsehen, zu welchem Behufe die Blutkörperchen mit der Fähigkeit begabt sind, in so kräftiger Weise zerlegend auf HO_2 einzuwirken.

Da erfahrungsgemäss diese Sauerstoffverbindung wie gegen viele organischen Materien, so auch gegen das gelöste Eiweiss chemisch gleichgültig sich verhält, so müsste derjenige Theil des eingeathmeten O , welcher in Θ übergeführt wird und mit HO Wasserstoffsperoxyd bildet, nutzlos im Organismus vorhanden sein, wäre nicht eine Veranstaltung getroffen, durch welche dieses an Wasser gebundene Θ zur Erreichung chemisch-physiologischer Zwecke, d. h. zur Bewerkstelligung von Oxydationen sofort wieder brauchbar gemacht würde. Nach meinem Dafürhalten sind es nun eben die Blutkörperchen, welche, wo nicht ausschliesslich, doch vorzugsweise diese so wichtige Rolle zu spielen haben und zu einer solchen Verrichtung gerade durch ihr Vermögen, nach Art des Platins auf das Wasserstoffsperoxyd einzuwirken, allein befähigt werden.

Bei der theoretischen Wichtigkeit der vorliegenden Frage und der Ungewöhnlichkeit meiner Ansichten über die Hauptbestimmung der Blutkörperchen wird es mir schon gestattet sein müssen, diesen chemisch-physiologischen Ge-

genstand mit derjenigen Einseitigkeit zu besprechen, welche das richtige Verhältniß denselben durchaus erheischt; denn eher unständiglich aber klar als kurz und dunkel sein.

Aus obigen Angaben erhellt, dass die Birkkörperchen, indem sie das künstlich gebildete Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, selbst in ihrem chemischen Bestande verändert werden, was ohne Zweifel dadurch geschieht, dass dieselben einen Theil des Sauerstoffes jener Verbindung aufzuzehren. Wenn nun aber erwährtermaßen das Θ von HO_2 keine oxydirende Wirkung auf das gelöste oder geronnene Erweiss hervorbringt, so ist es auch wenig wahrscheinlich, dass dieses Θ als solches die Birkkörperchen zu oxydiren vermöge. Wodurch soll aber die Oxydation derselben bewerkstelligt werden? Um diese Frage zu beantworten, muss ich auf die Erklärung zurückkommen, welche ich über die durch das metallische Platin bewirkte Umsetzungen des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und neutralen Sauerstoff schon vor einigen Jahren aufgestellt habe.

Bekanntlich geht nicht nur das freie, sondern auch das chemisch gebundene Ozon, wie es z. B. im Bleisuperoxyd, Braunstein, in der Uebermangansäure u. s. w. enthalten ist, mit dem gelösten Guajakharze bereitwilligst eine tief blaue Verbindung ein, während das mit Wasser, Terpentinöl u. s. w. vergesellschaftete Θ gegen die gleiche Harzlösung vollkommen unthätig sich verhält und deshalb auch dieselbe nicht zu bläuen vermag. Führt man aber in die HO_2 -haltige Guajactinctur nur kleinste sauerstofffreie und deshalb unter Weingeist gehaltene Mengen Platinmohr ein, so bläut sich das farblose Gemisch ziemlich rasch auf das Allertiefste, gerade so, wie diese Wirkung durch das Bleisuperoxyd, den Braunstein, die Uebermangansäure oder andere Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, hervor gebracht wird.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die feste Pyrogallussäure durch den freien ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte anfänglich zu tief gefärbten Materien, den sogenannten Huminsubstanzen oxydirt und bei längerer Einwirkung von Θ ganz und gar verbrannt wird, aus welchem Grunde auch die genannte Säure zu dem empfind-

lichsten Reagentien auf Ozon gehört. Eben so erfahrungsgemäss ist, dass diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche die Guajakinctur bläuen, auch die wässrige Lösung der Pyrogallussäure sofort bräunen.

Vom Wasserstoffsperoxyd habe ich nachgewiesen, dass in ihm die Pyrogallussäure sich lösen lässt, ohne dass Jenes auf diese sonst so leicht oxydirbare Substanz die geringste oxydirende Wirkung hervorbrächte, wie diess schon die andauernde Farblosigkeit der Lösung beweist. Fügt man aber zu diesem Gemische nur geringe Mengen Platinmohr, so bräunt es sich merklich schnell gerade so, wie diess die reine wässrige Lösung der Pyrogallussäure thut, wenn man sie mit Ozon oder irgend einem Ozonid, z. B. Bleisperoxyd, Uebermangansäure u. s. w. zusammen bringt. Aus diesen Thatsachen glaube ich daher schliessen zu dürfen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins das \ominus des Wasserstoffsperoxydes in \ominus umgekehrt werde und Letzteres es sei, welches sowohl die Bläuung der Guajakinctur als auch die Bräunung der gelösten Pyrogallussäure verursache.

Wenn nun aber das Platin die Fähigkeit besitzt, dem \ominus des Wasserstoffsperoxydes die chemische Wirksamkeit des ozonisirten Sauerstoffes zu ertheilen, d. h. dieses \ominus in \ominus umzukehren, so muss nothwendiger Weise dem genannten Metall auch das Vermögen zukommen, $\text{HO} + \ominus$ gerade so in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie diess meinen Versuchen gemäss das freie Ozon und die Ozonide, z. B. das Bleisperoxyd, die Uebermangansäure u. s. w. thun; denn da das mit dem Platin in Berührung tretende \ominus eines Wasserstoffsperoxydtheilchens in \ominus umgekehrt wird, so muss Letzteres auch sofort mit dem \ominus des nächst angrenzenden und vom Metall abgelegenen HO_2 -Theilchens zu O sich ausgleichen, welches als solches nicht länger mit HO verbunden bleiben kann und seiner Gasförmigkeit halber aus der Flüssigkeit treten muss. Da das freie \ominus mit dem Platin nicht unmittelbar sich zu verbinden vermag, so begreift sich leicht, dass das Metall, während es in der angegebenen Weise die Zerlegung des Wasserstoffsperoxydes

bewerkstelligt, keine Oxydation erleiden kann und somit stofflich unverändert bleiben muss.

Wie oben erwähnt, besitzen gleich dem Platin auch die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit, die farblose HO_2 -haltige Guajakinctur zu bläuen, wie denselben auch nach meinen Versuchen das Vermögen zukommt, die farblose HO_2 -haltige Lösung der Pyrogallussäure zu bräunen, aus welchen Thatsachen ich wieder schliesse, dass wie das Platin, so auch die Blutkörperchen befähigt seien, das \oplus des Wasserstoffsperoxydes in \ominus umzukehren, und da deshalb die Blutkörperchen nach Art dieses Metalles HO_2 ebenfalls in Wasser und neutralen Sauerstoff umsetzen, so muss ich selbstverständlich diesen Vorgang gerade so erklären, wie die durch das Platin bewirkte Zerlegung des gleichen Superoxydes. Zwischen dem Metall und den Blutkörperchen besteht jedoch der grosse Unterschied, dass Jenes gegen \ominus gleichgültig sich verhält, diese dagegen so leicht durch den ozonisirten Sauerstoff zerstört werden, wesshalb es auch nicht auffallen kann, dass die Blutkörperchen, während sie das Wasserstoffsperoxyd zerlegen, eine chemische Veränderung erleiden, worüber man sich um so weniger zu verwundern hat, als diese Blutkörperchen durch ihr Vermögen, das \oplus von HO_2 in \ominus umzukehren, ausser ihrer eigenen Oxydation auch noch diejenige anderer vorhandenen organischen Materien, z. B. des Guajakharzes und der Pyrogallussäure, veranlassen können.

Dass im thierischen Organismus Blutkörperchen fortwährend sich bilden und wieder verschwinden, ist eine bekannte Sache, und dass die Zerstörung derselben zunächst durch Oxydation bewerkstelligt werde, halte ich für höchst wahrscheinlich. Bildet sich nun meiner Annahme gemäss bei der Respiration im Blute fortwährend Wasserstoffsperoxyd, so müssen durch dasselbe die Blutkörperchen gerade so wie durch das künstlich gebildete HO_2 verändert werden. Mit andern Worten: die Blutkörperchen, indem sie das \oplus des im Blute entstehenden Wasserstoffsperoxydes in \ominus überführen, bewirken zunächst ihre eigene Oxydation und dadurch ihre Umwandlung in ein anderes Albuminat (Faserstoff?), hiermit wohl ihre wichtigste physiologische

Bestimmung erfüllend. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass unter Mitwirkung der Blutkörperchen auch noch anderweitige Oxydationen verursacht werden, wie z. B. diejenige des Eiweisses, mancher Gewebe u. s. w.; denn wenn die besagten Körperchen das \ominus des Wasserstoffsperoxydes bestimmen können, oxydirende Wirkungen auf das Guajakharz und die Pyrogallussäure hervorzubringen, so ist kaum anzunehmen, dass diese Substanzen die einzigen organischen Materien seien, welche unter den erwähnten Umständen eine solche Veränderung erleiden. Und noch auf eine dritte Art könnten möglicher Weise die Blutkörperchen wirksam sein. Würde nämlich nicht alles \ominus des im Blute vorhandenen Wasserstoffsperoxydes, welches sie in \ominus umkehren, zu ihrer eigenen Oxydation und derjenigen anderer organischer Gebilde aufgebraucht werden, so vermöchte der etwaige Rest dieses \ominus mit dem \ominus des noch unveränderten HO_2 zu O sich auszugleichen, das nun seinerseits wieder auf die gleiche Weise wie der ursprünglich eingeathmete neutrale Sauerstoff in \ominus und \ominus übergeführt und dadurch für Oxydationszwecke nutzbar gemacht würde. Da aber die Menge des in einer gegebenen Zeit und an einem bestimmten Ort im Organismus gebildeten Wasserstoffsperoxydes klein sein dürfte im Verhältnisse zu der Menge der daselbst vorhandenen Blutkörperchen, so möchte wohl eine solche Ausgleichung zwischen \ominus und \ominus entweder gar nicht oder doch nur in geringem Maasse im Organismus stattfinden.

Wenn ich nun obigen Auseinandersetzungen zufolge die im Thierkörper Platz greifenden Oxydationen auf die Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes in \ominus und \ominus zurückführe, so fragt es sich, durch welche Bestandtheile des Blutes diese Wirkung hervorgebracht werde. In meiner Abhandlung „Ueber die Bildung des Wasserstoffsperoxydes bei höhern Temperaturen“ und anderwärts habe ich bemerkt, dass die wesentlichste Bedingung der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes die Anwesenheit zweier Materien sei, wovon die eine gerne mit \ominus , die Andere mit \ominus eine Verbindung eingehe. Wie nun so viele meiner neuern Versuche gezeigt haben, ist das Was-

ser diejenige Substanz, welche sich ganz besonders durch ihre grosse Neigung auszeichnet, unmittelbar mit Θ zu Wasserstoffsperoxyd sich zu vereinigen, während es erfahrungsgemäss sehr viele unorganische und organische Materien gibt, welche schon in der Kälte gierigst Θ aufnehmen und dadurch oxydirt werden, woher es nach meinem Dafürhalten eben kommt, dass eine nicht geringe Anzahl dieser Materien bei Anwesenheit von Wasser anscheinend durch den neutralen Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd eine Oxydation erleiden.

Wie bereits erwähnt worden, gehören die hauptsächlichsten organischen Bestandtheile des Blutes: das Eiweiss, der Faserstoff und die Blutkörperchen, zu denjenigen Materien, welche das künstlich erzeugte Θ mehr oder minder gierig aufnehmen, und da es im Blut auch an Wasser nicht fehlt, so sind somit in jener Flüssigkeit alle Hauptbedingungen für die Ueberführung des mit ihr in Berührung tretenden neutralen Sauerstoffes in Θ und Θ erfüllt. Weil nach meinen Versuchen aber die Blutkörperchen Θ ungleich begieriger aufnehmen und dadurch rascher oxydirt werden, als das Eiweiss und der Faserstoff, so bin ich auch geneigt, dieselben als denjenigen Blutbestandtheil zu betrachten, welcher in Verbindung mit dem Wasser, das so bereitwillig mit Θ sich vergesellschaftet, vorzugsweise die besagte Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes bewerkstelligt.

Vor vielen Jahren schon habe ich den in der atmosphärischen Luft langsam verbrennenden Phosphor einem athmenden Thiere verglichen, mit Bezug nämlich auf die Veränderungen, welche bei diesen Vorgängen der dabei betheilte Sauerstoff erleidet, und die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über die in wasserhaltiger Luft stattfindenden Oxydationen unorganischer und organischer Materien haben mich in dieser alten Ansicht nur bestärken können. Der Phosphor wird bekanntlich durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei niedrigen Temperaturen auf das Lebhafteste oxydirt, während O als solches unter diesen Umständen mit jenem Körper sich nicht zu verbinden ver-

mag. Oder, um dieses Verhalten in der gewöhnlichen chemischen Sprache zu bezeichnen: es zeigt der Phosphor eine grosse Verwandtschaft zu dem ozonisirten, keine aber zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Das Wasser, ebenfalls gegen O als solches chemisch gleichgültig, zeichnet sich dagegen durch seine grosse Neigung aus, mit \ominus Wasserstoffsperoxyd zu bilden, wesshalb dasselbe im Verein mit dem \ominus -gierigen Phosphor den neutralen Sauerstoff in \ominus und \ominus überführt, oder wenn man lieber will, spaltet, in Folge dessen Ersteres zu dem Wasser tritt, um Wasserstoffsperoxyd zu erzeugen, und \ominus zum Phosphor, um PO_2 und PO_3 zu bilden, wobei bekanntlich auch einigcs freie Ozon zum Vorschein kommt.

Was die polarisirende Wirksamkeit der oxydirbaren Bestandtheile des Blutes und namentlich der Blutkörperchen betrifft, so dürfen diese Materien daher dem Phosphor verglichen werden, und dass ich im Blute das Wasser die gleiche Rolle spielen lasse, welche ich dieser Flüssigkeit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors anweise, versteht sich von selbst. Würden nun der letzt genannte Körper oder dessen Säuren in merklichem Grade das Vermögen besitzen, das \ominus des während der langsamen Verbrennung des Phosphors gebildeten Wasserstoffsperoxydes rasch in \ominus umzukehren, wie ein solches dem Platin und den Blutkörperchen zukommt, so vermöchten wir, wie leicht einzusehen, in dem den langsam verbrennenden Phosphor umspülenden Wasser eben so wenig als im Blute HO_2 aufzufinden.

Sollte es im thierischen Organismus ausser den Blutkörperchen auch noch andere Gebilde, namentlich Gewebe geben, welche nach Art des Platins auf das Wasserstoffsperoxyd einwirken, was ich für höchst wahrscheinlich halte, so würde gemäss den obigen Auseinandersetzungen hieraus folgen, dass derartige Gebilde auch die gleichen chemisch-physiologischen Wirkungen hervorzubringen vermöchten, welche ich den Blutkörperchen beimesse, und dass somit nichtblos im Blute, sondern auch noch in und an andern Theilen des Körpers Oxydationen stattfinden müs-

sen, eine Annahme, zu welcher bekanntlich schon andere Thatsachen berechtigten.

Da es mir daran liegt, namentlich die Physiologen durch möglichst viele Thatsachen von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, dass ein wesentlicher Theil der physiologischen Wirksamkeit der Blutkörperchen auf ihrem Vermögen beruhe, dem Θ des Wasserstoffsuperoxydes die oxydirenden Eigenschaften des Ozones zu ertheilen, oder wie ich diess der Kürze halber auszudrücken pflege: Θ in Θ umzukehren, so soll zum Schlusse noch an einige von mir schon früher ermittelte Thatsachen erinnert werden, von welchen ich glaube, dass auch sie zu Gunsten der besagten Annahme sprechen.

Lässt man einige Tropfen Bleiessig in verhältnissmässig viel Wasserstoffsuperoxyd fallen, so entsteht erst Bleisuperoxyd, welches aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 und zwar so einwirkt, dass, indem es selbst zu PbO desoxydirt wird, auch HO_2 die gleiche Reduction erleidet, was selbstverständlich eine Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases zur Folge hat. Da für mich das Bleisuperoxyd = $\text{PbO} + \Theta$ und das Wasserstoffsuperoxyd = $\text{HO} + \Theta$ ist, so nehme ich an, dass unter den erwähnten Umständen das Θ eines Theiles des vorhandenen HO_2 in Θ übergeführt werde, welches zunächst mit einem Theile der Basis des Bleisalzes Bleisuperoxyd bildet. Da aber Letzteres als Ozonid mit dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxyd nicht in Berührung stehen kann, ohne dass die in ihnen enthaltenen entgegengesetzt thätigen Sauerstoffmodifikationen zu O sich ausgleichen, so müssen die beiden Superoxyde sich gegenseitig zu PbO und HO reduciren. Vermag aber der Bleiessig das Θ des Wasserstoffsuperoxydes in Θ umzukehren, so folgt von selbst, dass der gleiche Bleiessig auch die Bläunung der HO_2 -haltigen Guajakinctur verursache, was in der That geschieht.

Dass das freie Θ oder auch die Ozonide, z. B. $\text{PbO} + \Theta$ $\text{Mn}_2\text{O}_2 + 5\Theta$ u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau rasch zu Isatin oxydiren, ist eine wohlbekannte Thatsache, wie wir andererseits auch wissen, dass die Indi-

gotinctur von $\text{HO} + \ominus$ nur langsam zerstört wird. Fügt man aber dem indigohaltigen Wasserstoffsuperoxyd kleine Mengen Bleiessig zu, so wird das Gemisch augenblicklich entbläut.

Sehr stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd ist unfähig, für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen, während der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide, wie z. B. das Bleisuperoxyd, die Uebermangansäure u. s. w. diese Wirkung unverweilt und in augenfälligster Weise hervorbringen. Lässt man in farblosen HO_2 -haltigen Jodkaliumkleister auch nur einen Tropfen Bleiessig fallen, so bläut sich das Gemisch sofort auf das Tiefste, wesshalb auch der besagte Kleister in Verbindung mit der Lösung des basisch essigsäuren Bleioxydes eines der empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd ist.

Vermischt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. des Eisenvitrioles, mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxydes, so wird die Basis des Salzes sofort in Oxyd übergeführt, von dem ein Theil in Form eines basischen Salzes niederfällt. Da nun meinen Erfahrungen zufolge die Eisenoxydsalze zahlreiche Oxydationswirkungen hervorbringen, welche nur durch das freie Ozon oder die Ozonide verursacht werden, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur, überdiess auch noch das Wasserstoffsuperoxyd unter geeigneten Umständen das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag, wie diess geschieht bei der Einwirkung von HO_2 auf die gemischte Lösung eines Eisenoxydsalzes und des Kaliumeisencyanides unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Fällung von Berlinerblau, so schliesse ich aus allen diesen Thatsachen, dass das dritte Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes \ominus sei und folglich auch, dass das selbst an eine Säure gebundene Eisenoxydul das \ominus des Wasserstoffsuperoxydes in \ominus umzukehren vermöge. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird nach meinem Dafürhalten auch noch dadurch bewiesen, dass die HO_2 -haltige Guajaktinctur oder der HO_2 -haltige Jodkaliumkleister durch kleinste Mengen gelösten Eisenvitrioles augenblicklich gebläut wird, wie auch das mittelst der Indigotinctur gebläute Wasser-

stoffsuperoxyd unter Mitwirkung der gleichen Substanz unverweilt sich entfärbt.

Vergleicht man nun die beschriebenen Wirkungen des Bleiessigs und der Eisenoxydulsalze mit denjenigen, welche unter gleichen Umständen die Blutkörperchen hervorbringen, so springt die Uebereinstimmung zwischen denselben von selbst in die Augen, und nachträglich will ich noch beifügen, dass meinen frühern Versuchen gemäss auch die Blutkörperchen ähnlich auf die HO_2 -haltige Indigotinctur wie auf den HO_2 -haltigen Jodkaliumkleister einwirken.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich die voranstehende Arbeit hauptsächlich in der Absicht veröffentliche, die Physiologen für einen Gegenstand zu interessiren, der meines Bedünkens ihnen von einiger Bedeutung sein muss und den ein blosser Chemiker ohne ihre Mitwirkung nicht viel weiter führen kann, schon aus dem einfachen Grunde, weil ihm die für derartige Forschungen nothwendigen physiologischen Kenntnisse fehlen, in welchem Falle zu sein ich aufrichtig bekennen will.

II.

Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten.

Von

E. Frankland.

(Journ. of the Chem. Soc. Vol. XV. Sept. 1862).

Die Substitution eines zusammengesetzten organischen Radikals für einen Elementarconstituenten in unorganischen Verbindungen hat sich als eins der fruchtbarsten und wichtigsten Felder moderner chemischer Untersuchungen erwiesen. Die Anwendung dieser Art von Substitution auf die unorganischen Metallverbindungen hat eine ganz neue und

ausgebreitete Familie organischer Substanzen ins Leben gerufen — die Organometallverbindungen — Körper, die man nie in der Natur angetroffen hat, die ausgezeichnet durch gut charakterisirte Verwandtschaftskräfte und in einigen Fällen fähig sind, ihrerseits zahlreiche Substitutionen ähnlichen Charakters hervorzubringen.

Die Ausführung einer ähnlichen Substitution in gewissen unorganischen Phosphor- und Stickstoffverbindungen durch Hofmann hat nicht nur die Wissenschaft mit einem Heer neuer und interessanter Verbindungen bereichert, sondern auch unsere Kenntniss der organischen Basen bis zu einem Grade der Vollständigkeit gefördert, der von keiner anderen Klasse organischer Verbindungen erreicht wird. Versuche haben nicht gefehlt, um diese Reactionen auf die Sauerstoffverbindungen der Metalloide auszudehnen; und obwohl dieser Theil des Gebietes noch grössere Schwierigkeiten darbietet, so sind doch jene Versuche nicht selten von Erfolgen begleitet gewesen. So ist Stickstoffoxyd in Dinitroäthyl- und Dinitromethylsäure (dies. Journ. LXX, 70) verwandelt worden; Schwefelsäureanhydrid in Aethylthion- und Methyltrithionsäure (Journ. of the Chem. Soc. vol. X, p. 55 und p. 243); und wasserfreie Kohlensäure in Propion- und Essigsäure (dies. Journ. LXXVIII, 123).

Die zuletzt erwähnte Reaction, welche die früher von Kolbe und mir (Ann. Ch. Pharm CI, 257) ausgesprochene Ansicht bestätigte, dass organische Verbindungen im Allgemeinen nichts Anderes sind, als Substitutionen dieser Art in Kohlenoxyd, Kohlensäure und möglicherweise in anderen unorganischen Kohlenstoffverbindungen, erregte natürlich den Wunsch, diese Untersuchung auf die Sauerstoffverbindungen von Bor und Silicium auszudehnen, von denen man gewöhnlich annimmt, dass sie gewisse wichtige Analogien mit *Kohlensäureanhydrid* besitzen. In dieser Absicht wurde borsaurer Aether der Wirkung von Zinkäthyl von Hrn. Duppa und mir unterworfen. Wir fanden, dass sämmtlicher Sauerstoff der Borsäure durch Aethyl ersetzt wurde und in einer kurzen Mittheilung (dies. Journ. LXXXVI, 127 u. LXXXVII, 224) beschrieben wir einige der Eigenschaften des so gebildeten merkwürdigen Körpers Boräthyl. Bei dem weite-

ren Studium dieser Substanz und der Ausdehnung der Untersuchung auf die homologe Methylverbindung habe ich leider die Mitwirkung meines Freundes und Arbeitsgenossen entbehren müssen, der mir bei Beginn der Untersuchung so schätzenswerthen Beistand geleistet hatte, der aber wider Willen gezwungen wurde, die weitere Verfolgung derselben aufzugeben.

Der erste Versuch, Sauerstoff durch Aethyl in wasserfreier Borsäure zu ersetzen, geschah, indem ich letztere in fein gepulvertem Zustande der Wirkung von Zinkäthyl bei verschiedenen Temperaturen aussetzte; aber es ergab sich, dass Zinkäthyl vollkommen machtlos war, die gewünschte Substitution hervorzubringen; eben so wenig bewirkte Wanklyn's Doppelverbindung von Natriummethyl und Zinkäthyl in der wasserfreien Säure die geringste Veränderung, obwohl sie damit mehrere Tage digerirt und erwärmt wurde. Es konnte kaum zweifelhaft sein, dass die Halsstarrigkeit des Anhydrids zum grossen Theil seiner gänzlichen Unlöslichkeit in der umgebenden Flüssigkeit zuzuschreiben war, und um es daher in günstigere Bedingungen für die Einwirkung des Organometallkörpers zu versetzen, wurde es in borsäuren Aether verwandelt.

Der Aether wurde nach Rose's Verfahren durch Destillation eines innigen Gemisches von ätherschwefelsaurem Kali und getrocknetem Borax dargestellt. Die besten Verhältnisse waren 2 Th. Borax auf 3 Th. ätherschwefelsaures Kali; aber der Ertrag an Aether war sehr gering, indem der grösste Theil des Produkts aus Alkohol bestand. Die Entfernung des letzteren durch Rectification, wie sie Rose empfiehlt, involvirte den Verlust von viel Aether; ich versuchte daher Chlorcalcium zur Entfernung des Alkohols anzuwenden, eine Methode, die sehr gute Resultate gab, indem der Gehalt an reinem Aether mehr, als verdoppelt wurde.

Das Folgende giebt einen Umriss des schliesslich adoptirten Verfahrens: Ungefähr 3 Pfund des Gemisches von Borax und ätherschwefelsaurem Kali wurden in einen gewöhnlichen Papinianischen Topf gethan, der in ein Sandbad gestellt und so lange einer sehr allmählich steigenden

Temperatur ausgesetzt wurde, als flüchtige Producte übergingen. Das rohe Destillat, welches aus mehreren solchen Operationen erlangt war, wurde alsdann mit ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes von geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und geschüttelt, bis letzteres sich gelöst hatte. Die Flüssigkeit sonderte sich jetzt in 2 Schichten, eine untere, die eine alkoholische Lösung von Chlorcalcium, und eine obere, die fast allen borsaurigen Aether enthielt, der nur eine verhältnissmässig geringe Quantität Alkohol zurückhielt. Die obere Schicht wurde decantirt und der Destillation unterworfen. Sie begann bei ungefähr 85° C zu sieden, aber das Thermometer stieg bald auf 118° C; zwischen dieser Temperatur und 125° C ging der grösste Theil der zurückbleibenden Flüssigkeit über und wurde zur Untersuchung aufbewahrt. Es blieb in der Retorte eine dicke ölige Flüssigkeit zurück, welche aus Borsäure verbunden mit einem geringeren Antheil Aethyloxyd zu bestehen schien.

Beim Zusatz von Zinkäthyl zu dem so bereiteten borsaurigen Aether trat allmählich eine ziemliche Temperaturerhöhung ein; während sich zu gleicher Zeit ein sehr durchdringender und eigenthümlicher Geruch entwickelte, der offenbar dem Dampfe irgend eines flüchtigen Körpers zukam, welcher nicht selten sich entzündete, wenn der Kork von der Flasche entfernt wurde, in welcher die Reaction Statt fand. Einige vorläufige Versuche zeigten, dass dieser flüchtige Körper unverändert aus der Mischung abdestillirt werden konnte, und dass er mit Wasser weder mischbar war, noch von demselben zersetzt werden konnte. Er entzündete sich freiwillig und die schöne grüne Flamme mit der er verbrannte, bewies, dass Bor einer seiner Bestandtheile war.

Um diesen Körper in hinreichender Menge darzustellen, wurden mehrere Unzen borsaurigen Aethers in eine mit doppelt durchbohrtem Korke geschlossene Flasche gebracht. Durch eine von diesen Durchbohrungen ging ein Thermometer und durch die andere ein kurzes Glasrohr, von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser, oben und unten offen: die Thermometerkugel tauchte in den borsaurigen Aether. Successive wurden nun Quantitäten von reinem Zinkäthyl mittelst einer

Pipette durch das kurze Glasrohr hinzugebracht, wobei ich die Temperaturerhöhung nach jedem Zusatz sich vermindern liess, bevor ich eine neue Portion hinzufügte. Wenn ein weiterer Zusatz von Zinkäthyl nicht mehr Temperaturerhöhung hervorbrachte, wurde die Reaction als vollendet angesehen: aber dies Ende wurde nicht eher erreicht, als bis eine verhältnissmässig sehr grosse Quantität von Zinkäthyl zugefügt worden war.

Die Flüssigkeit in der Flasche wurde hierauf der Destillation in einem Oelbade unterworfen. Sie begann bei 94° C zu destilliren und zwischen dieser Temperatur und 140° C destillirte eine farblose Flüssigkeit über. Die Destillation hörte dann plötzlich auf und um secundäre Zersetzungsproducte durch Anwendung einer grösseren Hitze zu vermeiden wurde die Operation abgebrochen.

Beim Erkalten erstarrten die in der Flasche zurückbleibenden Materien zu einer Masse grosser Krystalle von Zinkäthylat und Zinkäthyl. Bei der Rectification begann das Destillat bei 70° C zu sieden, aber das Thermometer stieg bald bis 95° C, bei welcher Temperatur die letzten $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit übergingen und besonders aufgefangen wurden. Diess so gesammelte Product zeigte bei nochmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt.

Die Verbrennung dieser Flüssigkeit und der zurückbleibenden Borverbindungen, die in diesem Aufsatze beschrieben werden, mit Kupferoxyd verursachte einige Schwierigkeiten, die theils auf Rechnung der Flüchtigkeit der Borsäure in den Wasserdämpfen kommen, theils der Neigung dieser Säure zuzuschreiben sind, beim Schmelzen Partikeln von Kohle einzuhüllen und ihre Oxydation zu verhindern. Glücklicherweise waren die Irrthümer, die sich so einschlichen, nicht gross genug, um irgend einen Zweifel über die Richtigkeit der analytischen Resultate zu erregen, obgleich in vielen Fällen das zuyiel an Wasserstoff und zu wenig an Kohlenstoff mehr als gewöhnlich waren. Um den Gehalt an Bor in der, wie oben beschrieben, erlangten Flüssigkeit zu bestimmen, wurde der Vortheil benutzt, den die vollstän-dige Zersetzung der Verbindung beim Erhitzen auf 100° C mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen

Röhren darbot. Der ganze Borgehalt wurde in dieser Weise in Borsäure verwandelt; aber die letztere konnte nicht durch directe Verdunstung der salpetersauren Lösung bestimmt werden, indem der Verlust an Borsäure in diesem Falle gegen 15—20 p.C. beträgt. Keine von den bekannten Methoden, diese Säure zu bestimmen schien in dem gegenwärtigen Falle anwendbar und es musste also eine neue Methode aufgesucht werden. Nachdem verschiedene Methoden mit nur zweifelhaftem Erfolg versucht worden waren, wurde gefunden, dass die Verdunstung einer sauren Lösung von Borsäure mit einem bekannten Gewicht überschüssiger Magnesia und nachheriges Erhitzen einen Process darbot, der, obwohl weit entfernt von absoluter Genauigkeit doch den Betrag an Bor für die vorliegende Borverbindung nicht über c. 0,2 p.C. vermindern konnte.

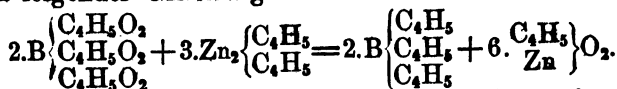
Die analytischen Zahlen stimmen mit der Formel



wie folgende Tabelle zeigt:

	Berechnet.		Mittel der Analysen.
C ₁₂	72	73,5	73,15
H ₁₅	15	15,42	15,61
B	10,9	11,03	11,08
	97,9	100,00	99,84

Der neue Körper kann passend als Boräthyl bezeichnet werden. Er wird offenbar gebildet, indem 3 Atome Sauerstoff in Borsäure ersetzt werden durch 3 Atome Aethyl nach folgender Gleichung:



Borsaurer Aether. Zinkäthyl. Boräthyl. Zinkäthylat.

Das so gebildete Zinkäthylat vereinigt sich mit Zinkäthyl, um die krystallinische Verbindung zu bilden, auf die oben hingedeutet worden ist. Daher rührt es, dass ein ziemlich grosser Betrag an Zinkäthyl erforderlich ist, um die Reaction in ihrer Vollständigkeit hervorzubringen.

Boräthyl besitzt folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch; sein Dampf reizt die Schleimhäute heftig und verursacht reich-

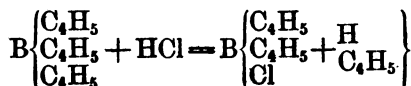
liches Thränenfließen. Sein specifisches Gewicht bei 23° C ist = 0,6961; es siedet bei 95° C. Eine Bestimmung der specif. Dichte seines Dampfes nach Gay-Lussac's Methode lieferte die Zahl 3,4006, die sehr genau mit derjenigen übereinstimmt, die nach der Voraussetzung berechnet ist, dass Boräthyl dem Volum nach wie Dreifach-Chlorbor zusammengesetzt ist, wie sich aus folgender Berechnung ergibt:

1 Vol. Bordampf	0,75319
3 Vol. Aethyl	6,0117
4 Vol., condens. zu 2 Vol. = 2:	<u>6,76489</u>
	3,38244

Die Dichte des Boräthyl dampfes nimmt ziemlich zu, so wie die Temperatur dem Siedepunkt sich nähert; so gab eine Bestimmung bei 132° gemacht, die Zahl 3,5979 und eine zweite bei 101,6° die Zahl 3,757. Boräthyl ist unlöslich in Wasser und wird von demselben bei verlängerter Berührung sehr langsam zersetzt. Jod hat, selbst bei 100° C kaum eine Einwirkung auf dasselbe. Es schwimmt auf concentrirter Salpetersäure einige Minuten ohne Veränderung; aber plötzlich findet eine heftige Reaction statt, und Krystalle von Borsäure scheiden sich ab.

Wenn Boräthyl dampf in Berührung mit Luft kommt; bringt es schwach bläulich weisse Nebel hervor, welche, wie man im Dunkeln sieht, von einer züngelnden blauen Flamme ausgehen. Die Flüssigkeit entzündet sich in der Luft von selbst, indem sie mit einer schön grünen und etwas russigen Flamme verbrennt. In Berührung mit reinem Sauerstoff explodirt sie. Von der Luft abgeschlossen ist das Boräthyl ein ganz stabiler Körper, eine Quantität davon, die in einer zugeschmolzenen Röhre 2 Jahre lang aufbewahrt worden war, zeigte bei der Prüfung keine Spur einer Aenderung.

Wenn Boräthyl bei 99° C mit starker Salzsäure über Quecksilber erwärmt wird, so wird eine ziemliche Quantität Aethylhydrür entwickelt; die Reaction ist folgende:



Mit Wasser auf 99° C. mehrere Stunden erwärmt, scheint es auch eine analoge Zersetzung, obwohl mit äusserster Langsamkeit, zu erleiden; selbst mit Salzsäure ist die Wirkung so langsam, dass es mir nicht gelang, eine hinreichende Quantität Borchlorodiäthyl darzustellen, um seine Eigenschaften zu untersuchen. In der Kälte hat eine starke Lösung von Fluorwasserstoff keine Einwirkung auf Boräthyl, und ebenso erleidet es kaum eine Veränderung, wenn es 4 Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure bei 99° C. oder 14 Tage lang mit Natrium in einer zugschmolzenen Röhre mässig erwärmt wird.

Boräthyl-Ammoniak.

Wenn man einige Tropfen Boräthyl in ein trocknes Eudiometer, das mit Quecksilber gefüllt ist, hineinbringt, und trocknes Ammoniakgas in die nämliche Röhre treten lässt, so erzeugt jede Gasblase einen ähnlichen Stoss, wie er entsteht, wenn eine Blase von Wassergas in kaltem Wasser condensirt wird. Eine grosse Quantität Ammoniak wird so von Boräthyl mit ausserordentlicher Energie absorbiert. Um die so gebildete Verbindung in grösserer Menge darzustellen, wurden einige Grammen Boräthyl in eine kleine Flasche gebracht, die mit Eis umgeben und mit Stickstoff angefüllt war. Ein Strom trocknen Ammoniakgases wurde nun so lange in die Flasche geleitet, als es absorbiert wurde; schliesslich wurde das so gewonnene Product erwärmt, um das überschüssige Ammoniak zu vertreiben, und dann im Vacuo über Schwefelsäure 24 Stunden lang stehen gelassen. Es krystallisirte nicht und konnte, ausser im Vacuo, ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Der Analyse unterworfen lieferte es 61,43 p.C. Kohlenstoff und 15,43 p.C. Wasserstoff. Die Formel $\text{NH}_2\text{B}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ erfordert 62,66 p.C. Kohlenstoff und 15,66 Wasserstoff. Die geringe aber während der nothwendigen Manipulationen unvermeidliche Oxydation des Boräthyls erklärt hinreichend wesshalb die Analysen zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff nachweisen. Die Untersuchung der entsprechenden krystallinischen Methylverbindung, die später beschrieben wird, lässt keinen Zweifel übrig, dass die oben gegebene

Formel die Zusammensetzung des Boräthyl-Ammoniaks ausdrückt.

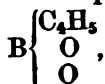
Boräthyl-Ammoniak ist eine etwas ölige Flüssigkeit, die aromatischen Geruch und alkalische Reaction besitzt. Kohlensäure hat keine Einwirkung darauf, selbst bei Gegenwart von Wasser, aber andere Säuren zersetzen es augenblicklich und machen Boräthyl frei. Wenn es einer gemessenen Quantität atmosphärischer Luft angesetzt wird, wird selbst nach Verlauf einiger Stunden kaum eine irgend wahrnehmbare Quantität Sauerstoff absorbiert.

Bordioxäthyl.

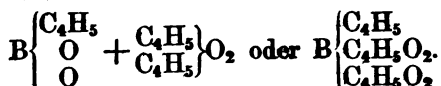
Lässt man Boräthyl in einer Flasche sich allmählich zuerst in trockner Luft und dann in trockenem Sauerstoff oxydiren, so bildet es eine farblose Flüssigkeit, welche bei 125° C. siedet, aber unter atmosphärischem Druck nicht ohne theilweise Zersetzung destillirt werden kann.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet dieses Oxydationsproduct ohne Rückstand in einem Strom von trockner Kohlensäure. Es kann im Vacuo ohne Zersetzung destillirt werden, und ein so gereinigter Antheil lieferte bei der Analyse Resultate, die mit der Formel $B(C_4H_5)_2O_2$ übereinstimmen.

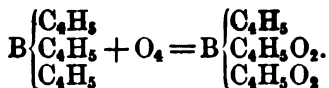
Ich betrachte diese Flüssigkeit als eine Verbindung von Aethyloxyd mit einem Körper von der Formel



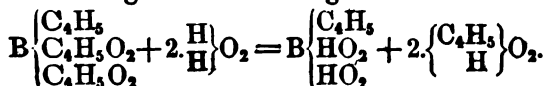
welcher ein Derivat der Borsäure ist, entstanden durch Substitution von 1 Aeq. Aethyl für 1 Aeq. Sauerstoff. Für diesen Körper scheint der Name Bordioxäthyl geeignet, während seine Aethylverbindung zweckmässig als Bordioxäthyläthylat bezeichnet werden kann. Die Formel für die letztere wird daher sein:



Die Bildung von Bordioxäthyläthylat aus Boräthyl kann so dargestellt werden:



Diese Ansicht über die Constitution und Art der Bildung des oxydirten Products wird unterstützt durch sein Verhalten zu Wasser; denn wenn man Bordioxäthylidiäthylat in Berührung mit Wasser lässt, so wird es augenblicklich zersetzt, indem sich Alkohol und Bordioxäthylidihydrat bildet nach der folgenden Gleichung:

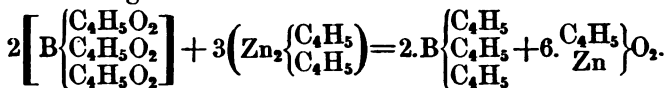


Bordioxäthylidihydrat kann in reinem Zustande bequem dargestellt werden, wenn man seine wässrige Lösung mit Aether schüttelt, welcher die Borverbindung auflöst. Die ätherische Lösung muss hierauf decantirt werden, und nach der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom von Kohlensäure bleibt die neue Verbindung als eine weisse und sehr flüchtige Krystallmasse zurück. Diese letztere wurde bei mässiger Wärme in einem Strom trockner Kohlensäure sublimirt und in gewogenen Röhren zur Analyse condensirt.

Bordioxäthylidihydrat ist ein farbloser, flüchtiger, krystallinischer Körper, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es besitzt einen angenehm ätherischen Geruch und einen sehr intensiv süssen Geschmack. Der Luft ausgesetzt, verdunstet es bei gewöhnlicher Temperatur, indem es gleichzeitig theilweise Zersetzung erleidet und stets einen geringen Rückstand von Borsäure hinterlässt. Es kann ohne Veränderung bei ungefähr 40° C. in einem Strom trockner Kohlensäure sublimirt werden und verdichtet sich alsdann in prächtigen Krystalltafeln, die dem Naphtalin ähneln. Es schmilzt bei mässiger Wärme und siedet bei höherer Temperatur mit theilweiser Zersetzung. Sein Dampf schmeckt intensiv süss. Bordioxäthyl kann als Anhydrid einer zweibasischen Säure betrachtet werden: das Bordioxäthylidiäthylat würde alsdann der Aether dieser Säure sein, wie der flüchtige eben beschriebene Körper das Hydrat der Säure selbst vorstellen würde. Dieses letztere

röthet in der That blaues Lakmuspapier, aber in anderen Beziehungen sind seine sauren Eigenschaften sehr verhüllt, und ich bin nicht im Stande gewesen, damit bestimmte Salze zu bilden. Es besitzt daher kaum einen starken Anspruch auf einen Platz unter den Säuren.

Veranlasst durch die Erwägung, dass Boräthyl durch die Substitution des Aethyl in Zinkäthyl für Sauerstoff in Borsäure gebildet wird, drückten Duppa und ich die Reaction in folgender Weise aus:



Borsaurer Aether. Zinkäthyl. Boräthyl. Zinkäthylat.

Eine andere aber weniger wahrscheinliche Ansicht über die Verwandlung hat Kekulé (Lehrbuch der organ. Chem. p. 489) gemacht, aber es ist früher erörtert (dies. Journ. LXXXVII, 224), dass für sie keine entscheidenden Beweise aufzubringen sind.

Bormethyl.

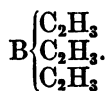
Wenn man eine concentrirte ätherische Lösung von Zinkmethyl zu borsauerm Aether setzt, so bemerkt man eine Temperaturerhöhung von 8—10° C., während sich gleichzeitig ein sehr stechender Geruch entwickelt. Dieser Geruch ist, obwohl er mit dem von Boräthyl Aehnlichkeit hat, doch weit kräftiger und wirkt auch reizender auf die Schleimhäute ein. Man beobachtet ein langsames Hervorbrechen von selbstentzündlichem Gas, welches mit einer glänzend grünen Flamme brennt, und diese Gasentwicklung wird stärker durch die Wärme der Hand an der Flasche. Vorläufige Versuche ergaben, dass das Gas fast unlöslich in Wasser, aber fast vollständig löslich in Alkohol war, indem der ungelöst bleibende Rückstand sich als Grubengas erwies, welches von der Einwirkung des Alkohols auf Spuren von Zinkmethyldampf, womit das Gas verunreinigt war, her stammt. Das Gas wurde durch eine Kältemischung von Eis und Salz nicht verdichtet. Es wurde mit Ausnahme weniger Procen te Grubengas augenblicklich von wässrigem Ammoniak gelöst, welches das Gas unverändert beim Neu-

tralisiren mit einer Säure wieder abgab. Concentrirte Schwefelsäure war ohne Einwirkung auf das Gas. Diese Daten führten zu folgender Methode, das Gas in reinem Zustande zu sammeln. Ungefähr 2 Unzen borsaurer Aethers wurden in einer kleinen Flasche mit etwas mehr als seinem eignen Volum einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl von solcher Stärke vermischt, dass sie in hohem Grade selbstentzündlich war. Die Flasche wurde lose verkorkt in eiskaltes Wasser gestellt und eine Reihe von Stunden stehen gelassen, bis die Reaction vollendet war: hierauf wurde sie mit einer gebogenen Röhre verbunden, welche durch einen Kork ging und bestimmt war, das Gas in eine zweite Flasche zu führen, welche in einer Kältemischung aus Eis und Salz stand; aus dieser Flasche ging das Gas in eine dritte, welche ungefähr $\frac{1}{2}$ Unze starke Ammoniaklösung enthielt. Die Luft im ganzen Apparat wurde nun durch Stickstoff verdrängt, und die Flasche, welche den borsaurer Aether und das Zinkmethyl enthielt, aus dem eiskalten Wasser entfernt. Unmittelbar darauf begann eine langsame Gasentwicklung und dieser wurde die angemessene Geschwindigkeit dadurch gegeben, dass die Entwicklungsflasche in kaltes Wasser getaucht wurde, welches sehr allmählich erwärmt wurde. Während das Gas durch die Kältemischung ging, verlor es fast seinen ganzen Gehalt an Aether- und Zinkmethyldampf, womit es verunreinigt war, und als es die Ammoniaklösung erreichte, wurde die Borverbindung augenblicklich absorbiert, während andere Gase, wenn gegenwärtig, durch das Ammoniak frei durchgingen und in die Atmosphäre entwichen. Die Ammoniaklösung wurde bald mit einer Schicht einer leichteren Flüssigkeit bedeckt, welche an Quantität zunahm, bis der Gasstrom aufhörte. Die Ammoniakflasche wurde jetzt von den übrigen Theilen des Apparats gelöst und für die nächste Operation aufbewahrt. Der Rückstand in der Entwicklungsflasche erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Es blieb jetzt nur noch übrig, die gasige Borverbindung aus ihrer Verbindung mit Ammoniak zu befreien. Zu diesem Zwecke wurde die Ammoniakflasche mit einer

Trichterröhre, die unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigte, und mit einer Gasentwickelungsröhre, welche zu einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat führte, versehen, das andere Ende des Apparats stand mit einem Quecksilbergasometer in Verbindung. Um bei der Austreibung des selbstentzündlichen Gases aus seiner Ammoniakverbindung Explosionen zu vermeiden, wurden sämtliche lufterfüllten Theile des Apparats mit Stickstoff angefüllt. Nach diesen Vorbereitungen wurde verdünnte Schwefelsäure allmählich durch den Trichter unter häufigem Umschütteln des Flascheninhaltes zugegossen. Nachdem der Ueberschuss an Ammoniak abgesättigt worden war, entwickelte sich reichlich Gas und der zeitweilige Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure durch die Trichterröhre diente dazu, einen beständigen Gasstrom zu unterhalten. Als das aus dem Quecksilbergasometer entweichende Gas durch seine vollkommene Lösung in Ammoniak die Abwesenheit jeglichen Stickstoffs im Apparat auswies, wurde die Mündungsröhre des Gasometers geschlossen und das Gas in hinreichender Menge für die folgenden Experimente gesammelt.

Die folgenden Bestimmungen sammt der Analyse seiner Ammoniakverbindung beweisen, dass diess Gas Bormethyl und dass folgendes seine Formel ist:

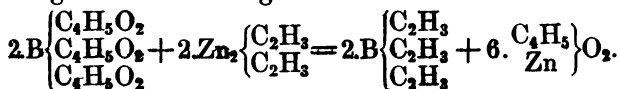


Eine unbestimmte Quantität des Gases wurde vorsichtig über glühendes Kupferoxyd geleitet, die Kohlensäure und das Wasser gesammelt und gewogen. 0,5875 Grm. Kohlensäure und 0,3664 Grm. Wasser wurden erhalten. Die Zahlen geben eine atomistische Relation von Kohlenstoff zu Wasserstoff = 2 : 3.

Eine spezifische Gewichtsbestimmung des Gases gab die Zahl 1,9108, genau stimmend mit dem berechneten specifischen Gewicht des Bormethyl, welches 1 Vol. Bordampf und 3 Vol. Methyl Dampf enthält, welche 4 Vol. zu 2 Vol. condensirt sind.

1 Vol. Bordampf	0,75319
3 Vol. Methyl	3,10956
	3,86275
	2 = 1,93137.

Bormethyl wird aus borsauerm Aether und Zinkmethyl nach folgender Reaction gebildet:



Borsaurer Aether. Zinkmethyl. Bormethyl. Zinkäthylat.

Die Bildung von Bormethyl unter diesen Umständen beweist, dass die correspondirende Aethylverbindung nicht durch Elimination des sämmtlichen Sauerstoffs aus borsauerm Aether, sondern durch wirkliche Substitution von 3 At. Aethyl für die 3 At. Sauerstoff der Borsäure gebildet wird — eine Art der Substitution, die vollkommen mit der Bildungsweise zahlreicher organischer Verbindungen übereinstimmt.

Bormethyl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, durchsichtiges Gas, das einen eigenthümlichen und unerträglichen stechenden Geruch besitzt, die Schleimhäute reizt und reichliches Thränen der Augen bewirkt. Seine specifische Dichte ist 1,93137. Es bleibt gasig, wenn es einer Kälte von -16°C . ausgesetzt wird, aber bei 10°C . unter einem Druck von 3 Atmosphären, wird es zu einer farblosen, durchsichtigen und sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. In Berührung mit atmosphärischer Luft fängt es von selbst Feuer und verbrennt mit einer glänzenden grünen Flamme, die bei beträchtlichem Umfange der Flamme sehr russig ist. Wenn das Gas durch eine Röhre von $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser in die Luft geht, ist der Betrag an Rauch überraschend gross: 2 oder 3 Cub.-Z. Gas, in dieser Weise verbraucht, füllten die Luft eines geräumigen Zimmers mit grossen Kometähnlichen Streifen von kohlenstoffhaltiger Substanz an. Diese wunderbare Erscheinung rührt wahrscheinlich, wenigstens theilweise, von der Bildung eines oberflächlichen Ueberzugs von Borsäure her, welcher die Kohletheilchen

einhüllt und ihre Verbrennung verhindert. Plötzlich mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischt explodirt Bormethyl mit grosser Heftigkeit. In Berührung mit atmosphärischer Luft zeigt sowohl Bormethyl als auch der Dampf von Boräthyl zwei verschiedene Arten von freiwilliger Verbrennung wie früher angeführt ist (s. dies. Journ. LXXXVII, 225). Es findet beim langsamen Ausströmen und Brennen mit blauer Flamme nur theilweise Oxydation statt, und unter den so gebildeten Producten findet sich Bormethyl und Boräthyl mit dem ihnen eigenen stechenden Geruch. Wenn andererseits diese Körper schneller in die Luft strömen, geht die züngelnde blaue und fast kalte Flamme in die grüne und heisse, die oben erwähnt ist, über. Ich habe die Spectra der 2 verschieden gefärbten Flammen der nämlichen Verbindung nicht untersucht, aber sie werden ohne Zweifel ein verschiedenes Aussehen darbieten, indem sie so ein neues Beispiel von der Abhängigkeit der Spectra von der Temperatur darbieten — eine Erscheinung, worauf Dr. Tyndall und ich vor Kurzem in Bezug auf Lithium (dies. Journ. LXXXVI, 255) aufmerksam gemacht haben.

Concentrirte Schwefelsäure hat keine Einwirkung auf Bormethyl; mit Jodwasserstoffgas gemischt, erleidet es keine Veränderung; aber andererseits wird es leicht von Lösungen der fixen Alkalien und des Ammoniaks absorbirt. Wenn ein Strom des Gases vermischt mit seinem halben Volumen Grubengas durch eine Schicht starker Ammoniaklösung von nur $\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe streicht, so entgeht nicht eine Spur von Bormethyl der Absorption.

Bormethyl-Ammoniak.

Bormethyl-Ammoniak, $(\text{NH}_3 + \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$, dessen Darstellung früher erwähnt ist (dies. Journ. LXXXVII, 225), scheidet sich aus seiner ätherischen Lösung in prächtigen dendritischen Krystallen aus, welche der Luft ausgesetzt, schnell ohne Rückstand sich verflüchtigen. Sie besitzen einen kaustischen und bitteren Geschmack und einen sehr eigenthümlichen Geruch, indem sowohl der Geruch von Bormethyl als auch der von Ammoniak erkannt werden

kann. Schmelzpunkt 56° C., Siedepunkt ungefähr 110° C. In einem Luft- oder besser Kohlensäurestrom sublimirt es bei sehr mässiger Wärme und verdichtet sich zu prächtigen baumartigen Krystallen. Bestimmungen der specifischen Dichte seines Dampfes bei 3 verschiedenen Temperaturen gaben die Zahlen 1,251, 1,258 und 1,250, welche anzeigen, dass der Dampf von Bormethyl-Ammoniak aus gleichen Volumen Bormethyl und Ammoniak, ohne Condensation vereinigt, besteht.

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Vol. Bormethyl} \quad 1,93137 \\ 1 \text{ Vol. Ammoniak} \quad 0,5873 \\ \hline 2,51867 \\ \hline 2 = 1,25933. \end{array}$$

Es ist also die Formel von Bormethyl Ammoniak eine 4 Volumenformel ($\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{ Vol.}$) ein Condensationszustand, der gewöhnlich als abnorm angesehen wird, und der, wenn er auftritt, allgemein durch die Annahme einer Zersetzung des Körpers im Augenblick der Verwandlung in Dampf erklärt wird. Der Beweis der Trennung oder Integrität der Dampfmoleküle von Bormethyl-Ammoniak würde in Verbindung mit jenen sogenannten anomalen Dampfdichten interessant sein, aber ich bedaure die Unmöglichkeit, irgend eine entscheidende Lösung dieses Problems darzubieten. Die zu überwindende Schwierigkeit ist die, ein Reagens zu finden, welches Bormethyl-Ammoniak bei höheren Temperaturen nicht zersetzt, sondern aus einer Mischung von Ammoniak mit Bormethyl, bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt von Bormethyl-Ammoniak nur das Ammoniak absorbiren würde. Chlorcalcium zersetzt Bormethyl-Ammoniak nicht, sondern, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur leicht Ammoniak absorbirt, lässt es bei 110° sämtliches Ammoniak entweichen. Chlorzink zersetzt Bormethyl-Ammoniak noch bevor das letztere flüchtig wird. Das nämliche gilt von allen starken Säuren, wesshalb dieselben nicht anwendbar sind, während trockne Borsäure Ammoniak selbst bei gewöhnlichen Temperaturen nicht absorbirt. Die noch am besten zu dieser Reaction geeignete Substanz war trocknes und frisch geschmolzenes Kupferchlorid. Das Salz zersetzt Bormethyl-Ammoniak nicht

unter dem Siedepunkt des letzteren, während es bei einer Temperatur von 160° C. leicht Ammoniak absorbiert und zurückhält. Ich will nun die Art und Weise beschreiben, in der ein Versuch mit dieser Substanz ausgeführt wurde, sowie die Resultate, welche gewonnen wurden. Eine Quantität von Bormethyl-Ammoniak wurde in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte Röhre gebracht und letztere in eine mit Quecksilber gefüllte Wanne getaucht. Das Ganze wurde nun in ein Oelbad gesetzt und erwärmt, bis die Borverbindung dampfförmig geworden war, deren Volumen bei bekannter Temperatur und Druck notirt wurde. Nach dem Erkalten des Apparats wurde ein Stück Kupferchlorid in die Röhre aufsteigen gelassen und das Ganze wieder erwärmt. Die Borverbindung schmolz bald und hüllte das Stückchen Kupferchlorid ein: sowie die Temperatur sich dem Siedepunkt des Bormethyl-Ammoniak näherte, so siedete letzteres langsam von dem Kupferchlorid ab und das Volumen des Dampfes war das nämliche, wie bei dem vorigen Versuch. Das Quecksilber in der Röhre blieb 2—3 Minuten ruhig stehen; darauf stieg es aber allmählich in die Höhe, und die Contraction des Dampfolumens setzte sich fort, bis es genau auf die Hälfte reducirt war, wie folgende Zahlen zeigen:

Corrigirtes Dampfolumen vor der Behandlung
mit Kupferchlorid

35,67 C.C.

Ditto nach der Behandlung mit Kupferchlorid

17,85 „

Durch Behandlung mit Kupferchlorid wurden 100 Vol. Dampf auf 50,04 Vol. reducirt und der Rückstand bestand aus reinem Bormethylgas. Es ist klar, dass diese Absorption entweder von der Zersetzung des Bormethyl-Ammoniaks durch Kupferchlorid bei höherer Temperatur oder von der Zersetzung der Borverbindung in gleiche Volumina Bormethyl und Ammoniak durch Hitze herrühren kann, wobei das letztere dann durch Kupferchlorid absorbiert wird. Unglücklicherweise ist das Resultat des Experiments nicht entscheidend genug weder für die Annahme der einen noch der anderen von diesen Hypothesen, obgleich die Bildung des Dampfes und seine zeitweilige Existenz in Berührung mit Kupferchlorid mehr für die erste als für die

zweite Ansicht spricht und so darauf hindeutet, dass der Dampf von Bormethyl-Ammoniak aus gleichen Volumen Ammoniak und Bormethyl, ohne Condensation vereinigt, besteht, ein Resultat, das sich mit der sehr allgemein beobachteten Regel in Uebereinstimmung befinden würde, dass wenn zwei Gase oder Dämpfe sich in gleichen Volumibus vereinigen, das Volumen der Verbindung gleich ist dem seiner Constituenten.

Das Verhalten des Bormethyl-Ammoniaks zu Sauerstoff, zu den Alkalien und alkalischen Erden ist früher (a. a. O. p. 226) angegeben.

Phosphorwasserstoff (PH_3) hat keine Einwirkung auf Bormethyl. Eine Mischung gleicher Volumina beider Gase ist selbstentzündlich und brennt mit einer gelblichweissen Flamme, in welcher das charakteristische Grün, das dem verbrennenden Bormethyl angehört, nicht mehr wahrzunehmen ist.

Die grosse Schwierigkeit, um nicht zu sagen Gefahr, welche mit der allmählichen Oxydation beträchtlicher Quantitäten eines gasigen und selbstentzündlichen Körpers, wie Bormethyl, verknüpft ist, hat mich abgehalten, diese Verbindung in ihren Oxydationsproducten zu studiren, wie es beim Boräthyl geschah. Mit einer allmählichen gesteigerten Quantität Sauerstoff behandelt scheint sich indessen Bormethyl wie Boräthyl zu verhalten, und die gebildeten Verbindungen sind wahrscheinlich homolog mit Bordioxäthyl-Diäthylat und Dihydrat.

Zum Schluss kann es kaum zweifelhaft sein, dass die Wirkung von borsäurem Aether auf die Zinkverbindungen der übrigen Alkoholradicale die Homologen der hier beschriebenen Körper hervorbringen würde. Es kann noch bemerkt werden, dass die Existenz von Körpern wie Bordioxäthyl, in welchem $\frac{1}{2}$ des Sauerstoffs im Borsäureanhydrid durch Aethyl ersetzt ist, jede vermuthete Analogie zwischen Kohlensäure und Borsäure aufhebt, während sie beweist, dass die Zusammensetzung der letzteren durch die Formel BO_2 oder irgend ein Multiplum derselben ausgedrückt wird. Gegenwärtig beschäftige ich mich mit dem Studium

der Wirkung von Zinkäthyl und Natriumäthyl auf die Aether von Kieselsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure.

III.

Ueber die Hydrüre der Alkoholradicale, welche in den Destillationsproducten der Kannelkohle sich finden.

Die bei der trocknen Destillation der Kohle entstehenden leichten Oele finden jetzt so ausgedehnte Anwendung in Künsten und Gewerben, dass man mit dem von den Leuchtgasfabriken gelieferten Material nicht mehr ausreicht, sondern direct zu diesem Zweck Kohlen destillirt. Diess geschieht z. B. in Gorton bei Manchester mit der Wigan-Kannelkohle in Retorten, deren obere Theile so kühl als möglich gehalten werden. Ein solches von J. Barrow geliefertes Oel ist es, welches C. Schorlemmer auf seinen Gehalt an Hydrüren der Alkoholradicale untersucht hat (*Journ. Chem. Soc. XV, p. 419*).

Das rohe Oel, welches einen Geruch nach Ammoniumbasen hat, verliert denselben durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und bekommt dann den knoblauchähnlichen nach den höheren C_nH_n .

Bei der Destillation desselben geht ein kleiner Theil schon unter $20^\circ C.$, ein beträchtlicher zwischen 35 und $45^\circ C.$, viel weniger zwischen 45 und 65° über, und jenseits 65° destilliren ungefähr gleiche Theile für jede 5° Steigerung der Temperatur. Inzwischen ist es nicht möglich, durch fractionirte Destillationen ein Product von constantem Siedepunkt zu gewinnen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf das Oel, oft bis zur Entzündung; kühlte man dabei, so wird ein Theil des Oels gar nicht angegriffen, ein anderer liefert Nitroverbindungen. Der Verf. hat sich zunächst mit den

ersteren Kohlenwasserstoffen beschäftigt, welche in dem unter 120° C. siedenden rohen Oel enthalten sind. Zur Abscheidung derselben schlug der Verf. folgenden Weg ein.

Das rohe Oel wurde mit einem gleichen Volum käuflicher Schwefelsäure geschüttelt und ein Paar Tage stehen gelassen, das Obenaufschwimmende abgezogen, mit Wasser gewaschen und destillirt. Das Destillat wurde nach G. Williams Methode durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Salpetersäure von Benzol und Toluol befreit und der unangegriffene Theil über Kali getrocknet und über Natrium mehrmals rectificirt. Dieses Rectificat gab bei fractionirter Destillation folgende Verbindungen:

Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ mit dem Siedepunkt 39—40° C.

Caproylwasserstoff $C_{12}H_{14}$ mit dem „ 68—70° „

Oenanthylwasserstoff $C_{14}H_{16}$ mit dem „ 98—99° „

Caprylwasserstoff $C_{16}H_{18}$ mit dem „ 119—120° C.

Dass diese Kohlenwasserstoffe die Hydrüre der Alkoholradicale seien, beweist ihre Umwandlung durch Chlor in die betreffenden Chloride.

Der *Amylwasserstoff* ist eine dünne leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ähnlich dem des Chloroforms. Spec. Gew. 0,636 bei +17° C. Siedepunkt 39—40° C. Dampfdichte 2,497 (berechnet 2,493). Er brennt mit helleuchtender, nicht russender Flamme und hat die von Frankland beschriebenen Eigenschaften mit Ausnahme des höheren Siedepunkts; bei 30° konnte der Verf. kein stetiges Product erhalten.

Der *Caproylwasserstoff* (Hexylhydrür) ist ein leicht bewegliches Liquidum von schwachem angenehmen Geruch, welches mit leuchtender russiger Flamme brennt. Siedepunkt 68—70°. Spec. Gew. = 0,678 bei 15,5 C. Dampfdichte 2,98 (berechnet 2,98). Der von Williams (s. dies. Journ. LXXII, 176) Propyl genannte Körper ist ohne Zweifel Caproylwasserstoff, der auch von Cahours und Pelouze im amerikanischen Steinöl gefunden wurde (s. dies. Journ. LXXXVIII, p. 314).

Der *Oenanthylwasserstoff* ist dem vorigen sehr ähnlich in Consistenz, Geruch und Brennart. Siedepunkt 98—99° C.

Spec. Gew. = 0,709 bei 17,5°. Dampfdichte 3,49 (berechnet 3,46). Mit Chlorgas erhitzt er sich und entwickelt Salzsäure. Die Producte zersetzen sich bei der Destillation theilweis, ein grosser Theil aber geht unzersetzt über und aus diesem kann man die Verbindung $C_{14}H_{15}Cl$ gewinnen. Sie hat 150—152° Siedepunkt, ist farblos, angenehm riechend, mit russender grünesäumter Flamme brennend und von 0,891 spec. Gew. bei 19° C.

Erhitzt man das *Chloroentanhyll* mit einer weingeistigen Lösung essigsäuren Kalis bis 130° C. in zugeschmolzenen Röhren, so findet vollständige Wechselersetzung statt und bei Zusatz von Wasser scheidet sich *essigsaurer Oentanhylläther* als leichtes Oel von starkem Birnengeruch aus. Dieser Aether liefert mit alkoholischer Kalilösung den *Oentanhyllalkohol* von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch.

Einige Chlorverbindungen von höherem Siedepunkt und unzersetzt destillirbar bilden sich nebenher. Sie gaben mit Natrium einen Kohlenwasserstoff von 95—100° Siedepunkt und dem Geruch und der Zusammensetzung des Oentanhyllens $C_{14}H_{14}$.

Der *Caprylwasserstoff* (Octylhydrür) ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften den beiden vorigen Kohlenwasserstoffen. Siedepunkt 119—120°. Spec. Gew. = 0,719 bei 17,5°. Dampfdichte 3,98 (berechnet 3,95). Der von Williams (s. dies. Journ. LXXII, 176) als Butyl beschriebene Kohlenwasserstoff ist ohne Zweifel Caprylwasserstoff.

Chlor wirkt auf Octylhydrür ähnlich wie auf Hexylhydrür. Der ohne Zersetzung flüchtige Antheil des Products liefert bei fractionirter Destillation eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit von 170—172° C. Siedepunkt und der Zusammensetzung des *Caprylchlorürs* $C_{16}H_{17}Cl$. Dieses hat einen schwachen Orangegeruch, 0,892 spec. Gew. bei 18° C. und brennt mit russender grünesäumter Flamme. Es zersetzt sich mit essigsäurem Kali ebenso wie Oentanhyllchlorür.

Auch hierbei bilden sich noch Chlorverbindungen von höherem Siedepunkt, welche mit Natrium den von Bouis beschriebenen blauen Körper geben. Durch wiederholte

Behandlung mit Natrium bei höherer Temperatur erhält man einen Kohlenwasserstoff vom Geruch und der Zusammensetzung des Caprylens $C_{16}H_{34}$, der jedoch nicht wie Bouis angiebt bei 125° , sondern zwischen 115 und 117° C. siedet und die Dampfdichte 4,17 (berechnet 3,88) besitzt.

Die Oele aus der Kannelkohle von höherem Siedepunkt als die hier beschriebenen enthalten ebenfalls Substanzen, welche durch die stärksten Säuren nicht angegriffen werden und der Verf. muthmasst, dass die sogenannten Paraffine höhere Glieder dieser Reihe sind.

IV.

Ueber die Bildung der Jodide der Alkoholradicale aus Boghead-Naphta.

Die Möglichkeit, von den zweibasischen Radicalen zu den einbasischen durch Hinzufügung von Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff mittelst einer Wasserstoffsäure zu gelangen, ist zuerst von Berthelot gezeigt worden. Die Reaction mit Jodwasserstoffsäure wird durch die Gleichung $C_nH_n + HJ = C_nH_{n+1}J$ dargestellt.

Diese Reaction hat Gr. Williams die besten Dienste geleistet, als er seine Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe fortsetzte, welche während der Destillation von Bogheadkohle gebildet werden (*Journ. of the Chem. Soc. XV, p. 359*).

Die ersten Experimente wurden gemacht, um Aufschluss zu erhalten, ob die Homologe von Benzol und von Grubengas durch Verdünnung die Wirkung der Wasserstoffsäuren auf die verhältnissmässig kleine Quantität des gegenwärtigen Kohlenwasserstoffes verhindern würden. Es schien, als wenn diess mit Salzsäure der Fall sein würde. Der Verf. ging darauf mit Erfolg auf rauchende Jodwasser-

stoffsäure von 1,8 bis 1,9 specifische Dichte zurück; eine weniger concentrirte Säure hat nur geringe Wirkung.

Der folgende Process schien die Jodide bequemer als irgend ein anderer bis jetzt versuchter zu liefern. Die Naphta von einem dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoff entsprechenden Siedepunkt wurde in eine Flasche mit 3 bis 4 Fuss langem Halse gebracht. Nachdem ungefähr das halbe Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure zugefügt worden war, wurde die Mischung 2 oder 3 Stunden cohobirt. Der Hals wurde hierauf abgeschlagen und durch eine gebogene Röhre ersetzt, die mit einem Condensirungsapparat verbunden war. Als jetzt eine gelinde Wärme angewandt wurde, destillirten die nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffe ab. Nachdem der flüchtigere Theil in dieser Weise entfernt worden war, wurde die Destillation in einem Strome Wasserdampf fortgesetzt, bis das Destillat in Wasser zu sinken begann. Die Vorlage wurde alsdann gewechselt und das Product für sich gesammelt.

In dieser Weise vorgehend, hat der Verf. aus Boghead-Naphta die Jodide von Amyl, Oenanthyl, Capryl und Pelargonyl gewonnen. Es ist daher offenbar, dass man aus Boghead-Naphta eine fast unbegrenzte Anzahl von Producten gewinnen kann, von denen einige zu solchen organischen Gruppen gehören, die bis jetzt noch fast gar nicht untersucht worden sind.

Da die Mengen der bis gegenwärtig dargestellten Jodide zu gering gewesen sind, um directe Analysen davon anzustellen, war es nothwendig, eine Reaction anzuwenden, vermittelt der man aus einer geringen Quantität von Jodid eine verhältnissmässig grosse Menge einer Substanz, die leicht zu reinigen und zu analysiren ist, gewinnen kann. Hierzu schien nichts geeigneter, als die Ammoniakverbindungen, weil ein geringer Betrag von Basis schon eine reichliche Quantität Platinsalz liefert.

In dieser Absicht wurden die Jodide in starken Röhren mit überschüssigem in Alkohol gelöstem Ammoniak verschlossen, und 12 Stunden lang auf 100° C erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren blieb nach Uebersättigung der Flüssig-

keit mit Salzsäure eine geringe Quantität Oel unaufgelöst, welches sorgfältig entfernt wurde. Der lösliche Theil wurde dann fast zur Trockne verdampft, um den Alkohol und die Spuren von Kohlenwasserstoffen zu entfernen. Die Lösung, mit überschüssigem Kalihydrat destillirt, lieferte Ammoniak und eine ölige Basis. Bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat schied sich das Alkaloid fast vollständig ab; es wurde nach der Destillation in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Platinchlorid behandelt. Die Stärke der Lösung wurde so regulirt, dass keine unmittelbare Fällung eintrat. Als das Schälchen, welches diese Mischung enthielt, mehre Stunden über Schwefelsäure stand, schied sich das Salz in der Regel in schönen Krystallen aus. In dieser Weise wurden die Platinsalze von Amylamin, Oenanthylamin, Caprylamin und Pelargylamin dargestellt. Die 1. und 4. dieser Basen sind ganz neu, und keine von ihnen ist zuvor aus einem Homologen von ölbildendem Gas dargestellt worden.

Platinsalz von Amylamin.

Amylen ist in der Boghead-Naphta in so geringer Quantität vorhanden, dass nur eine geringe Menge Jodamyl erhalten werden konnte. Man erkannte die salzsaure Verbindung sogleich an dem eigenthümlichen fettigen Aussehn; und das Platinsalz krystallisirte in schönen Blättchen, genau dem Salz ähnelnd, das der Verf. so oft Gelegenheit hatte, nach den gewöhnlichen Prozessen darzustellen. — Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2135 Grm. Platinsalz von Amylamin gaben 0,0715 Grm. Platin.

II. 0,2004 Grm. Platinsalz von Amylamin gaben 0,0682 Grm. Platin.

Oder in Procenten:

Experiment.		Mittel.	Theorie.
I.	II.		
33,48	34,13	33,76	33,76.

Platinsalz von Oenanthylamin.

Der Verf. hat bereits die Gegenwart von Oenanthylen in Boghead-Naphta nachgewiesen (Phil. Trans. 1858). Die Quantität von gebildetem Oenanthyljodid scheint sehr gering zu sein, und es liess sich nur für eine Bestimmung hinreichendes Platinsalz gewinnen. Es bestand aus schön orange gefärbten Blättchen.

0,1186 Grm. Platinsalz von Oenanthylamin gaben 0,0366 Grm. Platin.

Experiment.	Theorie.
30,86	30,79

Platinsalz von Caprylamin.

Das Capryljodid scheint leichter, als die anderen gebildet zu werden. Die Krystalle des Platinsalzes der correspondirenden Basis bestanden aus schön goldenen Blättern, von denen einige einen viertel Zoll Durchmesser hatten. Sie waren löslich in Alkohol und Aether; das Salz wurde daher mit ein wenig Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Mehrere Grammen wurden mit Leichtigkeit dargestellt.

Folgende Zahlen wurden bei der Analyse erhalten:

I. 0,324 Grm. Platinsalz von Caprylamin gaben 0,3616 Grm. Kohlensäure und 0,1906 Grm. Wasser.

II. 0,2195 Grm. Platinsalz von Caprylamin gaben 0,0645 Grm. Platin.

III. 0,2084 Grm. Platinsalz von Caprylamin gaben 0,0614 Grm. Platin.

IV. 0,2028 Grm. Platinsalz von Caprylamin gaben 0,0596 Grm. Platin.

V. 0,2066 Grm. Platinsalz von Caprylamin gaben 0,0616 Grm. Platin.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.	Berechnung.
Kohlenstoff	28,73					28,73	C ₁₈ 96 28,62
Wasserstoff	6,17					6,17	H ₂₀ 20 5,96
Stickstoff							N 14 4,17
Chlor							Cl ₃ 106,5 31,74
Platin		29,38	29,46	29,39	29,81	29,51	Pt 99 29,51
							335,5 100,00

Die erste und vierte Analyse wurde mit derselben Probe ausgeführt; die zweite, dritte und fünfte jedesmal mit besonderen Proben.

Platinsalz von Pelargylamin.

Das Jodpelargyl wurde aus Boghead-Naphta in hinreichender Quantität erhalten, um das bis dahin unbekannte flüchtige Alkaloid Pelargylamin zu erhalten. Die Krystalle des Platinsalzes, obwohl von einem reichen Goldgelb, waren weniger schön, als die übrigen und sinterten beim Trocknen bei 100° C etwas zusammen. Sie wurden indessen nicht im Geringsten entfärbt. Die beigefügten Zahlen geben die Resultate der Analysen;

I. 0,3978 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,4474 Grm. Kohlensäure und 0,2304 Grm. Wasser.

II. 0,1184 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,0340 Grm. Platin.

III. 0,2132 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,0604 Grm. Platin.

IV. 0,2364 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,0678 Grm. Platin.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.	Berechnet.	
Kohlenstoff	30,70				30,70	C ₁₈	108 30,90
Wasserstoff	6,44				6,44	H ₂₂	22 6,30
Stickstoff						N	14 4,01
Chlor						Cl ₂	106,5 30,47
Platin		28,71	28,33	28,68	28,57	Pt	99 28,32
							349,5 100,00

Jede Platinbestimmung wurde mit einer besonderen Probe gemacht.

Es ist klar, dass mehrere der wirklichen Radicale jetzt dargestellt werden können, indem man auf die übrigen Jodide Natrium einwirken lässt.

V.

Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs.

Der chemische Prozess, vermöge dessen sich unter den bekannten Umständen das Senföl bildet, ist bisher noch so wenig klar und zweifellos gewesen, dass man selbst die Existenz von Bussy's myronsaurem Kali hie und da bestritt. Es haben daher H. Will und W. Körner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 257) die Untersuchung darüber von Neuem aufgenommen und wesentlich mehr Licht über diesen merkwürdigen chemischen Prozess verbreitet.

Zur Darstellung des myronsauren Kali's verarbeiteten die Verf. mehre Centner schwarzen Senfsamens in kleinen Portionen von etwa 2 Pfd. auf einmal, um die Gewinnung des Salzes durch Metallgefässe (die bei Anwendung grösserer Mengen erforderlich gewesen sein würden) nicht zu gefährden. Der nicht entölte Samen wurde mit dem gleichen bis $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht 80—85 procentigen Weingeistes eine Zeitlang gekocht, dann heiss abgepresst und dieselbe Operation nochmals wiederholt. Der rückständige Presskuchen erlitt eine erstmalige Digestion mit dem 3fachen Gewicht kalten Wassers während 12 Stunden, hierauf eine zweite mit dem 2fachen Gew. Wasser während 2 Stunden. Die wässrigen Flüssigkeiten dampfte man mit etwas aufgeschlämmten kohlelsauren Baryt im Wasserbad schnell zur Syrupdicke und kochte den Syrup mit 85 procentigen Weingeist zweimal aus. Die weingeistigen Lösungen, welche man von einem in ihnen entstandenen gelblichen Niederschlag abfiltrirt, werden destillirt und der Rückstand in flachen Schalen der Krystallisation überlassen. Nach mehren Tagen scheiden sich nadelförmige Krystalle des myronsauren Kalis aus, die durch Anrühren mit 75 procentigem Weingeist, Abpressen und öfteres Umkrystallisiren aus 84—90 procentigem Alkohol schliesslich farblos erhalten werden können. Die Mutterlaugen davon verarbeitet man am besten auf Cyanallyl (s. u.).

Das *myronsaure Kali* bildet aus Wasser durchsichtige glasglänzende kurze Prismen, aus Weingeist kleine seiden-glänzende wawellitartig gruppirte Nadeln, geruchlos, von kühlend bitterm Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem, fast nicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral und sind inactiv in polarisirtem Licht.

Die Krystalle des Salzes sind wasserfrei und bestehen aus $C_{20}H_{18}NKS_4O_{20}$ diese Formel zerlegt sich in



welche drei Producte sehr leicht aus dem Salze zu gewinnen sind.

Durch Zersetzung mit Weinsäure lässt sich die Myronsäure frei machen und an Baryt binden, man erhält jedoch nur schwer ein von Kali freies Barytsalz, welches durchsichtige Tafeln $C_{20}H_{18}NBaS_4O_{20}$ bildet.

Die Myronsäure, auch wenn sie an Basen gebunden ist, zersetzt sich sehr leicht und als stetes Zersetzungsproduct treten Zucker und Schwefelsäure, als häufiges das Senföl auf, je nach der Einwirkung, durch welche die Zersetzung bewerkstelligt wird. Nach den Versuchen der Verf., die nachstehend angeführt werden sollen, ist es wohl nicht zweifelhaft, dass die Gruppe des Zuckers und der Schwefelsäure in der Myronsäure fertig gebildet da sind, während die des Senföls nur potentialiter vorhanden ist. Je nach der Natur der chemischen Einwirkung bleibt Schwefel mit dem Cyanallyl beisammen und liefert Senföl, oder er scheidet sich isolirt ab und lässt Cyanallyl frei, oder aber es findet beides statt. Sicher steht fest, dass von den Zusammensetzungsbestandtheilen des Senföls ein Theil des Kohlenstoffs mit Stickstoff zu Cyan, der andere Theil mit Wasserstoff zu Allyl vereinigt ist.

Die besonderen Zersetzungserscheinungen der Myronsäure erläutern folgende Versuche:

Myrosin oder der frisch bereitete wässrige Auszug des

weissen Senfsamens zerlegen das myronsaure Kali ziemlich schnell, indem die neutrale und klare Lösung sauer wird, sich trübt und nach Senföl riecht. Die Lösung enthält freie Schwefelsäure und Traubenzucker (s. unten) und der Bodensatz besteht aus organischer Materie des Ferments und freiem Schwefel. Der letztere weist darauf hin, dass noch ein weiteres schwefelfreies Zersetzungsproduct entstehen muss. — Emulsin, Bierhefe oder Speichel erregen im myronsauren Kali keine Gährung.

Wird myronsaures Kali mit etwas Barytwasser gekocht, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab und Senföl entwickelt sich. Macht man die Lösung des myronsauren Kalis mit Barytwasser alkalisch, so scheidet sich nach kurzer Zeit ebenfalls schwefelsaurer Baryt ab und der Betrag desselben enthält die Hälfte des gesammten im Kalisalz enthaltenen Schwefels. Dieser Antheil Schwefel ist also als Schwefelsäure fertig gebildet vorhanden. Das Filtrat vom Barytsulfat riecht nicht nach Senföl, enthält nach Behandlung mit Kohlensäure noch Baryt gelöst und giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen in Essigsäure löslichen flockigen weissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen sich schwärzt ohne Senföl abzugeben.

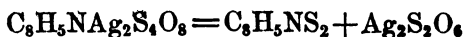
Wird myronsaures Kali mit Barytwasser im Ueberschuss einige Zeit erwärmt, so enthält das Filtrat Schwefelbaryum und Zucker, gleichzeitig entweicht Ammoniak. Die organische Substanz also, welcher die fällbare Schwefelsäure entzogen ist, zerfällt in neutraler Lösung leicht in Zucker und Senföl, in alkalischer dagegen in Schwefelmetall und andere Körper (wahrscheinlich Cyanallyl und dessen Zersetzungsproducte).

Kalilauge von 1,28 sp. G. entwickelt mit myronsaurem Kali anfangs Senföl, dann Cyanallyl und Ammoniak, indem die Flüssigkeit von selbst siedet. Die braune Lösung giebt mit Bleisalzen einen braunrothen, erhitzt schwarzen Niederschlag und enthält Zucker neben Schwefelsäure.

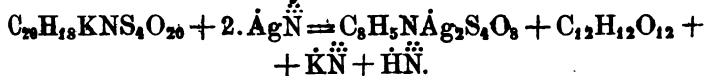
Mit rauchender Salzsäure giebt das myronsaure Kali eine farblose Lösung, die durch Chlorbaryum gefällt wird und keine Schwefelcyanverbindung enthält. Mit verdünnter

Salzsäure gekocht entwickelt es Schwefelwasserstoff; die Lösung enthält Zucker, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des im Salz vorhandenen Schwefels als Schwefelsäure. Mit Salzsäure und Zink entwickelt das myronsaure Kali andauernd Schwefelwasserstoff.

Das bemerkenswertheste Verhalten zeigt das myronsaure Kali gegen salpetersaures Silberoxyd, beide in verdünnter wässriger Lösung. Einige Minuten nach der Mischung entsteht weisse Trübung, hierauf ein käsiger Niederschlag, indem Salpetersäure frei wird. Der im Dunkeln beständige Niederschlag besteht aus



und entsteht aus dem myronsauren Kali so:



In dem Filtrat findet sich Zucker neben Salpeter und Salpetersäure.

Die Silberverbindung zersetzt sich gelinde erhitzt, in Senföl (wohl auch Cyanallyl), Schwefelsilber und schwefelsaures Silberoxyd. Eben so beim Kochen mit Wasser. Beim Digeriren mit Chlorbaryum entwickelt sie Senföl. Mit kalter verdünnter Salzsäure giebt sie Chlorsilber und eine Lösung, die weder Senföl noch Schwefelwasserstoff, noch Blausäure, noch Schwefelcyan, aber reichlich Schwefelsäure und zwar die Hälfte ihres Gesamtgehalts an Schwefel enthält.

Durch Zink wird aus der in Wasser gelösten Verbindung Silber abgeschieden, indem Senföl und Schwefelsäure entstehen. Durch Quecksilber wird Silber gefällt und es entsteht die correspondirende Quecksilberverbindung, welche man auch direct durch Fällen des myronsauren Kalis mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als gelblichweissen, leicht zersetzlichen Niederschlag erhält.

Wird die Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich ein Gemenge gleicher Aequivalente Schwefelsilber und Schwefel aus und das Filtrat enthält nur Schwefelsäure und Cyanallyl.

Das so gewonnene, mehrmals rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete Cyanallyl war von lauchartigem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, kochte zwischen 117° und 118° (uncorrigirt) hatte 0,8389 sp. Gew. bei $12,8^{\circ}$; eine Dampfdichte = 2,32 (berechnet 2,31) und die Zusammensetzung C_6H_7N . — Die von Lieke (s. dieses Journ. LXXIX, 318) für das Cyanallyl angegebenen Eigenschaften weichen wesentlich von den obigen ab.

Weitere Versuche mit dem Cyanallyl gaben folgende Resultate:

Mit dem doppelten Volum Kalilauge von 1,28 spec. Gew. in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erhalten zerlegt es sich in Ammoniak (frei von jeder andern Base) und in Crotonsäure, welche bei der Absättigung der Kalilauge mit Schwefelsäure und Destillation in feinen Nadeln überging und in grossen tafelförmigen Krystallen aus der Lösung erhalten wurde. Die Säure schmilzt bei 72° , erstarrt bei $70,5$ und destillirt unverändert mit dem Geruch nach Buttersäure. Sie besteht aus $C_8H_8O_4$ und unterscheidet sich von Schlippe's Crotonsäure (s. dies. Journ. LXXIII, 275) nur durch ihre Krystallisationsfähigkeit.

Zur Gewinnung grösserer Mengen Cyanallyls und Crotonsäure eignen sich die in den Mutterlaugen von der Bereitung des myronsauren Kalis verbleibenden Anthelle des Salzes, die man in die Silberverbindung überführt. Direct durch Erhitzen der Lösung des myronsauren Kalis bis 120° in zugeschmolzenen Röhren entsteht zwar auch Cyanallyl, aber die Reaction ist nicht so einfach und glatt wie bei der Silberverbindung.

Die bei der Zersetzung der Myronsäure frei werdende Zuckerart erhält man in reichlicher Quantität aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Silberverbindung, indem man dieselbe mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und das Filtrat mit kohlen saurem Baryt neutralisirt und verdampft. Die eingetrocknete Masse wird mit Alkohol extrahirt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die blumenkohlähnlichen Anschüsse, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, liefern aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt Aggregate feiner Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts verlieren, bei 144 — 146° schmelzen und aus $C_{12}H_{14}O_{14}$ bestehen. Aus Wasser krystallisirt der Zucker in blumenkohlähnlichen Warzen, die bei 86° schmelzen und bei 100° unter Braunfärbung ihren Krystallwassergehalt verlieren. Er lenkt die Ebene des polarisirten Lichts rechts ab und ist nach den mit alkalischer

Kupferlösung gemachten Bestimmungen identisch mit dem aus Honig dargestellten Traubenzucker.

Die Ausscheidung des Schwefels bei der Gährung des myronsauren Kalis, welche zufolge der Beobachtung an der Silberverbindung mit der Bildung des Cyanallyls im Zusammenhang steht, erweckte in Will die Vermuthung, dass bei der Bereitung des Senföls in Fabriken letzteres stets auch einen Gehalt an Cyanallyl besitzen müsse. So lassen sich auch die Angaben Robiquet's und Bussy's über die Anwesenheit eines flüchtigen auf Wasser schwimmenden Oeles von ätherischem Geruch ausdeuten. In der That hat Zeise in Altona diese Vermuthung bestätigt. Denn das aus mehren tausend Pfunden Senf gewonnene Destillationsproduct enthielt in einem Fall fast eben so viel auf Wasser schwimmendes Oel (Cyanallyl) als Senföl, in einem andern Fall nur untersinkendes Oel, dagegen war in diesem das Cyanallyl leicht nachweisbar. Das auf Wasser schwimmende Oel war von 0,965 spec. Gew. und bestand (etwa zur Hälfte) aus Cyanallyl und aus Senföl, letzteres liess sich nur durch Behandlung mit Ammoniak vollkommen trennen. Das gereinigte Cyanallyl kochte bei 118°,3 (corrigirt) bestand aus C_8H_5N und war wie das Senföl optisch indifferent.

Bei dieser Gelegenheit machte der Verf. die Beobachtung, dass das Senföl nach längerer Berührung mit Wasser sich in Schwefel und Cyanallyl zersetzt und es ist sehr wahrscheinlich, dass Metalle, wie z. B. kupferne Blasen, bei der Destillation des gegohrenen Senfs zu einer Zersetzung des Senföls in Cyanallyl nicht unwesentlich beitragen mögen.

VI. Ueber das Sparteïn.

Die von Stenhouse zuerst für das Sparteïn vorge-schlagene Formel $C_{15}H_{13}N$, welche Gerhardt in $C_{16}H_{13}N$ umänderte ist von E. L. Mills (J. chem. Soc. XV. 1) einer Revision unterworfen worden, welche zu dem Ergebniss führte, dass Stenhouse's Formel die richtige, nur zu verdoppeln sei. Demnach ist das Sparteïn nach Hofmann's Bezeichnungswaise ein tertiäres Diamin von der Zusammen-setzung $C_{30}H_{26}N_2$, in welchem $C_{30}H_{26}$ sechs Atome Was-serstoff ersetzt.

Bei der Darstellung des Sparteïns befolgte der Verf. die Methode Stenhouse's: Erschöpfung der Pflanze mit schwach schwefelsaurem Wasser, Eindampfen und Destilliren mit Aetznatron, Verdampfen des mit Salzsäure übersättigten Destillats zur Trockne und Destilliren des Rückstandes mit festem Kalihydrat. Die ölige Base liess sich nur durch ge-lindes Erhitzen mit Natrium in einem Wasserstoffstrom völlig trocknen und wurde dann abgegossen und rectificirt. Ausbeute aus 150 Pfd. der Pflanze 22 C.C. Base.

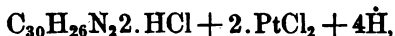
Die Eigenschaften derselben sind von Stenhouse schon beschrieben und der Verf. hat nichts hinzuzufügen. Auch die Analysen stimmten mit denen Stenhouse's über-ein, aber nicht mit der theoretischen Berechnung nach Ger-hardt's Formel wie nachstehende Uebersicht zeigt

	Mills		Stenhouse	Ger- hardt	berechnet nach $C_{30}H_{26}N$
C	76,86	76,86	76,69	78,05	76,92
H	11,42	11,47	11,09	10,57	11,11
N					11,97

Die Salze des Sparteïns sind theils unkrystallisirbar, theils leicht zu krystallisiren. Amorph sind das Chlorid, Bromid, Jodid, krystallisirbar mehre Doppelsalze und das Oxalat.

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich als gelbes krystallini-sches Pulver aus, wenn zu der salzsauren Lösung der Base

Platinchlorid gesetzt wird. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure. Es besteht aus



übereinstimmend mit Stenhouse's Analyse.

Das *Golddoppelsalz*, welches Stenhouse zwar dargestellt, aber nicht analysirt hat, besteht aus $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2.\text{HCl} + \text{AuCl}_3$.

Das *Jodzink-Sparteïnjodid* krystallisirt in schönen Nadeln, die sich an der Luft bräunen und 62,39 p.C. Jod enthalten. Diess entspricht der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2.\text{HJ} + 2.\text{ZnJ}$.

Das *Chlorzink-Sparteïnchlorid* erhält man in $\frac{1}{2}$ Zoll langen prächtigen Nadeln $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2.\text{HCl} + 2.\text{ZnCl}$.

Wenn man gleiche Volumina von Sparteïn, Holzgeist und Jodäthyl einige Zeit bei 100° erhält, so setzt die dunkle Flüssigkeit Krystalle ab, welche sehr leicht in Wasser, leicht in kochendem und wenig in kaltem Alkohol sich lösen. Mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heissem unkrystallisirt bestehen dieselben aus $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ d. h. sie sind das Jodid einer äthylirten Ammoniumbase $\text{C}_{30}\text{C}_4\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_{27} \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix}\right\}\text{N}_2\text{J}_2$. Die langen Nadeln gehen strahlenförmig von einem Mittelpunkt aus. Siedende Kalilauge zersetzt sie nicht, aber Silberoxyd verwandelt sie unter Wasser in ein sehr alkalisches *Oxydhydrat* $\text{C}_{30}\text{H}_{27}(\text{C}_4\text{H}_5)\left\{\begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_4$, dessen Zusammensetzung durch das *Platindoppelsalz* erhärtet wird. Man erhält dieses durch Zersetzung des Jodids mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorid zum Filtrat. Es besteht aus halbkrySTALLINISCHEN Massen $\text{C}_{30}\text{H}_{27}(\text{C}_4\text{H}_5)\text{N}_2\text{Cl}_2 + 2.\text{PtCl}_2$, die leicht in Salzsäure, auch in Wasser und Alkohol löslich sind.

Das Aethylsparteïnchlorid, welches dem Jodid entspricht, krystallisirt auch in Nadeln, die mit Chlorzink ein schönes Doppelsalz geben.

Wenn das Oxydhydrat des Aethylsparteïns mit Jodäthyl erhitzt wird, so bildet sich ein neues krystallinisches Jodid, welches beim Verdampfen der Lösung in einem Schwefelwasserstoffstrom vom ausgeschiedenen Jod befreit und dann aus Alkohol rein erhalten werden kann. Die kleinen Krystalle sind sehr löslich in Wasser und geben mit

Silberoxyd eine sehr alkalische Lösung und mit Chlorsilber ein zerfliessliches Chlorid. Letzteres wird durch Platinchlorid voluminös hellgelb gefällt und das Platinsalz krystallisirt aus schwachem Weingeist in strahligen Aggregaten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und besteht wahrscheinlich aus $C_{20}H_{26}(C_4H_5)_2N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$, denn es enthielt 28,64 p.C. Platin, während die Rechnung 28,10 verlangt.

VII.

Ueber das Berberin.

Nachstehende Mittheilungen J. D. Perrins (*Journ. of Th. Chem. Soc. Vol. XV, p. 339*) enthalten einige neue Quellen für dasselbe, mehrere bis dahin unbekannte Salze und eine Veränderung der von Fleitmann gegebenen Formel.

Zur chemischen Geschichte des Berberin ist zu bemerken, dass man die ersten Angaben bis jetzt Buchner und Herberger zuschrieb, die es 1835 in *Berberis vulgaris* entdeckten; sie hielten es irrthümlicher Weise für eine schwache Säure, und ihre Formel hat man schon seit lange verlassen. Der Verf. hält Chevalier und Pelletan für die ersten Beobachter des Berberin; sie beschrieben es unter dem Namen *Zanthopikrit* im J. 1826. Später veröffentlichte Fleitmann (dies. Journ. XL, 118) eine Beschreibung des Berberin und einiger seiner Salze, worin er den basischen Charakter desselben nachwies und eine neue Formel gab. Gerhardt schlug aus theoretischen Gründen vor, derselben noch 1 Atom H und 1 Atom O zuzusetzen. Zu vielen der *Berberideen* wurden später noch mehrere andere Quellen dieses durch seine schöne gelbe Farbe so ausgezeichneten Alkaloids entdeckt, so von Boedeker in *Cocculus palmatus* (*Menispermaceae*) der s. g. Colombowurzel, von Stenhouse in *Coelocline polycarpa* (*Anonaceae*) eine afrikanische Pflanze aus Sierra Leone, von Perrins in *Cosciniun fenestratum* (*Menispermaceae*) eine Wurzel aus Ceylon, von demselben in *Xanthorrhiza apifolia* (*Ranunculaceae*) eine nordamerikanische Pflanze, von

Mahla in *Hydrastis canadensis* (*Ranunculaceae*) auch eine nordamerikanische Pflanze, deren Wurzel in der amerikanischen Pharmacie officinell ist.

Der Verf. empfiehlt *H. canadensis* als eine ausgezeichnete Quelle für Berberin; diese Pflanze liefert ungefähr 4 p.C. rohes Berberin. Er giebt folgende neue Quellen für Berberin an: 1) *Woodunpar* ein gelbes Färbehholz aus dem oberen Assam, dessen färbendes Princip Berberin ist; nach seiner Structur zu urtheilen gehört es zu den *Menispermaceae*. 2) Eine Wurzel, genannt *Raiz de São Joao* oder St. John's Wurzel, aus Rio Grande, welche ein paar Mal nach England kam, enthält reichlich Berberin; dieselbe konnte botanisch nicht bestimmt werden. 3) Eine Rinde, deren Name *Pach-nelo* oder gelbes Bogotafärbehholz ist, aus Neu-Granada (Südamerika) enthält 7 p.C. Berberin. 4) Eine andere interessante Quelle des Alkaloids ist die Wurzel von *Coptis Teeta* oder *Mahmira*, einer *Ranunculaceae* Hindostans und Chinas, welche wegen ihrer tonischen Eigenschaften sehr geschätzt wird und in den indischen Bazaren als *Mishmee-bitter* bekannt ist. Aus dieser Wurzel gewann der Verf. $8\frac{1}{2}$ p.C. Berberin. Nach einer Notiz des verstorb. Dr. Pereira (*Pharm. J. Trans.* 1851, Vol. XI, 294) zu urtheilen ist diese Wurzel ein Heilmittel, dessen sich schon die alten Griechen bedienten und das von alten griechischen und arabischen Autoren beschrieben wird. 5) Wie schon angedeutet gewannen Chevallier und Pelletan im J. 1826 ihr *Zanthopikrit* aus *Zanthoxylum clava Herculis* Linn. syn. *Z. Carolinianum*, Gärtner syn. *Z. caribaeum*, Lamarck. Dieses *Zanthopikrit* ist mit Berberin identisch.

Die Methoden, die der Verf. anwendete, um das Berberin darzustellen, gründen sich alle auf seine Löslichkeit in Alkohol und die Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes in mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösungen.

Die von Fleitmann angegebene Formel ist = $C_{42}H_{13}NO_9$; die Zahl der Sauerstoffäquivalente und die Summe der Äquivalente Wasserstoff und Stickstoff ist untheilbar durch 2. Aus diesem Grunde schlug Gerhardt die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}$ vor. Der Verf. findet als richtige Formel $C_{40}H_{17}NO_9$ und giebt dafür unter andern folgende analytische Belege:

Analyse des Platinsalzes.

Dieses Doppelsalz erhält man in kleinen krystallinischen Nadeln, wenn man eine heisse, verdünnte Lösung eines Berberinsalzes mit Platinchlorid fällt. Das Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Jodkalium nicht mehr auf Platin reagirte, und im Wasserbade getrocknet.

Nr. 1. 4,451 Grains, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben

7,250 Grains Kohlensäure und
1,369 „ Wasser

Nr. 2. 6,604 Grains gaben

10,714 Grains Kohlensäure und
2,033 „ Wasser

Nr. 3. 5,681 mit Natronkalk geglüht (Stickstoffbestimmung) gaben

1,127 Grains Platin

Nr. 4. 5,44 Grains gaben nach sorgfältigem Glühen

0,988 Grains Platin

Nr. 5. 2,733 Grains gaben

0,679 Grains Platin

Nr. 6. 5,455 Grains gaben

0,990 Grains Platin

Nr. 7. 3,879 Grains gaben

0,705 Grains Platin u. s. w.

(es folgen noch 5 Platinbestimmungen).

Aus obigen Daten und den im Original folgenden 5 Platinbestimmungen ergibt sich die Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, $HCl, PtCl_2$

	Berechnet	Mittel von Perrins	Mittel von Fleitmann
40 Aeq. C	240 44,35	44,33	44,39
18 „ H	18 3,33	3,41	3,50
1 „ N	14 2,59	2,80	
8 „ O	64 11,83		
3 „ Cl	106,5 19,68		
2 „ Pt	98,6 18,22	18,21	18,11
1 Aeq. $C_{40}H_{17}NO_8HCl, PtCl_2$	541,1 100,00		

Jede Bestimmung wurde mit besonders dazu krystallisiertem Salz ausgeführt.

Analyse des Goldsalzes.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu einem Berberinsalz fällt das Doppelsalz augenblicklich als ein amorphes braunes Präcipitat nieder, das in Wasser völlig unlöslich ist; es wurde für die Analyse durch Waschen mit Wasser und Auflösen in kochendem verdünnten Weingeist gereinigt; aus letzterem krystallisirte es beim Erkalten in kastanienbraunen Nadeln heraus und kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden.

5 Bestimmungen gaben folgende Resultate in 100 Th.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	35,50	35,50			
Wasserstoff	2,71	2,76			
Gold			29,34	29,00	29,13

Diess entspricht der Formel



Denn

	Berechnet.		Experiment.
40 Aeq. C	240	35,57	35,50
18 " H	18	2,67	2,74
1 " N	14	2,08	
8 " O	64	9,49	
4 " Cl	142	21,05	
1 " Au	196,6	29,14	29,16
1 Aeq. $\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$	674,6	100,00	

Nach Fleitmann's Formel müsste der Goldgehalt 28,26 p.C. betragen.

Analyse eines Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Berberin und unterschwefligsaurem Silberoxyd ($\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{HO}\cdot\text{S}_2\text{O}_2 + \text{AgO}\cdot\text{S}_2\text{O}_2$)

Dieses Salz fällt als gelbes amorphes Pulver nieder, wenn man zu der kalten, neutralen Lösung eines Berberinsalzes unterschwefligsaures Natron fügt, das vollkommen oder nahezu vollkommen mit einem Silbersalz gesättigt ist. Dieses Fällungsmittel stellt man dar durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron so lange, als das sich zuerst bildende Präcipitat wieder aufgelöst wird. Die Lösung muss filtrirt und noch frisch angewandt werden, weil mit der Zeit sich allmählich das Silber als Sulfid daraus abscheidet.

Das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron; durch Kochen wird es unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt. Um das Salz für die Analyse darzustellen setzte der Verf. die Silberlösung zu salpetersaurem Berberin, in heissem schwachen Weingeist gelöst; beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in kleinen Prismen von lehmgelber Farbe heraus, welche mit Wasser leicht gewaschen werden können und sich — zuvor an der Luft getrocknet — nicht bei 100° zersetzen auch keine Farbenänderung erleiden. Wenn man das Salz sorgfältig und langsam erhitzt so bleibt metallisches Silber zurück.

Nr. 1. 5,958 Grains gaben
9,381 Grains Kohlensäure und
1,730 „ Wasser.

Nr. 2. 6,553 Grains gaben
10,380 Grains Kohlensäure und
1,910 „ Wasser.

Nr. 3. 5,56 Grains mit kohlenensaurem Natron und Quecksilberoxyd verbrannt gaben
4,646 Grains schwefelsauren Baryt

Nr. 4. 6,625 Grains gaben nach dem Glühen
1,290 Grains Silber.

Nr. 5. 5,997 Grains gaben
1,165 Grains Silber.

Formel: $C_{40}H_{17}NO_3HO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2$.

Denn:

		Berechnet.		Gefunden.
40 Aeq.	C	249	43,16	43,7
18	H	18	3,23	3,23
1	N	14	2,52	
14	O	112	20,16	
4	S	64	11,51	11,47
1	Ag	108	19,42	19,45
		556	100,00	

Zweifach-chromsaures Berberin,

von Fleitmann als amorphe Substanz beschrieben, gewinnt der Verf. in orangegelben Nadeln durch Zusatz von zweifach-chromsaurem Kali zu einer siedenden und sehr

verdünnten Lösung eines Berberinsalzes — beim Erkalten scheiden sich die Krystalle vollkommen ab. Das Salz ist unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in kaltem Wasser, aber leicht umkrystallisirbar aus einer grossen Quantität heissen Wassers. Es verbrennt leicht und das grüne Chromoxyd kann so genau bestimmt werden.

Die Analysen führten zu der Formel



Salpetersaures Berberin.

Diess Salz ist auch schon von Fleitmann beschrieben. Es ist in geringem Ueberschuss von Salpetersäure fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Wasser, wird aber daraus auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure sehr vollständig wieder gefällt: Es kann lange Zeit einer Temperatur von 100° C ausgesetzt werden, ohne seine schöne gelbe Farbe zu verlieren.

Die Elementaranalysen führten zu der Formel



Bromwasserstoffsäures Berberin

kann dargestellt werden, indem man Bromkalium zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Berberin setzt. Es fällt augenblicklich als gelbes Präcipitat nieder, löslich in reinem Wasser, aber unlöslich im Ueberschuss von Bromkalium; aus seiner Lösung in heissem Wasser oder Weingeist fällt es in nadelförmigen gelben Krystallen, welche eine Temperatur von 100° C ohne Zersetzung vertragen, dabei aber eine glänzende Orangefarbe annehmen.

Die Analysen ergaben die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{HBr}$.

Das in Vacuo getrocknete Salz verlor 5,75 p.C. Wasser bei 100° C, was ziemlich genau mit 3 Aeq. stimmt, und es kann folglich die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{HBr} + 3\text{H}$ dargestellt werden.

Jodwasserstoffsäures Berberin

lässt sich auf analoge Weise, wie das vorige Salz darstellen und bildet kleine gelbe nadelförmige Krystalle. Das Salz ist durchaus unlöslich in reinem Wasser und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Bei 100° C verliert es nichts an Gewicht, erleidet auch keine Zersetzung oder Farbenveränderung. Für die Analyse ist es am besten darzustellen, indem man eine schwache Lösung von salpetersaurem Berberin in heissem verdünnten Weingeist durch Jodkalium fällt. Formel $C_{40}H_{17}NO_8HJ$.

Jodwasserstoffsäures Bijod-Berberin, oder Berberinrijodid?

Diese Verbindung bildet sich, wenn ein geringer Ueberschuss von Jod zu der Lösung irgend eines Berberinsalzes in Wasser oder Weingeist gefügt wird: in letzterem löst sie sich beim Erwärmen und krystallisirt in durchsichtigen rothbraunen Prismen, welche ausserordentlich schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol sind.

Diese Verbindung ist nicht ein Substitutionsproduct; salpetersaures Silber entfernt schnell alles Jod unter Bildung von salpetersaurem Berberin. Für die Analysen wurde das Salz bei 100° C getrocknet. Das über Vitriolöl getrocknete Salz verliert bei 100° C nichts an Gewicht.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{40}H_{17}NO_8J_2HJ$.

Das Salz ist offenbar analog dem *Papaverinrijodid* und *Codäinrijodid* zusammengesetzt. Zuletzt beschreibt der Verf. noch eine Verbindung von Berberin und Jod, welche mit dem unter dem Namen Herapathit bekannten Chininsalz gewisse Analogien besitzt. Wenn man eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium zu der Lösung irgend eines Berberinsalzes in heissem Weingeist fügt, indem man sorgfältig einen Ueberschuss an Jod vermeidet, so gewinnt man die neue Substanz in Form glänzender grüner Flitter, welche an Quantität zunehmen, sowie die Lösung erkaltet; sie sind stets begleitet von Krystallen von jodwasserstoffsäurem Berberin oder von dem rothen zuletzt beschriebenen Salze und es gelang nicht, die grüne Substanz rein darzustellen. Dünne Krystalle lassen das Licht hindurch; dasselbe besitzt dann

einen rothbraunen Ton, schillert bisweilen violett und ist vollkommen polarisirt, wie beim Herapathit. Am reinsten erhielt der Verf. diese Substanz, als er in einer starken Flasche eine Lösung von Berberin in Alkohol von 90 p.C. unter Zusatz von Jodäthyl auf 100° C erwärmte. Beim Erkalten enthält die Flasche Krystalle von jodwasserstoffsau-rem Berberin, welche aber — 1 bis 2 Stunden dem vollen Sonnenschein ausgesetzt — in die grüne Verbindung übergehen. Alsdann muss aber das Sonnenlicht ausgeschlossen werden, denn sonst gehen die Krystalle in das rothe zuletzt beschriebene Salz über. Die grüne Verbindung zersetzt sich nicht bei 100° C. Der Verf. hält dieselbe für isomer mit dem rothen Salz, jedenfalls aber ist sicher, dass sie sehr leicht in jodwasserstoffsaueres Bijod-Berberin übergeht und *vice versa*. Salpetersaures Silberoxyd entfernt alles Jod mit der gleichen Leichtigkeit aus beiden Substanzen, indem sich bei beiden salpetersaures Berberin bildet. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte 35,65 p.C. C und 2,78 p.C. H d. h. Zahlen, die etwas zu hoch sind, wahrscheinlich wegen der Verunreinigung durch jodwasserstoffsaueres Berberin.

VIII.

Ueber die Chemie des Opiums.

Aus der übersichtlichen Zusammenstellung der über das Opium bis jetzt bekannt gewordenen chemischen That- sachen, welche Th. Anderson für die Chemische Gesell- schaft geliefert hat (*Journ. Chem. Soc. XV, p. 446*) entnehmen wir hauptsächlich die vom Verf. in eignen Untersuchungen neuerdings ermittelten.

Der Verf. verarbeitete die nach der Abscheidung des Morphioms mittelst Robertson's und Gregory's Methode rückständige Mutterlauge, um daraus die seltneren Alkaloide zu gewinnen. Die syrupsdicke schwarze Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt, gab einen dun-

kelgrauen Niederschlag, der aus Narcotin, Papaverin, Thebain, ein wenig Codein und einer harzigen Substanz bestand. Derselbe, anfangs körnig, zieht sich in der Flüssigkeit allmählich so stark zusammen, dass die Mutterlauge aus ihm wie mittelst einer starken Presse ausgequetscht wird. Durch Lösen des Niederschlags in kochendem Weingeist erhält man beim Erkalten zuerst Krystalle unreinen Narcotins, die durch Thierkohle und successives Umkrystallisiren zu reinigen sind. Nach Abdestilliren eines Theils des Weingeists bildet sich ein neuer Krystallanschuss und aus der Mutterlauge gewinnt man das Thebain und Papaverin. Zu diesem Zwecke setzt man Wasser zu, säuert mit Essigsäure schwach an, filtrirt vom ausgeschiedenen Harz ab und setzt zum Filtrat Bleiessig bis zur alkalischen Reaction. Der hierbei entstehende Niederschlag enthält das Papaverin, welches mit Alkohol ausgezogen, an Salzsäure gebunden, auskrystallisirt und mittelst Ammoniak abgeschieden, und aus Weingeist umkrystallisirt wird. Das Filtrat wird vom Bleiüberschuss durch Schwefelsäure befreit, mit Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene mit Harz verunreinigte Thebain aus Alkohol mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Mutterlauge enthält schliesslich neben einer Spur Papaverin die Alkaloide Narcein und Meconin, von denen ersteres beim Concentriren sich reichlich abscheidet und durch Waschen mit wenig kaltem Wasser und 2—3 maliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird. Wenn alles Narcein krystallisirt ist, schüttele man den Rückstand mit Aether welcher Meconin und die Spur Papaverin löst.

Zu dem Morphinium bemerkt der Verf., dass es am reichlichsten (bis 20 p.C.) in dem Opium des in England gebauten Mohns vorkommen soll, während es im ostindischen und ägyptischen Opium oft nur bis 6 p.C. ausmacht und im türkischen grossen Schwankungen unterliegt. Die Methoden, auf kurzem Wege den Morphiniumgehalt des Opiums zu ermitteln, sind nach dem Verf. sämmtlich unzuverlässig, weil die Bedingungen, unter denen es abzuschneiden ist, für jede Probe andere sind.

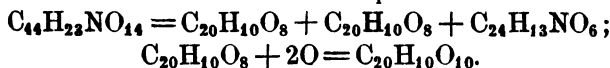
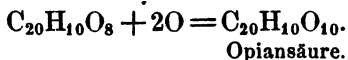
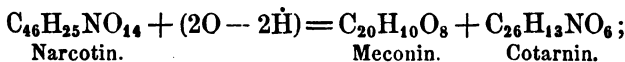
Die Annahme Robiquet's, dass das salzsaure Codein mit Chlorammonium ein Doppelsalz bilde, ist unrichtig, es

krystallisirt vielmehr aus der gemischten Lösung das salzsaure Codeïn allein. Obwohl die Zusammensetzung das Codeïn als ein Homologon des Morphioms ausweist, so fehlt doch alle übrige Aehnlichkeit in den Eigenschaften, welche sonst Homologe zu haben pflegen.

Zu den bemerkenswerthen Eigenschaften des Papaverins gehört, dass es, wenn durch Ammoniak gefällt, bedeutende Mengen des letztern fest hält.

Unter allen Opiumbasen ist das Narceïn ausgezeichnet durch seine Löslichkeit in heissem Wasser, so dass eine siedend gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Brei seideglänzender Nadeln erstarrt. Es liefert einige bemerkenswerthe Substitutionsproducte, über welche der Verf. bald ein Näheres mittheilen wird.

Ob die durch Wöhler's, Blyth's und des Verf. Versuche festgestellte Formel des Narcotins $C_{48}H_{25}NO_{14}$ und die des Cotarnins $C_{28}H_{13}NO_6$ sei, oder ob Matthiessen's und Foster's Formeln $C_{44}H_{23}NO_{14}$ und $C_{24}H_{13}NO_6$ vorzuziehen seien, lässt sich für den Augenblick nicht sicher entscheiden. Nach der ersten Formel beruht die Zerspaltung des Narcotins in Meconin und Cotarnin auf der Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff und die Entstehung der Opiansäure auf einer weiteren Oxydation des Meconins, nach der zweiten Formel zerfällt das Narcotin blos in Meconin und Cotarnin, und die Opiansäure entsteht ebenfalls durch Oxydation des Meconins:



Für die letzte Ansicht spricht zwar ein Versuch des Verf., in welchem bei Erhitzen des Narcotins mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure bis 138° C. schwefelsaures Meconin und Cotarnin entstanden; aber es bildet sich gleichzeitig eine dunkelgefärbte Substanz, welche noch nicht näher untersucht ist.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher Narcotin, Cotarnin, Opiansäure und Hemipinsäure bei ihrer Zersetzung Methylverbindungen liefern. So giebt Narcotin mit Jodwasserstoffsäure 3 Aeq. Jodmethyl, Cotarnin und seine Abkömmlinge, namentlich die Apophyllensäure, geben mit Kalilauge Methyamin.

Die Apophyllensäure scheint nach dem Verf. eine Methyaminsäure $C_{14}H_2(C_2H_5N)O_8$ zu sein, und wenn diess richtig ist, dann hätte die unbekannte darin versteckte Säure $C_{14}H_4O_{10}$ eine Beziehung zur Meconsäure $C_{12}H_4O_{10}$.

Wertheim's Annahme von der Existenz dreier Arten Narcotin, die er Aethyl-, Methyl- und Propyl-Narcotin nennt, hat der Verf. in der grossen Anzahl verschiedener Proben, die durch seine Hände gingen, so wenig bestätigt gefunden, wie Mathiessen und Foster. Diese Annahme scheint daher auf einem Irrthum zu beruhen.

Hinterberger's Opiatin konnte der Verf. trotz der möglichst genauen Befolgung des Verfahrens für seine Gewinnung, auch nicht im Geringsten nachweisen und es scheint daher diese Base nur in besonderen Opiumarten und unter ausnahmsweisen Bedingungen enthalten zu sein. Uebrigens sind die Mittheilungen Hinterberger's über seine Zusammensetzung sehr schwankend und ungenau.

Aehnliches gilt in noch höherem Maasse vom Pseudomorphin und Porphyroxin.

Die oft ventilirte Frage über die Präexistenz der Basen im Opium oder deren Entstehung während der Ausziehungsoperationen betrifft zunächst nur das Meconin. Da dieses als Zersetzungsproduct des Narcotins neben Cotarnin künstlich gewonnen ist und es auch im Opium getroffen wird, so darf man wohl kaum daran zweifeln, dass auch das Cotarnin im Opium enthalten sei, obwohl es bis jetzt noch nicht daraus dargestellt ist. Denn wer die Eigenschaften des Cotarnins kennt, begreift die Schwierigkeiten, dasselbe aus solch einer Substanz wie Opium zu isoliren. Alle übrigen Bestandtheile des Opiums kann man wohl als Educte ansehen, obwohl unsere Kenntnisse über manche derselben noch sehr unvollkommen sind.

IX. Ueber die Cholidinsäure.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Demarçay*) hat mit dem Namen *Cholidinsäure* eine harzige Substanz bezeichnet, welche er durch 3 bis 4 stündiges Kochen von getrockneter Rindsgalle in 12 bis 15 Th. Wasser gelöst mit Salzsäure erhalten hatte. Die auf dem Boden abgeschiedene harzige Säure wurde zerrieben, erst mit Wasser dann mit Aether extrahirt, in Weingeist gelöst und durch Verdunsten dieser Lösung bis auf etwas Chlor-natrium rein gewonnen.

Theyer und Schlosser**) erhielten dieselbe Säure mit etwas geringerem Kohlenstoffgehalt durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Oxalsäure auf concentrirte wässrige Lösung gereinigter Rindsgalle in der Wärme.

Dieselben Autoren gaben auch an, dass Gallensäure (Taurocholsäure) beim Abdampfen und Wiederlösen sich zerlege, aus der Natronlösung der Masse könne dann durch Essigsäure Cholidinsäure gefällt werden.

Berzelius**) sagt ferner, dass das von ihm benannte *Dyslysin* beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Fellinsäure übergehe, wenn es aus dieser dargestellt sei oder aus Cholsäure, dass dagegen Dyslysin aus Cholinsäure bereitet durch jene Behandlung wieder in diese Säure übergeführt werde. Das aus Cholsäure dargestellte Dyslysin liefere dabei neben der Fellinsäure noch etwas Cholsäure.

A. Strecker†) erhielt einen Körper von ähnlicher Zusammensetzung und den Eigenschaften der Cholidin-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVII, 287.

**) Ebendas. L, 236 u. 258.

***) Berzelius' Lehrbuch 9, 248.

†) Strecker, Untersuchungen über die chemische Constitution der Bestandtheile der Ochsen-galle. Giessen 1848.

säure obiger Chemiker beim Erhitzen der *Cholalsäure* auf 195°.

Viele Chemiker haben die Fellinsäure und Cholinsäure von Berzelius für identisch mit der Cholidinsäure gehalten; es sind leider für jene Säuren zu bestimmte charakteristische Unterscheidungsmerkmale angegeben, jedenfalls hat Berzelius beide nur im unreinen Zustande gehabt.

Seitdem Strecker die Constitution der Glyko- und Taurocholsäure kennen lehrte, hat man auch die älteren aufgestellten Formeln für die Cholidinsäure verlassend Strecker's Formel allgemein acceptirt, welche für die Salze dieser Säure mit der der Cholalsäure übereinstimmt, während für die Säure die Analysen zur Formel $C_{24}H_{39}O_4$ führten.

Ich glaube nun im Folgenden zeigen zu können, dass eine Cholidinsäure überhaupt nicht existirt, daß vielmehr die mit diesem Namen bezeichneten Substanzen stets Gemenge von Cholalsäure und Dyslysin und Cholonsäure gewesen sind, dass also wohl nur die Salze, welche Strecker als cholidinsäure Salze analysirte, reine Körper d. h. cholalsäure Salze waren.

Kocht man krystallisirte Galle mit verdünnter Salzsäure einige Stunden, so erhält man harzige Massen, die, wie es Strecker fand, immer noch N enthalten. Auch Liebig machte bezüglich der Cholidinsäure Demarçay's bereits darauf aufmerksam, dass man sowohl unzersetzte Gallensäure als auch Dyslysin in die Cholidinsäure bekäme.

Löst man die harzige Masse in Natronlauge, fällt durch Chlorbaryum, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und kocht dann mit Wasser aus, so kann man nicht unbedeutende Quantitäten der Barytsalze lösen. Die filtrirte Lösung giebt beim Abdampfen nur ölige Tropfen und feine Körnchen von nicht vollkommen krystallinischer Structur. Zerlegt man das Salz durch Salzsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man keine Krystalle, sondern eine weiche schmierige Masse, die aber in Alkohol gelöst beim Verdunsten allmählich Krystalle von Cholalsäure giebt.

Dyslysin mit alkoholischer Kalilösung etwa eine Stunde gekocht, gab eine klare Lösung, welche nach dem Verdunsten des Alkohols einen öligen nach dem Erkalten krystallisirenden Rückstand gab. Derselbe wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung einige Tage offen stehen gelassen. Es hatten sich reichlich oktaëdrische und tetraëdrische Krystalle von Cholalsäure (mit 5 Atomen Wasser) abgeschieden.

Das Dyslysin wird am reinsten und leichtesten erhalten durch Erhitzen der Cholalsäure über 200°, wie es Strecker bereits angegeben hat. Schon bei 195° bildet sich Dyslysin unter Schmelzen der Cholalsäure. Behandelt man die erkaltete Masse nach dem Pulverisiren mit Natronlauge, so löst sich ein Theil auf, das Ungelöste ist Dyslysin; durch Waschen mit Alkohol und Wasser kann es völlig gereinigt werden. Bei diesem Auswaschen vertheilt sich das Dyslysin so fein in dem Waschwasser, dass die Filtrate trübe erscheinen und die Filter sich bald völlig verstopfen.

Die Krystalle von Cholalsäure, welche nach obiger Methodé aus Dyslysin (durch Erhitzen von Cholalsäure etc. dargestellt) erhalten waren, gaben beim Trocknen bei 125° einen Gewichtsverlust von 10,2 p.C. Die Formel $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}.H_2O$ verlangt 9,93 p.C. Auch die spezifische Drehung spricht für die Identität der aus Dyslysin erhaltenen Säure mit der Cholalsäure. Die Drehung wurde in 400 Mm. langer Röhre im Sonnenlichte für die Fraunhofer'sche Linie D nach der Broch'schen Methode bestimmt:

Cholalsäure in Alkohol gelöst	= + 35,2°.
Säure aus Dyslysin erhalten, in Alkohol gelöst	= + 35,4°.
Cholalsäures Kali in Alkohol gelöst	= + 31,4°.
Kalisalz der Säure aus Dyslysin in Alkohol	= + 30,8°.

Die Differenzen liegen in den Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler.

Reine Cholalsäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, gab nach obiger Methode weiter behandelt ein Dyslysin, welches durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung gleichfalls in Cholalsäure umgewandelt wurde, die alkoholische Lösung gab fast allein Oktaëder und Tetra-

eder beim Verdunsten, nur am Rande eine **kleine Quantität** rhombischer Prismen.

Die Natronlösungen, welche bei der Extraction des Schmelzungsproductes und der mit Salzsäure gekochten Masse erhalten waren, wurden mit Salzsäure gefällt, an-gewaschen und in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der Lösung schied sich tetraëdrisch und rhombisch **krystallisirte** Cholalsäure so reichlich aus, dass nur wenig ölige Tropfen am Rande blieben. Die specifische Drehung dieser Substanz war jedoch höher als die oben für Cholalsäure angegebene, sie betrug $+40,4^\circ$, die des Natronsalzes dieser Säure $+33,8^\circ$. Das Natronsalz **krystallisirte** beim Abdampfen der alkoholischen wie der wässrigen Lösung vollkommen in feinen Nadeln.

Eine concentrirte wässrige Lösung von Cholalsäure vermag eine bedeutende Quantität von Dyslysin aufzulösen, verdünnte Lösungen scheinen weniger aufzunehmen und beim Verdünnen stellt sich eine Trübung ein, welche wohl die Ursache der oben erwähnten Erscheinung bei der Darstellung des Dyslysin, nämlich der Trübung der Flüssigkeit und Verstopfung der Filter beim Behandeln des unreinen Dyslysin mit Natronlauge und nachherigem Auswaschen mit Wasser ist. Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Dyslysin und cholalsäurem Natron in wenig Wasser bringt gleichfalls eine Fällung hervor. Scheidet man das Dyslysin und die Cholalsäure aus ihrer klaren Lösung in wässriger Natronlauge durch Salzsäure aus und behandelt den Niederschlag mit Alkohol, so löst sich ein Theil auf besonders beim Erwärmen, ein Theil bleibt als ölige Tropfen auf dem Boden ungelöst.

Die Lösung gab beim Verdunsten eine ölige Masse, keine Krystalle.

Es ergibt sich somit dass durch Erhitzen der Cholalsäure bis zum Schmelzen unmittelbare allmähliche Bildung von Dyslysin stattfindet, dass die unzerlegte Cholalsäure Dyslysin selbst in alkalischer wässriger Lösung aufzunehmen vermag, und dass dieses Gemenge die Eigenschaften der Choloidinsäure besitzt. Es ergibt sich ferner, dass durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung Dyslysin voll-

ständig in Cholalsäure übergeführt werden kann, dass aber in dem Falle, dass etwas Dyslysin unzersetzt blieb, diess von der gebildeten Cholalsäure in alle Lösungen mitaufgenommen werden kann.

Da nach allen Analogien die specifische Drehung des Dyslysin viel höher ist als die der Cholalsäure (wegen seiner Unlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln konnte seine Drehung noch nicht ermittelt werden), so ist es recht wohl verständlich, dass die durch Kochen mit ClH oder Erhitzen unzersetzt gebliebene Cholalsäure nach ihrer Extraction mit Alkohol oder Natronlauge, weil sie eben noch Dyslysin enthielt, eine zu hohe Drehung ergeben hat.

Endlich ist aus diesen Verhältnissen zu erschliessen, dass der nach Demarçay oder Theyer und Schlosser durch Behandlung der Galle mit starken Säuren dargestellte Körper, welchen diese Chemiker Choloidinsäure genannt haben, ein ganz unreines Gemenge von Cholalsäure, Dyslysin, Cholonsäure und vielleicht auch unzersetzter Glyko- und Taurocholsäure sein muss; dass Cholalsäure darin enthalten ist, geht aus der Löslichkeit eines Theils der Barytsalze dieses Gemenges in viel heissem Wasser hervor.

Mit der Choloidinsäure fällt eine der letzten Formeln, welche ohne Brüche sich nicht nach der Gerhardt'schen Schreibweise mit Verdoppelung des Atomgewichts des O schreiben lassen, weg, und für das Verständniss der Zersetzungsprocesse der Gallenstoffe eins der zahlreichen Hindernisse. Es bleibt immerhin charakteristisch für die Cholalsäure, dass sie wegen ihrer leichten Verwandlungen in Krystallformen und ihren merkwürdigen Lösungsfähigkeiten für verschiedene Substanzen in ihren verschiedenen Graden der Reinheit als Fellinsäure, Cholinsäure, Fellansäure, Cholansäure, Choloidinsäure als von der Cholsäure oder Cholalsäure verschiedene Substanzen angesehen worden ist.

Tübingen, den 1. Mai 1863.

X.

Ueber desoxydirtes Benzoin, ein Product
der Einwirkung des Wasserstoffs
auf Benzoin.

Von

N. Zinin.

(Aus dem Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V, p. 529.)

In meiner Notiz über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen (dies. Journ. LXXXV, 419) habe ich erwähnt, dass bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoin ein besonderer Körper entsteht. Zu dem dort über die Darstellungsweise und die Eigenschaften dieses Körpers bereits Angeführten habe ich noch Folgendes hinzuzufügen.

Nimmt man zur Darstellung des Körpers ein durch Umkrystallisiren oder besser durch Destillation und nachherige Krystallisation aus Alkohol vollkommen gereinigtes Benzoin, so ist dem Hauptproducte der Reaction nur eine geringe Menge von einem ölartigen, beissend aber nicht stark riechenden Körper beigemischt. Diese Beimengung lässt sich wohl durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol von dem Hauptproducte absondern, es gelingt diess jedoch nicht leicht. Das Hauptproduct destillirt zwar leichter als Benzoin über, es wird aber dennoch eine kleine Quantität desselben bei jeder Destillation zersetzt. Hat man das durch Umkrystallisiren ganz gereinigte Product in kleinen Portionen der Destillation unterworfen, so enthält doch das Ueberdestillirte eine Beimengung von einem ölartigen Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol sich leichter absondern lässt als der früher erwähnte, bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoin mit dem Hauptproducte sich bildende ölartige Körper.

Das gut gereinigte, umdestillirte Product ist weiss von Farbe; in Haarröhrchen schmilzt es bei 45° C, in grossen

Massen aber bei einer bedeutend höheren Temperatur. Wenn man in den geschmolzenen Körper ein Thermometer einsenkt, so zeigen sich schon bei $+55^{\circ}$ C. Krystalle an den Wänden des Gefässes, welche die geschmolzene Masse durchziehen, und bei $+53^{\circ}$ C. ist die ganze Masse erstarrt. Geschmolzen stellt der Körper eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen vollkommen weissen Masse erstarrt; aus einer ziemlich grossen Quantität durch langsames Erkalten gebildet zeigt diese eine breitblättrige Structur. Der Körper löst sich leicht in Aether und in kaltem Alkohol; beim Kochen löst ihn sogar Weingeist von 72 p.C. fast in jeder Quantität auf. Auch kochendes Wasser löst ihn ein wenig; wenn man eine Auflösung des Körpers in schwachem Weingeiste bis zum vollständigen Entweichen des Alkohols kocht, so wird der grösste Theil des aufgelösten Körpers in Form eines Oeles ausgeschieden, und in der kochenden wässrigen Flüssigkeit bleibt der Rest aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten vollständig in dünnen, flachen, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, oder in dünnen, ziemlich breiten Blättern aus.

Nach einigen Analysen, welche mit einem unüberdestillirten und, wie ich mich später überzeugte, nicht hinreichend durch Umkrystallisiren gereinigten Körper unternommen worden waren, schien es mir, als ob der neue Körper in seiner Zusammensetzung sich vom Benzoin durch einen grösseren Gehalt an Wasserstoff unterscheidet, in der That aber erwies es sich anders. Neue Analysen, ausgeführt mit destillirtem, ganz weissem, nach dem Schmelzen zu einer vollkommen weissen Masse erstarrendem Körper, aus dessen alkoholischer Auflösung sich ganz einförmige, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Schmelzen einen Geruch verbreitende Krystalle bildeten, führten zu folgenden Resultaten:

0,414 des geschmolzenen und unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure erkalteten Körpers gaben 1,300 Kohlensäure und 0,230 Wasser; diess entspricht 85,63 p.C. Kohlenstoff und 6,17 p.C. Wasserstoff.

0,417 des Körpers von einer neu dargestellten Portion gaben 1,493 Kohlensäure und 0,270 Wasser, was 85,54 p.C. Kohlenstoff und 6,30 p.C. Wasserstoff entspricht.

0,362 des undestillirten aber durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol möglichst gereinigten Körpers gaben 1,186 Kohlensäure und 0,209 Wasser, was 85,58 p.C. Kohlenstoff und 6,41 p.C. Wasserstoff entspricht.

Aus allen diesen Analysen lässt sich die Formel $C_{14}H_{12}O$ berechnen:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{14}	168	85,71	85,63	85,54	85,58
H_{12}	12	6,12	6,17	6,30	6,41
O	16	8,17	8,20	8,16	8,01
	196	100,00	100,00	100,00	100,00

Dieser Zusammensetzung nach kann man also den Körper *desoxydirtes Benzoin* nennen. Wässrige und weingeistige Lösungen von Aetzkali verändern dasselbe nicht; beim Kochen mit Kalitinctur bis die Lösung sich in zwei Schichten theilt und nachherigem Vermischen derselben mit Wasser findet man, dass der angewendete Körper sowohl in der Qualität als auch in der Quantität unverändert geblieben ist.

Eine Auflösung des Körpers in Chlorbenzoyl (4 Th. des ersteren auf 3 Th. des letzteren) gab auch in der Kälte keine Krystalle. Beim Behandeln des flüssigen Productes mit weingeister Kalilösung erhält man das unveränderte desoxydirte Benzoin in der zum Versuche genommenen Quantität.

Brom wirkt leicht auf das desoxydirte Benzoin. Beim allmählichen Zusatze von Brom zu dem geschmolzenen Körper entsteht durch jeden Tropfen Brom ein starkes Aufkochen in Folge des Entweichens der sich bildenden Bromwasserstoffsäure; eine besonders starke Erhöhung der Temperatur wurde hierbei nicht beobachtet. Eine Zeit lang bleibt der Körper flüssig, plötzlich aber, bei einem neuen Zusatz von Brom schäumt das Gemisch stark auf und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, ohne dass die Temperatur dabei fällt. Diese Masse befreit man von dem im Ueberschusse hinzugesetzten Brom und von dem in der Reaction sich gebildet habenden Bromwasserstoffe durch ein

gelindes Erwärmen, wobei jedoch die Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzen der Masse zu vermeiden ist. Aus zwei Theilen desoxydirten Benzoins bekommt man etwas mehr als $3\frac{1}{2}$ Th. von dem festen, bromhaltigen Producte; dieses ist von schwach gelblicher Farbe, behandelt man es aber zuerst mit einer kleinen Quantität Aether und dann mit kaltem Alkohol, so erhält man ungefähr 3 Theile davon in vollkommen weissem Zustande, und aus der gelb gefärbten ätherisch-weingeistigen Waschflüssigkeit setzen sich weisse rhombische Prismen ab. Ein Theil des bromhaltigen Körpers löst sich in 8 Th. kochenden Alkohols von 85 p.C. auf, und die Lösung ist gelb, selbst wenn der angewendete Körper ganz farblos war; beim Erkalten der heissen Lösung werden über $\frac{1}{7}$ des Aufgelösten in Form von weissen rhombischen Prismen ausgeschieden. In kaltem Aether löst sich der Körper bedeutend leichter als in kaltem Alkohol, in Wasser ist er aber unlöslich. In Haarröhrchen schmilzt er bei 87° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, bei unbedeutender Ueberhitzung aber wird er leicht braun und riecht nach Brom; bei der Destillation entweicht viel Bromdampf und der Körper wird grösstentheils zersetzt.

Vermischt man eine alkoholische Auflösung des bromhaltigen Körpers mit einer ebenfalls alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich Bromsilber aus und aus der gelb gewordenen Flüssigkeit krystallisirt reines Benzyl.

Die Kalitinctur zersetzt den bromhaltigen Körper leicht bei schwachem Erwärmen und noch leichter beim Kochen, wobei die Auflösung vom Anfang bis zum Ende der Reaction gelblich gefärbt bleibt; wird der bromhaltige Körper in hinreichender Menge genommen, so nimmt die Lösung eine saure Reaction an. Beim Vermischen derselben mit Wasser schlägt sich ein ölartiger Körper nieder, welcher den Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Bittermandelöls besitzt, in der wässrigen Flüssigkeit bleibt das Kalisalz der Benzoësäure gelöst.

Beim Erwärmen mit ziemlich starker Salpetersäure (1,40) schmilzt der bromhaltige Körper zu einer braunen Flüssigkeit, schäumt unter Entwickeung brauner Dämpfe

stark auf und wandelt sich endlich bei anhaltendem Kochen in reines, gelbes Benzyl um.

0,787 des bromhaltigen Körpers gaben 0,821 Bromsilber, entsprechend 44,38 p.C. Brom; die Formel $C_{14}H_{10}OBr_2$ verlangt 45,19 p.C. Brom. Dieser bromhaltige Körper entspricht seiner Zusammensetzung und seinen Reactionen zufolge dem durch die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Benzyl erhaltenen Chlorbenzyl; durch die Einwirkung von Brom auf eine Auflösung von Benzyl und Phosphor in Schwefelkohlenstoff wurde aber ein gleicher Körper nicht erhalten, sondern es blieb die ganze Quantität des Benzyls unverändert.

Chlor scheint auf desoxydirtes Benzoin nicht so stark einzuwirken wie Brom. Das erhaltene Product, welches sich nicht leicht von dem unverändert gebliebenen desoxydirten Benzoin befreien lässt, ist schon dem äusseren Ansehen nach dem Chlorbenzyl nicht ähnlich, es unterscheidet sich von demselben aber auch durch seine Reaction mit Kalitinctur, in welcher es sich ähnlich wie das Benzoin mit veilchenblauer Farbe löst. Eine solche Auflösung entfärbt sich beim Kochen und Schütteln in Berührung mit der Luft und enthält dann eine Säure, welche mit Schwefelsäure die Reaction der Benzylsäure zeigt, dem äusseren Ansehen nach aber der Benzoësäure ähnelt.

Der gechlorte Körper scheidet beim Erhitzen mit einer weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silber Chlor Silber aus, diese Zersetzung geht aber nicht leicht vor sich.

Das Product der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf desoxydirtes Benzoin ist ein ölartiger in Wasser unlöslicher, in Weingeist und Aether aber leicht löslicher Körper.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf desoxydirtes Benzoin bilden sich zwei Körper, ein farbloser, in kochendem Wasser löslicher, und ein gelber, darin unlöslicher. Der erstere ist, was seine Reactionen, die Eigenschaften und die Analyse seines Silbersalzes anbetrifft, Mononitrobenzoësäure; 0,316 des gutkrystallisirten Silbersalzes hinterliessen nach dem Verbrennen 0,1250 Silber, die Formel $C_7H_4NO_2AgO_2$ verlangt aber 0,1245 Silber. In Bezug auf

ihre Löslichkeit in Wasser differiren jedoch die beiden Säuren sehr wesentlich; die aus 0,750 Grm. des reinen Ammoniaksalzes meiner Säure durch Salpetersäure ausgehenden Säuren erforderten 96,000 Grm. kochendes Wasser zu ihrer Auflösung, und beim Erkalten bis $+17^{\circ}$ C. schieden sich 0,600 Grm. Säure aus. Demzufolge enthielt die Lösung beim Kochpunkte einen Theil Säure auf beinahe 140 Th. Wasser, bei 17° C. aber einen Theil auf 1200 Th., während z. B. bei Gerhardt angegeben ist, dass die Mononitrobenzoësäure in 10 Th. kochendem und in 400 Theilen Wasser von $+10^{\circ}$ C. löslich sei; auch schmilzt letztere in kochendem Wasser, während meine Säure darin nicht schmilzt.

Der gelbe in Wasser unlösliche Körper erwies sich als nitrirtes Benzoin, und es gelang mir denselben auch aus reinem Benzoin durch directe Einwirkung von Salpetersäure darzustellen. Diesen Körper werde ich bald genauer beschreiben.

XI.

Ueber quantitative Bestimmung der Salpetersäure mittelst Zink in alkalischer Lösung.

Von

W. Wolf.

Die Thatsache, dass in einer alkalischen, salpetersaure Salze enthaltenden Lösung durch Zink Ammoniak gebildet wird, ist schon längst (dies. Journ. XV, 318) aufgefunden worden. Man hat aber auf diese bekannte Reaction hin bis vor kurzer Zeit nicht versucht, eine Methode der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure zu gründen.

Von einer analytisch brauchbaren Methode verlangt man vor allen Dingen neben einer gewissen Einfachheit, dass die Thatsache, worauf die Methode beruht, von allen Seiten genau studirt ist, dass man also in unserem Falle

den Nachweis liefert, dass die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak in kalischer Lösung durch Zink eine vollständige ist.

Dieser Nachweis ist nun zuerst von Prof. Schulze in Rostock (Chem. Centralbl. 1861. S. 833) geliefert, und Schulze fasste darauf den Gedanken, auf diese Weise die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen. Die Methode, nach welcher der genannte Chemiker die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak bewirkte ist a. a. O. beschrieben.

Ich überzeugte mich zu der Zeit durch viele Versuche, dass die Methode von Schulze noch einer weiteren Entwicklung und Vereinfachung fähig ist, und dass man diess bewerkstelligen kann, wenn man in die alkalische Flüssigkeit statt Zink oder verplatinirtem Zink allein, wie Schulze beschreibt, eine galvanische Kette von Zink und Eisen bringt, weil ich beobachtete, dass das verplatinirte Zink doch einige Uebelstände mit sich bringt, welche die Ausführung der Methode erschweren.

Ich theilte im Juni 1862, nachdem ich im Winter 1861—62 mit Bestimmungen der Art mich vielfach beschäftigt hatte (Chem. Centralbl. 1862. S. 379) mit, dass die gleichmässigste Entwicklung von Wasserstoff *in der Kälte* in kalischer Lösung durch ein galvanisches Element bestehend aus Zink und Eisen hervorgebracht werde, und dass eine richtige Concentration der Natronlösung eine wesentliche Bedingung sei, die Wasserstoffentwicklung bis zum Ende der Operation gleichförmig zu erhalten. Viele analytische Versuche und Bestimmungen bestätigten, dass die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak nur in *kalter*, alkalischer Flüssigkeit *vollständig* erfolge; man erhält immer, so oft die Flüssigkeit erhitzt wird, zu wenig Ammoniak, so lange man auch die Wasserstoffentwicklung fortgehen lässt, was wahrscheinlich seinen Grund findet in einer theilweisen Entweichung von Stickgas.

Es stellte sich heraus, dass es sehr wesentlich ist, bei Anwendung der im Nachfolgenden näher beschriebenen Methode, wenn eine vollständige Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak erfolgen soll, folgende 3 Bedingungen zu erfüllen.

1) Es ist nothwendig, dass die Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak in *kalter* Flüssigkeit geschehe.

2) Um eine reiche und gleichförmige Entwicklung von Wasserstoff zu erzielen, muss man Zink in Verbindung mit Eisen anwenden.

3) Die Concentration der Kali- oder Natronlösung darf nicht höher oder niedriger sein als 1 : 7 oder 1 : 8 d. h. auf 1 Th. Natron 7—8 Th. Wasser.

So einfach diese Bedingungen auch sind, so bedurfte es doch vieler vergleichender Versuche, um sie aufzufinden und darzuthun, dass es möglich ist, die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak vollständig zu bewirken.

Seit ich im Chem. Centralbl. 1862. S. 379 diese Bedingungen kurz angegeben, sind 2 Arbeiten über denselben Gegenstand von Siewert (Ann. d. Chem. CXXV, 293 und von Harcourt (*Journ. Chem. Soc.* XV, 381 und dies. Journ. LXXXVIII, 424) veröffentlicht. Die beiden Verf. der Artikel benutzten zur Reduction der Salpetersäure auch Zinkfeile in Verbindung mit Eisenfeile, wie ich im Chem. Centralbl. 1862. S. 380 angegeben habe.

Im Laufe der Zeit, wo im agrikulturchemischen Laboratorium zu Möckern gerade diese Salpetersäurebestimmungsmethode vielfach bei einer Arbeit „über das Verhalten der Salpetersäure in der Ackererde“ in Anwendung kommen sollte, stellte sich bald die Unzweckmässigkeit der Eisen- und Zinkfeile heraus. Es ist besonders von Vortheil, eine Methode so einfach und sauber als möglich zu haben, namentlich dann, wenn man so viele Bestimmungen auszuführen hat, wie das die angeführte Arbeit (Landwirthschaftl. Versuchsstationen, Heft 14) erheischte. Es zeigte sich bald bei Anwendung der Zink- und Eisenfeile der Uebelstand, dass man, wenn das Ammoniak nicht abdestillirt wird, was abgesehen von der zeitraubenden, umständlichen Operation mit beträchtlichen Verlusten begleitet ist, — die Flüssigkeit von der Zink-Eisenfeile abgiessen muss, um in dieser Flüssigkeit das Ammoniak mit bromirter Javelle'scher Lauge zu zersetzen und als Stickgas messen zu können; dabei entsteht natürlich ein Verlust, der um so grösser sein kann, je mehr sich Zinkoxydammoniak auf den fein vertheilten

Zinkspähnen niedergeschlagen hat; es kam also darauf an, Zink- und Eisenfeile durch einen Körper zu ersetzen, den man leicht aus der Flüssigkeit nach vollendeter Reduction herausnehmen kann. Zu diesem Zweck wurde das galvanische Element so construirt, dass man ein Stück Eisenblech mit einem Stück Zinkblech mit Zinn an den Enden zusammenlöthete, sich davon Streifen von 0,5 Zoll Breite und etwa 1 Fuss Länge abschnitt, diese spiralförmig aufrollte und in die zu untersuchende Flüssigkeit brachte. Der Wasserstoff entwickelt sich dabei an der Eisenoberfläche, während das Zink sich zu Zinkoxyd oxydirt und in der Flüssigkeit als Zinkoxydkali klar gelöst erhält. Nachdem nun auf diese Weise eine Verbindung von Eisen mit Zink hergestellt war, wurde die Methode nochmals analytisch bearbeitet. Ich wiederholte die Versuche mit reinem Salpeter, salpetersaurem Kalk u. s. w. auf folgende einfache Weise.

Verfahren bei der Bestimmung der Salpetersäure in kalischer Lösung.

Das salpetersaure Salz wurde entweder bei 100° trocken abgewogen und mit 1 : 7 concentrirter Natronlauge übergossen oder es wurde eine titrirte salpetersaure Salzlösung angewendet, in welcher man so viel Aetznatron auflöste, dass die angegebene Concentration resultirte. Hat man eine solche Flüssigkeit in einem 200 C.C. haltendem Glasgefäss mit weitem Halse und abgeschliffenem Rande etwa 80—100 C.C. betragend, so braucht man blos in die Lösung eine Spirale der Zinkeisenkette zu bringen, um sofort den Reductionsprozess der Salpetersäure in der Kälte einzuleiten. Um etwaigen Ammoniakverlust durch Abdunstung von der alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden, bringt man auf das Gefäss einen Kautschukspundkork, durch welchen eine kurze Glastulpe (das untere Ende eines abgeschnittenen Bürettenrohres) eingesetzt ist, welche man mit Salzsäure befeuchteten Quarzstücken oder Glasperlen füllt, durch welche das sich entwickelnde Wasserstoffgas, ammoniakfrei, entweichen kann.

Die Umwandlung der in 0,100 Grm. Salpeter enthaltenen Menge Salpetersäure in Ammoniak ist nach 3—5 Stunden vollständig erfolgt. Man öffnet sodann den Kautschukstöpsel vorsichtig, spült die untere Fläche desselben und den Inhalt der Tulpe mit destillirtem Wasser in das Gefäß, nimmt mit einer Pincette die Kette aus der Flüssigkeit, spült auch diese mit destillirtem Wasser ab, setzt dann in das Gefäß ein kleineres 40—60 C.C. fassendes mit bromirter Javelle'scher Lauge gefülltes Gefäß, giesst noch destillirtes Wasser in das Glas, um möglichst wenig Luft darin zu haben, legt dann auf die Oeffnung des grossen Gefäßes eine gut abgeschliffene Bleiplatte und verschliesst das Gefäß mit einer Kautschukkappe, welche zwei Kautschukröhrchen trägt, in welche zwei in Spitzen ausgezogene Glasröhren eingepasst sind.

Die Kautschukkappe bindet man fest an den Glashals an und stellt dann den so vorbereiteten Apparat mit offenen Glasrohrspitzen einige Zeit in Wasser von bekannter Temperatur. Hat der Apparat die Temperatur des Wassers angenommen, so schmilzt man die Glasrohrspitzen mit dem Löthrohre zu und schüttelt die bromirte Lauge mit der ammoniakhaltigen Flüssigkeit tüchtig zusammen. Nach wenigen Minuten Schütteln ist die Ammoniakzersetzung vor sich gegangen und man sieht, dass sich die Kautschukplatte von dem entwickelten Stickgas aufbläht. Nun setze man den Apparat wieder einige Zeit in Wasser, verbinde eine der Glasröhren mit dem Azotometer (Chem. Centralbl. 1860. Nr. 16), breche die Spitze im Kautschukrohr des vorbereiteten Azotometers ab, und messe das entwickelte Stickgasvolumen bei der bekannten Temperatur, woraus man die demselben entsprechende Menge Salpetersäure berechnen kann.

Diess ist die einfache Methode, deren wir uns in Möckern seit einem Jahre mit dem besten Erfolg bedient haben. Der Vortheil, den die auf diese Weise ausgeführte Methode bietet, ist der, dass man die Destillation des Ammoniaks umgeht, und dass es möglich ist, in ziemlich kurzer Zeit eine Reihe gleichlaufender Controlversuche neben

einander zu machen, wobei man sich von der Schärfe der Methode am besten überzeugen kann.

Am Schlusse mögen hier noch einige analytische Data von den vielen ausgeführten Analysen Platz finden.

a) mit reinen Salzen:

0,132 Grm. Salpeter gaben 15 C.C. Stickgas bei $14^{\circ} = 14,26$ C.C., bei $0^{\circ} = 0,0179$ Grm. Stickstoff, entsprechend 0,069 Grm. Salpetersäure; berechnet 0,0703 Grm. Salpetersäure.

0,100 Grm. Salpeter gaben 11,25 C.C. Stickgas bei $14^{\circ} = 10,66$ C.C. bei $0^{\circ} = 0,0134$ Grm. Stickgas, entsprechend 0,0516 Grm. Salpetersäure; berechnet 0,0533 Grm. Salpetersäure.

b) Mit verdünnter Salpetersäurelösung:

10 C.C. der Lösung gaben 2,715 Grm. BaO, NO_3 , entsprechend 1,197 Grm. NO_3 ; 10 C.C. dieser Lösung wurden auf 200 C.C. verdünnt, davon zur Bestimmung genommen 10 C.C., diese gaben mit Natron und der Zinkeisenkette 12,5 C.C. Stickgas bei $12^{\circ} = 11,97$ C.C. Stickstoff, bei $0^{\circ} = 0,015$ Grm. Stickstoff, entsprechend 0,0578 Grm. Salpetersäure; in 10 C.C. der verdünnten Säure sollen sein 0,0598 Grm. Salpetersäure.

c) Salpetersäurebestimmung in Ackererden:

600 Grm. einer Ackererde wurden mit 1800 C.C. destillirtem Wasser auf einem Trichter ausgewaschen (jedoch nicht im Laboratoriumsraum); die abgelaufene Flüssigkeit betrug 1320 C.C.

600 C.C. dampfte man mit Natron versetzt etwa auf 200 C.C. ein und liess dann die Zinkeisenkette wirken; man erhielt mit der Javelle'schen Lauge 3,25 C.C. Stickgas bei $16^{\circ} = 3,07$ bei $0^{\circ} = 0,003868$ Stickstoff, entspricht 0,0149 Grm. Salpetersäure; aus 600 Grm. Erde wurden somit durch 1800 C.C. destillirtes Wasser ausgewaschen 0,0324 Grm. Salpetersäure.

Wenn man den Salpetersäuregehalt einer Ackererde zu bestimmen hat, so verfähre man einfacherweise folgendermaassen:

Man nehme 1 Kilogramm gut mit der Hauptmasse vermischte, von grobem Kies befreite Erde und übergieße

dieselbe in einem passenden Glasgefäß mit so viel Wasser, dass das Quantum Wasser, welches die Erde schon hatte plus dem zugefügten 1000 C.C. beträgt. Schüttele die gut verstöpselte Flasche im Laufe eines Tages öfters um, lasse dann die Erde absetzen und filtrire die darüberstehende Flüssigkeit, von welcher man 200 oder 300 C.C. zur Salpetersäurebestimmung verwendet. Da die salpetersauren Salze in Wasser löslich sind und die Salpetersäure von der Ackererde nicht, wie Phosphorsäure etc. zurückgehalten wird, so hat man den Salpetersäuregehalt der Erde, wenn man die gefundene Salpetersäuremenge auf 1000 C.C. berechnet.

XII.

Ueber die Inseln des stillen Ocean, welche den an Phosphaten reichen Guano liefern

hat J. D. Hague in dem *Amer. Journ. of Science and Arts*, Vol. XXXIV, Septbr. 1862 eine genaue Beschreibung gegeben. Besonders ausführlich werden die Bakerinsel, Howlandinsel und Jarvisinsel beschrieben, auf deren jeder Hague mehrere Monate zugebracht hat, um den Charakter und die Bildung der thierischen Sedimente zu studiren. Ausserdem verwandte er einige Monate darauf, jene Gegend des stillen Oceans genauer zu erforschen, und hat noch viele andere Inseln besucht.

Alle diese Inseln gehören zur Korallenbildung. Sie liegen in der Nähe des Aequators und ungefähr zwischen 155—180° westlicher Länge von Greenwich. Sie besitzen kein Trinkwasser und fast keine Vegetation, und sind der Versammlungsort zahlloser Tausende von Vögeln, deren angehäuften Excremente und todten Körpern ausgedehnte Ablagerungen gebildet haben.

Bakerinsel. — Diese Insel ist wegen ihrer Ablagerungen die wichtigste von allen. Sie liegt in 0° 13' nördlicher Breite und in 176° 22' westlicher Länge von Greenwich.

Abgesehen von der 40 Meilen entfernten Howlandinsel ist sie weit entfernt von jeglichem Land. Sie wird ringsum durch ein Riff eingeschlossen, welches 200—400 Fuss breit ist und bei Ebbe sich etwas über den Meeresspiegel erhebt. Sie ist ungefähr eine Meile lang und $\frac{2}{3}$ Meile breit und erstreckt sich von Osten nach Westen. Die Oberfläche der Insel ist fast wasserrecht, ihr höchster Punkt erhebt sich 22 Fuss über den Meeresspiegel und zeigt dadurch eine einst stattgefundene Erhebung an. Das Ufer der Insel ist mit einem Sandrücken bekleidet, welcher die Guanolager einschliesst. Dieser Küstenrücken ist auf der Seeseite der Inseln ungefähr 100 Fuss breit und besteht daselbst aus feinem Sand, kleinen Korallenstücken und Muscheln mit ziemlich viel Guano vermischt; auf der östlichen oder Windseite ist er weit breiter und besteht aus gröberem Korallenstücken und Muscheln, welche das Aussehen successiver Uferbildungen darstellen. Dieser Küstenrand ist theilweise mit üppiger Vegetation von langem, grobem Gras, *Portulaca*, *Mesembryanthemum* und einigen anderen Pflanzenspecies bedeckt.

Von diesem Küstenrücken umschlossen liegt der Guano und nimmt derselbe die Mitte und den grössten Theil der Insel ein. Die Oberfläche des Lagers ist fast eben; da jedoch der harte Korallenboden, welcher das Bett des Guanolagers bildet, eine allmähliche Neigung von den Küstenrändern nach dem Mittelpunkt zeigt oder vielleicht besser ausgedrückt von Nordwest nach Südost, so besitzt das Guanolager eine wechselnde Tiefe von 6 Zoll (an den Küstenrändern) bis zu mehreren Fuss im tiefsten Theile. Nichts von dem reichlich auf dem Küstenrand wachsenden Gras findet sich auf dem Guano selbst, nur eine oder zwei Species von *Portulaca* treten in einigen Theilen auf, besonders, wo das Guanolager am dünnsten und trockensten ist, und von diesen stammen die feinen Wurzeln und Fasern her, welche der Bakerguano theilweise aufweist.

Bekannt ist, dass der Hauptbestandtheil des auf diesen Inseln vorkommenden Guanos phosphorsaurer Kalk ist, welcher in verschiedenen Sorten mit mehr oder weniger phosphorsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk, organischer Materie

und Wasser verbunden ist. Ammoniak und lösliche Salze sind wegen der Einflüsse, denen der Guano ausgesetzt gewesen ist, nur spurenweise darin enthalten. Die ersten Proben kamen 1855 nach den Vereinigten Staaten. Das Guanolager auf der Bakerinsel bietet ziemlich Gleichförmigkeit in seinem Charakter dar. Mit Ausnahme einiger isolirter Stellen von geringer Ausdehnung besitzt das Lager keine äussere Kruste, und der Guano von oben unterscheidet sich, wenn überhaupt, nur wenig von dem von unten. Indessen findet doch in dem Aussehen des Guano von den tieferen und flacheren Theilen des Lagers ein Unterschied statt; auf der nördlichen Seite, wo das Lager 6—12 Zoll tief ist, ist der Guano in der Regel ganz trocken und stellt eine dunkelbraune, pulvrige Substanz von etwas grobem Korn dar, in der viele Wurzeln und Fasern, sowie weisse Theilchen enthalten sind, unter denen Liebig (Liebig's Bericht über Baker- und Jarvisguano, 7. Aug. 1860) zerstreute Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia beobachtete. Auf diesem Theile des Guanolagers vegetirt *Portulaca* am meisten. Der Guano auf der südlichen Seite ist von röthlicher Farbe, von feinerem Korn, weit feuchter und von geringerem specifischen Gewicht als der dunklere. Auf diesem Theil findet sich weit weniger Vegetation, wesshalb dieser Guano kaum irgend welche Wurzeln und Fasern enthält. Chemisch unterscheiden sich beide Sorten nur wenig; der dunklere enthält gewöhnlich weniger Feuchtigkeit und mehr organische (vegetabilische) Substanz.

Von den gleich folgenden Analysen stellt No. I. eine Probe von frisch abgelagertem Guano dar. Dieser Guano ist durchaus nicht in grösseren Mengen vertreten, sondern wurde von einer Lokalität entnommen, welche noch jetzt zum Versammlungsort zahlreicher Vögel dient. Es ist der unter No. I. analysirte Guano der Dünger von *Pelicanus aquilus* (vulg. Fregattenvogel), dessen frische Excremente allein von denen aller jener Vögel ziemlich Consistenz besitzen. Dieser Guano ist trocken, leicht, braun und riecht stark nach Ammoniak. No. II. giebt die Analyse des helleren aus den tieferen Stellen, No. III. die des dunkleren Guanos.

	No. I.	No. II.	No. III.
Feuchtigkeit, bei 100° C. entweichend	10,40	2,92	1,82
Glühverlust	36,88	8,32	8,50
Unlöslich in HCl (von der Asche)	0,78	—	—
Kalkerde	22,41	42,74	42,34
Magnesia	1,46	2,54	2,75
Schwefelsäure	2,36	1,30	1,24
Phosphorsäure	21,27	39,70	40,14
Kohlensäure, Chlor und Alkalien	4,44	2,40	3,21
	100,00	100,00	100,00
Von dem Aschenrückstand sind löslich in Wasser	3,63		

No. I. enthielt 3,82 p.C. wirkliches Ammoniak und alle 3 Sorten enthielten Spuren von Eisen. No. I. gab auch auf Harnsäure eine kräftige Reaction. Diese Sorte No. I. ähnelt dem Perugano in vielen Beziehungen und lässt schliessen, dass der Unterschied zwischen letzterem und dem Baker- resp. Jarvisguano hauptsächlich klimatischen Einflüssen zuzuschreiben ist.

An einigen Stellen des tieferen Lagers findet man eine helle Kruste an der Oberfläche, die gewöhnlich sehr dünn ist, obwohl sich auch harte Stücke finden, deren Dicke zwischen $\frac{1}{2}$ —1 Zoll variiert. Da sich diese dünne Kruste besonders an Stellen findet, die feucht gewesen sind oder es noch sind, und sich an feuchten Stellen noch jetzt gelegentlich bildet, so ist ihre Bildung wohl allein der Nässe zuzuschreiben. Diese dünnen Krusten bilden an einigen Localitäten im Innern des ganzen Lagers Schichten, zwischen denen der Guano liegt. Diese Schichten scheinen sich in Intervallen gebildet zu haben und Altersperioden des abgelagerten Guano zu bezeichnen.

Da die Localitäten, wo diese Schichten auftreten, sich immer unmittelbar an den oben beschriebenen Küstenrücken anlehnen, scheint es wohl möglich, dass dieselben gelegentlichen Fluthen bei hoher See ausgesetzt waren.

Folgendes ist die Analyse eines dicken und harten Krustenstücks, das an der Oberfläche gefunden wurde:

Glühverlust (Wasser u. ein wenig organ. Subst.)	11,75
Kalkerde	40,93
Magnesia	0,74
Phosphorsäure	40,47
Schwefelsäure	5,66
Verlust und Unbestimmtes	0,45
	100,00

Bemenkenswerth ist der geringe Gehalt an Magnesia und der Ueberschuss an Schwefelsäure in dieser Probe.

Diese Krusten sind auf der Bakerinsel nur von geringer Ausdehnung, aber sie werden interessant, wenn man sie mit dem Guano der Jarvisinsel vergleicht, dessen bessere Sorte eben Kruste ist, und worin nach Liebig und Johnson ein grosser Theil der Phosphorsäure als neutrales Kalkphosphat vorhanden ist.

Dasselbe gilt von dieser Kruste des Bakerguano.

Howlandinsel. — Diese Insel liegt ungefähr 40 Meilen NNW. von der Bakerinsel, in $0^{\circ} 51'$ nördl. Breite und $176^{\circ} 32'$ westlicher Länge von Greenwich. Sie ist ungefähr $1\frac{1}{2}$ Meilen lang, $\frac{1}{2}$ Meile breit und besitzt ungefähr ein Areal von 400 Acres. Der höchste Punkt liegt 17 Fuss über dem Riff und 10—12 Fuss über dem Meeresspiegel zur Fluthzeit. Sie erstreckt sich von NNW. nach SSO. Ihre Oberfläche, wenigstens auf der westlichen Seite, zeigt eine geringe Senkung, und ist zum grossen Theil mit Portulak, Gras und anderer Vegetation, ähnlich wie auf der Bakerinsel, aber weit reichlicher bedeckt. Nach der Mitte der Insel stehen ein Paar Dickichte von blätterlosen Bäumen oder Reissholz, welches 8—10 Fuss hoch ist und ein Areal von mehreren Acres einnimmt. Die Spitzen dieser Bäume, auf denen die Vögel schlafen, sind augenscheinlich ganz abgestorben, aber die niedrigen Theile nahe der Wurzel zeigen nach jedem Regenschauer Lebenszeichen. Die Windseite der Insel wird von einem der folgenden Erhebungsrücken gebildet, welche aus Korallentrümmern, Sand und Muscheln bestehen, und dem östlichen Ufer parallel laufen; jeder dieser Rücken kann in früheren Perioden successive das den Wogen, dem Wind und Wetter ausgesetzte Ufer gebildet haben. Gelegentlich trifft man zwischen diesen Rücken ein mit etwas Guano vermisches Sandbett an. Auf der Leeseite befindet sich auch ein sandiger Küstenrand von ziemlicher Breite. Stücke von Bimstein und Treibholz finden sich über die ganze Oberfläche der Insel hin verbreitet.

Das Hauptlager, welches die Mitte der Insel einnimmt, erstreckt sich fast von Norden nach Süden, unterbrochen

von Strecken Sandes. Die Oberfläche des Lagers ist eben und an vielen Stellen reichlich mit Bürzelkraut bedeckt, dessen faserige Wurzeln sich reichlich in dem Guano, worauf es wächst, vorfinden. Das Lager ruht auf einem harten Korallengrund und wechselt in der Tiefe von 6 Zoll bis 4 Fuss. Wie der Bakerguano ist auch dieser an Stellen, wo das Lager nur geringe Mächtigkeit besitzt, reichlich mit Vegetation begleitet, nicht aber an Stellen von grösserer Tiefe. Der Guano von den tieferen Stellen ist röthlich-braun, auf seiner natürlichen Lagerstätte gewöhnlich etwas feucht und fast ganz frei von Wurzeln und Fasern. Die zweite Sorte von etwas gröberem Gefüge ist ganz schwarz und enthält sehr viel feine Wurzeln und Fasern, sowie viel vegetabilische Substanz. Die folgenden Analysen zeigen ihre verschiedene Beschaffenheit. No. 1 ist Guano von den tieferen Stellen, No. 2 Guano von den flacheren.

	No. 1.	No. 2.
Feuchtigkeit (bei 100° C. zu vertreiben)	1,83	4,12
Glühverlust	8,65	22,63
Unlöslich in HCl (unverbrannte Subst.)	1,95	2,00
Kalkerde	42,00	36,90
Magnesia	2,65	1,24
Schwefelsäure	1,33	0,58
Phosphorsäure	39,65	30,80
Kohlensäure, Chlor und Alkallen	1,94	1,67
	100,00	100,00

In dem Guano dieser Insel findet man einige interessante Pseudomorphosen begraben. So wurden Korallenfragmente von verschiedenen Species gefunden, welche lange vom Guano bedeckt gelegen hatten, in denen die Kohlensäure fast ganz durch Phosphorsäure ersetzt worden war. Der Verf. fand darin 70 p.C. phosphorsauren Kalk. In vielen anderen war die Verwandlung nur theilweise erfolgt, und wenn man diese entzweibrach, so sah man, wie der innere Kern aus Koralle bestand, die noch ihre ursprüngliche Härte und Zusammensetzung besass, während die äusseren Theile aus Carbonat in Phosphat verwandelt waren, welches, obwohl weich und zerreiblich, noch die Structur und das Aussehen der Koralle beibehalten hatte.

Jarvisinsel. — Diese liegt in 0° 22' südlicher Breite und 150° 58' westlicher Länge von Greenwich. Sie ist fast

2 Meilen lang und 1 Meile breit, erstreckt sich von Ost nach West und enthält ungefähr 1000 Acres. Wie die Baker- und Howland-Insel besitzt sie die Merkmale der Korallenbildung, aber sie unterscheidet sich wesentlich dadurch von den beiden anderen, dass sie einst eine Lagune enthielt, welche allmählich mit Sand und Gerölle ausgefüllt wurde, während sich die ganze Insel erhob. Sie stellt daher eine bassinartige Form dar; indem die Oberfläche der Insel von der Küste nach der Mitte eine allmähliche Senkung darbietet. Die ganze Insel ist von einem Riff umschlossen, das ungefähr 300 Fuss breit ist.

Die eingedrückte Oberfläche im Centrum der Insel liegt ungefähr 7—8 Fuss über dem Meeresspiegel. Sie trägt nur an den äusseren Kanten der Insel, wo sie aus Korallensand, vermischt mit mehr oder weniger Guano, besteht, eine spärliche Vegetation von langem groben Gras, *Mesembryanthemum* und *Portulaca*.

In den mittleren und niedrigeren Theilen der Insel besteht die Oberfläche aus schwefelsaurem Kalk, worauf das Hauptguanolager ruht.

Wenn man einen Schacht vertikal in das Guanolager der Jarvisinsel eintreibt, so trifft man, nachdem der Guano durchsetzt ist, zuerst auf ein Lager von schwefelsaurem Kalk, (bisweilen compact und krystallinisch, bisweilen weich und amorph) häufig 2 Fuss dick, worunter abwechselnde Lager von Korallensand und Muscheln liegen, gerade so, wie die Lagune allmählich ausgefüllt wurde. Ueber den Ursprung des schwefelsauren Kalkes kann kaum ein Zweifel Statt finden. Sowie die Lagune fast ausgefüllt war, während durch allmähliche Hebung der Insel die Verbindung zwischen dem äusseren Ocean und dem inneren See immer schwieriger wurde, müssen grosse Quantitäten von Seewasser in dem Bassin verdunstet sein. Durch diesen Prozess mussten sich Ablagerungen von Kochsalz, Gyps und anderen Salzen des Seewassers gebildet haben. Von diesen mussten die löslicheren durch Regengüsse ausgewaschen werden, während der schwer lösliche schwefelsaure Kalk zurückblieb.

Obgleich die Oberfläche der Insel fast eben ist, so zei-

gen einige Theile doch eine mehr oder weniger grosse Erhebung. Die höheren Stellen bestehen, besonders um die äusseren Kanten herum, hauptsächlich aus Korallensand, der entweder mit Guano vermischt ist oder auf dem letzterer aufliegt. Näher dem Mittelpunkte der Insel befindet sich eine grosse Strecke von etwas grösserer Senkung, welche ein Bassin bildet, in dem das schon concentrirtere Seewasser verdunstet haben muss; die Oberfläche dieses Bassins (das jetzt theilweise mit Guano bedeckt ist) ist ein Bett von schwefelsaurem Kalk. Endlich giebt es noch einen tieferen Punkt, in welchem die Lagunenwässer am letzten concentrirt gewesen sein müssen. Diese letztere Localität bildet ein halbmondförmiges Bett, das ungefähr 600 Fuss lang und 200—300 Fuss breit ist und von den äusseren Kanten gegen die Mitte hin eine geringe Senkung zeigt. An den Rändern findet man rundherum Incrustationen von krystallisirtem Gyps und Kochsalz, Wassermarken und ähnliche Zeichen von dem allmählichen Verschwinden des See's; nahe dem inneren Centrum indessen, wo sich nach Regenschauern das Wasser zu sammeln pflegt, ist das Kochsalz fast vollkommen ausgewaschen und der Gyps allein übrig geblieben. Der Guano der Jarvisinsel liegt nun zum grössten Theil auf einem solchen Bette von schwefelsaurem Kalk; ein anderer Theil ruht auf einer Korallenformation, während noch ein anderer Theil, welcher eine grosse Strecke bedeckt, durch die Wirkung des Wassers mit Korallenschlamm vermischt wurde. Der auf dem Gyps lagernde Guano ist mit einer harten Kruste bedeckt (oder besteht vollständig daraus) deren Dicke $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Zoll beträgt; darunter liegt ein Lager Guano von $\frac{1}{2}$ Zoll bis 1 Fuss Mächtigkeit. Wo der Guano von Hause aus nur dünn aufliegt, ist er vollkommener in eine solche Kruste verwandelt, die direct auf dem Gypse lagert. In reinem Zustande ist diese Kruste schneeweiss und ähnelt dann dem Porzellan, gewöhnlich ist sie hart und von grosser Festigkeit, obwohl bisweilen auch bröcklich. Sie besteht aus Phosphorsäure und Kalk; da sie jedoch mit schwefelsaurem Kalk in variablen Mengen mechanisch vermischt ist, (woher der grosse Gehalt an Schwefelsäure in den meisten Sorten von Jarvisguano herrührt)

so besitzen verschiedene Proben keine gleichförmige Beschaffenheit. Daher wechselt der Gehalt an Phosphorsäure von über 50 p.C. bis unter 30 p.C.

Phosphorsäure und Kalk sind ausserdem nicht in constanten Verhältnissen verbunden, indem ein Theil als Knochenphosphat, der grössere Theil aber ohne Zweifel als neutrales Phosphat ($2.\text{CaO} + \text{HO} + \text{PO}_5$) ein Theil möglicherweise als Superphosphat ($\text{CaO} + 2.\text{HO} + \text{PO}_5$) vorhanden ist.

Folgendes ist die Analyse eines Stückes reiner, schnee-weisser Kruste:

Feuchtigkeit, bei 100° entweichend	0,12
Glühverlust (Chemisch gebundenes HO und ein wenig organische Subst.)	9,62
Kalkerde	38,32
Schwefelsäure	1,63
Phosphorsäure	50,04
Unbestimmtes und Verlust	0,27
	<hr/> 100,00

Der grösste Theil des Kalkes ist hier als ($2.\text{CaO} + \text{HO}$), PO_5 vorhanden, ein Theil wohl auch als ($\text{CaO} + 2.\text{HO}$), PO_5 .

Der geringe Gehalt an Schwefelsäure in dem daran sonst reichen Jarvisguano ist ein Beweis für die verhältnissmässige Reinheit des untersuchten Stückes.

Johnson und Liebig haben gleichfalls Analysen von Jarvisguano veröffentlicht. Folgendes sind ihre Resultate.

	Liebig.	Johnson.
Kalkerde	34,839	34,79
Phosphorsäure	17,601	18,48
Schwefelsäure	27,021	20,75

In Johnson's Analyse ist fast sämtliche Phosphorsäure als ($2.\text{CaO} + \text{HO}$), PO_5 vorhanden, während Liebig für obige Analyse findet:

$3.\text{CaO}$, PO_5	17,397 p. c.
$(2.\text{CaO} + \text{HO})$, PO_5	16,026 p. c.

Die Bildung des neutralen Phosphats in diesem Guano kann nach d. Verf. als Resultat der Einwirkung des Seewassers angesehen werden, dem dieser Theil des Guanolagers ausgesetzt gewesen ist. Bei der Beschreibung der Bakerinsel wurde eine Analyse eines dort gefundenen Krusten-

stückes gegeben, worin die Phosphorsäure theilweise auch als neutrales Phosphat vorhanden war; auch dort wurde ein grösserer Gehalt an Schwefelsäure notirt und bemerkt, dass sich solche Stücke nur an Stellen finden, welche anzeigen, dass das Seewasser bei ihrer Bildung mitwirkte. Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass die aus der Verdampfung des Seewassers resultirenden Sulfate zersetzt worden sind, und dass die Schwefelsäure sich mit einem Theil des Kalks des Knochenphosphats verbunden hat, woraus die Bildung des neutralen Phosphats resultirte.

Eine besondere Merkwürdigkeit der Jarvisinsel bieten noch die sogenannten „*hummoeks*“ dar, knollenförmige Massen von 1—10 Zoll Durchmesser, deren Aeusseres aus dem harten Krustenphosphat besteht, während ein innerer Kern ohne Ausnahme aus weichem, amorphen und fast reinen Gyps besteht. Der verticale Durchschnitt zeigt eine successive Reihe concentrischer Schichten um dem inneren Gypskern. Je mehr diese Schichten der Oberfläche nahe liegen, desto ärmer sind sie an Schwefelsäure, desto reicher aber an Phosphorsäure. Gewöhnlich findet man unter jedem „*hummoek*“ vermischt mit den unterliegenden Gyps eine schwarze, erdige und feuchte Substanz, welche viel phosphorsäuren und etwas kohlen-sauren Kalk enthält. Diese schwarze Substanz war wahrscheinlich Korallenschlamm, worin, wie in der Pseudomorphose der Howlandinsel die Kohlensäure vertrieben und durch Phosphorsäure ersetzt worden ist. Die bei diesem Prozess entweichende Kohlensäure hat die feuchte und plastische Masse von schwefelsaurem Kalk (Seewasser) und Guano aufgetrieben. So ist dieser Guano nicht nur seiner Ammoniaksalze, Harnsäure u. s. w. beraubt worden, wie der von der Baker- und Howlandinsel, sondern hat auch durch seine unmittelbare Berührung mit dem schwefelsauren Kalk weitere chemische und physikalische Veränderungen erfahren. Wahrscheinlich hat auch die directe Einwirkung des Seewassers bei gelegentlichen Ueberfluthungen viel zur Vermengung des Guano mit dem Gypse beigetragen. Wo also der Guano auf dem Gypslager ruht, besitzt er, wegen mehr oder weniger Statt gehab-

ter Vermengung mit letzterem eine wechselnde Zusammensetzung; gewöhnlich enthält er 60—70 p.C. Kalkphosphat.

Derjenige Jarvisguano, welcher auf Korallengrund ruht (nur ein kleiner Theil) ähnelt sehr dem Bakerguano, nur ist seine Farbe etwas heller, weil er weniger org. Substanz enthält. Die Analyse einer solchen Probe ergab:

Feuchtigkeit bei 100° C. entweichend	5,02
Glühverlust	8,45
Kalkerde	42,17
Magnesia	1,02
Schwefelsäure	3,06
Phosphorsäure	34,01
Kohlensäure	0,81
Unlöslich in HCl (unverbrannte org. Subst.)	0,60
Chlor, Alkalien, Eisen	4,86
	<hr/>
	100,00

Die ersten Proben von Jarvisguano wurden unglücklicherweise ohne Auswahl und Hülfe chemischer Analyse gesammelt und so zum Theil Gyps statt Guano nach Amerika gebracht. Die Wiederholung dieses Irrthums wurde später vermieden, indem man einen Chemiker mitschickte. Jener erste Irrthum hat jedoch dem Ruf dieses Guano sehr geschadet.

Andere Inseln. — Durch eine Congressacte vom Jahre 1856, welche der Entdeckung und Besitznahme von Guanoinseln unter gewissen Bedingungen amerikanischen Schutz garantierte, wurden Glücksjäger angetrieben, das stille Meer nach allen Richtungen zu durchforschen, und fast alle auf der Karte verzeichneten Inseln innerhalb 10° nördl. oder südl. Breite vom Aequator und 150°—180° W. wurden als Guanoinseln reclamirt, ohne dass man es auf die wahre Natur der Inseln sonderlich ansah.

Eine Liste, welche fast alle diese Inseln begreift, und deren 48 aufweist, wurde in der New-York Tribune, März 1859 veröffentlicht und von E. Behm in seinem interessanten Aufsatz „Das amerikanische Polynesien“ (Petermann's Mittheilungen 1859) kopirt und besprochen. Hague behauptet nach eigenen in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen, dass einige dieser Inseln, wenn sie auch auf Karten verzeichnet sind, gar nicht existiren, andere zweifelhaft sind, und dass nur wenige von ihnen Guano enthalten.

Folgende Inseln werden von Hague noch näher besprochen :

	Breite.	Länge.
Phönix- gruppe	Mc Keans	3° 35' S. 174° 17' W.
	Phoenix	3° 40' S. 170° 52' W.
	Enderbury's	3° 0,8' S. 174° 14' W.
	Birnie's	3° 33' S. 171° 33' W.
Maldens	4° 15' S.	155° W.
Johnston's	16° 53' N.	169° 31' W.
Christmas	1° 53' N.	157° 32' W.
Starve, Starbuck oder Hero	5° 40' S.	155° 55' W.

Von diesen Inseln sind die der Phönix-Gruppe wahrscheinlich am wichtigsten. Mc Keans Insel ist seit 1858 von Amerika occupirt und mehrere Guanoproben von guter Qualität sind nach Amerika gebracht worden. Mc Keans Insel ist ein niedriges Eiland von Kreisform, dessen Durchmesser nicht über $\frac{3}{4}$ Meilen beträgt. Wie Jarvisinsel enthielt sie einst eine Lagune und ihre Oberfläche zeigt daher auch eine Senkung; dieselbe ist um soviel niedriger, als das Ufer, dass der Guano bei Fluthzeiten bisweilen 2 Fuss unter Wasser steht. Wie auf der Jarvisinsel hat sich durch Verdunstung des Seewassers auch hier ein Bett von schwefelsaurem Kalk gebildet, worauf der Guano ruht. Durch Mischung des schwefelsauren Kalks mit dem Guano haben verschiedene Proben ungleichen Werth erlangt. Die bessern Sorten enthalten ungefähr 50 p.C. phosphorsauren Kalk mit viel schwefelsaurem Kalk vermischt.

Die Phönixinsel ist auch sehr klein, fast kreisförmig, (Der Durchmesser beträgt weniger als $\frac{1}{2}$ Meile). Der Mittelpunkt liegt beträchtlich niedriger, als das 8—10 Fuss hohe Ufer, und wird oft überfluthet. Hague konnte auf dieser Insel nicht landen, und war gezwungen, seine Beobachtungen vom Schiff aus anzustellen. Das Guanolager dieser Insel kann nicht bedeutend sein.

Die Enderburyinsel wird als eine erhobene Lagune beschrieben, ungefähr 18 Fuss hoch, 3 Meilen lang und $2\frac{1}{2}$ breit; sie soll, wie ihre Nachbarin die Birnieinsel, Guanolager enthalten: Hague hat keine dieser Inseln besucht.

Die Maldeninsel ist ziemlich gross, 10 Meilen lang und, wie man sagt 40 Fuss hoch.

Proben von Guano, die Hague untersuchte, waren frei von Gyps, enthielten aber viel Korallensand.

Von den Johnstoneinseln (3 kleine, zusammen gehörige Inseln) wurden Guanoproben nach Amerika gebracht, die sich, wie es scheint, zum grössten Theil als Sand erwiesen.

Christmasinsel ist eine wohl bekannte Lagune von 30 Meilen Länge, die sich von O. nach W. erstreckt und viel Vegetation besitzt. Speculanten haben seine reichen Guanolager sehr gerühmt; Hague meint, dieselben würden wohl nicht der Rede werth sein, denn Proben, die er untersuchte, bestanden hauptsächlich aus Korallensand.

Die Starbuik-, Starve- oder Heroinsel zeigt eine der Jarvisinsel ganz analoge Bildung; sie enthält ein bedeutendes Gypslager und ihren angeblichen Guano erkannte Hague als $\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2. \text{HO}$ mit ungefähr 12 p.C. phosphorsaurem Kalk und durch ein wenig organische Substanz gefärbt.

Hague ist schliesslich der Ansicht, dass Inseln mit Guanolagern auf Breiten nahe dem Aequator beschränkt sind, wo Regen verhältnissmässig selten auftritt. In Breiten, die mehr als 4° — 5° vom Aequator entfernt sind, sind heftige Regengüsse häufig und dieser Umstand ist nicht nur direct der Bildung von Guanolagern ungünstig, sondern begünstigt andererseits die Vegetation, und wenn eine Insel mit Bäumen und Büschen bedeckt ist, ziehen die Vögel es vor, in diesen zu ruhen und ist also diess auch keine günstige Gelegenheit für die Ansammlung von Guano.

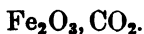
XIII.

Ueber die kohlensauren Salze der Thonerde, Beryllerde, des Eisenoxyds, Chromoxyds und Uranoxyds.

Die trotz vielfältigen Untersuchungen noch zweifelhafte Existenz der oben genannten Verbindungen hat Th. Park-

man (Sillim. Am. Journ. XXXIV Nr. 102. Nov. 1862) durch neue Versuche ausser Zweifel zu setzen versucht.

1) *Kohlensaures Eisenoxyd.*



Der Niederschlag, der sich bildet, wenn man kohlensaures Kali mit salpetersaurem Eisenoxyd vermischt, besteht, mit kaltem Wasser gewaschen, nach Gmelin (Handbuch der Chemie V, 222) aus Eisenoxydhydrat, frei von Kohlensäure. Berzelius meint (Lehrb. der Chem. III, 626) dass die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3.\text{CO}_2$ gebildet wird, aber nur vorübergehend existirt. Langlois giebt (*Ann. Chim. et Phys.* XLVIII, 502) eine Analyse von einem Präcipitat, gebildet durch kohlensaures Alkali in einem Eisenoxydsalz, von Alkali durch Waschen vollkommen befreit und bei 100° getrocknet; seine Resultate waren 88,47 p.C. Fe_2O_3 ; 10,17 HO; 1,36 CO_2 , woraus er keine Formel deducirt. Wallace (dies. Journ. LXXVI, 311) fand dass der Niederschlag, der durch kohlensaures Natron in Eisenchlorid hervorgebracht wird, nach Trocknen über Schwefelsäure die Formel $\bar{\text{F}}\bar{\text{e}}_2\bar{\text{C}} + 6\bar{\text{H}}$ besitzt, der im salpetersauren Salz hervorgebrachte die Formel $\bar{\text{F}}\bar{\text{e}}_2\bar{\text{C}} + 12\bar{\text{H}}$ darstellt. Nach Barrat (dieses Journ. LXXXII, 61) hat der Niederschlag aus Eisenchlorid durch kohlensaures Natron, in der Luft getrocknet, die Formel $\bar{\text{F}}\bar{\text{e}}_2\bar{\text{C}} + 8\bar{\text{H}}$, bei 100° C getrocknet die Formel $\bar{\text{F}}\bar{\text{e}}_2\bar{\text{C}} + 4\bar{\text{H}}$. Das kohlensaure Eisenoxyd, welches der Verfasser untersuchte, wurde bei gewöhnlicher Temperatur aus reinem krystallisirten Eisenkalialaun durch Fällen mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss dargestellt. Der Niederschlag wurde weder gewaschen noch getrocknet, sondern einfach zwischen Falten von Fliesspapier gepresst (12 Stunden), noch feucht in eine Röhre von hartem Glas gebracht und das Ganze gewogen. Hierauf wurde die Röhre erhitzt, während ein Strom trockner Luft hindurchgeleitet wurde und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Gewichtsverlust der Röhre mit der Substanz minus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs giebt das Gewicht der dem kohlensauren Eisenoxyd entsprechen-

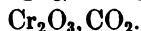
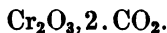
den Kohlensäure, während kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron unverändert zurückbleiben mussten. Das in der Röhre zurückbleibende Eisenoxyd wurde gewaschen und gewogen. Natürlich kann vermittelt dieser Methode nicht das Wasser bestimmt werden, welches nach allen früheren Beobachtern in den fraglichen Carbonaten enthalten ist. Bei den ersten Analysen von Parkmann wurden die Substanzen, obwohl nicht gewaschen, so doch über Schwefelsäure getrocknet: aber 3 Analysen der nämlichen Substanz, welche nach der Reihe 15,47 p.C., 14,45 p.C. und 12,95 d.C. Kohlensäure ergaben, zeigten, dass die Substanz beim Stehen Kohlensäure verliert. Daher wurden die übrigen Analysen dieses und der übrigen kohlensauren Salze mit noch feuchter Substanz ausgeführt.

Die erhaltenen Resultate drücken also nur die Relation zwischen Fe_2O_3 und CO_2 aus. Es wurden folgende analytische Resultate erhalten.

	Berechnet.		Darstellung I.	Darst. II.	Darst. III.	
	80	78,43			1.	2.
Fe_2O_3	80	78,43	79,88	79,47	79,09	80,52
CO_2	22	21,57	20,12	20,53	20,91	19,48
	102	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bedenkt man, wie leicht die Substanz Kohlensäure verliert, so stimmen die Resultate hinlänglich genau mit der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$.

2) Kohlensaure Salze von Chromoxyd.



Die frühste Analyse von kohlensaurem Chromoxyd ist die von Meissner (Gilbert's Ann. Phys. LX, 366) welcher 77,30 Cr_2O_3 , 15,54 CO_2 , und 7,16 HO angiebt; doch ist diese Analyse, wie aus den Details derselben zu ersehen ohne Werth. Nach Lefort (Compt. rend. XXVII, 269) ist der Niederschlag, erhalten aus den violetten Chromoxydsalzen durch kohlensaures Alkali = $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CO}_2 + 4. \text{HO}$; Nach Langlois (Ann. Chim. et Phys. [3] XLVIII, 502) ist der Niederschlag, der in Chromoxydsalzen durch kohlensaure Alkalien entsteht, bei 100° C getrocknet = $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3, 6. \text{HO}$. Wallace a. a. O. fällt Chromsesquichlorid

durch sehr verdünntes kohlensaures Natron und trocknet den Niederschlag über Schwefelsäure. Seine Resultate geben die Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CO}_2, 4.\text{HO}$. Barrat (dies. Journ. LXXXII, 61) thut das nämliche und erreicht dasselbe Resultat, eben so auch Lefort.

Die Substanz, welche der Verf. analysirte, stellte er dar, indem er krystallisirten von Thonerde und Eisenoxyd freien Chromalaun durch kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss fällte. Bei der ersten der unten aufgeführten Analysen wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet: bei den andern nicht. Die erste Analyse wurde wie die des kohlensauren Eisenoxyds ausgeführt. Das Waschwasser des in der Röhre nach dem Glühen zurückbleibenden Chromoxyds war von chromsaurem Alkali gelb gefärbt, indem sich bei Gegenwart von kohlensaurem Natron und Sauerstoff der Luft etwas Chromoxyd oxydirt hatte.

Die Lösung wurde durch Salzsäure und Alkohol reducirt, durch Ammoniak gefällt und das so erhaltene Chromoxyd zu dem ersteren addirt. Es blieb jedoch noch immer ein Irrthum, indem die Chromsäure Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron ausgetrieben hatte; um dieses zu vermeiden wurden die übrigen Bestimmungen im Wasserstoffstrom gemacht. Hier war auch ein Irrthum möglich, herrührend von einer Verwandlung des Natronsulfats in Schwefelnatrium. Das Waschwasser gab indessen beim Erhitzen mit Salzsäure nur eine Spur Schwefelwasserstoff ab.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Berechnet		Darst. I.		Darst. II.		Darst. III.	
					a.	b.	a.	b.
Cr_2O_3	77,4	63,76	66,81		66,51	66,89	67,53	66,59
2. CO_2	44,0	36,24	33,19		33,49	33,11	32,47	33,41
	121,4	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00
			Darst. IV.		Darst. V.			
			a.		b.			
Cr_2O_3			73,03	73,44	72,55	73,84		
2. CO_2			26,97	26,56	27,45	26,16		
			100,00	100,00	100,00	100,00		

Die Zusammensetzung der drei ersten Niederschläge kommt der oben gegebenen Formel ziemlich nahe, während die beiden anderen sehr davon abweichen. Diese beiden letzteren waren im Sommer dargestellt, während die anderen

bei kaltem Wetter gefällt worden waren, und es ist möglich, dass von der höheren Temperatur ein Verlust von Kohlensäure herrühren mag. Der Verf. ist jedoch gerade nicht dieser Ansicht, weil bei der letzten Darstellung die Flüssigkeiten kalt gehalten wurden und ebenso auch beim Trocknen zwischen Fliesspapier Kälte angewandt wurde. Er meint, dass eine Ursache der wechselnden Zusammensetzung der Niederschläge darin zu suchen ist, dass bevor das kohlensaure Natron noch im Ueberschuss vorhanden ist, basische Verbindungen zuerst niederfallen, wie es z. B. geschieht, wenn Ammoniak, jedoch nicht im Ueberschuss, Kupferlösungen zugesetzt wird. Der Verf. analysirte daher einen Niederschlag, der erhalten wurde, indem eine Lösung von Chromalaun langsam und unter stetigem Umrühren zu kohlensaurer Natronlösung gefügt wurde, bis die alkalische Reaction nur noch schwach war. Hier war kohlensaures Natron immer im Ueberschuss vorhanden. Es wurden zwei Analysen gemacht:

	Berechnet für $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2. \text{CO}_2.$	I.	II.
Cr_2O_3	63,76	65,03	64,96
$2. \text{CO}_2$	36,24	34,97	35,04
	100,00	100,00	100,00

Dieses scheint entschieden zu beweisen, dass ein kohlensaures Chromoxyd von der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$ existirt und dass der durch die milden Alkalien hervorgebrachte Niederschlag zum grössten Theil daraus besteht, gewöhnlich jedoch mit variablen Mengen einer mehr basischen Verbindung gemischt ist. Diese letztere kann sehr wohl ein kohlensaures Chromoxyd von der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$ sein.

Wie schon erwähnt, ist nach Lefort der Niederschlag der durch die kohlensauren Alkalien in Lösungen der grünen Modification des Chromoxyds entsteht, Oxydhydrat ohne Kohlensäure. Parkmann erhielt andere Resultate. Er liess die Lösung des violetten Chromalaun ungefähr eine Stunde sieden und dann vor der Fällung wieder erkalten.

Die erhaltenen Procente waren 59,38 Cr_2O_3 und 40,62 Kohlensäure. Die Kohlensäure ist nach dem Verf. zu hoch, aber das Resultat hinreichend, zu zeigen, dass die Substanz

Kohlensäure enthält und ihre Zusammensetzung wahrscheinlich $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2.\text{CO}_2$ ist.

Das von Lefort, Wallace und Barratt dargestellte kohlen saure Chromoxyd von der Formel $\text{CrC} + 4\text{H}$ will Parkmann durch Fällung einer siedenden Lösung von Chromalaun vermittelt kohlen saurem Natron erhalten haben, wie folgende Analyse zeigt:

	Berechnet.		Gefunden.
Cr_2O_3	77,4	77,86	78,68
CO_2	22	22,14	21,32
	99,4	100,00	100,00

3) Kohlensaure Thonerde.

Nach Muspratt (Chem. Soc. Qu. J., II, 216) ist der Niederschlag, den kohlen saures Ammoniak in Alaunlösung hervorbringt = $3.\text{Al}_2\text{O}_3, 2.\text{CO}_2 + 16.\text{HO}$. Nach Rose (Pogg. Ann. XCII, 452) ist derselbe nach dem Waschen zuerst mit heissem, dann mit kaltem Wasser, = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3.\text{HO} + \text{NH}_4\text{O}, 2.\text{CO}_2 + \text{HO}$. Langlois (Ann. Chim. et Phys. [3] XLVIII, 502) findet, dass der Niederschlag, den die kohlen sauren Alkalien in Thonerdesalzen erzeugen, die Zusammensetzung $3(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CO}_2) + 5(\text{Al}_2\text{O}_3, 8.\text{HO})$ besitzt. Wallace (a. a. O.) fällt Chloraluminium durch sehr verdünnte Lösung von kohlen saurem Natron und trocknet den Niederschlag über Schwefelsäure; er giebt ihm die Formel $3.\text{Al}_2\text{O}_3, 2.\text{CO}_2, 9.\text{HO}$. Bley (dies. Journ. XXXIX, 1) erhält Procente an Kohlensäure, die von 5,27 bis 11,39 variiren, wenn Thonerdelösungen durch kohlen saure Alkalien gefällt werden. Barratt (dies. Journ. LXXXII, 61) findet, dass der durch kohlen saures Natron in Chloraluminium erzeugte Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen, Anreiben mit Wasser, erneuertem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure, aus Thonerde, frei von Kohlensäure, besteht. Die Niederschläge, die der Verf. analysirte, wurden aus reinem Thonerde-Kalialaun durch Fällen mit kohlen saurem Natron in geringem Ueberschuss dargestellt. Die für die Eisen- und Chromverbindungen adoptirte Methode der Analyse konnte nicht beibehalten werden, weil die Waschwasser der geglühten Thonerde stark alkalisch wa-

ren: es hatte sich Natronaluminat gebildet, und es war also aus dem kohlensauren Natron Kohlensäure ausgetrieben worden. Es wurde daher eine Methode angewendet, bei der die Substanz mit Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt war, gewaschen wurde, bis ein Theil des Filtrats nach dem Aufkochen keine alkalische Reaction mehr gab. In andern Beziehungen wurde die Analyse, wie in 1 und 2 ausgeführt.

Folgende Resultate wurden gewonnen:

	Darst. I.		Darst. II.		Darst. III.	
	1.	2.			1.	2.
Al ₂ O ₃	79,13	79,32	75,95		81,37	81,91
CO ₂	20,87	20,68	24,05		18,63	18,09
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00
	Darst. IV.					
	1.		2.			
	77,51		76,72			
	22,49		23,28			
	100,00		100,00			

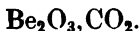
Die wechselnde Zusammensetzung der Substanz brachte den Verf. zu der Annahme, dass dieselbe aus einem Gemisch mehrerer Substanzen bestand, und aus denselben Gründen, wie beim kohlensauren Chromoxyd, stellte er einen Niederschlag dar, indem er Alaunlösung in kohlensaures Natron goss, bis die alkalische Reaction nur noch schwach war. Er erhielt folgende Resultate:

	Berechnet		Darst. I.		Darst. II.	
			1.	2.	1.	2.
Al ₂ O ₃	51,4	70,03	70,44	71,06	77,79	77,02
CO ₂	22	29,97	29,56	28,94	22,21	22,98
	73,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Resultate der Darstellung I stimmen mit der Formel Al₂O₃, CO₂, jedoch nicht die der zweiten Darstellung, was Parkmann auf Rechnung nicht sorgfältig ausgeführten Zugießens der Alaunlösung setzt. Die Resultate im Ganzen führen, wie Parkmann meint, zu der Annahme, dass die normale kohlensaure Thonerde die Formel Al₂O₃, CO₂ besitzt, analog den kohlensauren Salzen von Eisenoxyd und Beryllerde und dem einen kohlensauren Chromoxyd, und ferner, dass der Niederschlag, den kohlensaure Alkalien in Thonerdelösungen hervorbringen, hauptsächlich aus diesem

Carbonat besteht, gewöhnlich indessen vermischt mit mehr oder weniger basischem Salz oder Thonerdehydrat.

4) Kohlensaure Beryllerde.



Schaffgotsch (Pogg. Ann. I, 83) giebt eine Analyse einer kohlensauren Beryllerde, welche durch Kochen einer Beryllerdelösung in kohlensaurem Ammon gefällt wurde. Er findet 47,53 p.C. Be_2O_3 17,57 p.C. CO_2 und 34,90 p.C. HO, sehr nahe mit der Formel $3.\text{Be}_2\text{O}_3, 2.\text{CO}_2 + 9.\text{HO}$ übereinstimmend. Weeren (s. dies. Journ. LXII, 304) giebt Analysen von Niederschlägen, die durch Kochen von Beryllerdelösung in kohlensaurem Ammoniak unter etwas verschiedenen Umständen erhalten wurden und erhält die Formeln: $4.(\text{BeC}) + 11\text{H}$; $3.\text{Be}_2\text{O}_3 + 2.\text{CO}_2 + 10.\text{HO}$; $7.\text{Be}_2\text{O}_3 + 3.\text{CO}_2 + 14.\text{HO}$. Für einen Niederschlag, erlangt durch kohlensaures Ammon, nicht im Ueberschuss aus einer neutralen Lösung von Beryllerde in Salzsäure, erhält er die Formel $11.\text{Be}_2\text{O}_3 + 6.\text{CO}_2 + 26.\text{HO}$

Das Beryllersalz, welches der Verf. anwendete, wurde dargestellt durch Auflösung von Beryllerde in einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure und Auswaschen der überschüssigen Säure mit Alkohol. Die angewandte Beryllerde war natürlich von Thonerde und Eisenoxyd befreit worden (Auflösen in anderthalb kohlen. Ammon, Fällen durch Kochen, Wiederauflösen in Aetznatron und Wiederfällen durch Kochen). Aus dem Sulfat wurde das Carbonat durch kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss gefällt und eben so, wie das kohlensaure Eisenoxyd analysirt. Die Washwasser der geglühten Beryllerde enthielten keine Beryllerde.

Resultate der Analysen:

	Berechnet		Darst. I.		Darst. II.
			1.	2.	
Be_2O_3	38	63,34	63,31	63,57	63,52
CO_2	22	36,66	36,69	36,43	36,48
	60	100,00	100,00	100,00	100,00

Wenn man Beryllerde als BeO ansieht, so stimmen

diese Resultate mit der Formel $3.\text{BeO}, \text{CO}_2$ ($\text{Be} = 4,7; 63,40$ BeO und $36,60 \text{CO}_2$).

5) Kohlensaures Uranoxyd.

Der Niederschlag, den kohlensaures Kali in salpetersaurem Uranoxyd hervorbringt, hat, mit kaltem Wasser gewaschen und in der Luft getrocknet, nach Ebelmen (Ann. Chim. Phys. V, 189) folgende Zusammensetzung: 3,66 KO, 3,87 CO_2 , 81,98 U_2O_3 und 10,49 HO und ist wahrscheinlich nur ein Gemisch.

Die Niederschläge, die der Verf. analysirte, wurden theils aus dem Sulfat, theils aus dem salpetersauren Uranoxyd durch Fällen mit kohlens. Natron in möglichst geringem Ueberschuss dargestellt. Die Methode der Analyse, die für das kohlens. Eisenoxyd adoptirt wurde, war für diese Carbonate nicht anwendbar. Es würde nach dem Glühen in der Röhre ein variables Gemisch von Uranoxyd-Natron und Uranoxydoxydul zurückgeblieben sein. Die Substanz wurde daher in einem Strom von Wasserstoff (frei von Kohlensäure) erhitzt und die Kohlensäure durch ein gewogenes Natron-Kalkrohr (das sich sehr empfahl) absorbirt. Das Uranoxyd wurde zu Oxydul reducirt, welches keine Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron austreibt.

Der Rückstand der Röhre wurde etwas gewaschen, dann erhitzt, hierauf mit Salzsäure und Chlorammonium zur Trockne verdampft und in einem Strom von Wasserstoff erhitzt. Nach vollkommenem Waschen wurde er wieder im Wasserstoffgase erhitzt und als UO gewogen (Rose analytische Chemie).

Die 3 folgenden Analysen waren von Niederschlägen, aus dem salpetersauren Salz erhalten. Die ersten beiden wurden getrocknet, der letzte nicht:

	Berechnet		Darst. I.		Darst. II.
			1.	2.	
3. U_2O_3	432	90,76	91,60	90,29	90,55
2. CO_2	44	9,24	8,40	9,71	9,45
	477	100,00	100,00	100,00	100,00

Die 5 nächsten Analysen sind von Niederschlägen, aus dem Sulfat erhalten. Der letzte wurde erhalten, indem schwefelsaures Uranoxyd in kohlensaures Natron gegossen

wurde: die anderen, wie gewöhnlich, durch Zufügung von kohlensaurem Natron zur Uranoxydlösung.

	Berechnet.		Darst. I.		Darst. II.	
			1.	2.	1.	2.
$3.U_2O_3$	432	95,16	95,52	94,60	94,13	94,68
CO_2	22	4,84	4,48	5,40	5,87	5,32
	454	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
			Darst. III.			
			$3.U_2O_3$	94,54		
			CO_2	5,46		
				100,00		

Trotzdem die obigen Resultate ziemlich mit den angegebenen Formeln stimmen, hält der Verf. letztere nicht für richtig. Ein Theil von einem der Niederschläge, enthielt nach sehr lange fortgesetztem Waschen mit kaltem Wasser noch Alkali, die Gegenwart von Uranoxydnatron anzeigend (die kohlensauren Salze von Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd enthielten nach dem Waschen mit kaltem Wasser nicht eine Spur Natron. Die kohlensaure Beryllerde enthielt eine Spur, die durch weiteres Waschen wohl zu entfernen gewesen wäre). Dieses Resultat rührt nach dem Verf. höchst wahrscheinlich von der grossen Verwandtschaft des Uranoxyds zu den Alkalien her. Wegen dieser Unreinheit und der Leichtigkeit, mit der alle diese Carbonate Kohlensäure zu verlieren scheinen, sollten die beobachteten Procente geringer sein, als die berechneten; sie sind aber fast immer grösser. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass die Niederschläge Gemische eines weniger basischen Carbonats mit Uranoxyd-Natron darstellen. Die wahre Zusammensetzung des reinen kohlensauren Uranoxyds kann wahrscheinlich aus der Zusammensetzung seiner Doppelsalze mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammon geschlossen werden, worin es nach Ebelmen (Ann. Chim. et Phys. [3] V, 206—208) als U_2O_3, CO_2 existirt. Andererseits könnte man, da die Salze des Uranoxyds mit den stärkeren Säuren nur 1 Aeq. Säure enthalten, statt 3 Aeq. (wie die übrigen Sesquioxyde) aus der Analogie mit den eben beschriebenen Carbonaten schliessen, dass das kohlensaure Uranoxyd weniger als 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Basis enthalten wird. Die erstere Ansicht hält der Verf. für die wahrscheinlichere.

Aus dem Mitgetheilten ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Alle hier erwähnten Carbonate, mit Ausnahme vielleicht des kohlensauren Uranoxyds, verlieren leicht beim Auswaschen und Trocknen Kohlensäure. Diesem Umstande können grossentheils die abweichenden Resultate früherer Beobachter zugeschrieben werden.

2) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in Eisenoxydsalzlösungen hervorbringen, hat die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$.

3) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in den violetten Salzen des Chromoxyds hervorbringen, wechselt etwas in seiner Zusammensetzung, aber nähert sich der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2.\text{CO}_2$ und ist wahrscheinlich ein Gemisch dieses mit dem mehrbasischen Salze. Die Resultate früherer Beobachter machen es beinahe gewiss, dass der obige Niederschlag durch Waschen und Trocknen in das stabilere Salz $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$ verwandelt wird. Dieses letztere wird gebildet, wenn die Fällung kochend vorgenommen wird. Der Niederschlag in den grünen Lösungen von Chromoxyd ist kohlensaures Salz, nicht Oxyd, wie Lefort angiebt, und hat wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung wie der in den violetten Salzen hervorgebrachte Niederschlag.

4) Der Niederschlag, den die fixen kohlensauren Alkalien in Thonerdesalzen hervorbringen, ist von wechselnder Zusammensetzung, nähert sich aber der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$ und ist wahrscheinlich ein Gemisch dieses mit einem mehrbasischen Salze. Sowohl in diesem Fall, als auch was das kohlensaure Chromoxyd anbelangt, kann das normale Salz fast frei von basischen Verbindungen gewonnen werden, wenn die Lösung des Thonerde- oder Chromoxydsalzes in die Lösung des kohlensauren Alkalis, statt umgekehrt, gegossen wird, so dass immer das Alkali im Ueberschuss ist.

5) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in den Beryllerdesalzen hervorbringen ist = $\text{Be}_2\text{O}_3, \text{CO}_2$.

6) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in Uranoxydlösungen hervorbringen ist zweifellos ein Gemisch von Uranoxyd-Alkali und kohlensaurem Uranoxyd. Das letztere würde, wenn es rein zu erhalten wäre, wahrscheinlich

die Zusammensetzung U_2O_3, CO_2 besitzen, in welchem Zustande es nach Ebelmen in seinen Doppelsalzen mit kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Ammoniak existirt.

Schliesslich ist zu bemerken, dass keins von diesen kohlen-sauren Salzen mit der Theorie von Berzelius harmonirt, wonach in den neutralen Salzen die Zahl der Säureatome der Zahl der Sauerstoffatome in der Basis entspricht.

XIV.

Notizen.

1) Chemische Notizen von Franz Stolba in Prag.

Ungewöhnlich grosse Zinkkrystalle.

Durch Anwendung jenes Verfahrens, dessen ich mich zur Krystallisation des Bleis bediente (Dingler's polyt. Journ. 1862), [nämlich das eben geschmolzene Metall in eine Pappschachtel auf schwer verbrennliches Papier auszugliessen, ruhig stehen zu lassen, und sobald die Krystallisation stattgefunden hatte, den noch flüssigen Antheil des Metalls durch Neigen der Schachtel abfliessen zu lassen], erhielt ich unlängst mit käuflichem Zink ungewöhnlich grosse Zinkkrystalle. Diese bildeten sehr flache vollkommen ausgebildete hexagonale Pyramiden von sehr rauher Oberfläche, deren Kantenlänge 6—7 Mm. betrug. Senkrecht auf die Hauptaxe waren die Krystalle vollkommen spaltbar. An einigen derselben sassen feine glänzende hexagonale Zinknadeln. Da das eben erstarrte Zink sehr brüchig ist, so braucht man es nur fallen zu lassen, damit sich die gebildeten Krystalle ablösen.

Künstliche Bleiglanzkrystalle

kann man leicht in prachtvollen Krystalldrusen erhalten, indem gepulvertes Schwefelblei mit Kreidepulver gemischt und in einem Schmelztiegel zur Rothgluth erhitzt wird.

Nach dem langsamen Erkalten findet man die Wände mit sehr deutlichen Krystallen überzogen. Offenbar wurde die Sublimation durch die ausgetriebene Kohlensäure ermittelt.

Die Einwirkung der Normalkalilauge auf Glasgefäße.

Jedesmal, so oft ich Normalkalilauge bereitete, habe ich die Bemerkung gemacht, dass das Glasgefäß nach etwa einem halben Jahre voll Sprünge war, die stets zunahmen und dem Glase endlich das Ansehen des im glühenden Zustande im Wasser geschreckten gaben.

Bei dem Umstande, dass die Normalkalilauge Sprünge im Glase rasch erweitert und vermehrt, und dass ferner sehr viele Glasgefäße bei sehr sorgfältiger Beobachtung unmerklich feine Sprünge wahrnehmen lassen, glaube ich annehmen zu müssen, dass diese unangenehme Erscheinung davon herrührt, dass die auf das Glas des Sprunges mechanisch und vielleicht auch chemisch wirkende Kalilauge denselben erweitert und so deutlich wahrnehmbar macht.

(Es scheinen nur gewisse Glassorten der Zerstörung durch verdünnte Alkalilauge unterworfen zu sein. Mohr (Titrimethode, 2. Aufl., p. 63) hat im Gegensatze zu des Verf. Beobachtungen gefunden, dass Natronlauge die Büretten leicht zerstört und wendet desshalb Kali statt Natron zur Bildung der alkalischen Normalflüssigkeit an, indem seinen Beobachtungen zufolge Kali das Glas weniger als Natron angreift. „Die Ursache dieses Unterschiedes“, sagt er, „ist noch nicht aufgefunden“. An den in meinem Laboratoriu benutzten Büretten ist niemals eine besonders zerstörende Einwirkung der Natronlauge bemerkt worden.

Erdmann.)

2) Verbindungen des Schwefeleisen mit Stickoxyd.

Die von Roussin zuerst beobachteten eigenthümlichen Verbindungen, welche er Doppel-Nitrosulfurete nennt (s. dies. Journ. LXXIII, 252) hat neuerdings Dr. Porzczinsky (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 302) zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, deren Resultate zwar in Bezug auf Gewinnungsart und physikalische Eigenschaften,

nicht aber in Bezug auf chemische Zusammensetzung der erhaltenen Producte mit dem Roussin's übereinstimmt.

Ausser der von Roussin angewandten Darstellungsmethode hat der Verf. eine andere vortheilhaftere aufgefunden: man sättigt Eisenoxydulsalzlösung völlig mit Stickoxyd, versetzt sie mit Natriumsulphydrat bis zur neutralen Reaction und erwärmt bis 100° C. Die vorsichtig filtrirte schwarzbraune Flüssigkeit liefert beim Abdampfen schöne büschelförmig gruppirte Krystallnadeln, die zur Reinigung wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Die so gewonnenen perlgänzenden monoklinischen Tafeln sind äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich und zerfliessen in Aether; rein zersetzen sie sich an der Luft nur langsam, unrein entwickeln sie schon nach 24 Stunden Stickoxyd. Bei 115° erleiden sie keine Gewichtsveränderung, bei 160° verglimmen sie. Sie bestehen, bei 100° getrocknet, aus $\text{Fe}_3, \text{S}_3, 2\ddot{\text{N}}, 2\ddot{\text{H}}$.

		Berechnet.
Fe	39,90	40,00
S	21,04	22,87
$\ddot{\text{N}}$	28,69	28,56
$\ddot{\text{H}}$	8,22	8,57

Der Verf. bildet daraus die Formel $\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_2(\ddot{\text{N}})_2 + 2\ddot{\text{H}}$ und nennt die Verbindung *nitroschwefeleisensaures Schwefel-eisen*. Das damit identisch sein sollende Eisenbinitrosulfuret Roussin's besteht aus $\text{FeS}\ddot{\text{N}} + \text{Fe}_2\text{S}_3\ddot{\text{N}} + \text{HS}$ (ohne durch Analysen belegt zu sein).

Säuren zersetzen diese Verbindung unter Schwefelwasserstoffentwicklung, die braune Farbe der Lösung verschwindet aber erst beim Erwärmen. Neutrale Salze der Alkalien und Erden sind ohne Einwirkung, die der schweren Metalle, namentlich der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren, zersetzen die Verbindung, indem das Schwefelmetall des zugesetzten Salzes niederfällt, Eisen in Lösung bleibt und Stickoxyd frei wird.

Durch Aetzkali wird die Lösung des nitroschwefeleisensauren Schwefeleisens zerlegt, es scheidet bei fort-dauerndem Kochen Eisenoxyd aus ohne Ammoniakent-

wickelung, dagegen mit Ammoniakentwicklung, wenn viel Aetzkali in stürmischem Kochen zugesetzt wird. Aus dem eingedampften Filtrat setzen sich unter der Luftpumpe schöne schwarze klinorhomboidische Krystalle ab, die an der Luft sich sogleich mit Eisenoxyd bedecken, bei 100° C. 16,5 p.C. Wasser verlieren und stärker erhitzt ziemlich heftig explodiren. Sie lösen sich in gleichen Theilen Wassers, schwerer in Alkohol und gar nicht in Aether. Ihre Zusammensetzung entspricht wasserfrei nahezu der Formel K, Fe_2, S_3, N_2 , welche der Verf. so gruppirt: $KS, Fe_2S_3\ddot{N}_2$, in 100 Th.:

		Berechnet.
Fe	28,417	27,58
S	21,405	23,64
K	18,385	19,21
\ddot{N}	30,080	29,55

Dieses nitroschwefeleisensaure Schwefelkalium wird durch Aetzkalken nicht verändert, durch Säuren aber je nach deren Concentration und Natur in verschiedene Producte zerlegt. Unter diesen ist eines ein kaffeebrauner Niederschlag, der bald nach seiner Abscheidung in Schwefelalkalien sich wieder löst und das ursprüngliche Salz bildet.

3) Ueber das Verhalten des Sulfoeyankaliums zu Molybdänsalzen und über die Nachweisung der Molybdänsäure.

Von C. D. Braun zu Wiesbaden.

Das Sulfoeyankalium besitzt bekanntlich die charakteristische Eigenschaft, mit Eisenoxydsalzlösungen dunkelrothe Färbungen hervorzurufen, was Berzelius veranlasste, diese Verbindung Rhodankalium zu benennen; auch die Molybdänoxyde in salzsaurer Lösung mit Sulfoeyankalium bringen ähnliche Färbungen hervor. Die blutrothe Farbe, welche das Sulfoeyankalium mit Eisenoxydsalzlösungen bildet, rührt von der Bildung eines Sulfoeyaneisens her, dessen Zusammensetzung $Fe_2(CyS_2)_3 + 3 aq.$ durch C. Claus

bekannt geworden ist. Die Färbungen, welche das Sulfo-cyankalium in Molybdänoxydsalzlösungen hervorbringt, haben wahrscheinlich in der Bildung löslicher Sulfo-cyanide ihren Grund, die den Oxyden Mo_2O_3 und MoO_2 entsprechend zusammengesetzt sein werden, also $\text{Mo}_2(\text{CyS}_2)_3$ und $\text{Mo}(\text{CyS}_2)_2$.

Fügt man zu der bräunlichen Lösung von Molybdänesquioxydul in Salzsäure, welches nach Blomstrand*) die Zusammensetzung Mo_2O_3 besitzt und durch eine einfache Reduction der Molybdänsäure zu erhalten ist, concentrirte Sulfo-cyankaliumlösung, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler färbt und endlich carminroth erscheint. Aber nicht allein in einer reinen Molybdänesquioxydullösung bildet sich das Sulfo-cyanmolybdän, sondern man kann diese Verbindung auch in der lasurblauen Lösung von molybdänsaurem Molybdänoxyd, welche man durch Digeriren einer salzsauren Molybdänsäurelösung mit Kupferdrehspähnen erhält, hervorrufen, in dem man nebst Sulfo-cyankalium etwas reines Zink zu dieser Lösung giebt. Auch in der salzsauren Lösung von Molybdänoxyd (MoO_2) bringt Sulfo-cyankalium eine rothe Färbung hervor, welche andeutet, dass auch ein diesem proportional zusammengesetztes Molybdänsulfo-cyanid existirt. Mit einer concentrirten salzsauren Molybdänsäurelösung giebt Sulfo-cyankalium keine rothe Färbung; die Flüssigkeit wird nur gelb gefärbt, was aber in der gleichzeitigen Bildung von Persulfo-cyansäure begründet sein mag. Lässt man jedoch auf diese Mischung, die, wie wir später sehen werden, sehr verdünnt sein kann, nascirenden Wasserstoff wirken, so dass die Molybdänsäure zu molybdänsaurem Molybdänoxydul oder Molybdänesquioxydul ($3.\text{MoO}$, $\text{MoO}_2 = 2.\text{Mo}_2\text{O}_3$) reducirt wird, so erscheint nach einigen Minuten eine intensiv carminrothe Farbe, wodurch uns die Möglichkeit gegeben wird, noch in sehr verdünnten Lösungen Molybdänsäure nachzuweisen. Zu dem Ende fügt man zu der fraglichen Flüssigkeit ein Körnchen reines Zink, darauf einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Sulfo-cyankalium und schliesslich tropfenweise etwas Salzsäure oder

*) Dies. Journ. LXXI, 645.

Schwefelsäure, so dass nur eine schwache Wasserstoffentwicklung erzeugt wird. Ist Molybdänsäure nur in einigermaßen erheblicher Menge vorhanden, so entsteht jetzt eine schöne carminrothe Farbe. Um die Empfindlichkeit dieser Probe nachzuweisen, habe ich einige Versuche angestellt und lasse diese hier folgen:

1) 1 Grm. Molybdänsäure wurde in etwas Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit alsdann auf 1000 C.C. mit Wasser verdünnt. 1 C.C. dieser Flüssigkeit enthielt somit 0,001 Grm. MoO_3 . Zur Prüfung wurden 5 C.C. = 0,005 Grm. MoO_3 angewandt. Nach Zusatz von Zink, Sulfoeyankalium und Salzsäure wurde die Flüssigkeit dunkelcarminroth gefärbt.

2) 10 C.C. der Lösung 1. enthaltend 0,01 Grm. MoO_3 wurden mit Wasser auf $\frac{1}{4}$ Liter gebracht. 1 C.C. enthielt somit 0,00004 Grm. MoO_3 . Angewandt wurden 5 C.C. = 0,0002 Grm. MoO_3 . Nach angegebener Weise geprüft, entstand eine dunkelrosenroth gefärbte Flüssigkeit.

3) 20 C.C. der Lösung 2. enthaltend 0,0008 Grm. MoO_3 wurden mit Wasser auf $\frac{1}{4}$ Liter verdünnt. 1 C.C. dieser Flüssigkeit enthielt somit 0,0000032 Grm. Molybdänsäure. Angewandt wurden 5 C.C. = 0,000016 Grm. Die Flüssigkeit wurde, nach angegebener Weise behandelt, noch deutlich rosenfarben.

Dieser Versuch zeigt, dass auf angegebenem Wege noch $\frac{1}{300000}$ Molybdänsäure nachzuweisen ist — eine Menge — welche weder durch Gallussäure noch durch Ferrocyankalium oder die übrigen Reagentien aufzufinden ist. Die Farbenreaction ist jedoch keine constante, denn nach einiger Zeit verschwindet die rothe Farbe der Flüssigkeit wieder und man erhält je nach der vorhandenen Menge Molybdänsäure eine braune oder schwachgelbe Lösung, welche wahrscheinlich durch den gleichzeitig mit entbundenen Schwefelwasserstoff hervorgerufen wird.

Das Sulfoeyanmolybdän ist in Aether*) sehr leicht lös-

*) Als ich eine Salzsäure enthaltende concentrirte Sulfoeyanmolybdänlösung in Aether auf dem Wasserbade zur Trockne brachte, erhielt ich eine glänzend violettschwarze, krystallinische Masse, welche in hohem Grade den lauchartigen Geruch des Sulfoeyanäthyls zeigte, dessen Bildung unter den obwaltenden Verhältnissen leicht erklärlich ist. Von Aether wird diese schwarze Substanz,

lich, dagegen löst es sich nicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Die concentrirte ätherische Lösung ist wie die wässrige dunkelcarminroth gefärbt, die sehr verdünnte jedoch gelb bis rothgelb. Wurde zu der in Versuch 3 erwähnten Flüssigkeit nach Zusatz von Zink, Sulfoeyankalium und etwas Salzsäure Aether hinzugefügt und umgeschüttelt, so nahm die Aetherschicht noch eine deutlich röhlichgelbe Farbe an, während diese bei Versuchen mit den Lösungen 1 und 2 mehr oder weniger carminroth erschien.

Da Eisenoxydlösungen und auch Untersalpetersäure (Chem. Centralbl. 1852, 303) mit Sulfoeyankalium rothe Flüssigkeiten bilden, so kann die Empfindlichkeit der Molybdänsäurereaction bei Gegenwart dieser Verbindungen beeinträchtigt werden, und bei sehr verdünnten Lösungen ist diess auch in der That der Fall. C. Claus hat nun beobachtet, dass Oxalsäure und Phosphorsäure das Sulfoeyaneisen zerstören und man bei Gegenwart dieser Körper mit Sulfoeyankalium in Eisenoxydlösungen keine rothe Färbung erhält. Analog verhält sich auch Oxalsäure zu dem Sulfoeyanmolybdän in verdünnten Lösungen, in concentrirten dagegen geht die carminrothe Farbe nur in eine rothgelbe über. Freie Phosphorsäure, welche das Sulfoeyaneisen sofort zerstört, wirkt auf die concentrirte Lösung des Sulfoeyanmolybdäns nicht ein. Die rothe Färbung, die Untersalpetersäure in Sulfoeyankaliumlösung erzeugt, verschwindet durch Zusatz von Harnstoff oder Alkohol und ebenso wie die Eisenreaction auch durch Oxalsäure und Phosphorsäure. Soll daher in einer Flüssigkeit, welche neben Molybdänsäure auch Eisenoxyd oder Untersalpetersäure enthält, die Molybdänsäure auf angegebene Weise noch mit Deutlichkeit erkannt werden, so muss man durch Zusatz von Salzsäure die Untersalpetersäure in der Wärme zersetzen, alsdann etwas Phosphorsäure hinzufügen und die Flüssigkeit wie angegeben weiter behandeln.

welche beiläufig höchst hygroskopisch ist, wieder mit carminrother oder dunkelrothgelber Farbe gelöst, während sie Wasser unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes mit dunkelchromgrüner Farbe aufnimmt.

XV.

Ueber die acidimetrische Bestimmung der
Kieselfluorverbindungen des Kaliums,
Natriums und Wasserstoffs.

Von

Franz Stolba in Prag.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über einige Kieselfluorverbindungen, beschäftigte ich mich auch mit der quantitativen Bestimmung des Kieselfluor-Kaliums, -Natriums und -Wasserstoffs mittelst Acidimetrie, sowie auch mit einer hierauf beruhenden indirecten Bestimmung des Kaliums und Natriums aus ihren Kieselfluorverbindungen, deren Resultate sich in Folgendem zusammengestellt finden.

Da die besonders wichtige Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure mittelst Maassanalyse, auf jener des Kieselfluorkaliums gänzlich beruht, so muss diese vorher betrachtet werden.

Die acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorkaliums.

Das eigenthümliche Verhalten des Kieselfluorkaliums gegen Kalilösung, das man bei Gegenwart von Lakmuspinctur oder eines ähnlichen Indicators leicht beobachten kann, bietet ein bequemes Mittel dar, die Quantität desselben acidimetrisch zu bestimmen.

Um dieses Verhalten näher zu studiren bediente ich mich zunächst einer kaltgesättigten Lösung dieses Salzes, welche in 1000 Theilen bei einer Dichte von 1,0006 (17° C.) nur 1,02 Theile des Salzes enthielt.

Wurde eine grössere Menge der Lösung etwa 20—50 C.C. mit etwas Lakmuspinctur versetzt und nun tropfenweise Normalkalilauge zugesetzt, so zeigte sich folgendes.

Die ersten Tropfen änderten die saure Reaction nicht, dann trat vorübergehend die alkalische Reaction ein, welche jedoch der sauren rasch weichen musste, ähnlich wirkten die folgenden Tropfen, nur dass die Zeitdauer des

Wiedereintretens der sauren Reaction immer länger wurde, selbst mehrere Minuten dauerte, schliesslich blieb die Reaction alkalisch.

Aus diesem Verhalten der Kieselfluorkaliumlösung in der Kälte ist ersichtlich, dass der stattfindende Process hierbei längere Zeit zu seiner Vollendung bedarf. Viel bequemer und rascher lässt sich jedoch mit einer heissen Lösung arbeiten, denn man kann alsdann in einigen Secunden die Reaction bleibend alkalisch machen und sich überzeugen, dass die Menge der verbrauchten Kalilösung der Quantität der Lösung selbst dann genau proportionirt ist, wenn dieselbe mit Wasser verdünnt wurde. Das Kieselfluorkalium besitzt, wenn man für die Kieselsäure die Formel SiO_2 gelten lässt, die Formel KFl, SiFl_2 . Da es nun bekannt ist, dass das Kieselfluorkalium von einer genügenden Menge einer Kalilösung in Fluorkalium und Kieselsäure umgewandelt wird, d. h. dass $\text{KFl, SiFl}_2 + 2.\text{KO} = 3.\text{KFl} + \text{SiO}_2$, so war vor allem anderen festzustellen, an welcher Erscheinung man das Ende der vollständigen Zerlegung zu beurtheilen habe. Da man dem Fluorkalium eine alkalische Reaction zuschreibt, so war zwar ersichtlich, dass man sich an die alkalische Reaction der Lösung halten müsse, nicht aber an welches Stadium derselben. Wie sich jedoch aus dem Folgenden ergeben wird, zeigte der Versuch, dass man sich an den Punkt des Eintrittes der alkalischen Reaction zu halten habe. Setzen wir das Aequivalent des $\text{Si} = 14,81$, so ist das Aequivalent des $\text{KFl, SiFl}_2 = 110,92$; das $\text{KO} = 47,11$, also $2.\text{KO} = 94,22$, und hieraus ergibt sich sogleich, dass unter der Voraussetzung, der Process gehe genau nach obiger Gleichung vor sich, 1 C.C. Normalkalilauge = 0,04711 Grm. KO, genau 0,05546 Grm. Kieselfluorkalium entsprechen müsse.

Um diese Zahlen durch den Versuch zu prüfen, wurden 0,5 Grm. des vollkommen reinen und trocknen Salzes abgewogen, mit 100 C.C. kochenden Wassers übergossen, Lakmustinctur zugesetzt und nun Normalkalilauge aus der Bürette bis zum Eintritt der alkalischen Reaction mit der Vorsicht zugesetzt, die Bürette vor den aufsteigenden heissen Dämpfen durch einen durchbohrten Schirm von Pappen-

deckel zu schützen. Um das noch am Boden des Gefässes befindliche Salz in Lösung zu bringen, wurde unter Umrühren zum Kochen erhitzt und zu der abermals sauer gewordenen Flüssigkeit noch so lange Kalilauge vorsichtig zugesetzt, bis die Reaction *eben alkalisch wurde und auch bei längerem Kochen alkalisch blieb*. Ich verbrauchte bei diesem und zwei anderen Versuchen mit 0,5 Grm. Salz, wobei 200 u. 300 C.C. Wasser angewendet wurden, genau 9 C.C. Normalkalilauge, woraus sich 0,49914 Grm. des Salzes statt 0,5 berechnet.

Gleich günstige Resultate haben mir zahlreiche andere Versuche an sehr verschiedenen Mengen des Salzes ergeben und gelehrt, dass man sich, wie eben erwähnt, an den Punkt des Eintrittes und Verbleibens der alkalischen Reaction in der kochendheissen Flüssigkeit zu halten habe. Das Kochen der Flüssigkeit ist nicht allein nothwendig, um das Salz rascher zu lösen und die Zerlegung zu beschleunigen, sondern bietet auch noch den Vortheil, den Eintritt der alkalischen Reaction bis auf 1 oder 2 Tropfen genau aus dem deutlichen Uebergange von violett in blau beurtheilen zu können, was bei kalten oder wenig warmen Flüssigkeiten bei dem Lakmuspigment seine Schwierigkeiten hat, da man oft um $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ C.C. im Zweifel ist.

Die ausgeschiedene Kieselsäure setzt sich bei grösseren Salzmengen in violett gefärbten Flocken ab, denen sich diese Farbe durch Auswaschen sehr schwer entziehen lässt, und um hierdurch nicht getäuscht zu werden, ist es nothwendig, die Farbe der *oberen klaren* Flüssigkeit zu beachten und die genügende Menge Wasser anzuwenden. Aus schwachen Lösungen setzt sich die Kieselerde nach dem Erkalten an den Wänden des Becherglases gallertartig ab. Unter Umständen ist es bequemer die heisse Lösung mit Normalkalilauge zu übersättigen, und nachdem die Zerlegung durch Kochen begünstigt rasch vor sich gegangen war, den Ueberschuss des Kalis durch gleichwerthige Säure hinwegzunehmen. Das Resultat ist genau dasselbe wie mit vorsichtig angewandter Normalkalilauge allein.

Feuchtes am Filter befindliches Kieselfluorkalium wird bestimmt, indem man das Filter in der Flüssigkeit in Theile

trennt, zum Kochen erhitzt, fleissig umrührt und wie oben verfährt.

Wie aus dem Früheren folgt, lässt sich das Kieselfluorkalium maassanalytisch mit Genauigkeit bestimmen, und obgleich eine solche Bestimmung vor jener auf gewichtsanalytischem Wege zuweilen keinen grossen Vorzug bieten wird, so ist sie für das Spätere von Wichtigkeit.

Acidimetrische Bestimmung des Kieselfluornatriums.

Das ähnliche Verhalten und die analoge Formel des Kieselfluornatriums lassen mit Bestimmtheit voraussehen, dass die Zerlegung dieses Salzes in gleicher Art wie beim Kaliumsalz vor sich gehen werde.

Der Formel NaFl, SiFl_2 entspricht das Aequivalent 94,81, und hieraus berechnet sich für 1 C.C. Normalkalilauge der Factor 0,047405.

3 Versuche mit je 0,5 Grm. des reinen Salzes lieferten mir 0,50012, 0,50012 und 0,5010 Grm. statt 0,5, und haben gezeigt, dass man sich auch hier an den Eintritt der alkalischen Reaction zu halten habe.

Die folgenden Versuche habe ich mit einer Zehntel-Normalkalilauge angestellt und folgende Resultate erhalten:

Genommen.	Erhalten.
Grm.	Grm.
0,005	0,00464
0,010	0,0088
0,020	0,0203
0,050	0,0511
0,100	0,1014
0,200	0,2024
0,500	0,5034

Obgleich alle diese Resultate befriedigend sind, so ergibt sich doch, dass eine Zehntel-Normalkalilauge bei Anwendung von Lakmustinctur, nur für kleinere Mengen unter 0,2 Grm. vortheilhaft ist, weil man die Bürette nicht mehrmal zu füllen braucht, und weil die Lakmustinctur bei dieser Verdünnung der Kalilauge an Empfindlichkeit einbüsst.

Acidimetrische Bestimmung des Kieselfluornatriums neben dem Kieselfluorkalium oder indirecte Bestimmung des Kaliums und Natriums aus ihren Kieselfluorverbindungen.

Hat man ein gewogenes Gemenge von Kieselfluorkalium und -Natrium, und man ermittelt die Menge der Natronkalilauge, welche dasselbe zu seiner Zerlegung bedarf, so lässt sich hieraus die Menge der beiden Verbindungen mit Zuhülfenahme einer Formel berechnen, zu welcher diese Betrachtung führt. Es ist das Fluor des Fluorkiesels, welches sich mit dem Kalium der Kalilauge zu Fluorkalium verbindet, wesshalb ich es hier *wirksames Fluor* nennen will. Die Menge dieses wirksamen Fluors berechnet sich nach der Formel $\text{KFl, SiFl}_2 + 2.\text{KO} = 3.\text{KFl} + \text{SiO}_2$. Da je 2 Aeq. wirksamen Fluors 2 Aeq. KO entsprechen, so entspricht je 1 Aeq. einem, d. h. jedem C.C. Normalkalilauge, entsprechen 0,019 Grm. wirksames Fluor.

Es sei nun b das Gewicht der beiden Kieselfluorverbindungen, worin x das Gewicht des Kieselfluorkaliums, y das Gewicht des Kieselfluornatriums, so ist offenbar $x + y = b$ (1.)

Findet man in dem Salzgemenge aus der Menge der verbrauchten Normalkalilauge mit Hülfe des Factors 0,019, das Gewicht des *wirksamen Fluors* = a , so muss dieses *gleich sein dem Gewichte des wirksamen Fluors in x und in y* . Nun enthält 1 Theil Kieselfluorkalium den 0,342589 Theil seines Gewichtes wirksames Fluor, also x Theile 0,342589 x , und ebenso 1 Theil Kieselfluornatrium den 0,400801 Theil seines Gewichtes wirksames Fluor also y Theile 0,400801 y , und folglich muss

$0,342589 x + 0,400801 y = a$. . (2.) sein, und da nach (1.)

$$x = b - y, \text{ wenn man substituirt}$$

$0,342589 b - 0,342589 y + 0,400801 y = a$, d. h.

$$y = \frac{a - 0,342589 b}{0,58212} \text{ und}$$

$$x = b - y.$$

Ich habe durch Versuche an gewogenen Mengen der beiden Kieselfluormetalle, wenn nicht zu kleine Mengen von einem derselben genommen wurden, und die Bestim-

mung des wirksamen Fluors mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde sehr günstige Resultate erhalten.

So erhielt ich z. B. als 0,818 Grm. Kieselfluornatrium
und 0,210 „ Kieselfluorkalium
genommen wurden, wobei sie 21,05 C.C. Normalkalilauge ge-
brauchten 0,8205 statt 0,818
0,2075 „ 0,210.

Da sich nun, wie in der letzten Zeit nachgewiesen wurde, das Kalium und Natrium aus ihren Salzen als Kieselfluormetalle vollständig fällen lassen, wenn man die nothwendigen Bedingungen einhält, so hat man in der Anwendung der obigen Formeln ein Mittel, um das Kalium und Natrium aus ihren Kieselfluorverbindungen indirect zu bestimmen.

Man muss nur trachten, die zur Zerlegung des gewogenen Gemenges der beiden Kieselfluorverbindungen nothwendige Menge Normalkalilauge möglichst genau zu treffen. Ich habe auch solche Versuche angestellt und gute Resultate erhalten.

Um aus dem Gewichte des *Kieselfluornatriums* das *Natrium* zu berechnen, ist der *Factor* 0,24259, für *Natriumoxyd* 0,32591; um aus dem Gewichte des *Kieselfluorkaliums* das *Kalium* zu berechnen 0,35254, für *Kaliumoxyd* 0,42467.

Dieses Verfahren der indirecten Bestimmung des Kaliums und Natriums dürfte besonders dann angezeigt sein, wenn Säuren zugegen sind, welche wie z. B. die Phosphorsäure die Anwendung der üblichen Methoden erschweren.

Acidimetrische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselflussäure besitzt die Formel HF_2SiF_2 und folglich das Aequivalent 72,81. Da sie beim Zusammenkommen mit KO zunächst in Kieselfluorkalium verwandelt wird, dessen Quantität sich acidimetrisch ganz scharf bestimmen lässt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass auch die Kieselfluorwasserstoffsäure mittelst Maassanalyse ganz scharf bestimmt werden kann, falls sie nur keine fremden Säuren enthält, was bei der käuflichen oder selbst dargestellten selten der Fall ist.

Nach der Gleichung $\text{HFl, SiFl}_2 + 3.\text{KO} = 3.\text{KFl} + \text{HO} + \text{SiO}_2$, bedarf 1 Aeq. der Säure 3 Aeq. KO zur Zerlegung und hiernach berechnet sich für jeden C.C. der gebrauchten Normalkalilauge der Factor 0,02427.

Die erhaltenen Resultate stimmen für gleiche Mengen der genommenen Säure vollkommen überein. Verdünnung ist ohne Einfluss.

Auch hier arbeitet es sich am raschesten, wenn die abgewogene Säuremenge mit Normalkalilauge übersättigt, die Flüssigkeit zur Begünstigung der Zerlegung gekocht und der Kaliüberschuss mit gleichwerthiger Säure hinweggenommen wird.

Diese Bestimmungen lassen sich durch solche, ausgeführt auf gewichtsanalytischem Wege, leicht controliren.

Die im Handel hier vorkommende Kieselflussäure fand ich sehr schwach, sie enthielt an (HFl, SiFl_2) 2—4 p.C.

Prag, den 15. Mai 1863.

XVI.

Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen.

Von

L. Pfaundler.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien. Juli 1862.)

Fluorsilber.

Trägt man in wässrige Flussäure frisch gefälltes Silberoxyd bis zum Aufhören der sauren Reaction ein, und concentrirt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, so scheidet sich eine Haut von metallischem Silber aus, und bei starker Concentration bilden sich in der Flüssigkeit messinggelbe, flimmernde Kryställchen, die als

zusammenhängende Lamellen erhalten werden, wenn man das Eindampfen in einer Silberschale vornimmt, in welchem Falle sie einen Theil der Flüssigkeit wie eine ausgeschnittene, gelbe, ganz metallglänzende Scheibe bedecken, während ein anderer Theil den Boden der Schale fest inkrustirt.

Beim Stehen der stark concentrirten Fluorsilberlösung schießen grosse, glashelle, harte, meistens in paralleler Richtung mit einander verwachsene Prismen an; diese geben beim Erhitzen Wasser und etwas Flussäure und der Rückstand über einem Gasbrenner zusammengeschmolzen, giebt bleigraues, hygroskopisches, wasserfreies Fluorsilber.

A. Die krystallisirte farblose Verbindung.

Sie ist ziemlich unbeständig, an feuchter Luft zerfliesslich, fast wie Chlorcalcium, giebt über Schwefelsäure, besonders unter der Luftpumpe, Flussäure und Wasser ab, schwärzt sich von ausgeschiedenem Silber und verwandelt sich oberflächlich in die gelbe Verbindung. Sie lässt sich nicht wohl durch Abpressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreien, da dieses von derselben nicht durchtränkt wird. Gläserne Gefässe, in denen man die Krystalle aufbewahrt, werden geätzt.

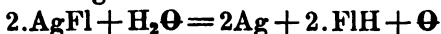
Ihre Zusammensetzung ist bereits von Fremy durch die Formel $\text{AgFl} + 4 \text{Aq.}^*)$ ausgedrückt worden. Meine Analysen bestätigen dieselbe.

B. Geschmolzenes Fluorsilber.

Das geschmolzene Fluorsilber ist nie völlig rein; erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle nur bis zur Temperatur des schmelzenden Bleies, so verlieren sie im Durchschnitt $\frac{1}{2}$ p.C. weniger an Gewicht als die Rechnung verlangt. Sie entlassen hierbei schon einen Theil des Fluors in der Form von Flussäure und ebenso eine äquivalente Menge Sauerstoff. Da nun das Gewicht des Rückstandes dennoch mehr beträgt, als die Rechnung verlangt, so muss dieser Ueberschuss von einem Rückhalt an Wasser herühren. Erhitzt man bei bedecktem Tiegel bis zum voll-

*) $\text{Aq.} = \frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ständigen Fluss, so entweicht in der That dieses Wasser, wirkt aber zum Theil auch zersetzend auf das Fluorsilber, indem unter Ausscheidung von Silber Flußsäure und Sauerstoff frei werden. Von da an ist das Fluorsilber in verschlossenen Gefäßen wenigstens durch Temperaturen, welche unter der Schmelzhitze des Silbers liegen, keiner weiteren Zersetzung unterworfen. Nimmt man aber die Erhitzung bei *losem* Verschluss des Tiegels vor, so wird die Zersetzung durch den Wasserdampf der Atmosphäre allmählich vervollständigt, indem sich nach und nach alles Fluorsilber nach der Gleichung:



zu metallischem Silber reducirt. Schnell geht diese Reduction vor sich, wenn man die Erhitzung auf einem Platindeckel unmittelbar über der Flamme vornimmt. Sie erfolgt noch vor dem Rothglühen des Deckels, insbesondere an den dünnen Schichten. Hierbei mögen die heissen Flammengase mitwirken.

Das geschmolzene Fluorsilber ist im Wesentlichen AgFl, nur enthält es jedesmal metallisches Silber als Verunreinigung. Es ist nicht spröde genug, um gepulvert werden zu können, lässt sich vielmehr manchmal in Platten schlagen und wie Blei mit der Scheere schneiden. An der Luft zieht es sogleich Wasser an und es bilden sich dabei, während ein Theil zerfließt, auf der Oberfläche gelbe Krystalle, die unten beschrieben sind.

Die wässrige Lösung zersetzt sich im Dunkeln wie im Lichte (gegen welches es übrigens nicht besonders empfindlich zu sein scheint) ein wenig, wobei Glasgefäße geätzt werden und sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Silber trübt.

C. Gelbe Krystalle.

Sie entstehen am leichtesten beim Eindampfen der wässrigen Lösung in einer Silberschale, wobei sie aber so fest am Boden und den Seitenwänden anhaften, dass sie nicht davon abgelöst werden können. Ein Theil bedeckt jedoch den Rand der Flüssigkeit und lässt sich in Form von Blättchen, die an der Unterseite häufig schwarz sind,

abnehmen. Beim Eindampfen in Platin hat man die Entstehung der Krystalle nicht so sicher in seiner Gewalt, aber dieselben haften dann nicht fest an den Wänden, sondern erfüllen die Flüssigkeit als flimmernde, messinggelbe Blättchen. In jedem Falle sind sie sehr schwierig rein zu erhalten, weil sie sich sowohl beim Benetzen mit Wasser als auch beim Trocknen über Schwefelsäure sehr leicht zersetzen.

Aus geschmolzenem Fluorsilber entstehen sie durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Flussäure. Man findet daher in der Regel geschmolzenes Fluorsilber, das in nicht vollkommen trocknen Gefässen aufbewahrt war, insbesondere an den Bruchflächen mit schönen, gelben Krystallen überzogen.

Dass hierbei keine Einwirkung von Seite des Sauerstoffs der Luft stattfindet, geht daraus hervor, dass in einer luftfreien aber mit feuchter Kohlensäure erfüllten Röhre die Bildung der Verbindung eben so rasch erfolgt wie an feuchter Luft. Auch die so entstandenen Krystalle sind nicht zu isoliren.

Endlich entstehen dieselben vorübergehend und in geringer Menge, wenn man die wasserhellen Krystalle der Verbindung $\text{AgFl} + 4 \text{Aq.}$ über Schwefelsäure trocknen lässt. Dieselben erhalten hierbei einen gelblichen Ueberzug. Mit Wasser in genügender Menge zusammengebracht, lösen sich die gelben Krystalle unter Abscheidung von Silberoxyd. Von Letzterem scheint jedoch ebenfalls ein Theil in Lösung zu gehen. Eine solche Lösung giebt dann mit Kohlensäuregas einen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, während eine reine Fluorsilberlösung unverändert bleibt. Das Gewicht des abgeschiedenen Silberoxydes ist wechselnd.

Diese Verhältnisse lassen auf die Zusammensetzung eines Oxyfluorids schliessen, womit auch die Analyse ziemlich übereinstimmt.

Sie gab die Formel $\text{AgFl} + \text{AgHO}$ (gef. 85,29 Ag, ber. 85,71), für welche auch der Umstand spricht, dass die Substanz leichter in der Silberschale und überhaupt in sol-

chen Lösungen entsteht, welche nicht stark sauer sind, ferner die Entstehung aus dem wasserfreien Fluorsilber unter Wasseraufnahme und Flussäureabgabe, die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Endlich wird obige Formel noch durch die Analogie mit der von Finkener*) aufgestellten, des entsprechenden Quecksilbersalzes Hg_2FlHO unterstützt.

Zu den interessantesten Verhältnissen des gewöhnlichen Fluorsilbers gehört die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe seinen Silbergehalt an organische Säurehydrate abtritt. Eine mässig concentrirte Lösung desselben mit Lösungen solcher Säuren vermischt, giebt zur Bildung der Silbersalze derselben Veranlassung, welche sofort krystallinisch ausgeschieden werden, und bei der Schwerlöslichkeit der meisten dieser Salze hat man eine fast vollständige Fällung der Säure in der Form ihres Silbersalzes.

In der Regel erstarren die Flüssigkeiten zu einem dicken farblosen Krystallbrei, der mit kaltem Wasser abgespült und abgepresst, das Salz von fast vollständiger Reinheit liefert. Durch Umkrystallisiren entfernt man eine Spur anhängender Flussäure.

Es wurden eine grosse Anzahl organischer Säuren in dieser Weise versucht und mit sehr wenigen Ausnahmen überall derselbe Erfolg erzielt.

Die Erscheinung findet ihre Erklärung in der viel grösseren Löslichkeit der Salze in freier Salpetersäure als in Flussäure.

Da die bisherige Darstellungsmethode der Silbersalze der organischen Säuren meistens die Anwendung eines anderen Salzes derselben erforderte (um durch die Basis die frei werdende Salpetersäure unschädlich zu machen), so wird man in den meisten Fällen die Lösung des Fluor-

*) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861, p. 21.

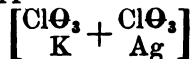
silbers zur schnellen und bequemen Darstellung solcher Salze mit Vortheil anwenden können.

Da es nicht unmöglich schien, dass in Folge der Affinität des Silbers zum Chlor und der Unlöslichkeit des Chlorsilbers aus dem chlorsauren Kali mit Fluorsilber eine Sauerstoffverbindung des Fluors erhalten werden könne, so wurden äquivalente Mengen in wässriger Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Schon bei 100° C. scheidet sich Silber ab, das die Wände schwarz überzieht, Chlorsilber wird nicht gebildet, doch verschwindet das chlorsaure Kali und es entstehen beim Erkalten zweierlei Krystalle, von denen die einen als prismatische, etwas opake Nadeln erscheinen, die anderen gross, dick und ganz durchsichtig sind.

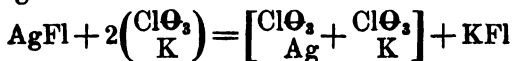
Krystallisirt man die ersteren um, so zeigen sie sich identisch mit chlorsaurem Kali, sowohl in Form als Zusammensetzung.

Die anderen dicken Krystalle haben sich nach den Analysen als ein Doppelsalz von der Zusammensetzung



herausgestellt.

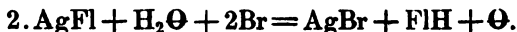
Die Bildung dieses Doppelsalzes lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Eine Ausscheidung von Chlorsilber findet nicht statt, wenn man auch die Flüssigkeit auf mehr als 200° C. erhitzt.

Jodsäure und Fluorsilber geben in wässriger Lösung vermisch eine Ausscheidung von jodsaurem Silberoxyd.

Beim Mischen von Bromwasser und einer wässrigen Lösung von Fluorsilber entsteht sogleich Bromsilber; folglich muss auch ein Aequivalent Sauerstoff entbunden werden:



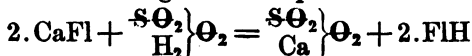
Da eine Entwicklung desselben nur in sehr geringem Maasse, dafür aber ein sehr starker Geruch nach Ozon wahrgenommen wird, so war noch zu beweisen, ob der im status nascens befindliche Sauerstoff nicht einen Theil der Flussäure oxydirt habe.

Flussäure.

Die rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit, die man durch Erwärmen von Flusspath mit Vitriolöl und Auffangen in kalt gehaltener, trockener Vorlage erhalten kann, wurde von allen Beobachtern, mit Ausnahme Luyet's für wasserfreie Flussäure = FlH gehalten.

Luyet bezeichnet dieselbe *) als ein Hydrat, das mit wasserfreier Phosphorsäure entwässert werden könne, und vermuthet, dass sich das trockne Gas in Glasgefässen über Quecksilber auffangen lasse, ohne das jene geätzt werden.

Es lässt sich jedoch nicht einsehen, wie die so dargestellte Säure noch ein Aequivalent Wasser enthalten könne, da doch die Zersetzung des Flusspathes nach der Gleichung



vor sich gehen muss.

Der Flusspath kann höchstens hygroscopisches Wasser enthalten, und auch dieses müsste von der im überschüssig zugesetzten Vitriolöl enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure vollständig gebunden werden. Dass das Schwefelsäurehydrat nicht seines Wassers beraubt wird, scheint sicher, da ja sonst eine Entwicklung von wasserfreier Schwefelsäure eintreten müsste, welche nie beobachtet wurde.

Die condensirte Säure könnte also höchstens Spuren von Wasser enthalten, die von den nicht ganz vollkommen trocknen Appartheilen herrühren könnten.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die von diesen Spuren Wassers befreite Flussäure ebenfalls das Glas angreife, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, aus welchen sich ergab, dass die Flussäure durch wasserentziehende Substanzen nicht dazu gebracht werden kann, dass sie Glasgefässe nicht ätze. Dadurch ist aber noch nicht nachgewiesen, ob auch theoretisch die wasserfreie Säure auf Silicate reagire, es scheinen vielmehr einige Versuche mit Wahrscheinlichkeit darauf hinzuweisen, dass unter solchen Umständen, welche auch jedes Atom Wasser von der Oberfläche des Glases ausschliessen, keine Aetzung stattfindet. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche ergaben in der That, dass das Glas unter solchen Umständen, welche jede Spur freier Feuchtigkeit von seiner Oberfläche absolut ausschliessen, wie diess der Fall ist, wenn dasselbe von Vitriolöl benetzt wird, von der Flussäure, wie es scheint, nicht, oder doch nur sehr allmählich angegriffen wird.

Auf andere Weise ist es jedoch unmöglich, Flussäuredämpfe durch Glasröhren zu führen, da sie sogleich an der Eintrittsstelle beinahe quantitativ zersetzt werden.

Versuche zur Isolirung des Fluors.

Baudrimont giebt an, aus Flusspath, Braunstein und Vitriolöl in Glasgefässen ein Gemisch von Fluorsilicium, Fluorwasserwasserstoff und Fluor erhalten zu haben und beschreibt dasselbe als ein gelbbraunes Gas, das nach Chlor und gebranntem Zucker rieche, Indigo entfärbe, Glas nicht angreife und mit Gold sich verbinde.

Die Entstehung von Fluor ist unter diesen Umständen undenkbar. Vermuthlich enthielt der Flusspath wie gewöhnlich Chlor, möglicherweise auch die Schwefelsäure. Wenn das Gas nicht mehr ätzte, so enthielt es keine Flussäure mehr, sondern Fluorkiesel.

Die Gebrüder Knox zersetzten Fluorquecksilber mit Chlorgas in Flusspathgefässen, konnten aber, da jenes nicht

wasserfrei ist*), nur ein Gemisch von Flusssäure und Chlorgas erhalten haben.

Ein Versuch mit dem von Finkener**) dargestellten wasserfreien Quecksilberfluorür und Brom in zugeschmolzener Glasröhre verlief unter starker Aetzung des Glases; die Zersetzung durch Brom war überdiess sehr unvollständig. Ein günstigeres Resultat wäre vielleicht bei diesem wie bei den folgenden Versuchen in einem Platinapparat zu erwarten, der geeignet ist, darin unter hohem Druck zu operiren.

Reinsch giebt an, beim Erhitzen von Kryolith ($3. NaFl + Al_2Fl_6$), Bleisuperoxyd und zweifach-schwefelsaurem Kali ein gefärbtes, bleichendes, nach Untersalpetersäure riechendes Gas erhalten zu haben. Hierbei könnte allerdings Fluor frei werden, weil kein Wasserstoff zugegen ist. Bei Wiederholung des Versuchs in einer Platinretorte mit nicht ganz reinen Materialien erhielt man dasselbe Resultat. Das frei werdende Gas enthielt nebst Sauerstoff noch Chlor und Untersalpetersäure. Bei Anwendung reiner Materialien trat nur noch eine Spur von Chlor auf, die vermuthlich aus dem Kryolith stammt. Der von mir untersuchte enthielt in der That Spuren davon***).

Leitet man über schmelzendes Fluorsilber, das sich in einem Platinschiffchen innerhalb einer Glasröhre befindet, Chlorgas, so entsteht Chlorsilber und Chlorplatin. Die Röhre wird an der erhitzten Stelle geätzt. Eine Methode, Fluorgas zu gewinnen, lässt sich auf diesen Versuch nicht gründen.

Da das Brom erhitztes Platin nicht angreift und sich in gewogener Menge bequem handhaben lässt, so wurde mit diesem die Zersetzung des trocknen Fluorsilbers versucht, 4 Grm. Fluorsilber wurden auf einem Platinschiffchen geschmolzen und mit 1,7 Grm. Brom in eine 2 Fuss lange Glasröhre eingeschlossen.

*) R. Finkener, Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 21.

**) Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, p. 663.

***) Die Wahrnehmung eines bleichenden Gases mag hier vielleicht auf der nämlichen Täuschung beruhen, wie die Beobachtungen von A. Vogel und Lampadius, s. Gmelin I, 528 u. 627 unten.

Durch Hin- und Herjagen der Bromdämpfe über das mit glühenden Kohlen erhitze Fluorsilber gelang es, sämtliches Brom verschwinden zu machen.

Da sich hierbei Bromsilber gebildet hatte, und die Glasröhre, ohne dass sie mit dem Fluorsilber in Berührung gekommen war, an der heissen Stelle geätzt wurde, so musste Fluor oder Bromfluor in Freiheit gesetzt worden sein.

Eine Wiederholung dieses Versuchs in einer geschlossenen Plantinröhre wäre desshalb von grossem Interesse*).

Die Zersetzung des Fluorsilbers durch hohe Temperatur allein scheiterte an dessen Beständigkeit. Es zersetzt sich nicht bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkte des Silbers liegen. Beim Erhitzen in Glasgefässen wird Fluorkiesel und Sauerstoff in Freiheit gesetzt, während metallisches Silber zurückbleibt.

Fluorblei und Schwefel wirken nicht auf einander bei Temperaturen, die unter 140 Grad liegen. Erhitzt man noch stärker in zugeschmolzenen Glasröhren, so tritt die Kieselsäure in die Reaction ein.

Metallene Gefässe können wegen der Eigenschaften des Schwefels nicht angewendet werden.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von Fluorblei und amorphem Phosphor in einer gläsernen Retorte über einem Gasbrenner, so wird nur an den vom Glase berührten Theilen unter Aetzung desselben das Fluorblei zersetzt; der meiste Phosphor destillirt unverändert ab. Leitet man den Dampf von gewöhnlichem Phosphor durch eine Glasröhre über glühendes Fluorblei, so wird letzteres zu Metall reducirt, die Röhre sehr stark geätzt, es entweichen sehr wenig saure Dämpfe, die sich nicht in einer auf — 20 Grad erkälteten Vorlage condensiren lassen. Diese enthält einen weissen Ueberzug.

*) Vergl. die Versuche von Kämmerer d. Journ. LXXXV, 457.

Davy und Dumas geben *) an, auf diese Weise ein Phosphorfluorür erhalten zu haben, das sie als rauchende Flüssigkeit beschreiben, dessen Zusammensetzung sie aber durch keine Analyse nachgewiesen haben.

Wenn hierbei Glasgefäße angewendet wurden, so ist wohl kaum wahrscheinlich, dass eine etwa gebildete Phosphorfluorverbindung nicht augenblicklich wieder vom heissen Glase zersetzt worden wäre, da schon das Phosphorchlorid hierbei sich zum Theil mit der Kieselsäure in Chlorsilicium umsetzt. Um so mehr ist diess von der Fluorverbindung zu erwarten, da die Verwandtschaft des Fluors zum Silicium eine so bedeutende ist. ;

Uebrigens geben auch Gay-Lussac und Thenard **) an, dass Fluorblei von Phosphordampf nur bei Gegenwart von Kieselsäure angegriffen werde.

Ein Phosphorfluorid scheint sich zu bilden, wenn man Fluorsilber im geschmolzenen Zustande den Dämpfen von Phosphorchlorid aussetzt. Das Fluorsilber befand sich auf einem aus Kryolith geschnittenen Schiffchen. Es bildet sich Chlorsilber. Das entstandene Phosphorfluorid wird aber sogleich vom heissen Glase zersetzt.

Auch aus Kryolith konnte durch Brom bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkte des Bleies kein Fluor entwickelt werden.

XVII.

Ueber Eisenoxyd in statu nascenti.

Von

Dr. L. C. Le Voir.

Zur weiteren Feststellung der Ansicht, dass Eisenoxyd bei seiner Bildung das Vermögen hat, Alkalien aus ihren Verbindungen frei zu machen **), kann ich folgende Facta mittheilen:

*) Gmelin I, p. 796.

***) Gmelin I, p. 797.

***) Dies. Journ. LXXXIV, 326.

Glaspulver und Eisenfeile mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali befeuchtet giebt bald eine zusammengesinterte Masse, weil das frei gemachte Alkali auf das Glas ätzend einwirkt. In Viehställen, wo bekanntlich stets Ammoniaksalze in der Luft enthalten sind, verwittern die Glas tafeln in eiserner Einfassung sehr bald. Ammoniak wirkt erst im freien Zustande sehr schnell auf Glas corrodirend ein.

Nimmt man ein Stück *Emplastrum Diapalmae* (Bleiseife), klebt darauf Eisenfeile, welche mehrmals im Wasserstoffstrome gut ausgeglüht worden ist, und lässt dieses dann in einer Lösung von schwefelsaurem Kali rosten, so löst sich die Bleiseife in der Nähe des Eisens vom Gewebe, und nach einigen Tagen kann man in der klaren Lösung mit Salzsäure eine Trübung von Fettsäure erhalten. Wohl ein klarer Beweis, dass Kali im freien Zustande anwesend gewesen ist.

Wenn Eisen in Ackererde oder Messing im Sandboden des Meeres rostet, so cementirt sich stets Sand daran fest.

Von dem beim Oxydiren frei gemachten Alkali wird der Sand auf seiner Oberfläche in Silicat verwandelt.

Dabei werden zugleich organische Körper in der Nähe von dem freien Alkali in Huminkörper verwandelt, die später wieder Ammoniak einsaugen.

Daraus erklärt sich der Gehalt an Ammoniak in einigen Eisenrostarten.

Es ist mir kein in Ackererde gebildetes Eisenoxyd vorgekommen, das frei von in Salzsäure löslicher Kieselerde und durch Kali nachweisbaren Huminkörpern war.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, ein constantes Verhältniss zwischen dem Quantum gebildeten Eisenoxydes und dem des freigemachten Alkalis fest zu stellen.

XVIII. Zur Desinfection.

Von

Dr. Le Voir.

Der englische Landwirth Mechi, der sich durch seine grossartigen Drain- und Irrigationssysteme so verdient und berühmt gemacht hat, giebt in einem seiner Aufsätze an, dass er die reinigenden Eigenschaften des Dampfes benutzt, um seine grossen Compostkeller oder Zisternen geruchlos zu machen. Diess gelingt vorzüglich. Ich habe dabei bemerkt, dass man ohne Dampfkessel mit einer Bedeckung von stets benetztem Gewebe jeden üblen Geruch wegnehmen kann.

Vielleicht ist diess ein bekanntes Factum und dann lenke ich die Aufmerksamkeit nur neuerdings darauf, da es zur Benutzung der Fäcal-Stoffe aus den Städten in der Landwirthschaft ein bequemes und ganz kostenloses Desinfectionsmittel ist. Ein nasses Tuch wirkt so kräftig desinficirend in einem schnellen Luftstrom, dass Schwefelwasserstoff, von welchem sich in jeder Minute ein halber Cubiccentimeter per Quadrat-Centimeter Tuch darunter entwickelt ganz unbemerkt gemacht wird.

Faulende thierische Abfälle können auch vorzüglich mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde worin feines Knochenkohlepulver aufgeführt ist, geruchlos gemacht werden. Diess scheint mir dem Düngerwerth nicht zu schaden.

Leiden, den 20. Mai 1863.

XIX.

Ueber Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger Säure, sowie über ein Selenigsäurehydrat.

Von

Dr. R. Weber.

(Aus d. Ber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.
März 1863.)

Die flüchtigen Chlorverbindungen einiger Metalle können sich direct mit salpetriger und mit chlorsalpetriger Säure zu eigenthümlichen nach einer einfachen Formel zusammengesetzten Verbindungen vereinigen, welche zum Theil unzersetzt flüchtig und krystallisirt sind. Es wurden bis jetzt die Verbindungen des Zweifach-Chlorzinns, des Titanchlorids, des Chloraluminiums und des Eisenchlorids mit den genannten Säuren dargestellt, und es ist zu erwarten, dass auch andere Bichloride und Sesquichloride, vielleicht auch einige Monochloride, ähnliche Verbindungen eingehen werden.

Man erhält die erste Classe dieser Körper, die Verbindungen jener Chloride mit salpetriger Säure, wenn man die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd erzeugten, sorgfältig getrockneten Dämpfe auf die Chloride direct einwirken lässt. Die andere Gruppe von Körpern, welche aus dem Chlormetalle und aus chlorsalpetriger Säure bestehen, bilden sich beim Sublimiren der ersteren; dieselben werden aber am vortheilhaftesten auf die Weise dargestellt, dass man die durch Erhitzen von concentrirtem Königswasser entwickelten, mittelst Chlorcalcium entwässerten Dämpfe, unter Abschluss der feuchten Luft mit den betreffenden Chlormetallen in Berührung bringt; es erfolgt die Absorption der Dämpfe, die Bildung dieser Verbindung, in einigen Fällen unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Die Verbindungen der Chlormetalle mit salpetriger Säure sind sehr leicht zersetzbar, sie werden durch Er-

hitzen unter Abscheidung von Metalloxyd zum Theil zerlegt und sind, da sie im vollkommen reinen Zustand sich nicht herstellen lassen, von constanter Zusammensetzung nicht zu erhalten. Besonders leicht veränderlich ist die Titanverbindung, welche schon durch die bei ihrer Entstehung entwickelte Wärme, selbst bei sorgfältiger Kühlung partiell zersetzt wird.

Stabiler dagegen sind die Verbindungen der Chloride mit der substituirten salpetrigen Säure, dieselben sind unzersetzt flüchtig, sie lassen sich sehr leicht isoliren, sie sind vollkommen krystallisirt und haben eine constante Zusammensetzung, welche sich durch eine einfache Formel ausdrücken lässt. Von Wasser werden diese Körper, wie auch die Glieder der ersten Gruppe, unter Entbindung von Stickoxyd leicht zersetzt, in feuchter Luft zerfliessen sie nach kurzer Zeit. — Im Folgenden sind die bisher dargestellten Verbindungen einzeln beschrieben worden.

Die Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit salpetriger Säure entsteht, wenn man die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelten, durch Chlorcalcium getrockneten Dämpfe auf Zinnchlorid einwirken lässt. Unter lebhafter Wärmeentwicklung werden die braunen Dämpfe von dem flüchtigen Chloride aufgenommen; es entsteht ein fester gelber Körper, welcher die Wandungen des Gefässes in dem die Einwirkung stattfindet, überkleidet. Der Process ist beendet, wenn die Absorption aufgehört hat, und wenn braune Dämpfe über dem Producte sich erhalten.

Der auf diese Weise gebildete Körper ist schwefelgelb gefärbt, nicht krystallinisch, er ist sehr zerfliesslich, entwickelt beim Erhitzen braune Dämpfe, hinterlässt einen Rückstand von Zinnoxid und giebt ein gelbes Sublimat, in dem sich Krystalle erkennen lassen, welche aber wahrscheinlich nicht dieser Substanz, sondern der Verbindung von Zinnchlorid mit chlorsalpetriger Säure angehören. Letztere Verbindung entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen des salpetrigen Zinnchlorids.

Die Analyse dieses Körpers wurde in folgender Weise ausgeführt; es wurde die Substanz in einem Glasröhrchen mit Stöpsel abgewogen, mit dem Rohre in Wasser gebracht

und aus der erhaltenen Auflösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat wurde nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffgases mittelst schwefelsauren Eisenoxyds das Chlor durch Silberlösung gefällt. Ferner wurde eine directe Bestimmung des an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs vorgenommen, und dadurch mit grösserer Sicherheit die Oxydationsstufe des Stickstoffs ermittelt, als diess durch indirecte Bestimmungen erfolgen kann.

Für diesen Zweck wurde in einem Kochfläschchen eine abgewogene Menge Eisenvitriol mittelst Salzsäure unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, dann nachdem die Luft im Kochfläschchen durch Kohlensäure verdrängt war, die Substanz mit dem Glasröhrchen eingebracht, das Kochfläschchen mit einem gut schliessenden Kork rasch verschlossen, hierauf gelinde erwärmt und als Stickoxyd zu entweichen begann, schnell ein durchbohrter Kork aufgesetzt und unter Zuleiten von Kohlensäure das Stickoxyd durch Kochen vollständig entfernt. Der nicht oxydirte Eisenvitriol wurde durch übermangansaures Kali titirt. Die Sauerstoffbestimmungen der übrigen Verbindungen erfolgten in derselben Weise. — Diese Methode liefert genaue Resultate; nur bei dem salpetrigsauren Zinnchlorid weichen die Bestimmungen von einander ab, weil diese Verbindung ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, sie lassen aber den Schluss zu, dass in ihr nicht NO_4 sondern NO_2 enthalten ist.

Es ergaben:

1,607	Substanz	2,522	AgCl	=	38,7	p.C.	Chlor,
1,607	„	0,682	SnO ₂	=	33,3	„	Zinn,
2,024	„	3,195	AgCl	=	39,0	„	Chlor,
2,024	„	0,890	SnO ₂	=	34,5	„	Zinn,
1,911	„	0,074	O	=	3,9	„	Sauerstoff,
1,745	„	0,065	O	=	3,7	„	„

Hiernach lässt sich die Zusammensetzung näherungsweise durch die Formel $\text{SnCl}_2 + \text{NO}_2$ ausdrücken, nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet:

Chlor 42,4 p.C.

Zinn 34,7 "

Sauerst. (an Eisenv. übertragbar) 4,8 "

Die aus Zinnchlorid und chlorsalpetriger Säure bestehende Verbindung, welche aus Zinnchlorid und den durch Erwärmen von sehr concentrirtem Königswasser erzeugten Dämpfen gebildet wird, ist gelb, sie ist ohne Rückstand flüchtig und krystallisirt beim Sublimiren in diamantglänzenden Octaëdern. Ihre Zusammensetzung wurde in der vorher erwähnten Weise ermittelt. Für das hier an Eisenvitriol übertragbare Chlor wurde die äquivalente Menge von Sauerstoff berechnet.

Es ergaben:

1,940	Substanz	4,190	AgCl	=	53,3	p.C	Chlor,
1,940	"	0,727	SnO ₂	=	29,4	"	Zinn,
2,005	"	4,353	AgCl	=	53,6	"	Chlor,
2,005	"	0,776	SnO ₂	=	30,4	"	Zinn,
1,732	"	0,075	O	=	4,3	"	Sauerst (f. Chlor),
1,960	"	0,077	O	=	3,9	"	" "

Diese Werthe führen zu der Formel $\text{SnCl}_2 + \text{NO}_2\text{Cl}$, welche erfordert:

Chlor 54,6 "

Zinn 29,8 "

Sauerst. (f. Chlor) 4,1 "

Die Titanverbindungen entstehen wie die analogen Zinnverbindungen. Das aus Titanchlorid und aus den Dämpfen des erhitzten salpetersauren Bleioxyds erzeugten Präparat ist gelb, es hinterlässt beim Erhitzen viel Titansäure.

Seine Zusammensetzung ist nicht constant, weil es sich durch die bei seiner Darstellung entbundene Wärme schon partiell zersetzt.

Dagegen ist die Titanverbindung, welche NO_2Cl enthält, sehr leicht im Zustande vollkommener Reinheit zu bereiten, sie bildet tiefgelbe, stark irisirende Krystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{TiCl}_2 + \text{NO}_2\text{Cl}$ ausgedrückt wird. Der analytische Gang weicht von dem für die Zinnverbindungen eingeschlagenen nur dadurch ab, dass zunächst aus der Lösung die Titansäure abgeschieden wurde.

Es ergaben:

1,405	Substanz	3,713	AgCl	=	65,3	p.C.	Chlor,
1,405	"	0,355	TiO ₂	=	15,4	"	Titan,
1,393	"	3,724	AgCl	=	66,1	"	Chlor,
1,393	"	0,352	TiO ₂	=	15,4	"	Titan,
1,286	"	0,065	O	=	5,0	"	Sauerst. (f. Chlor).

Nach der Formel berechnet sich die Zusammensetzung:

Chlor	65,8	p.C.
Titan	15,5	"
Sauerst. (f. Chlor)	4,9	"

Chloraluminium und Eisenchlorid verbinden sich gleichfalls mit den Dämpfen des erhitzten salpetersauren Bleioxyds. Die entstandenen Producte sind nicht unzersetzt flüchtig, sie wurden nicht genauer untersucht. Die Verbindungen dieser Chlormetalle mit chloresalpetriger Säure entstehen leicht, wenn man die betreffenden Chloride in dem trocknen Dampfströme der aus erwärmten Königswasser entwickelten Producte erwärmt. Die Chloride schmelzen, indem sie sich mit den Dämpfen verbinden; es entstehen unzersetzt flüchtige Körper, welche leicht Wasser anziehen, leicht schmelzen und beim Erstarren krystallisiren. In der Chloraluminiumverbindung wurden gefunden:

1,532	Substanz	4,346	AgCl	=	70,0	p.C.	Chlor,
1,532	"	0,410	Al ₂ O ₃	=	14,2	"	Aluminium,
1,202	"	3,443	AgCl	=	70,7	"	Chlor,
1,202	"	0,316	Al ₂ O ₃	=	14,0	"	Aluminium.

Die Formel Al₂Cl₃ + NO₂Cl erfordert:

Chlor	71,2	p.C.
Aluminium	13,7	"

Die Eisenverbindung hat die Formel Fe₂Cl₃ + NO₂Cl; es wurde gefunden:

1,083	Substanz	2,681	AgCl	=	61,1	p.C.	Chlor,
0,912	"	0,328	Fe ₂ O ₃	=	25,1	"	Eisen,
0,955	"	0,342	Fe ₂ O ₃	=	25,0	"	"
0,954	"	0,034	O	=	3,5	"	Sauerst. (f. Chlor).
1,233	"	0,040	O	=	3,2	"	"

Die nach der Formel berechnete Zusammensetzung ist:

Chlor 62,3 p.C.

Eisen 24,5 "

Sauerst. (f. Chlor) 3,5 "

Diese Verbindung ist der vorhergehenden sehr ähnlich, sie ist krystallinisch, leicht schmelzbar, äusserst zerfliesslich.

Chlorsilicium verbindet sich weder mit salpetriger noch mit chlorsalpetriger Säure; es zeigt sich gegen diese Körper, welche mit dem Chlortitan und Chlorzinn unter so lebhafter Wärmeentbindung sich vereinigen, völlig indifferent und schliesst sich in dieser Beziehung dem Chlorarsen an, welches gleichfalls derartige Verbindungen nicht eingeht.

Selenigsäurehydrat.

Die Existenz eines Hydrates der selenigen Säure wurde von Berzelius vermuthet, jedoch wurde das von ihm dafür gehaltene Product nicht untersucht.

Man erhält das Hydrat sehr leicht, wenn man trockne selenige Säure mit etwa 20 p.C. Wasser befeuchtet und erhitzt. Aus der entstandenen Auflösung scheiden sich nach dem Erkalten wasserhelle Krystalle ab, die man mit Fliesspapier abtrocknet und kurze Zeit über Schwefelsäure bringt. Dieselben ziehen leicht Feuchtigkeit an, verwittern aber im trocknen Raume. Ihre Formel ist $\text{SeO}_2 + \text{HO}$, sie enthalten 14 p.C. Wasser. Es wurde in bekannter Weise der Selengehalt bestimmt. Dabei ergab sich:

Gefunden.	Berechnet.
Selen 60,3 p.C.	61,15 p.C.
" 60,4 "	

XX.

Ueber das Aequivalentgewicht und das Spectrum des Cäsiums.

Die Analyse des zweifach-weinsauren Cäsiums (s. dies. Journ. LXXXVIII, 82), welches mit grosser Sorgfalt gereinigt war, hatte ein so abweichendes Resultat mit Zugrundelegung von Bunsen's Atomgewicht gegeben, dass O. Allen und S. W. Johnson sich von Neuem an die Untersuchung desselben gemacht haben, um die Ursache der Abweichung aufzufinden (Sillim. Am. Journ. XXXV. Jan. 1863).

Es wurde das analysirte Bitartrat zuerst vollständig mit Platinchlorid zerlegt, das Platindoppelsalz gut gewaschen, in Wasserstoff geglüht, und mit Wasser ausgezogen. Die Lösung, mit etwas Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht, lieferte eine amorphe weisse Masse, die entgegen Bunsen's Angaben, selbst in feuchter Luft nicht zerfliesslich war. Das Spectrum dieses Chlorids war dasselbe wie das des Bitartrats, es enthielt indess eine rothe Linie nahe bei α Li, welche eine Verunreinigung mit Lithion vermuthen liess. Daher wurde es nochmals mit einer unzureichenden Menge Platinchlorid gefällt und das Platinsalz wie vorher behandelt. Als die rothe Linie sich eben so deutlich zeigte, wurde das Verfahren ein drittes Mal wiederholt und von 15 Grm. Chlorcäsium nur 1 Grm. ausgefällt. Auch hiernach änderte sich das Spectrum nicht und die rothe Linie gehörte also zum Spectrum des Cäsiums.

Da das Cäsiumchlorid nicht hygroskopisch ist und geschmolzen nach 24 Stunden in kalter trockner Luft sein Gewicht nicht veränderte, so wählten es die Verf. zur Bestimmung des Atomgewichts. Man kann es in einem Platintiegel schmelzen, ohne dass es alkalisch reagirt, wenn nicht Wasserdampf Zutritt hat; das in Wasserstoff aus dem Platindoppelsalz reducirte Chlorcäsium reagirt alkalisch. Dagegen ist es so flüchtig, dass es nicht ohne Verlust geschmolzen werden kann.

Die Verf. machten folgende vier Bestimmungen:

- 1) } Chlorcäsium, nach obiger Mittheilung dargestellt, wurde
- 2) } mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.
- 3) Die Filtrate von 1 und 2 wurden vom Silber befreit und vollständig mit Platinchlorid gefällt und aus dem Niederschlag neues Chlorcäsium bereitet, welches zur Analyse 3 diente.
- 4) Filtrat von der Analyse 3 mit wiederholt gereinigtem Chlorid vermischt und daraus die Hälfte Cäsium durch Platinchlorid niedergeschlagen u. s. w.

Die Zahlen sind mit Zugrundelegung der Aeq. Ag = 107,94 und Cl = 35,46.

- | | | | | | |
|----|------------------|-------|-------------|---|-----------------------|
| 1) | 1,8371 Grm. CsCl | gaben | 1,5634 AgCl | = | 0,386598 Cl. |
| 2) | 2,1295 | " | " | " | 1,8111 " = 0,447848 " |
| 3) | 2,7018 | " | " | " | 2,2992 " = 0,56853 " |
| 4) | 1,56165 | " | " | " | 1,3302 " = 0,32893 " |

Daraus berechnet sich das Aequivalent des Cäsiums im Mittel zu 133,036.

Damit stimmen die Analysen des Bitartrats (a. a. O.) gut überein.

Die Spectrallinien des Cäsiums mit diesem reineren Material fanden die Verf. nun etwas abweichend von Kirchhoff und Bunsen, indem sie ausser denen der letzteren Forscher noch 7 neue beobachteten. Sie geben die gegenseitige Stellung derselben genau an nach ihrem Spectroskop, welches 1 Flintglasprisma enthält; da aber nicht alle Spectralangaben ohne Weiteres für jedes beliebige Flintglasspectroskop vergleichbar sind, so übergehen wir vorläufig die Zahlenangaben der Scala und begnügen uns mit einer allgemeinen Skizzirung:

Die Verf. beobachteten 4 rothe Linien links von denen die Kirchhoff und Bunsen angeben, eine davon so glänzend als eine der rothen Linien des (Cäsium-, soll wohl heissen) Lithiumspectrum; Kirchhoff's und Bunsen's rothe Linien sind zu nahe bei einander und zu weit nach rechts gezeichnet. Ferner beobachteten sie eine schöne gelbe und zwei unwichtige grüne Linien, die Kirchhoff und Bunsen nicht anführen. Nur bei Abwesenheit von jeglicher fremden Beimischung werden die von den Verf.

neu aufgefundenen Linien charakteristisch. Im Ganzen besitzt das Cäsiumspectrum nach ihnen 18 Lichtlinien, davon 7 im Roth, 1 im Gelb (so charakteristisch wie die beiden blauen), 7 im Grün, die übrigen im Blau.

XXI.

Ueber den Einfluss des atmosphärischen Drucks auf einige Verbrennungserscheinungen.

Von

E. Frankland.

(Aus d. *Journ. of the Chem. Soc.* XV, 168.)

Der Verf. giebt zuerst eine kurze Uebersicht über den Zustand unserer Kenntniss dieses Gegenstandes vor seinen Versuchen. In seinen klassischen Untersuchungen über die Flamme erwähnt Davy den Einfluss, welchen Verdichtung und Verdünnung der atmosphärischen Luft auf die Verbrennung ausüben. „Die Versuche (*Phil. Transac.* 1817. p. 65) zeigen hinlänglich, dass wenigstens innerhalb gewisser Grenzen weder Verdünnung der atmosphärischen Luft sonderlich die Wärme der Flamme vermindert, noch Verdichtung dieselbe sonderlich vermehrt.“ An einer anderen Stelle sagt er: „Sowohl die Wärme als auch das Licht von Flammen einer Wachskerze, des Schwefels und des Wasserstoffs wurden in Luft von 4 Atmosphären Druck vermehrt, aber nicht mehr, als durch Hinzukommen von $\frac{1}{4}$ Sauerstoff geschehen würde.“ Und ferner: „Die Intensität des Lichts von Flammen in der Luft wird vermehrt durch höheren Druck und vermindert durch Verdünnung und zwar augenscheinlich in höherem Grade als ihre Wärme.“

Ein französischer Ingenieur Triger erwähnt (*Ann. Chim. et Phys.* (3.) III, 234) einige Verbrennungserscheinungen.

gen in verdichteter Luft, die bei Bearbeitung eines unter dem Alluvium an der Loire gelegenen Kohlenlagers beobachtet wurden. Es musste hierbei eine Sandschicht von 59—62½ Fuss Mächtigkeit durchsetzt werden, und um diess auszuführen wandte Triger grosse schmiedeeiserne Cylinder (von 3¼ Fuss Durchmesser) an, welche vertikal durch die Sandschicht getrieben wurden, oben zu und unten offen waren und in denen durch Druckpumpen beständig Luft von circa 3 Atmosphären erhalten wurde. Es wurde nun beobachtet, dass die zur Beleuchtung dieser Cylinder angewandten Kerzen weit schneller verzehrt wurden als unter gewöhnlichem Atmosphärendruck; ausserdem wurde bei Anwendung von Talglichtern ein unerträgliches Rausen bemerkt. Ein in Indien stationirter Artillerieofficier Mitchell fand, dass die Brennzeit der Bombenzünder durch geringeren atmosphärischen Druck auf höheren Stationen bedeutend vermehrt wurde.

Schliesslich erwähnt der Verf. noch folgende Aeusserung von J. Le Conte (*Sillim. Amer. Journ. of Sc. and Arts* (2.) XXIV, 317), der zwar selbst über Einfluss des atmosphärischen Drucks keine Versuche gemacht hat, aber sich in Beziehung auf die Versuche von Davy, Triger und Mitchell folgendermaassen ausspricht: „So befestigt eine ganze Reihe wohlbegründeter Thatsachen in uns diejenigen Schlüsse, zu welchen wir a priori durch Nachdenken geführt werden, dass nämlich die Energie des Verbrennungsprocess durch Verdünnung der Luft vermindert, durch Verdichtung vermehrt wird.“

Der Art war der Zustand unserer Kenntniss und die Ansichten über diesen Gegenstand, als der Verf. im Herbst 1859, wo er mit Dr. Tyndal den Gipfel des Mont Blanc bestieg, einige Versuche über die Wirkung des atmosphärischen Drucks auf die Art der Verbrennung von Kerzen unternahm.

I. Einfluss des atmosphärischen Drucks auf das Maass der Verbrennung.

α) Von Kerzen.

Man liess 6 Stearinkerzen in Chamouny 1 Stunde lang brennen und bestimmte genau das Quantum Stearin, welches jede Kerze während dieser Zeit verzehrte: derselbe Versuch würde in einem Zelte auf dem Gipfel des Mont Blanc wiederholt, wobei die Kerzen vor jedem strömenden Luftzuge sorgfältig geschützt wurden. Es ergaben sich im Mittel folgende Resultate:

Zu Chamouny 9,4 Grm. Stearin pro Stunde.

Gipfel des Mont Blanc 9,2 " " " "

Die nahezu vollkommene Uebereinstimmung dieser beiden Resultate ist nach des Verf. Ansicht durchaus davon entfernt zu beweisen, dass das Maass der Verbrennung von Kerzen gänzlich unabhängig von der Dichte der Luft ist, vielmehr ist es der grossen Temperaturdifferenz von 21° C. zuzuschreiben, dass nur ein so geringer Unterschied sich bemerkbar macht. In künstlich verdünnter Atmosphäre wurde nämlich mit einer Wallrathkerze, die zuerst unter einem Luftdruck von 28,7 Zoll Quecksilber und dann in einer Atmosphäre von 9,0 Zoll Quecksilberdruck braunte, während die übrigen Bedingungen so weit als thunlich identisch waren, folgendes Resultat erhalten:

Bei 28,7 Zoll Quecksilber wurden verzehrt 7,85 Grm. Wallrath.

Bei 9,0 Zoll Quecksilber wurden verzehrt 9,10 Grm. Wallrath.

Es scheint also, obwohl auf diese Versuche, wie Verf. selbst sagt, wegen der ungleichförmigen Verbrennung nicht viel zu geben ist, dass bei geringerein Druck die Verbrennung in atmosphärischer Luft vollständiger ist, wofür im weiteren Verlauf dieses Auszuges auch die Erklärung angeführt werden wird.

β) Von Zündfäden (time-fuses).

In einem Briefe vom 6. Januar 1855, wovon ein Auszug in den *Proceedings of the Roy. Soc. Vol. VII*, 316 erschien.

theilte Mitchell die Resultate einer Reihe von Versuchen mit, welche bewiesen, dass das Maass der Verbrennung von Bombenzündern auf höheren Stationen einer ziemlichen Verzögerung unterworfen ist, die er der Verminderung des Luftdrucks zuschreibt, welche nach seiner (offenbar irrthümlichen) Ansicht weniger Sauerstoff zutreten lassen soll.

Folgendes sind die Resultate seiner Versuche für 3 Zoll-Zünder.

	Barometerhöhe Erhebung über bei 0° C. der Meeresfläche.		Brennzeit.
	Zoll.	Fuss.	Secunden.
1. Mittel von 6 Exp.	29,61	—	14,25
2. Mittel von 6 Exp.	26,75	3000	15,78
3. Mittel von 4 Exp.	23,95	6500	17,10
4. Mittel von 2 Exp.	22,98	7300	18,125

Dieselben Resultate in anderer Form giebt folgende selbstverständliche Tafel:

Zahlen der Experimente, die unter einander verglichen sind.	Verminderung des Drucks.	Verzögerung der Verbrennung.
	Zoll.	Secunden.
1. und 2.	2,86	1,53
2. und 3.	2,80	1,32
3. und 4.	0,97	1,025

Der Verf. hat die Versuche Mitchell's in einem besonders dazu construirten Apparat wiederholt. Ein grosser Eisencylinder wurde einerseits nämlich mit einer Luftpumpe verbunden, andererseits mit einem Stück eines Gasrohrs, dessen dem Cylinder entgegengesetztes Ende mit einer Vorrichtung verbunden wurde, wodurch das Ende des zu entzündenden Bombenbrenners luftdicht in das Gasrohr hineingesteckt werden konnte, während das geschlossene Ende des Zünders ungefähr 2 Zoll in die äussere Luft ragte. Die Zünder wurden in einem bestimmten Augenblick durch eine galvanische Batterie von 10 Grove'schen Zellen angezündet. Um genau den Augenblick festhalten zu können, in dem die Verbrennung vollendet war, wurde die seitliche Höhlung des herausragenden Endes des Zünders bis zur entgegengesetzten Seite durchbohrt: es wurde nun vertikal ein dünner Faden durchgezogen, der ober

hinreichend befestigt wurde und an dessen unteres Ende eine Eisenkugel angehängt wurde, welche, wenn das Feuer den Faden erreicht hatte, auf eine eiserne darunter befindliche Platte fiel und so den Augenblick anzeigte, wo unter gewöhnlichen Umständen das Feuer sich dem Inneren der Bombe mitgetheilt haben würde. Der Druck wurde durch einen in das Gasrohr eingeschalteten Druckmesser angezeigt.

Die Experimente wurden mit 6 Zollzündern in folgender Weise ausgeführt: Nachdem der Zünder in das Ende des Gasrohrs gebracht und die Luft in dem Eisencylinder und dem Gasrohr hinreichend verdünnt worden war, wurde auf gegebenes Signal der Zünder angezündet. Während derselbe nun fortbrannte, arbeitete ein Assistent an der Luftpumpe, um irgend eine grosse Vermehrung des Drucks zu verhindern, während ein anderer den Druckmesser in dem Augenblick beobachtete, wo die Eisenkugel niederfiel. Das arithmetische Mittel zwischen dem Druck zu Anfang der Verbrennung und dem zu Ende derselben wurde als der mittlere Druck betrachtet, unter dem der Zünder verbrannte: aber es ist klar, dass dieser angenommene mittlere Druck nur approximativ sein kann, obwohl das Quecksilber sehr regelmässig und allmählich während der vorschreitenden Verbrennung fiel.

Im Mittel wurden folgende Resultate erhalten:

Mittlerer Druck in Zollen Quecksilber.	Mittlere Verbrennungszeit von 6 Zollzündern. Secunden.	Zunahme der Verbrennungszeit über die vorhergehende Beobachtung. Secunden.	Reduction des Drucks entsprechend der Zunahme der Zeit. Zoll.	Zunahme der Zeit für die Verminderung des Drucks v. je 1 Zoll. Secunden.
30,40	30,33	—	—	—
28,25	32,25	1,92	2,15	0,893
25,70	34,75	2,50	2,55	0,980
22,45	37,75	3,00	3,25	0,925
19,65	41,50	3,75	2,80	1,339
15,95	45,50	4,00	3,70	1,081

Es ergibt sich deutlich, dass das Maass der Verzögerung etwas grösser bei niedrigem als verhältnissmässig

hohem Druck ist; vernachlässigen wir aber diess, so ergibt sich als mittlere Verzögerung eines 6 Zoll- und 30 Secundenzünders die Zeit von 1,043 Secunde für jeden Zoll Quecksilber weniger. Diess Resultat stimmt genau mit dem von Mitchell erhaltenen, wenn wir von denjenigen Zündern absehen, die er in der grössten Höhe verbrennen liess, und bezüglich derer irgend ein Irrthum untergelaufen sein muss, vielleicht weil nur 2 Bestimmungen gemacht worden sind. Die folgende Tabelle zeigt, wie die Resultate Mitchell's mit denen des Verf. übereinstimmen. Da Mitchell's Zünder eine Länge von 3 Zoll und eine Brennzeit von 15 Secunden hatten, hat der Verf. der besseren Vergleichung wegen jene Resultate, wo es nöthig, mit 2 multiplicirt.

Druck in Zollen Quecksilber.	Mittlere Verbrennungszeit eines 6 Zollzünders. Secunden.	Zunahme der Verbrennungszeit über die letzte Beobachtung. Secunden.	Reduction des Drucks entsprechend der Zunahme an Zoll.	Zunahme der Zeit für je 1 Zoll Quecksilber weniger. Secunden.
29,61	28,50	—	—	—
26,75	31,56	3,06	2,86	1,070
23,95	34,20	2,64	2,80	0,943
22,98	36,25	2,05	0,97	2,113

Lassen wir hier die letzte Bestimmung als abnorm fort, so haben wir für je 1 Zoll Quecksilber weniger als mittlere Verzögerung der Verbrennungszeit eines 6 Zollzünders 1,007 Secunden, was mit des Verf. Resultat 1,043 nahe übereinstimmt.

Für solche Zünder gilt daher das Gesetz: Die Verbrennungszeit ist umgekehrt proportional dem Luftdruck.

Für alle praktische Zwecke dürfte folgende Regel, die der Verf. angiebt, ausreichen: Jede Verminderung des Barometerdrucks um einen Zoll verursacht eine Verzögerung von 1 Secunde für einen 6 Zoll- oder 30 Secundenzünder oder jede Verminderung des atmosphärischen Drucks um 1 Zoll vermehrt die Verbrennungszeit um $\frac{1}{30}$.

Diese Thatsachen werden nach des Verf. Ansicht nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit der Artillerietechniker auf sich zu lenken.

Die offenbar entgegengesetzten Schlüsse, zu denen man durch die Experimente mit Kerzen einerseits und mit Zündern andererseits geführt wird, sind durchaus nicht unvereinbar unter einander. Zunächst haben wir keinen Grund, a priori anzunehmen, dass die Verbrennung in verdünnter Luft in geringerem Maasse stattfinden wird; in der That führt der Verf. schon hier einen Grund an, der uns zu der entgegengesetzten Annahme veranlassen kann (worauf ja auch die Experimente hinweisen); dieser Grund ist nämlich; die Erniedrigung des Siedepunkts in verdünnter Luft. Ob dieser Umstand aber sonderlich von Bedeutung bei so schwer flüchtigen Substanzen, wie Talg, Wachs u. s. w. ist, erscheint dem Verf. zweifelhaft. Diesen Betrachtungen und den oben angeführten Experimenten steht die angeführte Beobachtung von Triger entgegen, dass Lichter in Luft von 3 Atmosphärendruck schneller verbrennen, als unter gewöhnlichem Druck. Dieser Widerspruch, über dessen Ursache jetzt nur Vermuthungen angestellt werden können, rührt vielleicht von einigen der oben angegebenen Umstände her, unter denen die Experimente gemacht wurden. Die beständige Anwesenheit comprimierter Luft in solchen Cylindern muss nach des Verf. Ansicht eine verhältnissmässig hohe Temperatur der Luft erzeugen, die dann nothwendig ein sogenanntes Laufen der Lichter erzeugen muss. Die unvollkommene Verbrennung ferner, welche ein Licht bei so hohem Druck erleidet, würde nach des Verf. Ansicht Veranlassung zur Verlängerung des Dochtes bieten, der sich innerhalb der Flamme befindet und die Oberfläche darstellt, von der die Verflüchtigung der brennbaren Substanz stattfindet; übrigens hat Triger keine quantitative Bestimmung wirklich verzehrter brennbarer Substanz ausgeführt.

Was die Verbrennung der Zündfäden (*time-fuses*) anbetrifft, so sind hier die Bedingungen offenbar sehr ver-

schieden. Hier kommt die brennbare Substanz erst nachdem sie die Zündkapsel verlassen hat, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung; ungleich der Kerze enthält hier die Verbindung in sich den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff, und es bedarf nur eines gewissen Wärmegrades zum Entstehen der chemischen Action. Wenn dieser nöthige Wärmegrad gleichzeitig jedem Theile der Zündmasse mitgetheilt würde, so würde das Ganze sich fast augenblicklich entzünden. Dieses tritt nun wirklich bisweilen annähernd ein, wenn durch die Ausdehnung des hölzernen Gehäuses, worin die Zündmasse hineingepresst ist, ein geringer Zwischenraum zwischen dem Gehäuse und seinem Inhalt entsteht, wodurch die Verbrennung sich zwischen dem Gehäuse und der Zündmasse ausbreiten kann. Unter solchen Umständen verbrennt der Zünder mit explosibler Rapidität, und wahrscheinlich rührt das gelegentliche Bersten von Bomben, bevor oder gleich nachdem sie die Kanone verlassen haben, in einigen Fällen von diesem Grunde her. Unter normalen Umständen indessen brennt der Zünder nur innerhalb einer auf seiner Axe senkrecht stehenden Schicht, und die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Zeit hängt nothwendigerweise von der Schnelligkeit ab, mit der jede auf einander folgende Schicht der Zündmasse auf die Temperatur erwärmt wird, bei welcher die chemische Zersetzung eintritt. Diese zur Verbrennung nothwendige Wärme wird offenbar von den Verbrennungsproducten der unmittelbar vorhergehenden Schicht geliefert; und das Quantum Wärme, welches so der nächsten noch nicht verbrannten Schicht mitgetheilt wird, muss zum grossen Theil von der Anzahl Theile dieser erhitzten Producte abhängen, welche mit dieser Schicht in Berührung kommen. Da nun ein grosser Theil dieser Producte gasiger Natur ist, so folgt daraus, dass wenn der Druck des umgebenden Mediums vermindert wird, die Anzahl erhitzter gasiger Theile, die sich irgend einen Moment mit der noch unverbrannten Schicht in Berührung befinden, gleichfalls vermindert werden wird. Daher rührt das kleinere Maass von Verbrennung in verdünnter Luft.

II. Einfluss des atmosphärischen Drucks auf das Licht der Verbrennung.

α) Einfluss der Verdünnung.

Der Verf. bemerkte auf dem Gipfel des Mont Blanc, dass die Intensität des von einer Kerze ausgeschickten Lichtes verhältnissmässig gering war. Der untere blaue Theil der Flamme erhob sich nämlich bis ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll über dem Dochte, wodurch die Länge des leuchtenden Theiles der Flamme sehr reducirt wurde.

Nach seiner Rückkehr nach England wiederholte der Verf. dieses Experiment und bestimmte gleichzeitig durch photometrische Messungen, um wie viel die Leuchtkraft in verdünnter Luft abnahm. Während der Verminderung des Drucks bis zu einer halben Atmosphäre fand der Verf., dass die hauptsächlichliche Veränderung darin besteht, dass allmählich der untere blaue und nicht leuchtende Theil immer höher in den oberen leuchtenden Theil sich hinaufzieht. Wenn der Druck bis zu 10 Zoll Quecksilber sinkt, so schreitet das Zurücktreten des leuchtenden Theiles der Flamme noch immer fort, aber gleichzeitig beginnt die Form und Farbe der Flamme merkwürdige Veränderungen zu erleiden; die Spitze der Flamme wird mehr und mehr abgerundet und bei 10 Zoll Druck nimmt die Flamme fast die Gestalt einer Ellipse an, während zugleich der blaue Theil, welcher jetzt fast die ganze Flamme einnimmt, einen eigenthümlichen grünen Schein bekommt; bei 6 Zoll Druck endlich verschwindet die letzte Spur von Gelb aus der Spitze der Flamme und es bleibt die letztere fast als vollkommene Kugel von der erwähnten eigenthümlichen blaugrünen Färbung zurück. Kurz bevor das Gelb aus der Flamme ganz verschwindet, erscheint ein glänzender Hof von röthlichem Licht, indem er eine $\frac{1}{2}$ Zoll dicke Hohlkugel um den blaugrünen inneren Kern bildet, und so die Dimensionen der Flamme sehr vergrössert. Die Farbe dieser glänzenden Hohlkugel ähnelt vollkommen derjenigen, die Gassiot zuerst beobachtete als er einen elektrischen Strom

durch eine fast luftleere Röhre, die eine Spur Stickstoff enthielt, strömen liess. Die der elektrischen Entladung so mitgetheilte Färbung ist unzweifelhaft die feinste Reaction auf Anwesenheit von Stickstoff. In beiden Fällen rührt das gefärbte Licht nach des Verf. Ansicht von glühendem Stickstoff her. Unter einem Druck von 4,6 Zoll Quecksilber füllte eine kleine Gasflamme, die in einem gläsernen Gehäuse von $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser brannte, das letztere fast vollkommen mit dem eben erwähnten röthlichen Scheine aus und dehnte sich derselbe zu einer Höhe von fast 3 Zoll über der wahren Flamme aus. Die Gasflamme zeigte durchaus keine Neigung bei diesem geringen Druck zu verlöschen.

Der Verf. versuchte nun photometrische Bestimmungen der angedeuteten Art mit Kerzenlicht zu machen, jedoch ohne Erfolg wegen der unregelmässigen Verbrennung; ebensowenig gaben Versuche mit Oellampen befriedigende Resultate; jedoch gelang es ihm, mit Leuchtgas einigermaassen zufriedenstellende Resultate, zu erhalten, und zwar in folgendem Apparat: Aus einem Gasometer ging das Leuchtgas zuerst durch eine T-Röhre; ein Arm derselben führte zu einem Brenner, den der Verf. „als normale Flamme“ bezeichnet, und der sich an dem einen Ende eines Bunsen'schen Photometers befand, während der andere mit einem Gasmesser communicirte und so eine zweite Flamme speiste, die der Verf. „die experimentelle Flamme“ nennt, die an das entgegengesetzte Ende des Photometers gestellt wurde. Die normale Flamme wurde durch einen gläsernen Cylinder vor Luftströmungen geschützt. Der Recipient in dem der Verf. die experimentelle Flamme unter verschiedenem Druck brennen liess, bestand aus einem gläsernen Cylinder von 12 Zoll Höhe und $4\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser; seine Enden waren abgeschliffen und passten luftdicht auf geschliffene Eisenplatten; zwischen letztere und den Enden des Cylinders wurde Leder zwischen gelegt, um den durch die zusammenhaltenden Schrauben erzeugten Druck gleichmässig zu vertheilen. Die experimentelle Flamme brannte innerhalb eines gläsernen Schornsteins, der sich oben verengerte und luftdicht in einen

Sperrhahn gekittet wurde, welcher den Verbrennungsproducten einen Ausgang öffnete. Ein ähnlicher Hahn befand sich an der unteren Eisenplatte, um Luft in den Cylinder zu lassen. Die Atmosphäre innerhalb des Glascyinders konnte bei jedem Druck von einer Atmosphäre abwärts durch eine Luftpumpe und ein cylindrisches eisernes Reservoir von $2\frac{1}{2}$ Cub.-F. Inhalt erhalten werden. Der Druck im Reservoir und in dem damit communicirenden Glascyinder wurde durch ein Manometer angezeigt. Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Die Normalflamme wurde angezündet und das Quantum Gas zu ihrer Speisung auf 0,6—0,7 Cub.-F. pro Stunde regulirt. Der absolute Betrag von verbrauchtem Gas war für diese Flamme nicht wesentlich, wenn nur das Quantum Gas und die Verbrennungsbedingungen während der Dauer irgend einer Versuchsreihe variirte. Es wurde nun der am Glaschornstein befindliche Hahn geschlossen, der Druck im Reservoir und Cylinder auf ungefähr 6 Zoll Quecksilber reducirt, hierauf der an der unteren Eisenplatte befindliche Luft zulassende Hahn entfernt, durch die entstandene Oeffnung mit einer kleinen Kerze die experimentelle Flamme (welche aus einer Oeffnung von 1,6 Mm. strömte) angezündet, der obere Hahn ein klein wenig geöffnet, der untere dagegen wieder eingesetzt und so weit geschlossen, dass nur der nöthigste Vorrath an Luft durch konnte, während der obere Hahn jetzt allmählich ganz geöffnet wurde, um im Reservoir und Cylinder gleichen Druck herzustellen. Mit dieser Verminderung des Drucks musste natürlich gleichzeitig die Grösse der Oeffnung vermindert werden, aus der das Gas vom Gasmesser zum Brenner strömte. Der Verf. liess jetzt den Druck bis zu dem Punkte steigen, wo er seine Beobachtungen anstellen wollte: bei diesem Punkte wurde er durch beständiges Arbeiten an der Luftpumpe constant erhalten. Wegen der allmählichen Erwärmung des Apparates, der die Flamme umgab, wurde die Temperatur und also auch die Leuchtkraft derselben nicht unwesentlich vermehrt, und diess dauerte circa eine Stunde, nach welcher Zeit die Leuchtkraft constant wurde. Der Verbrauch an Gas war alsdann auf 0,65 Cub.-F. pro Stunde

justirt worden. Sobald nun Constanz der Leuchtkraft eingetreten war, wurden 20 Beobachtungen gemacht. Hierauf liess der Verf. den Druck bis zu demjenigen Punkte steigen, bei welchem die nächsten 20 Beobachtungen gemacht wurden u. s. w. Auch hier wurden 0,65 Cub.-F. Gas pro Stunde, gemessen bei atmosphärischem Druck, verbraucht.

1. Reihe. (Mittlere Resultate).

Leuchtkraft der experimentellen Flamme verglichen mit der Normalflamme = 100. Luftdruck im Recipienten =

6,6" Hg.	9,6" Hg.	14,6" Hg.	19,9" Hg.	24,9" Hg.	29,9" Hg.
1,1	6,5	24,2	63,5	90,0	119,97

2. Reihe.

Leuchtkraft der experimentellen Flamme, verglichen mit der Normalflamme = 100. Luftdruck im Recipienten =

10,2" Hg.	12,2" Hg.	14,2" Hg.	16,2" Hg.	18,2" Hg.	20,2" Hg.	22,2" Hg.	24,2" Hg.	26,2" Hg.	28,2" Hg.	30,2" Hg.
4,3	14,9	23,6	34,9	44,4	56,8	72,9	86,8	95,7	108,6	118,8

Reducirt man diese Zahlen auf eine normale leuchtende Kraft von 100 beim höchsten Druck d. h. dem einer vollen Atmosphäre, so erhalten wir:

1. Reihe.

Druck der Luft im Recipienten in Zollen Quecksilber.	Mittlere Leuchtkraft. Experimentell.	Mittlere Leuchtkraft. Reducirt.
29,9	119,97	100,0
24,9	29,0	75,0
19,9	63,5	52,9
14,6	24,2	20,2
9,6	6,5	5,4
6,6	1,1	0,9

2. Reihe.

Druck der Luft im Recipienten in Zollen Quecksilber.	Mittlere Leucht- kraft. Experimentell.	Mittlere Leucht- kraft. Reducirt.
30,2	118,8	100,0
28,2	108,6	91,4
26,2	95,7	80,6
24,2	86,8	73,0
22,2	72,9	61,4
20,2	56,8	47,8
18,2	44,4	37,4
16,2	34,9	29,4
14,2	23,6	19,8
12,2	14,9	12,5
10,2	4,3	3,6

Die folgenden Experimente fallen innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen des Barometers. Um den Druck genauer abzulesen, wurde ein Wassermanometer hierzu angewandt. Doch sind die Druckangaben im Folgenden auf Zolle Quecksilber bezogen:

3. Reihe, wie vorher auf das normale Maximum von 100 bezogen.

Druck der Luft im Recipienten in Zollen Quecksilber.	Mittlere Leucht- kraft. Experimentell.	Mittlere Leucht- kraft. Reducirt.
30,2	83,4	100,0
29,2	79,2	95,0
28,2	74,7	89,6
27,2	70,3	84,3

Hiernach berechnet der Verf. unter anderen, dass eine Quantität Leuchtgas, deren Leuchtkraft für London = 100 Kerzen wäre, für München nur eine Leuchtkraft von 91 Kerzen, für Mexiko von 61,5 Kerzen besitzen würde.

Die mittleren Resultate der 3 Versuchsreihen ergeben abwärts bis zu 14 Zoll Quecksilber 5,1 p.C. von der Leuchtkraft bei 30 Zoll Quecksilber als Verminderung der Leuchtkraft für jeden Zoll Quecksilber weniger. Tiefer herunter (unter 14 Zoll Quecksilber) weichen die so berechneten Resultate sehr ab.

Diess Gesetz gilt jedoch vorläufig nur von der zu diesen Versuchen angewandten Qualität von Gas. Nach

Versuchen, die der Verf. mit naphthalisirtem Gas anstellte ergibt sich freilich dasselbe Gesetz, auch hier betrug die Verminderung der Leuchtkraft 5 p.C. für jeden Zoll Quecksilber weniger abwärts bis zu 14 Zoll Quecksilber Druck.

β) *Einfluss höheren Drucks.*

Der Verf. hat auch über den Einfluss eines höheren Drucks als des atmosphärischen, auf die Leuchtkraft von Flammen angestellt. Die Versuche mit Leuchtgas mussten aufgegeben werden, weil es ohne Construction eines complicirten Apparates nicht möglich schien, das Gas bis zu dem erforderlichen Grad zu comprimiren und dann unter gleichförmigem Druck zu entbinden. So musste der Verf. zu festen und flüssigen Brennmaterialien zurückkehren, und hier stellten sich sehr bedeutende Schwierigkeiten entgegen; denn sowie der Druck nur etwas stieg, so fingen sowohl Kerzen- wie Oelflammen an, grosse Mengen Brennmaterial unconsumirt abzugeben, und obwohl die Leuchtkraft sehr vermehrt wurde, so geschah diess doch nicht in der Weise, wie es unter vollkommeneren Verbrennungsbedingungen hätte eintreten müssen. Der Verf. kam daher auf den sinnreichen Einfall, Flammen anzuwenden, die bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach leuchteten. So wurde eine kleine Alkohollampe, die bei gewöhnlichem Druck mit einer rein blauen Flamme brannte, sehr leuchtend, als der Verf. sie einem Druck von 4 Atmosphären aussetzte.

Der Apparat, den der Verf. anwandte, war sehr ähnlich dem vorher beschriebenen; das Gasentbindungsrohr wurde durch eine kleine Lampe ersetzt, und statt des früheren Cylinder ein dickerer ($\frac{3}{4}$ " dick) von 12" Höhe und 2" innerem Durchmesser angewandt. Die Luft wurde durch eine Druckpumpe in einem starken Reservoir comprimirt, und communicirte mit dem Cylinder diessmal durch den Hahn der unteren Platte, während die Verbrennungsproducte wieder durch den oberen Hahn entwichen, der aber diessmal direct mit der Luft communicirte.

Die Experimente wurden in folgender Weise ausgeführt: Der obere Deckel des Recipienten (Cylinder) wurde abgenommen, das Reservoir mit comprimirter Luft geladen und

ein ganz schwacher Strom derselben in den Recipienten gelassen. Die Lampe wurde nun angezündet und der Deckel wieder fest geschlossen, während der obere Hahn (für die Verbrennungsproducte) ganz geöffnet wurde. Der Zutritt von Luft wurde alsdann so regulirt, um im Schornstein denjenigen Luftzug hervorzubringen, der für das Maximum der Leuchtkraft der experimentellen Flamme erforderlich war. Nachdem die letztere ungefähr eine halbe Stunde gebrannt hatte, wodurch die Temperatur der umgebenden Theile des Apparats constant geworden war, wurde eine Reihe photometrischer Beobachtungen gemacht. Hierauf wurde der Austritt der Luft aus dem oberen Hahn allmählich reducirt, während der untere Hahn ganz geöffnet wurde, um zwischen Reservoir und Cylinder gleichen Druck herzustellen. Der durch ein Manometer angezeigte Druck wurde nun durch schnelleres oder langsames Arbeiten an der Druckpumpe für die nächsten Beobachtungen regulirt. Es wurde übrigens in praxi unmöglich gefunden, mit ein und derselben Flüssigkeit in der Lampe irgend eine Versuchsreihe über die Differenz einer Atmosphäre auszudehnen, indem bei höherer Druckdifferenz die experimentelle Flamme zu rauchen begann.

Wegen all diesen Schwierigkeiten gelang es dem Verf. nur zwischen 1 und 2 Atmosphärendruck befriedigende Resultate zu erhalten. Bei diesen Bestimmungen wurde die Lampe mit Amylalkohol gespeist, eine Flüssigkeit, die schon bei 1 Atmosphärendruck ziemliches Licht gewährt und bei 2 Atmosphärendruck noch nicht raucht, obwohl diess unter etwas höherem Druck eintrat. Es wurden folgende mittlere Resultate erhalten:

Leuchtkraft der experimentellen Flamme verglichen mit der Normalflamme = 100. Quecksilberdruck im Recipienten =

29,7 Zoll.	59,7 Zoll.	59,5 Zoll.
21,2	55,9	55,4

Diese Zahlen stimmen annähernd mit den nach dem obigen Gesetz berechneten überein und bestätigen also jenes Gesetz von 14" Quecksilber Druck bis zu 2 Atmosphären, wie folgende Tafel zeigt:

Druck.	Leuchtkraft.	
	Beobachtet.	Berechnet.
1 Atmosphäre	100	100
2 Atmosphären 1)	263,7	253
2 Atmosphären 2)	261,3	253

Weitere Bestimmungen der Leuchtkraft für 3 und 4 Atmosphären lieferten Resultate, die ganz von jenem Gesetz abweichen; doch schenkt der Verf. der Richtigkeit dieser Resultate kein allzugrosses Vertrauen aus schon angegebenen Gründen. Die Lampe wurde in diesen Fällen mit einer Mischung von 5 Th. Acthylalkohol und 1 Th. Amylalkohol gespeist und zeigte bei gewöhnlichem Druck keine sonderliche Leuchtkraft. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Druck.	Leuchtkraft.	
	Beobachtet.	Berechnet.
3 Atmosphären	406	406
4 Atmosphären	959	559

Ueber die Ursache der verminderten Leuchtkraft von Flammen in verdünnter Luft vermuthete der Verf. zuerst, dass der *geringere* Sauerstoffgehalt in einem gegebenen Volumen verdünnter Luft die Ursache sein könnte, indem dadurch entweder Kohletheilchen unverbrannt entweichen könnten oder statt Kohlensäure Kohlenoxydgas gebildet würde, welches letztere durch Erniedrigung der Temperatur eine Verminderung des Lichts bewirken würde. Aber einerseits zeigt sich, wie der Verf. weiter ausführt, bei der Verbrennung einer Flamme in verdünnter Luft durchaus kein Rauch, sondern er verschwindet im Gegentheil bei Verdünnung, wenn er sich vorher zeigte. Eine Untersuchung der Verbrennungsgase zeigte ferner die Abwesenheit von Kohlenoxyd.

	Wallrathkerze, bei gewöhnlichem Druck brennend	gab:	Wallrathkerze unter 8 Zoll Quecksilber Druck brennend
N	81,28		81,58
O	11,73		10,30
CO ₂	6,99		8,12
CO	0,00		0,00
	100,00		100,00

Hieraus schliesst nun der Verf., dass die Verminderung der Leuchtkraft in verdünnter Luft nicht unvollkommener Verbrennung in irgend einer Form zugeschrieben werden kann. Im Gegentheil macht comprimirt Luft, wie sich aus dem Rauchen ergibt, die Verbrennung weniger vollkommen.

Als eine zweite Ursache der verminderten Leuchtkraft von Flammen könnte eine mögliche Temperaturdifferenz gedacht werden. Es ist nämlich bekannt, dass wenn man Luft aus einem Reservoir in das Vacuum treten lässt, Temperaturerniedrigung eintritt. Diese in unserem Fall mögliche Temperaturerniedrigung wird aber vollkommen und mehr als vollkommen durch die geringere Abkühlung der Flamme in verdünnter Luft neutralisirt. Ein Platindraht in der That, welcher unter den Recipienten der Luftpumpe gelegt wurde, wurde durch einen galvanischen Strom zu sichtbarer Rothgluth erhitzt; als die Luft allmählich evacuirt wurde, erreichte der Draht allmählich fast die Weissgluth; als wieder Luft zugelassen wurde, trat wieder Rothgluth ein. Die wahre Ursache der geringeren Leuchtkraft von Flammen in verdünnter Luft ist aber nach des Verf. Ansicht in der besseren Mischung des Sauerstoffs und also der vollkommeneren Verbrennung (wie bei den Bunsen'schen Brennern und dem Löthrohr) des gasförmigen Brennmaterials zu suchen. Die bessere Mischung des letzteren mit dem Sauerstoff rührt nach des Verf. Ansicht einmal von der grösseren Beweglichkeit der Gase im luftverdünnten Raume und zweitens von der grösseren Oberfläche her, welche die Flamme bei Versuchen im luftverdünnten Raume darbietet; die erstere Ursache ist indessen, wie der Verf. meint, die bei weitem wichtigere. Von der vollkommeneren Verbrennung im luftverdünnten Raume rührt es wohl auch her, dass in verdünnter Luft mehr Brennmaterial unter sonst gleichen Umständen verzehrt wird, wie der ganz zu Anfang angeführte Versuch mit den Wallrathkerzen ersehen lässt.

Die Resultate der Untersuchungen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1) Das Brennmaass (*rate of burning*) von Kerzen und anderen ähnlichen Brennmaterialien, deren Flammen von

der Verflüchtigung und Erglühung brennbarer Substanz in Berührung mit atmosphärischer Luft abhängen, wird durch den Druck des umgebenden Mediums (Luft) nicht sonderlich afficirt.

2) Die Brennzeit von sich selbst ernähernden Brennmaterialien, wie der Artilleriezünder, hängt ab von der Schnelligkeit, mit der die brennbare Substanz schmilzt (*fusion*), und diese Schnelligkeit wird vermindert durch die schnellere Entfernung der erhitzten Gase von der Oberfläche des Zündsatzes. Daher hängt die Brennzeit von Brennstoffen dieser Art ab von dem Druck des Mediums, in dem sie verzehrt werden. In Betreff der Artilleriezünder ist die Zunahme der Brennzeit umgekehrt proportional dem Druck des umgebenden Mediums.

3) Die Leuchtkraft gewöhnlicher Flammen hängt vom Druck des umgebenden Mediums ab; und innerhalb gewisser Grenzen ist die Verminderung der Leuchtkraft direct proportional der Verminderung des atmosphärischen Drucks.

4) Die Veränderung in der Leuchtkraft der Flamme durch Veränderung im Druck des umgebenden Mediums wird hauptsächlich, wenn nicht ganz, durch den mehr oder weniger leichten Zutritt von Sauerstoff zum Inneren der Flamme bedingt.

5) Bis zu einer gewissen Minimalgrenze herab ist die Verbrennung um so vollkommener, je verdünnter die Luft ist, worin die Flamme brennt.

XXII.

Die Constitution des Anthracens oder Paranaphthalins.

Die bis jetzt so sehr vernachlässigten festen Kohlenwasserstoffe hat Th. Anderson (Chem. Journ. XV, 44) zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und unter diesen sich zunächst dem Anthracen zugewandt.

Dieser von Dumas und Laurent entdeckte Kohlenwasserstoff wurde als ein Polymeres vom Naphthalin mit der Formel $C_{30}H_{12}$ belegt. Damit stimmen aber die Versuche des Verf. nicht überein. Vielmehr hat sich herausgestellt, dass die Zusammensetzung des Paraphthalins dieselbe ist wie die des von Fritzsche beschriebenen Kohlenwasserstoffs (s. dies. Journ. LXXIII, 282), und dass überhaupt diese beiden identisch seien.

Behufs der Reindarstellung des Anthracens, welches jetzt in reichlichen Mengen bei der Verarbeitung des Steinkohlentheers auf Asphalt und die höheren Oele gewonnen wird, musste der Verf. auf die wiederholte Destillation der rohen Waare eingehen. Es wurde die weiche palmölähnliche Masse von gelber Farbe mit grünlichem Stich in kleiner eiserner Blase destillirt, wobei zuletzt ein wenig dunkelgrüne Substanz hinterblieb. Die ersten Antheile des Destillats, welche farblos waren, presste man vom Oel frei, die späteren gefärbten destillirte man wiederholt von Neuem, bis die Farbe möglichst wich, und schliesslich sublimirte man oder reinigte durch Krystallisation aus Benzol vollständig.

Reines Anthracen scheidet sich aus Weingeist in kleinen farblosen Blättern aus, die ihren Seideglanz an der Luft einbüßen, aus Benzol in körnigen weniger glänzenden Krystallen, sublimirt bildet es dünne dem Naphthalin ähnliche Platten von geringerem Glanz. Es ist geschmacklos und geruchlos, aber selten ganz rein, und dann besitzt es schwach empyreumatischen Geruch. Im Wasserbad verflüchtigt es sich ein wenig, bei höherer Temperatur leicht. Es schmilzt bei $213,3^{\circ}$ C. zu einer durchsichtigen blättrig erstarrenden Masse und destillirt unzersetzt bei höherer Temperatur. Unlöslich in Wasser und spärlich löslich in Weingeist, wird es von Aether, Benzol und flüchtigen Oelen leichter gelöst. Schwefelsäure nimmt es mit grüner Farbe zu einer gepaarten Säure auf, Salpetersäure greift es schnell an. Alkalien sind wirkungslos. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte.

Die Analyse, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kalibewerkstelligt, führte zu der Formel $C_{28}H_{10}$. Die pikrin-

saure Verbindung von schön rubinrother Farbe besteht aus $C_{28}H_{10} \cdot C_{12}H_8(NO_4)_3O_2$. Vergl. Fritzsche l. l.

Oxanthracen, $C_{28}H_8O_4$, entsteht durch Behandeln des Anthracens mit kochender Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auch von 1,4 spec. Gew., aber dann leicht verunreinigt. Die harzige brüchige Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Weingeist lange seideglänzende, aus Benzol kürzere dichtere, geschmack- und geruchlose Krystalle von helllederbrauner Farbe, welche sich gar nicht in Wasser, spärlich in Weingeist, besser in Benzol und unzersetzt in kochender Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. lösen. In englischer Schwefelsäure werden sie mit Orangefarbe, erhitzt dunkelroth gelöst und bei Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt. Das Oxanthracen sublimirt in langen Nadeln und kann auf diese Weise aus der salpetersauren Flüssigkeit direct gewonnen werden. Ebenso liess es sich unzersetzt über Aetzkalk abdestilliren.

Zufolge ihrer Bildungsweise hat der Verf. den Namen für diese Substanz gewählt, für welche es zur Zeit nur wenig analoge Beispiele und kein Bezeichnungsprincip giebt.

Binätroxanthracen, $C_{28}H_8(NO_4)_2O_4$, entsteht, wenn bei der Darstellung der vorigen Verbindung zeitweilig rauchende Salpetersäure zugefügt wird. Es scheidet sich im Gemisch mit dem Oxanthracen als Harz aus und aus des letzteren Lösung in kochendem Weingeist als rothes unkrystallinisches Pulver.

Anthracensäure ist gelb und krystallinisch, sehr löslich in Wasser und giebt mit Kali und Ammoniak krystallisirbare Salze, über welche später mehr mitgetheilt werden wird. Sie entsteht, wenn die Mutterlaugen und Waschwasser der vorigen Verbindung im Wasserbad verdampft werden.

Anthracenhexabromid erhält man durch Aufstellen eines Gefässes mit Brom neben einem mit Anthracen unter einer Glasglocke. Es scheidet sich aus heissem Benzol in weissen harten rhomboidalen Krystallen aus, die spärlich in Weingeist, Aether und Benzol sich lösen, durch starke Schwefelsäure unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff zerlegt und von Salpetersäure nur schwach angegriffen

werden. Sie bräunen sich bei $175,5^{\circ}$ C., schmelzen bei 183° und verlieren Brom. Zusammensetzung $C_{28}H_{10}Br_6$.

Anthracentetrabromid, richtiger Dibromanthracenbibromid, bildet sich durch Behandlung des vorigen mit alkoholischer Kalilösung. Es besteht aus $C_{28}H_8Br_4 = C_{28}H_8Br_2 \cdot Br_2$. Aus Benzol umkrystallisirt stellt es lange gelbe seideglänzende Nadeln dar, die spärlich in kalten, besser in heissen Aether, Alkohol und Benzol sich lösen. Es schmilzt bei 238° zu einer dunklen Masse und zersetzt sich dabei theilweis.

Anthracenbichlorid, $C_{28}H_{10}Cl_2$, entsteht, wenn Anthracen langsam mit Chlorgas behandelt wird, doch ist dabei die Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar. Aus Benzol scheidet es sich in strahlig gruppirten langen Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol und Benzol, wenig in Aether lösen.

Monochloranthracen, $C_{28}H_9Cl$, bildet sich sowohl bei Zerlegung der vorigen Verbindung mit alkoholischer Kalilösung als auch durch Behandlung des Anthracens in einem kurzen aber schnellen Chlorstrom. Es löst sich in Aether, Weingeist und Benzol und scheidet sich aus letzterem in kleinen harten Blättern aus.

Je nach der Länge der Zeit lieferte die Behandlung des Anthracens mit Chlor in der Wärme Gemische verschiedener höher gechlorten Producte. Eines davon krystallisirte und zeigte die etwas unwahrscheinliche Zusammensetzung $C_{28}H_9Cl_5$, welche vielleicht ein Gemenge ist.

Die Formel des Anthracens und Oxanthracens zeigen einige Beziehungen zu Derivaten des Bittermandelöls (Stilben und Benzil).

XXIII.

Zusammenhang der Acrylreihe mit der Propylreihe.

Diesen Zusammenhang hat E. Linnemann durch die Ueberführung des Acroleïns in Propylalkohol und der Acrylsäure in Propionsäure dargethan (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXV, 307). Zugleich hat der Verf. gezeigt, dass aus dem Aceton sich Acroleïn und Propionsäure darstellen lassen.

Wenn das Destillationsproduct des Glycerins (200 Grm.) mit saurem schwefelsauren Kali (400 Grm.) mit etwa dem gleichen Volum festen Natriumamalgams unter guter Abkühlung in Berührung gebracht wird, so verschwindet der Geruch des Acroleïns und der des Allylalkohols kommt zum Vorschein. Lässt man die abgeessene Flüssigkeit mit frischem Natriumamalgam 24 Stunden stehen, destillirt $\frac{1}{2}$ davon ab, behandelt diess von Neuem mit Amalgam und destillirt wieder $\frac{1}{2}$ ab, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und Destillation ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat liefert. Dieses mit Chlorcalcium behandelt, giebt eine aufschwimmende Schicht, etwa $\frac{1}{10}$ vom Volum des angewandten Acroleïns, und diese hebt man ab und destillirt sie mehrmals über Chlorcalcium, schliesslich über ein Stück Natrium.

Der Siedepunkt beginnt bei 86° und bei 100° ist alles übergegangen, zwischen $86-90^{\circ}$ etwa $\frac{2}{3}$, zwischen 90 und 99° das letzte $\frac{1}{3}$. Aus der ersten Fraction lässt sich ein Antheil von constant $87-88^{\circ}$ Siedepunkt abscheiden, von der zweiten Fraction nichts, doch geht das Meiste davon zwischen $96-98^{\circ}$ über. Beide besitzen dieselbe Zusammensetzung, nämlich die des Propylalkohols $C_3H_7O_2$. Das Destillat von $87-88^{\circ}$ hat denselben Siedepunkt, welchen Friedel an seinem aus Aceton dargestellten Propylalkohol beobachtete; das Destillat zwischen $96-98^{\circ}$ denjenigen, den man an dem aus den Gährungsproducten, bei welchen wesentlich Weingeist erzeugt wird, abgeschiedenen Propylalkohol wahrgenommen hat.

Darnach giebt es zwei isomere Propylalkohole, die in ihren Siedepunkten 10° von einander differiren, und die man gleichzeitig aus Acrolein erhält. Ihre Entstehung veranschaulicht sich so: $C_6H_4O_2 + 4H \rightleftharpoons C_6H_8O_2$.

Da wahrscheinlich der Allylalkohol das Mittelglied zwischen Acrolein und Propylalkohol ist, so fragt sich, ob ersterer unter Wasserstoffaufnahme in Propylalkohol übergehen könne.

Die *Umwandlung der Acrylsäure in Propionsäure* gelingt sehr einfach durch Berührung der ersteren mit Natriumamalgam. Dabei entwickelt sich ruhig Wasserstoff ohne sonstige auffallende Erseheinungen. Die alkalische Flüssigkeit liefert eingedampft und mit Schwefelsäure destillirt eine saure Flüssigkeit, aus welcher gut krystallisirtes propionsaures Silberoxyd dargestellt wurde.

Wird Aceton, gut abgekühlt, mit Brom behandelt, so geht bisweilen bei jedem Tropfen eingetragenen Broms die Verbindung vor sich, bisweilen nicht; im letzten Fall aber geschieht es nach gelinder Erwärmung und dann weiterhin nach jedem zugefügten Antheil Brom sofort. Der Verf. erklärt diess aus einer Umlagerung der Atome im Aceton, welche durch die erste Einwirkung des Brom Platz greift. Eine im Angriff befindliche Acetonlösung disponirt eine unempfindliche, wenn sie hinzugesetzt wird, zu sofortigem Angriff.

Das Product von der Einwirkung des Broms, welche im günstigen Fall ohne alle Gasentwicklung, sonst unter Entweichen von Bromwasserstoff, stattfindet, ist *Bromaceton*, $C_6H_6O_2Br_2$, eine schwere, farblose, dicke in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Dieses zerlegt sich schon bei mittlerer Temperatur unter Bräunung, Entweichen von Bromwasserstoff und dem Geruch nach Acrolein. Destillation zerstört es unter Verkohlung.

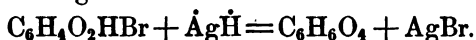
Kali greift es heftig an und die abdestillirte Flüssigkeit, nochmals über Kali destillirt, besteht aus Aceton und Epibromhydrin.

Destillirt man das Bromaceton über Bleioxyd, so erhält man ein Gemisch von Wasser, Aceton und Acrolein, aus dem sich Acrolein vom Aceton nicht trennen lässt.

Ueberschuss von Silberoxyd zerlegt das mit Wasser übergossene Bromaceton in Bromsilber und ein lösliches Silbersalz, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt und nach der Concentration Ameisensäure und Essigsäure aufwies. Diess führt auf die Annahme, dass die beiden letzten Säuren Zersetzungsproducte der Acrylsäure seien. Aber es gelang nicht, durch Zersetzung des Bromacetons mit einer geringeren Menge Silberoxyd Acrylsäure zu gewinnen, vielmehr entstand bei diesem Process Propionsäure und eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche dem beigemengten Bromsilber mit Aether entzogen werden konnte und zufolge ihrer Krystallgestalt und ihres Verhaltens gegen Kali bromwasserstoffsäures Acrolein zu sein schien. Die Entstehung des letzteren veranschaulicht sich so:



und wenn dasselbe als Durchgangspunkt für die Bildung der Propionsäure angesehen wird, so ist die Entstehungsart der letzteren folgende:



XXIV.

Ueber Piperinsäure und Hydropiperinsäure.

Die mangelnde Uebereinstimmung der bis jetzt aufgestellten Formeln für die Zusammensetzung der Piperinsäure (s. dies. Journ. LXXII, 53 und LXXIV, 291) hat G. C. Foster (*Journ. Chem. Soc.* XV, 17) zu neuen Untersuchungen veranlasst. Das Resultat derselben war die Bestätigung von Strecker's Formel und die Entdeckung einer neuen Säure.

Zur Bereitung der Piperinsäure bediente sich der Verf. desselben Verfahrens wie v. Babo und Keller, jedoch mit der Modification, dass er das Gemenge gleicher Theile Pi-

perins und festen Kalihydrats, in starkem Alkohol gelöst, in verschlossenen Gefässen über den Siedepunkt des Alkohols erhitzte. 100 Grm. Piperin bedurften zur Erhitzung bei 100° etwa 5—6 Stunden zur völligen Zersetzung.

Die Piperinsäure hatte die Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_8$, ihr Kali- und Barytsalz eine entsprechende, also übereinstimmend mit Strecker. Die Analysen ergaben für

die Säure			das Kalisalz			das Barytsalz		
	berechn.			berechn.			berechn.	
C	65,83	66,12	66,05	55,92		56,25		
H	4,92	4,94	4,59	3,52		3,52		
O	—	—	29,36	K 15,08	15,19	15,23	Ba 23,86	23,89 23,99

Das Barytsalz wurde durch Wechselersetzung von Chlorbaryum mit piperinsaurem Kali, Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Waschen mit siedendem Weingeist gewonnen. Seine wässrige Lösung wird durch Kohlensäurestrom in freie Säure und kohlen sauren Baryt zerlegt. Lufttrocken verliert es bei 100° nichts an Gewicht.

Versuche, die Piperinsäure durch Jodwasserstoff zu reduciren, missglückten, dagegen gelang die Addition von Wasserstoff mit Hülfe von Natriumamalgam, welches der Verf. auf eine mässig warme Lösung des piperinsauren Kalis wirken liess. Hierbei bildet sich *Hydropiperinsäure*, die man durch Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung in öligen Tropfen erhält, welche allmählich erstarrten. Durch Auflösen in viel kochenden Wassers lässt sie sich reinigen und scheidet sich in sehr dünnen seidenglänzenden oft zolllangen Nadeln aus.

Die Säure ist farblos, schmilzt bei 63—64° C., erstarrt bei 56° oder bisweilen viel tiefer, löst sich nur spärlich in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, leicht dagegen in Aether und noch leichter in Alkohol. Die ätherische Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten breite harte Krystalle, die monoklinisch zu sein scheinen. Unzersetzt ist die Säure nicht flüchtig, aber sie zieht sich beim Erhitzen an den Wänden des Gefässes in die Höhe und hinterlässt nur wenig Rückstand.

Die Zusammensetzung der Hydropiperinsäure ist $C_{24}H_{12}O_8$.

	Berechnet.			
C	65,24	65,44	65,31	65,46
H	5,65	5,67	5,60	5,45
O				29,09

Mit starker Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure färbt sie sich blutroth, durch verdünnte Salpetersäure (gleiche Volume Wasser und Säure) wird sie unter heftiger Einwirkung beim gelinden Erhitzen in eine Nitrosäure verwandelt, die bei Zusatz von Wasser sich halbflüssig abscheidet. Mit überschüssigem Alkali erhitzt liefert sie gasige Producte und die Reactionen der Säure $C_{11}H_6O_8$, welche man auch bei Behandlung der Hemipiperinsäure mit Jodwasserstoff und der Piperinsäure mit überschüssigem Kalihydrat (Strecker) erhält.

Hydropiperinsaures Ammoniak, durch Neutralisirung der Säure mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt leicht in glänzenden Schuppen aus heissem Wasser. Es besteht aus $C_{24}H_{11}(NH_4)O_8$. Seine Lösung nimmt beträchtliche Mengen Hydropiperinsäure auf und lässt sie bei Zusatz von Wasser wieder fallen.

Das *Kalialz*, welches sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit trockenem kohlen sauren Kali bildet und in halbkugeligen Aggregaten strahliger Nadeln krystallisirt, ist einmal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet aus $C_{24}H_{11}KO_8 + C_{24}H_{12}O_8$ zusammengesetzt. Es wird durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und durch Zusatz von Wasser unmittelbar in freie Säure und neutrales Salz zerlegt.

Das *Kalksalz*, entweder durch directe Vereinigung der Säure mit der Base oder durch Wechselersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium bereitet, lässt sich nur aus einem Gemisch von 2 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist unzersetzt umkrystallisiren. Es krystallisirt in Bündeln feiner Nadeln, welche sehr schnell verwittern und nur wenig in kaltem Wasser sich lösen. Der Wassergehalt des Salzes $C_{24}H_{11}CaO_8$ scheint 2 Atome zu betragen, aber die Analyse gab stets Zahlen weit unter diesem.

Das *Barytsalz* ähnelt dem Kalksalz und wird auf dieselbe Weise dargestellt. Baryumgehalt 23,2, berechnet 23,8.

Das *Silbersalz* ist ein krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der weder trocken noch in Lösung ohne Zersetzung erhitzt werden kann.

Der *hydropiperinsaure Aether*, durch Behandlung der in Alkohol gelösten Säure mit Chlorwasserstoffgas, stundenlanges Erhitzen bei 130° und Behandeln mit verdünnter Kalilauge bereitet, ist eine neutrale braune Flüssigkeit, die auch durch Thierkohle nicht entfärbt, nur bräunlichgelb wird. Sie löst sich in Aether, wird durch verdünnte Kali- oder Ammoniaklösung nicht verändert, durch Ammoniakgas in eine halb feste Masse verwandelt.

Eine Lösung des hydropiperinsauren Ammoniaks giebt mit Eisenchlorid einen weisslichbraunen, mit Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Bleizucker weisse in heissem Wasser lösliche Niederschläge.

XXV.

Ueber den Pfeffermünzcamphor.

Das Stearopten des Pfeffermünzöls trifft man neuerdings in so reichlichen Mengen in dem Handel, dass A. Oppenheim dasselbe einer genaueren Untersuchung unterworfen hat (*Journ. Chem. Soc.* XV, 24). Es kommt aus Japan in groben irdenen blos mit Papierdeckeln verschlossenen Gefässen an den Markt und besteht aus einer Masse weisser duftender Prismen, ähnlich denen des Bittersalzes, womit sie auch bis zum Betrag von 10—20 p.C. verfälscht zu sein pflegen. Mit warmem Wasser entfernt sich das Bittersalz, das Stearopten schmilzt und erstarrt zu einer harten krystallinischen Masse. Es schmilzt bei 36° C. und destillirt ohne Zersetzung bei 210° C. Bei 100° getrocknet besteht es aus:

	Berechnet.	
C	76,93	76,92
H	13,40	12,82
O	9,67	10,26

entsprechend der Formel $C_{20}H_{20}O_2$, welche Dumas für das Stearopten des amerikanischen Pfeffermünzöls fand.

Der Verf. hat sich zur Aufgabe gemacht, die Stellung des fraglichen Stearoptens im chemischen System zu ermitteln, ob es ein Alkohol oder ein Aldehyd oder ein Keton oder was sonst sei. Es ist isomer mit dem Caprylaldehyd und unterscheidet sich vom Campholalkohol, dem Campher, Cuminalkohol, Thymol und Cuminol durch resp. 2—8 Aeq. Wasserstoff.

Das Pfeffermünzstearopten lenkt die Ebene des polarisirten Lichts nach Links ab und zwar ist sein Drehungsvermögen $[\alpha] = 59,6^\circ$. Es löst sich nur unbedeutend in Wasser, ertheilt diesem aber starken Geruch und Geschmack. Sehr leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Unlöslich in wässrigen Alkalien krystallisirt es aus alkoholischer Natronlösung in langen Nadeln. Concentrirte Salpeter-, Schwefel-, Salz-, Ameisen-, Essig-, und Buttersäure lösen es leicht und Wasser wie Alkalien scheiden es unverändert wieder ab.

Wird concentrirte Essigsäure mit dem Stearopten längere Zeit auf 120° erhitzt, so entsteht eine ölige Verbindung, die mit kalter Lauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bei $222\text{—}224^\circ$ C. kocht und unzersetzt destillirt. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Behandlung des Stearoptens mit wasserfreier Essigsäure. Sie besteht aus $C_{20}H_{19}O, C_4H_3O_2 = \left. \begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix} \right\} O_2$, ist also ein zusammengesetzter Aether des Menthyloxyds. Diese Verbindung dreht ebenfalls die Polarisationsebene nach Links und zwar stärker als das Stearopten, denn sein Rotationsvermögen ist $[\alpha] = 114^\circ$. Sie wird durch alkoholische Natronlösung nach längerem Erhitzen zersetzt und liefert das ursprüngliche Stearopten mit nur wenig erniedrigtem Schmelz- und Siedepunkt.

Mit Buttersäure bildet sich eine analoge Verbindung bei 200° C. Diese destillirt zwischen 230 und 240° , besteht aus $\left. \begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ C_3H_7O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ und hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = 88,8^\circ$.

Concentrirte Salzsäure verwandelt bei 120° C. das Stearopten in Methylchlorid, welches auch Walter durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf dasselbe erhielt. Es ist nicht unzersetzt destillirbar.

Jod- und Bromphosphor wirken sehr heftig auf das Stearopten, aber die Producte lassen sich nicht reinigen. Jodwasserstoff verbindet sich damit bei etwa 120° C.

Natrium löst sich in erwärmtem Pfeffermünzcampher unter Wasserstoffentwicklung und bildet eine weisse durchsichtige Masse, die an der Luft feucht und braun wird, in absolutem Alkohol, Aether und Jodäthyl sich löst und mit letzterem Zersetzungsproducte giebt, die der Verf. näher untersuchen wird.

Nach dem Mitgetheilten ist das Pfeffermünzstearopten ein einatomiger Alkohol von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n}O_2$, demnach homolog mit dem Allylalkohol, isolog mit dem Campholalkohol und verdient desshalb den Namen *Menthol-* oder *Menthylalkohol*.

Der ihm zugehörige Kohlenwasserstoff, das *Menthen*, $C_{20}H_{18}$, welchen Walter mittelst Phosphorsäure darstellte, kann auch auf andere Weise gewonnen werden. Er findet sich unter den Producten von der Einwirkung des Menthylchlorids auf Aethernatron und man erhält ihn am besten durch Einwirkung von Chlorzink auf Menthol. So bereitet ist er inactiv gegen polarisirtes Licht, kocht bei 163° C. und verbindet sich nicht direct mit Brom, entwickelt aber damit viel Bromwasserstoff, indem sehr unbeständige Bromsubstitute entstehen.

Wenn man tropfenweis 2 Aeq. Brom zu 1 Aeq. Menthen setzt, so sollte sich $C_{20}H_{17}Br$ bilden und dieses müsste durch Silberoxyd oder Natronhydrat in Camphol übergehen. Aber es bildet sich vielmehr hierbei der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, der zwischen 170 und 175° C. kocht.

Die charakteristische Säure des Menthylalkohols $C_{20}H_{18}O_4$ ist identisch oder isomer mit Delalandes Campholsäure, aber sie entsteht nicht durch gewöhnliche Oxydationsmittel aus dem Menthol.

XXVI. Notizen.

1) Alkaligehalt des Carlsbader Sprudelsteins.

Mit Beziehung auf den von Berzelius in einem Carlsbader Sprudelsteine aufgefundenen Gehalt an Kieselfluorkalium bemerkte ich Bd. LXXXVIII, p. 381 dies. Journ., dass ich ebenfalls Kieselfluorkalium in zwei Sprudelsteinen gefunden habe. Beide Proben stammten aus einer alten Mineraliensammlung. Das Kieselfluorkalium wurde in dem bei der Auflösung des Sprudelsteins in verdünnter Salzsäure bleibenden Rückstande leicht dadurch erkannt, dass er mit Schwefelsäure Flussäure entwickelte und dann in der Bunsen'schen Gasflamme mit Hülfe eines blauen Glases leicht den Kaligehalt wahrnehmen liess, während die Flamme ausserdem gelb erschien. Es war also neben Kali auch Natron vorhanden. Mit Platinchlorid gab die Lösung des Rückstandes Kaliumplatinchlorid.

Jetzt habe ich aufs Neue eine mehrere Pfunde betragende Menge eines weissen mit blassbräunlichen Streifen durchzogenen Sprudelsteins, welchen ich von Herrn Bürgermeister Knoll in Carlsbad erhalten hatte, aufgelöst und ein von dem früheren abweichendes Resultat erhalten. Die gallertartige Masse, welche beim Auflösen in Salzsäure zurückblieb, bestand, wie sich bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte, aus langgestreckten, oft keilförmig an beiden Enden zugespitzten nicht selten zu Bündeln vereinigten farblosen Nadeln. Mit Schwefelsäure erhitzt entwickelte diese Masse Flussäure. Der Rückstand enthielt aber *kein Kali*, sondern nur Natron neben viel Kalk. Das schwefelsaure Alkali, auf bekannte Weise durch Behandlung mit essigsaurem Baryt, Glühen, Auslaugen und Sättigen des Alkalis mit Salzsäure in Chlorid verwandelt, gab mit Platinchlorid keine Spur von Niederschlag, in der Gasflamme mit dem blauen Glase geprüft, sowie vor dem Spectralapparate zeigt es nur eine starke Natronreaction.

Der Rückstand enthielt also *Kieselfluornatrium* neben viel Fluorcalcium oder, der Form nach zu schliessen, Kieselfluorcalcium. Es ist diess ein neuer Grund zu wünschen, dass die

Schwankungen im Alkaligehalt des Wassers Gegenstand fortgesetzter Untersuchungen werden möchten. Erdmann.

2) Analyse einer siedenden Quelle in Neu-Seeland.

In der nördlichen Insel Neu-Seelands erstreckt sich nach Smith (*Chem. Journ.* XV, 57) eine Linie vulkanischer Thätigkeit N. O. von Taranaki bis zur Plenty-Bai, auf welcher zahlreiche Solfataren, heisse Quellen und Seen und kochende Schlammbecken merkwürdig schöne und erhabene Scenen darbieten. Manche der siedenden Quellen sind intermittirende wie die isländischen Geysirs, und einige haben Terrassen und Incrustationen kieselsäurehaltiger Substanzen von unübertroffener Ausdehnung und Pracht gebildet. Unter den siedenden Pfulen ist der umfangreichste Te Tarata an der Küste von Rotomahana, etwa 50 und einige Fuss erhaben. Sein Wasser ist schön blassblau und fällt zu dem See in einer Reihe Cascaden über ausgedehnten Kieselsinter herab. Zu der Zeit, als der Verf. die Gegend besuchte, war es in heftigem Aufwallen und seine Temperatur etwas höher als der Siedepunkt reinen Wassers an jenem Platze.

Eine Flasche voll hatte einen Monat später milchiges Ansehen, schwachen Schwefelwasserstoffgeruch, weichen unangenehmen Geschmack, stark alkalische Reaction und spec. Gew. = 1,00205. Der geringe Bodensatz schien wesentlich vegetabilischer Natur. Die Zusammensetzung ergab sich nach der üblichen Art der Zusammengruppirung von Säuren und Basen:

Totalrückstand der Verdampfung 1 Gallone 189,12
davon durch Glühen zu verflüchtigen 4,00

In 1 Gallone Wasser waren enthalten:

	Grains.
Kieselsäure	42,40
Natron (wahrscheinlich in Verb. mit Kiesels.)	16,00
Chlornatrium	113,57
Chlorkalium	6,67
Schwefelsaures Kali	5,28
Kohlensaurer Kalk	1,76
Thonerde	0,32
Magnesia und Eisen	Spuren
	186,00

Borsäure wurde vergeblich gesucht.

Eine spätere Probe, von der es aber nicht fest steht, ob sie aus derselben Quelle herrührte, ergab 178,8 feste Bestandtheile in der Gallone, davon 57,08 Kieselsäure und zwar 30,08 gelöst und 27 als gelblichweisses gelatinöses Sediment.

Die weissen Incrustationen auf Rohr und dergleichen in der Quelle eintauchenden Gegenständen bestanden aus Kieselsäure mit Spuren von Kochsalz, Kalk und Thonerde.

3) Ueber die Kieselsäure.

Die nach Graham's Verfahren durch Diffusion dargestellte Lösung der Kieselsäure in Wasser ist nach A. Church (*Journ. Chem. Soc. XV, 107*) um so haltbarer, je reiner und freier von Säuren und Salzen, und wenn sie aus Wasserglas durch Salzsäure statt durch Schwefelsäure bereitet ist. Frisch bereitet ist eine Lösung die 3 p.C. wasserfreie Kieselsäure enthält, so klar und beweglich wie reines Wasser, aber nach 5—6 Tagen wird sie dick wie Glycerin dann schnell klebrig und die Säure gelatinirt, wenn sie auch in gut verstopften Gefässen sich befindet. Eine Lösung mit mehr als $\frac{1}{2}$ p.C. Kieselsäure hält sich nicht sehr lange, während eine mit 0,47 p.C. nach 3 Monaten noch klar ist.

Die Kieselsäurelösung (mit 1 p.C. Säuregehalt) wird durch die Chloride der alkalischen Erden und manche andere Salze nicht gefällt, aber die Hydrate der Erden und noch mehr deren kohlen saure Salze schlagen sofort die ganze Säure nieder, auch wenn die vorhandene Base nicht zur Bindung der Säure ausreicht. Letztere scheidet sich dann gelatinirt ab. 1 Milligrm. kohlen saurer Kalk machte 100 C.C. Lösung (mit 1 p.C. Säure) nach 10 Minuten zu einer festen Gallerte. Diese Thatsache ist sicherlich oft von Einfluss gewesen bei der Entstehung kieselsäurehaltiger Formationen und Mineralien; die sich so zahlreich auf der Erdoberfläche finden.

Der „Beekit“ ist solch eine kieselige Substanz, die ursprünglich eine Muschel oder Koralle war und nach der Umwandlung 92 p.C. Kieselsäure enthält.

4) Krystallisirtes Kalkphosphat im Teakholz.

In dem Holz von *Tectonia grandis*, welches bekanntlich (als Teakholz) in den Schiffswerften Englands massenhaft verbraucht wird, fand F. A. Abel (*Journ. Chem. Soc.* XV, 91) Aussonderungen einer weissen Substanz, die, zuweilen weich und pulverig, zuweilen hart bis zum Stumpfmachen der Sägezähne, in dem Baume Schichten von mehreren Fuss Länge, 6—8 Zoll Breite und $\frac{1}{8}$ — $\frac{3}{8}$ Zoll Dicke bildete. Diese Schichten convergirten nach des Baumes Mittelpunkt und scheinen in Rissen oder Spalten während der Lebzeit des Baumes abgelagert. Auch in zufälligen Höhlungen des Holzes, wie sie z. B. durch die Arbeit mancher Raupen veranlasst werden, findet sich jene weisse Substanz.

Sie besteht zuweilen aus Conglomeraten kleiner nadel-förmiger Krystalle, welche sich unter Abscheidung von wenig organischer Materie und kaum bemerkbarer Entwicklung von Kohlensäure in Säuren lösen und aus

Kalkerde	34,04
Magnesia	1,86
Phosphorsäure	43,35
Ammoniak	1,12
Wasser und organ. Materien	19,54

zusammengesetzt sind.

Berechnet man auf Grund der gefundenen Magnesia Tripelphosphat und zieht diess von den resp. Bestandtheilen ab, so ergiebt sich, dass jene weisse Substanz ein Gemenge ist von nahezu

11 p.C. phosphors. Ammoniak-Magnesia, $(\overset{\cdot\cdot}{M}g_2\overset{\cdot\cdot}{N}H_4)\overset{\cdot\cdot}{P} + 12\overset{\cdot\cdot}{H}$,
 86 „ neutralem Kalkphosphat, $(\overset{\cdot\cdot}{C}a_2\overset{\cdot\cdot}{H})\overset{\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot}{H}$, und
 3 „ kohlen-saurem Kalk.

Wahrscheinlich finden sich unter den in ihrer Structur sehr von einander abweichenden Ablagerungen wechselnde Mengen von amorphem und krystallisirtem neutralem

phosphorsauren Kalk. Künstlich kennen wir das Salz $(\text{Ca}_2\text{H})\ddot{\text{P}} + 2\text{H}$ bis jetzt noch nicht.

5) Xanthin im Harn.

Im Juli 1861 wurde Bence Jones zur Untersuchung eines Urins veranlasst, in welchem er einen krystallinischen Bodensatz fand, dessen Eigenschaften nur mit denen des Xanthins übereinstimmten (*Journ. Chem. Soc.* XV, 78).

Der Harn war von einem $9\frac{1}{2}$ Jahre alten Knaben, der bis zum 7. Jahre gesund gewesen war und dann vielmal von heftigen Schmerzen im Unterleib drei Tage lang befallen worden, die nach eingetretenem Delirium und Convulsionen mit heftigem Schweiss der Genesung wichen. Im Juni 1861 beobachtete ein Arzt nach einer Nacht Frost und Delirium Eiweiss im Harn des Knaben. Dabei klagte dieser nie über Schmerzen im Rücken und konnte Körperanstrengungen sehr gut aushalten. Sein Appetit war gut und er konnte essen was ihm beliebte. Der Verf. fand in dem Nachtharn sehr wenig Eiweiss, im Morgenurin keines, auch weder Blutzellen, noch Harncylinder, noch sonst Bemerkenswerthes. Dagegen hohes spec. Gew. Gegen Ende Juli bekam der Verf. ein kleines Gefäss mit dem Urin des Knaben, welcher, dunkelgefärbt und dick, unter dem Mikroskop Krystalle von der Tonnenform der Harnsäure verrieth, die sich jedoch in dem Harn beim Erhitzen wieder auflösten, also keine Harnsäure sein konnten. Später erhielt der Verf. so viel, dass der Bodensatz auf dem Filter gesammelt werden konnte. Er wurde mit Weingeist gewaschen, löste sich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure (ohne Aufbrausen) und gab mit Salzsäure verdampft kleine schöne Krystalle (prismatischen und tafelförmigen Habitus), die sich in Wasser lösten.

Das Sediment war leicht in Alkalien löslich, die wässrige Lösung reagirte sauer und hinterliess beim Verdampfen einen amorphen in Wasser wieder löslichen Rückstand. Alles diess sind Reactionen des Xanthins.

Später hat der Verf. noch oft den Urin des Knaben untersucht, denselben stets von hohem spec. Gew. befunden, bisweilen Eiweiss darin nachgewiesen, aber niemals etwas anderes als die bekannten Sedimentbestandtheile darin entdeckt.

6) Ueber die Verhältnisse der im gesunden Harn ausgesonderten Harn- und Hippursäure.

Die ungewöhnlich grossen Mengen von Hippursäure, welche Weismann (Henle's Zeitschrift 1858. II. 331) und Wreden (*Bullet. St. Pétersb. XVII*, 500) im gesunden Urin fanden, liessen es Bence Jones (*Journ. Chem. Soc. XV*, 81) wünschenswerth erscheinen, auf einem anderen Wege, als den die beiden Experimentatoren einschlugen, den Gehalt der Hippursäure festzustellen. Er wählte daher Liebig's ältere Methode der Extraction mit Aether. Das Resultat, welches er erhielt, weicht ganz bedeutend von denen der beiden anderen Forscher ab. Während Weismann bei gemischter Nahrungsart in 24 Stunden 40,6 Grs. und Wreden 47,4 Hippursäure im Liter fanden, gaben des Verf. Versuche im Mittel 4,9 Grs. in 24 Stunden für einen leichten und 5,65 Grs. für einen schwereren Mann; beide Subjecte hatten wenig körperliche Anstrengung, und das schwerere bekam ein wenig mehr Fleisch zu essen.

Der Verf. hat auch Untersuchungen angestellt über die Menge Hippursäure, die vor und nach der Mahlzeit sich vorfindet und andere über die Relation, in welcher Hippursäure und Harnsäure zu einander stehen.

Der Urin des schwereren Mannes enthielt im Mittel aus 17 Experimenten in je 1000 C.C. vor der Mahlzeit 4,51 Grs. Hippursäure und 6,05 Grs. Harnsäure (spec. Gew. 1015,3); nach der Mahlzeit 5,94 Grs. Hippursäure und 9,48 Grs. Harnsäure (spec. Gew. 1017,2).

Die tägliche (in 24 Stunden) Aussonderung des leichteren Mannes betrug im Mittel aus 3 Versuchen 4,9 Grs. Hippursäure und 7,7 Grs. Harnsäure; die des schwereren 6,5 Grs. Hippursäure und 12,6 Grs. Harnsäure.

Liebig nimmt an, dass der Betrag von Hippursäure und Harnsäure bei gemischter Nahrung sich ziemlich gleich sind. Diess scheint nach den Versuchen des Verf. nicht so.

7) Löslichkeit des Bleivitriols in Salzsäure und Salpetersäure.

G. F. Rowdell hat das Maass der Löslichkeit schwefelsauren Bleioxyds in den genannten Säuren untersucht, indem er dasselbe bei mittlerer Temperatur kürzere oder längere Zeit damit schüttelte (*Journ. Chem. Soc. XV, 59*).

Es ergab sich, dass der höchste Betrag, den die beiden Säuren zu lösen vermögen, stets vor dem 5. Tage der Digestion erreicht war. In welcher Weise er von der Concentration der Säure abhängt, zeigt die folgende Tabelle:

Es löst sich 1 Th. PbS in

Chlorwasserstoff von spec. Gew.		entsprechend
681,896 Th.	1,0519	10,602 p.C. HCl.
281,730 "	1,0800	16,310 " "
105,650 "	1,1070	22,010 " "
47,308 "	1,2359	27,524 " "
35,027 "	1,1570	31,601 " "
Salpetersäure		
303,099 "	1,079	11,55 " N̄.
173,754 "	1,123	17,50 " "
127,486 "	1,250	34,00 " "
10282,776 "	1,420	60,00 " "

Die Angaben über das Verhalten des Bleivitriols gegen concentrirte Salpetersäure sind den bisherigen geradezu entgegengesetzt, aber der Verf. berichtet über diese Thatsache folgendes: Nach 3—4 Tagen ist das Bleisulfat fast völlig und 21 Tagen bis auf eine unbedeutende Spur in Nitrat verwandelt. Des letzteren Schwerlöslichkeit in Salpetersäure ist bekannt.

Die Lösungen in verdünnter Salpetersäure geben beim Verdampfen Octaëder von salpetersaurem Salz.

Wenn die Lösungen des Bleisulfats in Salzsäure mit Wasser vermischt werden, so scheiden die der verdünntesten Säure nichts, die der concentrirteren mit zunehmender Con-

centration entweder nach einiger Zeit oder sogleich Nadeln von Chlorblei aus. Verdampft man eine dieser Lösungen, dann erhält man beim Erkalten perlglänzende vier- oder sechsseitige Tafeln von Chlorblei. Eine concentrirte Lösung von Bleisulfat in Chlorwasserstoffsäure giebt langsam verdampft zuerst Krystalle von Chlorblei, welche späterhin in rhombische Tafeln von Bleisulfat verwandelt werden.

8) 38. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Stettin vom 18—24. Septbr. 1863.

Um einer bereits im vorigen Jahre zu Carlsbad von verschiedenen Seiten erfolgten Anregung nachzukommen, beabsichtigen die unterzeichneten Geschäftsführer unter Mitwirkung des Chemikers Dr. C. Scheibler, mit der diessjährigen Versammlung und speciell zur Förderung der Zwecke der chemischen Section,

„eine Ausstellung neuentdeckter, wenig verbreiteter oder
 „besonders interessanter Chemikalien, sowohl unorgani-
 „scher als organischer Abkunft und wo möglich unter
 „Beifügung der betreffenden Ausgangsmaterialien oder
 „Rohsubstanzen,“

zu verbinden.

Indem wir hoffen durch dieses Unternehmen vielfach lautgewordenen Wünschen zu begegnen und eine anziehende Unterhaltung für die chemische Section zu schaffen, dürfen wir einer zahlreichen Einsendung von einschlägigen Ausstellungsgegenständen um so mehr entgegensehen, als bereits von namhaften Seiten beträchtliche und interessante Zusendungen in Aussicht gestellt sind.

Die Einsendung der Chemikalien, resp. das Eintreffen derselben in Stettin, muss spätestens in der letzten Hälfte des August erfolgen; die Rücksendung geschieht franco in der ursprünglichen Verpackung bald nach dem Schlusse der Versammlung. Briefe und Paquete sind an den mitunterzeichneten Chemiker Scheibler zu adressiren.

Stettin, im Mai 1863.

Dr. C. A. Dohrn. Dr. Behm. Dr. C. Scheibler.

XXVII.

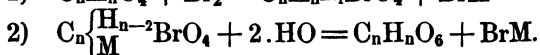
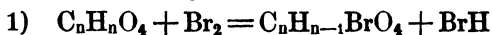
Ueber die Bromsubstitute der Stearinsäure
und über eine aus Stearinsäure gebildete,
mit Oleinsäure und Elaidinsäure isomere
Verbindung, $C_{36}H_{34}O_4$.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium in Utrecht.

Die Untersuchungen verschiedener Chemiker über die Producte, welche durch Substitution von den Halogenen an der Stelle des Wasserstoffs aus den Gliedern der Reihe $C_nH_nO_4$ gebildet werden, haben dargethan, dass es möglich ist, aus den genannten Substitutionsproducten das Chlor oder Brom in der Weise zu eliminiren, dass daraus, unter Aufnahme von Wasser, Verbindungen entstehen, welche, eben so wie die Glieder der Reihe $C_nH_nO_4$, mit einander homolog sind, sich von diesen jedoch durch ein Mehr von 2 O unterscheiden. Die besagte Transformation wird erreicht, wenn man das Chlor- oder Bromsubstitut mit einer kräftigen Base erhitzt oder seine Silberverbindung für sich einer höheren Temperatur aussetzt. Dabei scheidet sich das Halogen, mit dem Metall der Base verbunden, ab, indem der übrige Theil der Verbindung, unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, frei wird, und in seiner Zusammensetzung, dieselbe Anzahl von Wasserstoffäquivalenten, als die ursprüngliche Säure $C_nH_nO_4$ zeigt, statt 4 Aeq. O aber 6 Aeq. O enthält. Die hier besprochene Verwandlung kann durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden:



Auf diese Weise haben Perkin und Duppa (Liebig's Ann. CV, 51 und CVIII, 226; d. J. LXXVIII 354.) aus Essigsäure $C_4H_4O_4$ die Glykolsäure $C_4H_4O_6$, Friedel und Machuca (Lie-

big's Ann. CXX, 285; d. J. LXXXV, 506) aus Propionsäure $C_6H_6O_4$ die Milchsäure $C_6H_6O_6$, Friedel und Machuca (Liebig's Ann. CXX, 279; d. J. LXXXIV, 187) und Schneider (Pogg. Ann. CXIII 169; d. J. LXXXIV, 465; Liebig's Ann. CXX, 279) aus Buttersäure $C_8H_8O_4$ eine noch nicht genau bekannte Verbindung $C_8H_8O_6$ erhalten.

Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, dieselbe Verwandlung an der Stearinsäure zu studiren, und zu untersuchen, ob diese Säure ebenfalls unter analogen Verhältnissen eine Verbindung zu bilden vermöchte, welche mit Glykolsäure und Milchsäure homolog, der Zusammensetzung $C_{36}H_{36}O_6$ entspräche. Das Resultat meiner Untersuchung bestätigte jedoch meine Vermuthung in dieser Hinsicht nicht; denn ich fand dass zwar das Halogen aus dem Bromsubstitut eliminirt werden konnte, dass aber unter Bildung von Brommetall eine mit der Oelsäure isomere Verbindung $C_{36}H_{34}O_4$ entstand, ohne dass dabei Wasser gebunden wurde.

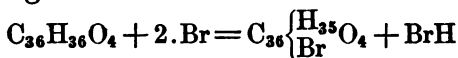
Im Nachstehenden sind die Details der Untersuchung kurz zusammengefasst. Die von mir verarbeitete Stearinsäure war aus Cacaobutter bereitet, und wurde so lange umkrystallisirt, bis sie einen Schmelzpunkt von $69,2^{\circ}$ hatte.

Bromstearinsäure und Bibromstearinsäure.

Wenn man ein Gemisch von Brom, Stearinsäure und Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so schmelzen die beiden ersteren bald zusammen und sammeln sich unter dem Wasser zu einer dunkelbraunen dicklichen Flüssigkeit. Wird die Temperatur auf 100° C gehalten, so zeigt der Inhalt der Röhre keine merkliche Veränderung; wird sie auf 130 – 140° gebracht, so sieht man allmählich die braune Farbe der untersten Flüssigkeit verschwinden und endlich entsteht eine gelbe öartige Substanz, die bei einem gewissen Verhältniss von Wasser zu den beiden andern Gemengtheilen, zuletzt die oberste Stelle in der Röhre einnimmt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ueberschreitet man die Temperatur von 140° C, so wird die Masse in der Röhre nach Beendigung der Reaction nicht hell und durchscheinend, sondern behält eine dunkle Farbe, wahrscheinlich in Folge einer weiteren Zersetzung der Stear-

rinssäure. Ein paar Mal konnte ich eine Abscheidung von Kohle dabei deutlich wahrnehmen.

Beim Abbrechen der Spitze der gläsernen Röhre wird, wenn die eingeschlossene Menge Wasser hinreichend war, um den gebildeten Bromwasserstoff aufzulösen, keine Gasentwicklung wahrgenommen. Wird nun das festgewordene Substitutionsproduct von der wässerigen Bromwasserstoffsäure getrennt, abgewaschen und in seinem zwanzigfachen Gewicht warmen Alkohol von 80 p.C. gelöst, so setzen sich in der Regel beim Abkühlen der Lösung Krystalle von unveränderter Stearinsäure ab. Berechnet man das Verhältniss in welchem Brom und Stearinsäure gemischt werden müssen, um gerade der Reaction



zu entsprechen, so bedarf man 284 Theile Stearinsäure gegen 160 Theile Brom d. h. ungefähr 7 Th. Säure auf 4 Th. Brom. Indess bleibt stets, selbst bei einem ziemlichen Ueberschuss von Brom, ein Theil der Stearinsäure nach Beendigung der Reaction, unverändert zurück. Diess wird dadurch erklärt dass bei der Einwirkung von Brom auf die Säure neben Bromstearinsäure viel Bibromstearinsäure gebildet wird. Vermehrt man die Quantität des Broms über das oben angegebene Maass, so ist diess nicht viel günstiger für die Bildung von Bromstearinsäure; denn es bleibt in diesem Falle nach Beendigung der Reaction zwar eine viel geringere Menge freie Stearinsäure zurück, allein, zugleich wächst auch die Menge des zweiten Substitutes; so dass ich mich zuletzt entschloss, um einen zu grossen Verlust an Material zu vermeiden, die theoretisch berechnete Quantität von 4 Theilen Brom auf 7 Theile Säure beizubehalten, und die nicht zersetzte Stearinsäure zu einer neuen Verarbeitung aufzuheben.

Es gelang mir, nach einigen vergeblichen Bemühungen folgende Methode zu finden zur Trennung der Verbindungen, welche in der alkoholischen Flüssigkeit mit einander gemengt sind; sie macht keinen Anspruch auf Genauigkeit aber reicht vollkommen hin, um, mit Aufopferung von einem Theile des erhaltenen Präparates, einen anderen Theil voll-

kommen rein zu bereiten. Man löst den festen Inhalt der Glasröhren, hauptsächlich aus einem Gemenge von Bromstearinsäure, Bibromstearinsäure und unveränderter Stearinsäure bestehend, in seinem zwanzigfachen Gewichte an warmem Alkohol auf, lässt die Lösung bis zur Lufttemperatur erkalten, und setzt sie weiter einer niedrigeren Temperatur (0° bis -10°C.) aus; zugleich wird die Flüssigkeit fleissig umgerührt, um das Absetzen der Stearinsäure zu befördern. Man giesst die breiige Masse auf einen Spitzbeutel, presst so schnell wie möglich aus, filtrirt die durchgelaufene trübe Flüssigkeit durch Papier, und versetzt sie mit einem gleichen Volumen Wasser und mit einem Ueberschuss von kohlen saurem Natron in Krystallen. Zuletzt wird die Flüssigkeit auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft und die zurückbleibende zähe und hygroskopische Masse mit der zehnfachen Menge Alkohol von 80 p.C. ausgekocht. Es ist zweckmässig, die heisse alkoholische Flüssigkeit durch ein warm gehaltenes Filter zu filtriren, da sich sonst schon im Trichter Krystalle absetzen. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich bald ein krystallinisches Salz ab, das wiederholt aus Alkohol krystallisirt, genau der Zusammensetzung des bromstearinsäuren Natrons entspricht, wie folgende Resultate der Analyse zeigen:

1) 0,4488 Grm. des erhaltenen Salzes, bei 130°C. getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und doppelt chromsaurem Kali 0,9203 Grm. CO_2 und 0,3979 Grm. Wasser.

2) 0,3729 Grm. derselben Substanz gaben 0,7640 Grm. CO_2 und 0,2983 Gr. HO.

3) 0,5526 Grm. desselben Salzes gaben 0,2716 Gramm Bromsilber.

4) 0,1808 Grm. gaben 0,0902 Grm. Bromsilber.

5) 0,2600 Grm. gaben 0,0472 Grm. NaO,SO_2 .

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	55,90	55,89	—	—	—
H	8,85	8,89	—	—	—
Br	—	—	20,92	21,24	—
NaO	—	—	—	—	7,93

Die Formel $C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{34} \\ Br \end{matrix} \right. NaO_4$ verlangt folgenden Procent-
gehalt:

C	56,10
H	8,83
Br	20,78
NaO	8,05

Wird die Flüssigkeit, aus welcher das bromstearinsäure Natron sich abgesetzt hat, weiter eingeengt, so scheidet sich noch eine geringe Menge derselben Verbindung beim Erkalten ab; die zuletzt übrig bleibende Masse enthält noch eine reichliche Menge eines unkrystallisirbaren Salzes; wird die zähe und dunkel gefärbte Lösung verdampft, so bleibt eine braune, zähe, sehr hygroskopische Masse zurück, welche sich sehr leicht in Alkohol löst, und wie Seife mit Wasser eine trübe Flüssigkeit bildet. Sie besteht wahrscheinlich grösstentheils aus bibromstearinsäurem Natron ($C_{26}H_{22}Br_2NaO_4$); dafür spricht wenigstens die von mir darin gefundene Menge Brom und Natron. 0,7906 Grm. des bei $130^\circ C.$ getrockneten Salzes gaben: 0,6086 Grm. Bromsilber, entsprechend 32,5 p.C. Brom und 0,3187 Grm. gaben 0,0606 Grm. $NaOSO_3$, entsprechend 6,59 p.C. Natron. Das bibromstearinsäure Natron würde 34,7 p.C. Brom und 6,68 p.C. Natron enthalten.

Aus dem wiederholt gereinigten bromstearinsäuren Natron habe ich die Bromstearinsäure durch Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Sie stellt eine gelbliche Substanz dar, welche keine deutliche krystallinische Structur zeigt, sie ist öllartig, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $41^\circ C.$ und hat bei $20^\circ C.$ ein sp. G. von 1,0653. Sie bildet mit den Alkalien Verbindungen, welche grosse Aehnlichkeit mit den Seifen haben; wie diese bilden sie bei Erwärmung mit einer geringen Menge Wasser schleimige Substanzen, welche den Dienst von Seife sehr gut erfüllen. Der Unterschied zwischen den Alkali-Salzen der eigentlichen Fettsäuren und denen der Bromstearinsäure lässt sich aber schon daran leicht erkennen, dass letztere bei der Absonderung aus einer alkoholischen Lösung eine *deutlich* krystallinische Structur besitzen, erstere sich in der Form einer Gallerte daraus ab-

scheiden. Die Verbindungen von Bromstearinsäure mit Alkalien lösen sich ohne Zersetzung in verdünntem Alkohol und präcipitiren die Salzlösungen der meisten schweren Metalle. Wie bei den fetten Säuren $C_nH_nO_4$ ist das Kalisalz viel leichter löslich in Wasser wie das Natronsalz.

Umwandlung der Bromstearinsäure in eine Säure von der Formel $C_{36}H_{64}O_4$

Um das in der Stearinsäure durch Substitution aufgenommene Bromäquivalent zu eliminiren, habe ich zwei Methoden versucht, nämlich die Erhitzung der Bromstearinsäure mit einem Ueberschuss von Alkali und zweitens die Erhitzung des bromstearinsäuren Silberoxyds für sich mit Wasser. Erstere gab mir kein günstiges Resultat; zwar meinte ich aus den Erscheinungen bei der Einwirkung von Alkalien auf die Chlor- und Bromsubstitute der Essigsäure u. s. w. schliessen zu können, dass die Bromstearinsäure bei Erhitzung mit einer Lösung von Alkali, diesem das Brom bald abgeben würde; allein diess war nicht der Fall und die Reaction ging so äusserst langsam von Statten, dass ich die Operation unterbrach und zur zweiten Methode schritt. Diese entsprach meinem Zwecke vollständig. Beim Kochen von Wasser, worin das Silbersalz der Bromstearinsäure suspendirt wird, während einiger Stunden schied sich allmählig eine ölartige Substanz ab, welche sich bald vom eingeschlossenen Bromsilber losriss, bald damit innig gemengt zu Boden sank. Mittelst Alkohols wurden beide leicht von einander getrennt, und, als ich die alkoholische Flüssigkeit unter Zusatz von Wasser verdampfte, sah ich bald eine hellgelbe Flüssigkeit auf dem wässerigen Alkohol schwimmen, die sich allmählich vermehrte und beim Erkalten zu einer schmalzähnlichen Materie ohne krystallinische Structur erstarrte. Bei meinen ersten Versuchen über die Umwandlung der Bromstearinsäure erhielt ich die eben genannte Verbindung noch sehr unrein und fand noch 2—3 p.C. Brom darin. Diess rührte daher, dass ich, um zu grossen Verlust an Material zu vermeiden, zur Bereitung des Silbersalzes eine Portion bromstearinsäuren Natrons benutzte, welche nur zweimal umkrystallisirt war und noch ein wenig bibrom-

stearinsäures Natron enthielt. Das eingemengte dibromstearinsäure Silberoxyd musste beim Kochen mit Wasser die Bildung einer Säure $C_{36}H_{23}BrO_4$ veranlassen. — Später zeigte sich, dass das erhaltene rohe Product durch Destillation gereinigt werden konnte. Im Anfang der Destillation geht erst eine fast farblose, bromfreie Substanz über und erst später zersetzt sich die bromhaltende eingemengte Fettsäure.

Der mittelste Theil des bei der Destillation erhaltenen Productes welcher ganz farblos war und unverändert destillirte, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,2601 Grm. der Säure, bei 100° während einer Stunde geschmolzen, gaben 0,2826 Grm. Wasser und 0,7272 Grm. Kohlensäure.

2) 0,3375 Grm. der Säure (von einer zweiten Präparation) während einer Stunde bei 100° geschmolzen, gaben 0,3594 Grm. Wasser und 0,9354 Grm. Kohlensäure.

Hieraus wird folgende procentische Zusammensetzung berechnet.

	1.	2.
C	76,25	76,06
H	12,07	11,91

Die Formel, welche diesen Zahlen am besten entspricht, ist $C_{36}H_{24}O_4$; sie erheischt folgenden Procentgehalt an Kohlen- und Wasserstoff.

C	76,60
H	12,06

Hieraus erhellt also, dass die Umwandlung des bromstearinsäuren Silberoxyds in der Weise vor sich geht, dass $C_{36}H_{24}(BrAg)O_4$ sich spaltet in $C_{36}H_{24}O_4$ und BrAg ohne Aufnahme von Wasser.

Es blieb mir jetzt noch übrig zu entscheiden, ob die von mir gefundene Verbindung mit der Elaidinsäure identisch sei oder nicht. Ich glaube annehmen zu können, dass diess nicht der Fall sei und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Elaidinsäure hat einen Schmelzpunkt von $+45^\circ$; die gefundene Fettsäure schmilzt bei $+35^\circ C$.

2) Elaidinsäure löst sich weniger leicht in Alkohol als die vorliegende Verbindung. Während bei Verdampfung der

alkoholischen Lösung erstere in schönen und deutlichen Krystallen erhalten wird, konnte ich von der letztern durch Verdampfung nichts anderes erhalten als eine schmierige amorphe Masse, welche einem weichen thierischen Fette vollkommen ähnlich war.

3) Die von mir gefundene Säure hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch, den sie behält, wenn sie zu einer Seife verarbeitet wird, und aus dieser nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol, die Säure wieder abgeschieden wird.

Die Aehnlichkeit der neuen Verbindung $C_{36}H_{34}O_4$ mit den eigentlichen fetten Säuren ist übrigens sehr gross. Wie die Säuren $C_nH_nO_4$ mit niedrigem Aequivalent und wie die Elaidinsäure destillirt sie unverändert über. Sie bildet mit Alkalien wahre Seifen, deren alkoholische Lösung die Lösungen der meisten Metallsalze niederschlägt. Ich überlasse es Anderen, die von mir gefundenen Resultate zu bestätigen und für die neue mit Oelsäure und Elaidinsäure isomere Substanz einen passenden Namen zu finden.

Es sei mir erlaubt, hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen unreinen bromhaltigen Portionen der neuen Säure mitzuthemen. Sie können einigermaassen zur Bestätigung der Formel $C_{36}H_{34}O_4$ dienen; besonders wenn man bedenkt, dass, wenn die Menge Brom in jeder der unreinen Säuren als der Verbindung $C_{36}H_{33}O_4$ angehörig betrachtet, und sodann der totale Gehalt an Kohlen- und Wasserstoff berechnet wird, dieselbe procentische Zusammensetzung erhalten wird, welche die Analyse gab:

	1.	2.	3.
C	73,80	74,51	74,63
H	12,19	12,04	12,25

Der Bromgehalt in diesen drei Gemengen war folgender

1.	3,33 %
2.	2,15
3.	2,10

Berechnet man diesen als $C_{36}H_{33}O_4$, so findet man, dass die Säure 1 bestand aus 15,02 p.C. $C_{36}H_{33}O_4$ und 84,98

p.C. $C_{36}H_{34}O_4$; Nr. 2 aus 9,7 $C_{36}H_{32}O_4$ und 90,3 p.C. $C_{36}H_{34}O_4$ und endlich Nr. 3 aus 9,74 p.C. der ersteren, und 90,53 p.C. der letzteren Säure.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente welche diesen Gemengen entsprechen wären:

	1.	2.	3.
C	74,08	74,97	75,01
H	11,62	11,78	11,78

Die oben angeführten Analysen, ausgeführt mit Säuren, welche noch nicht destillirt waren liefern zugleich den Beweis, dass in der That bei der Destillation der neuen Säure keine Zersetzung eintritt.

XXVIII.

Untersuchung über die in der Cocosbutter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Bei einer früheren von mir publicirten Untersuchung über die festen Fettsäuren der Cocosbutter (dies. Journ. LXXXI, 367), habe ich gefunden, dass diese zum grössten Theil aus Laurinsäure bestehen, jedoch einen sehr geringen Gehalt an Palmitinsäure und Myristinsäure enthalten. Ich habe neuerdings auch die flüchtigen Fettsäuren untersucht und habe dabei die früheren von G ö r g e y erhaltenen Resultate bestätigt gefunden.

Eine Menge von ungefähr 3 Kilogramm. Cocosbutter wurde mit Kali verseift und die Seife nachher in einer kupfernen Destillirblase durch Schwefelsäure zersetzt und sogleich der Helm aufgesetzt. Die übergegangene Flüssigkeit trennte sich allmählich in zwei Theile, eine wässrige Lösung von

Fettsäuren mit niedrigem Aequivalent und eine ölartige Masse. Erstere wurde sogleich mit Aetzbaryt übersättigt und darauf verdampft, letztere wurde für sich aufgehoben und besonders untersucht. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt bis die übergende ölartige Masse leicht erstarrte; das ganze Volumen der bis da gesammelten Flüssigkeit war etwa 40 Liter. Die ölartigen Fettsäuren, welche sich von selbst von der wässrigen Flüssigkeit getrennt hatten, wogen ungefähr 600 Grm.

A. Untersuchung der freien Fettsäuren.

Das butterartige Gemenge von fetten Säuren wurde in Alkohol von 28° gelöst und einer fractionirten Präcipitation mittelst essigsauren Baryts unterworfen, indem man von Zeit zu Zeit ein wenig Ammon zusetzte, um die freie Essigsäure abzustumpfen. Auf diese Weise erhielt ich neun verschiedene Portionen von Barytsalzen; die hieraus abgetrennten Säuren wurden alle als Laurinsäure erkannt. Sie krystallisirten alle aus Alkohol bei einer Temperatur von 0° C. und hatten einen Schmelzpunkt von ungefähr 42° C. Das zuletzt erhaltene Barytsalz lieferte eine Säure, welche bei der Analyse 72,35 p.C. C und 12,08 p.C. H gab.

Die restirende Flüssigkeit, welche durch essigsauren Baryt keinen weiteren Niederschlag gab, wurde nun mit essigsaurem Kalk versetzt in der Voraussetzung, dass dadurch die Säuren mit einem niedrigeren Kohlenstoffgehalt in Verbindung mit Kalk sich abscheiden würden.

In der That entstand auch ein Niederschlag, aber dieser bestand wieder zum grössten Theil aus laurinsaurem Kalk. Nach einigen weiteren Forschungen hatte ich bald die Gelegenheit zu erfahren, dass bei den niedrigeren Fettsäuren die fractionirte Präcipitation keinen günstigen Erfolg hatte und der früher von Görgy zur Trennung der verschiedenen Verbindungen $C_nH_nO_4$ befolgten Methode weit nachstand. Ich entschloss mich daher, diese zu benutzen. Sie ist zwar langwierig, aber befähigt uns zu einer sehr genauen Trennung. Sie hat gar keine Beschwerde wo es sich darum handelt, um capronsäuren, caprylsäuren und caprinsäuren Baryt zu trennen, weil die Löslichkeit dieser

Salze sehr verschieden ist; sie ist dagegen äusserst zeitraubend, wenn man die Trennung von caprinsäurem und laurinsäurem Baryt bezweckt, denn obgleich auch diese zwei Salze eine ziemlich verschiedene Löslichkeit in Wasser haben, so bedarf man enorme Massen Wasser, um eine nur geringe Menge caprinsäuren Baryt zu lösen. Ausserdem geht die Lösung dieses Salzes äusserst langsam von Statten.

Die ganze Masse, welche nach der Absonderung der Laurinsäure übrig blieb, wurde also mit Ammon in Ueberschuss versetzt und mit Chlorbaryum niedergeschlagen und sodann wurden die Barytsalze mit viel Wasser wiederholt ausgekocht und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Nach einigen Minuten setzte sich in der Regel eine geringe Menge eines weissen Salzes ab, welches in jeder Hinsicht eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem von Görgey beschriebenen caprinsäurem Baryt zeigte und unter dem Mikroskop als ein krystallinischer Körper erschien. Die nach vollkommener Erkaltung nochmals filtrirte Flüssigkeit lieferte bei weiterer Eindampfung und Stehenlassen eine krystallinische Masse, von den ersten dürftigen Krystallen ganz und gar verschieden und der Beschreibung des caprylsäuren Baryts entsprechend. Ich erwähne hier noch, dass ich niemals die Krystallisation von laurinsäurem Baryt, wie sie Görgey beschreibt, wahrgenommen habe. Niemals wurde, sogleich nach Filtration der heissen Flüssigkeit, die Abscheidung eines weissen Salzes gesehen. Vielleicht lässt sich diess abweichende Verhältniss dadurch erklären, dass die relative Menge der verschiedenen Barytsalze bei mir eine andere war als bei Görgey's Untersuchungen; ich erinnere, dass die grösste Masse der Laurinsäure vorher schon weggeschafft worden war.

Nachdem ich eine ziemlich grosse Menge der von mir für caprinsäuren und caprylsäuren Baryt gehaltenen Salze gesammelt hatte, wurden diese jedes für sich durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und dabei in verschiedenen Portionen auskrystallisirt.

Die verschiedenen nach einander gesammelten Theile der beiden physisch verschiedenen Salze waren, wie die Barytbestimmung erwies, von gleicher Zusammensetzung.

Eine Elementaranalyse einiger daraus bereiteten Präparate gab folgende Resultate:

I. Analyse der aus dem ersteren Barytsalze bereiteten Silberverbindung (bei 40° C.) getrocknet.

0,3692 Grm. gaben 0,5800 Grm. CO₂ und 0,2282 Grm. HO.

0,2380 Grm. gaben 0,0923 Grm. Ag.

Hieraus berechnet man folgende Procente:

C	42,84	—
H	6,98	—
Ag	—	38,78

Die Formel C₂₀H₁₉AgO₄ entspricht folgenden Zahlen:

C	43,01
H	6,81
Ag	38,71

Weiter gaben 0,1594 Grm. des auf 40° C. getrockneten Barytsalzes 0,0644 BaOCO₂ = 31,3 p.C. BaO; die Formel des caprinsäuren Baryts erheischt einen Gehalt von 31,9 p.C. BaO.

II. Analyse eines Zinksalzes aus dem zuletzt krystallisirten Barytsalze erhalten.

0,2774 Grm. gaben 0,5503 Grm. CO₂ u. 0,2173 Grm. HO.

0,4266 " " 0,8491 " " " 0,3275 " "

0,5278 " " 0,1151 " ZnO.

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende Zusammensetzung in Procenten:

C	54,28	54,34	—
H	8,70	8,52	—
ZnO	—	—	23,14

Die Formel C₁₆H₁₅ZnO₄ entspricht folgenden Zahlen:

C	54,80
H	8,55
ZnO	23,08

Das zu niedrige Ergebniss für den Kohlenstoffgehalt schreibe ich einer anfangenden Zersetzung während des Trocknens auf 120° C. zu; dabei war das Entweichen einer geringen Menge Caprylsäure deutlich bemerkbar.

B. Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit.

Die früher erwähnte Flüssigkeit, welche die in Wasser gelösten Fettsäuren enthielt und mit Baryt übersättigt war, lieferte bei gehöriger Concentration eine grosse Menge der Krystalle, welche ich als caprylsauren Baryt kennen gelernt hatte, nebst einer geringen Quantität caprinsauren Baryts. Nachdem sich keine Krystalle dieser zwei Verbindungen mehr zeigten, blieb eine syrupöse eigenthümlich riechende Lösung eines Barytsalzes zurück, deren ganze Menge nur etwa 50 Grm. betrug. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure einer trocknen Atmosphäre ausgesetzt, gab sie endlich eine braune Krystallmasse, welche durch weiteres Krystallisiren gereinigt wurde. Zuletzt erhielt ich so eine geringe Menge kleine kugelförmige Krystalle. Ein daraus bereitetes Zinksalz zeigte sich bei der Analyse als capronsaures Zinkoxyd:

0,3151 Grm. bei 75° C. getrocknet, gaben 0,5663 Grm. CO₂ und 0,2137 Grm. HO.

0,4251 Grm. bei 75° C. getrocknet, gaben 0,1527 Grm. ZnO.

Hieraus berechnet man folgende Procente an Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinkoxyd:

C	49,00	—
H	7,53	—
ZnO	—	27,5

Die Formel des capronsauren Zinkoxyds entspricht folgenden Zahlen:

C	48,81
H	7,45
ZnO	27,45

Aus der oben mitgetheilten Untersuchung ergibt sich also die Bestätigung der früher von Görgéy erhaltenen Resultate, und ist die Anwesenheit von Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsaure in der Cocosbutter ausser Zweifel gesetzt. Ich habe mich vergeblich bemüht, auch Butter-säure darin nachzuweisen. Die Mutterlauge, welche vom capronsauren Baryt abgegossen war, lieferte bei weiterer Krystallisation bis zum letzten Tropfen stets dasselbe Salz.

Es ist schwierig, genau das Verhältniss anzugeben worin die drei erwähnten Glieder der Gruppe $C_nH_nO_4$ in der Cocosbutter vorkommen. Ich begnüge mich, hier mitzutheilen, dass ich aus der ganzen Menge von 3 Kilogr. Material nur 6—7 Grm. Capronsäure ($\frac{1}{3}$ p.C.), 12 Grm. Caprinsäure ($\frac{2}{3}$ p.C.) und ungefähr 100 Grm. Caprylsäure ($3\frac{1}{3}$ p.C.) erhalten habe.

XXIX.

Untersuchung einiger laurinsaurer Salze.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Die laurinsäuren Salze sind bisher noch wenig untersucht, und soweit mir bekannt ist, sind nur einige derselben von Marsson (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, p. 333), Görgy (Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI, p. 290) und Heintz (Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI, p. 43) bereitet und in Bezug auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften erforscht. Ich habe versucht, diese Lücke einigermaassen auszufüllen und theile im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchung einiger Laurate mit, welche aus einer grossen Menge mir zu Gebote stehenden reinen Laurinsäure bereitet sind.

Die Bereitung der neutralen Laurate des Kali und Natron kann stets in der Weise geschehen, dass Laurinsäure mit einem grossen Ueberschuss von Alkalicarbonat und Wasser erwärmt, das Gemenge auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, bei $120^\circ C.$ getrocknet und weiter mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Die siedende Flüssigkeit, durch ein warm gehaltenes Filter gegossen, setzt sehr bald die neutrale Verbindung in der Form einer steifen Gallerte ab, welche durch Auspressen in einem leinenen Tuche von einer Spur Alkalicarbonat befreit wer-

den kann. — Die neutralen Verbindungen der Basen der zweiten und folgenden Gruppen können im Allgemeinen durch Präcipitiren einer neutralen Salzlösung mit einer Lösung von neutralem Kali- oder Natronlaurat erhalten werden. Einige derselben werden jedoch ebenfalls erhalten, wenn Laurinsäure in heissem Alkohol gelöst und der heissen Lösung ein Acetat zugefügt wird. Ist die Lösung so verdünnt, dass nicht sogleich ein Niederschlag gebildet wird, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten oft sehr schön. Besonders ist diess der Fall beim Magnesiasalze.

Ausser den neutralen Lauraten giebt es wenigstens noch eine Reihe von sauren Salzen. Ich habe mit Gewissheit diejenige nachweisen können, welche der Formel $C_{24}H_{48}MO_4 + C_{24}H_{24}O_4$ angehört. Die respective Kali- und Natronverbindung werden erhalten, wenn man einer äquivalenten Menge des neutralen Salzes eine äquivalente Quantität der freien Säure zufügt, das Gemenge mit Wasser erwärmt und mit Alkohol versetzt. Die freie Säure löst sich in der neutralen Seife auf, und bei Gebrauch einer hinreichenden Quantität Alkohol setzt sich nach dem Erkalten eine ansehnliche weisse Krystallmasse ab, welche unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von sehr feinen in der Länge ausgezogenen verfilzten Fäden erscheint.

Das saure Ammoniaksalz lässt sich leichter erhalten, wenn man Laurinsäure in verdünntem Alkohol löst, so viel Ammonium zufügt, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, und nun das Ganze so lange kocht, bis der Geruch nach Ammoniak ganz wieder verschwunden ist. Die rückständige Masse ist dann *doppelt-laurinsäures Ammoniak*. Setzt man während des Kochens von Zeit zu Zeit, wenn die Masse fest zu werden anfängt, Alkohol zu, so krystallisirt beim Erkalten eine Salzmasse aus, welche dem doppelt-laurinsäuren Kali ganz ähnlich ist.

Von anderen als den bisher genannten habe ich keine sauren Laurate von constanter Zusammensetzung erhalten können. Fügt man eine alkoholische oder wässrige Lösung eines Alkalibilaurats zu einer Lösung eines neutralen Kalk- oder Barytsalzes, so bildet sich nur ein Niederschlag aus neutralem Salze bestehend; der Ueberschuss von Säure

wird entweder von Alkohol gelöst oder vom Wasser abgeschieden.

Die meisten Laurate sind in Alkohol und Wasser wenig löslich. Nur die neutralen und sauren Salze der Alkalien werden von Wasser und bei hoher Temperatur auch von Weingeist reichlich aufgenommen. Unter den übrigen Lauraten unterscheiden sich das Magnesiumsalz und die Laurate der mit MgO isomorphen Basen durch eine viel grössere Löslichkeit in warmem Weingeist von den anderen. In Alkohol, der Essigsäure enthält, werden die schwerlöslichen Salze ziemlich leicht aufgenommen. Beim Erkalten einer gesättigten, essigsäurehaltigen Lösung krystallisirt in vielen Fällen (bei BaO, MgO, CaO) ein neutrales Salz, oft in deutlichen Krystallen.

Die neutralen und sauren Laurate schmelzen bei hoher Temperatur; der Schmelzpunkt ist jedoch verschieden nach der im Salz enthaltenen Base. Das Kali und Natronsalz ertragen eine Temperatur von 120° C. ohne zu schmelzen; dagegen werden die Laurate der Magnesia und der mit ihr isomorphen Basen schon bei 75° C. weich und allmählich flüssig. Auch die Laurate von Chromoxyd und Eisenoxyd werden unter dem Siedepunkt des Wassers weich. Es ist merkwürdig, wie verschieden die Beständigkeit der Laurate bei höherer Temperatur ist; indem das Kali-, Natron-, Baryt- und Strontiansalz bei 120° C. keine wesentliche Zersetzung erleiden, verlieren die Salze, welche die Basen der Magnesiagruppe oder Basen R₂O₃ enthalten schon bei 100–120° C. eine gewisse Menge Laurinsäure. Lässt man die letztgenannten Salze nach Erhitzung auf 130° C. erkalten, so bleibt das Residuum einige Minuten, ja sogar Stunden lang flüssig und erstarrt endlich zu einer weichen Masse.

Laurinsaures Kali, C₂₄H₂₃KO₄.

Weisse amorphe Salzmasse ohne krystallinische Structur. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes erwies einen Kaligehalt, der obigen Formel entsprechend. Die Löslichkeit in Wasser habe ich nicht bestimmen können; da das trockne Salz, mit wenig Wasser digerirt, eine Gallerte

bildet, welche bei Zufügung von mehr Wasser allmählich ganz zu einer klaren Flüssigkeit sich umgestaltet. 100 Th. wasserfreier Alkohol lösen beim Siedepunkte 38 Th., bei 15° C. 4½ Th. des trocknen Salzes auf. Durch viel Wasser wird die Lösung des Salzes zersetzt. Kali gefunden 19,3 p.C.

Saures laurinsaures Kali, $C_{24}H_{23}KO_4 + C_{24}H_{24}O_4$.

Weisses krystallinisches Salz, in wenig kochendem Wasser löslich, mit viel Wasser eine milchartige äusserst schwierig filtrirbare Flüssigkeit gebend. 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Kochhitze 400 Th., bei 16° C. nur 1½ Th. des Salzes.

Laurinsaures Natron, $C_{24}H_{23}NaO_4$.

Das laurinsäure Natron ist wie das entsprechende Kalisalz eine weisse Salzmasse. Seine alkoholische Lösung giebt bei freiwilliger Verdampfung bisweilen deutlich krystallinische Efflorescenzen. Die Zusammensetzung des bei 120° C. getrockneten Salzes ist $C_{24}H_{23}NaO_4$. In wenig Wasser löst es sich vollkommen; durch viel Wasser wird das Salz zersetzt. 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Kochhitze 14½, bei 15° C. nur 2½ Th. des trocknen Salzes. An Natron wurde gefunden 14,07 p.C.

Saures laurinsaures Natron, $C_{24}H_{23}NaO_4 + C_{24}H_{24}O_4$.

Dieses Salz ist dem sauren Kalisalze ganz analog. 100 Th. Alkohol von 15° C. lösen beinahe 2 Theile davon auf. Seine Löslichkeit in kochendem Alkohol ist sehr gross. Eine Menge von 5,708 Grm. des trocknen Salzes wurde in 1,332 Grm. kochendem absoluten Alkohol allmählich ganz und gar gelöst. Noch war die Flüssigkeit nicht gesättigt. Mangel an Material hinderte mich, die Löslichkeitsbestimmung fortzusetzen.

Laurinsaures Ammoniak.

Versetzt man Laurinsäure, welche mit einer geringen Menge Wasser erwärmt wird, mit Ammoniak im Ueberschuss, so verschwindet die ölartige Säure und es entsteht eine Gallerte von neutralem laurinsäuren Ammoniak, das

in vielem Wasser sich löst. Erhitzt man die Gallerte im Wasserbade, so entweicht fortwährend Ammoniak und zuletzt bleibt nur Laurinsäure zurück.

Saures laurinsaures Ammoniak, $C_{24}H_{23}(NH_4)O_4 + C_{24}H_{24}O_4$.

Die Bereitung dieses Salzes ist schon oben besprochen. Es zeigt unterm Mikroskop beobachtet, dieselbe dendritische Krystallform wie das Kalisalz; es unterscheidet sich davon durch eine viel grössere Löslichkeit in Alkohol. In 100 Th. absoluten Alkohol lösen sich bei 15° C. 6 Th. des sauren Ammonsalzes. In siedendem Alkohol ist dasselbe ebenfalls viel löslicher als das entsprechende Kali- oder Natronsalz. Die Bestimmung des Ammongehaltes (6,25 p.C. NH_4O) entsprach der theoretischen Formel $C_{24}H_{23}(NH_4)O_4 + C_{24}H_{24}O_4$ vollkommen. — Fügt man zu der krystallisirten Masse des Bilaurats Ammon, so zerfliesst das Salz sehr bald und bildet sogleich das sehr lösliche neutrale Ammoniaksalz.

Laurinsaurer Baryt, $C_{24}H_{23}BaO_4$.

Weisses undeutlich krystallisirtes Salz ohne Krystallwasser. Görgey hat früher die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol untersucht. Seine Resultate sind sehr von den meinigen verschieden, und nach meiner Erfahrung bedarf man einer viel grösseren Menge Wasser oder Alkohol, um eine gewisse Quantität Barytsalz zu lösen, als von Görgey angegeben wird. Da die Wiederholung meiner Versuche stets denselben Erfolg hatte, glaube ich annehmen zu können, dass Görgey's Ergebnisse mit Fehlern behaftet sind. Diess möchte auch wohl aus der Methode herzuleiten sein, welche von ihm bei der Darstellung des Barytsalzes befolgt wurde; und welche nach meinem Dafürhalten ein mit caprinsaurem Baryt verunreinigtes Material liefern musste. Es ist einleuchtend, dass wenn ein solches unreines Salz mit Wasser oder Alkohol in Berührung kommt, vorzüglich daraus das caprinsäure Salz gelöst wird, wodurch das Löslichkeitsverhältniss verkehrt angegeben wird. Die von mir gemachten Versuche lieferten folgende Resultate:

1000000 Th.	siedenden Alkohols lösen	1009 Th.	Barytsalz.
"	" Alkohol von 15° C.	187 "	" "
"	" siedenden Wassers	698 "	" "
"	" Wasser von 15° C.	54 "	" "
	Baryt gefunden 28,29 p.C.		

Laurinsäurer Strontian, $C_{24}H_{23}SrO_4 + HO$.

Dieses Salz, aus einer Lösung von salpetersaurem Strontian mittelst neutralen laurinsäurem Natrons präcipitirt, mit kaltem Wasser ausgespült, an der Luft getrocknet und nachher einige Tage einer trocknen Atmosphäre ausgesetzt, gab einen Wassergehalt von 3,51 p.C., entsprechend der Formel $C_{24}H_{23}SrO_4 + HO$. Es stellt ein weisses Pulver dar, das, aus Alkohol krystallisirt, sich unterm Mikroskop deutlich als eine krystallinische Substanz erkennen lässt. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist folgende:

1000000 Th.	kochenden Alkohols lösen	3590 Th.	Strontian- salz.
"	" Alkohol von 15° C.	598 "	" "
"	" kochenden Wassers	360 "	" "
"	" Wasser von 15° C.	272 "	" "
	Strontian gefunden 3,51 p.C. im getrockneten Salz.		

Laurinsäurer Kalk, $C_{24}H_{23}CaO_4 + HO$.

Durch Präcipitation mit laurinsäurem Natron erhält man dieses Salz als einen flockigen voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen sehr stark schwindet und unterm Mikroskop beobachtet sehr feine Krystalle zeigt, deren Form jedoch nicht zu erkennen. Das lufttrockne Salz hat die Formel $C_{24}H_{23}CaO_4 + HO$.

1000000 Th.	kochenden Alkohols lösen	22020 Th.	Kalksalz.
"	" Alkohol von 15° C.	719 "	" "
"	" kochenden Wassers	547 "	" "
"	" Wasser von 15° C.	39 "	" "
	Kalk gefunden 11,95 im wasserhaltigen Salze.		

Laurinsäure Magnesia, $C_{24}H_{23}MgO_4 + 3.HO$.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der schon beschriebenen durch ihre viel grössere Löslichkeit in Al-

kohol. Es krystallisirt in kugelförmigen Krystallaggregaten von ziemlich grosser Dimension. Seine Zusammensetzung ist der von Heintz untersuchten myristinsäuren Magnesia analog, nämlich $C_{24}H_{23}MgO_4 + 3.HO$. Es schmilzt leicht bei $+75^{\circ} C.$ und bleibt lange flüssig und klebrig, nachdem es einer Temperatur von $100-120^{\circ} C.$ ausgesetzt war.

1000000 Th. kochenden Alkohols lösen 126000 Th. des Magnesiumsalzes.

1000000 Th. Alkohol von $15^{\circ} C.$ lösen 15250 Th. des Magnesiumsalzes.

1000000 Th. siedenden Wassers lösen 411 Th. des Magnesiumsalzes.

1000000 Th. Wasser von $15^{\circ} C.$ lösen 230 Th. der Magnesiumsalzes.

Wasser gefunden = 11,33 p.C., Magnesia = 8,16 p.C.

Laurinsäures Zinkoxyd, $C_{24}H_{23}ZnO_4 + HO?$

Weisses Salz, das bei $+80^{\circ} C.$ schmilzt und nach dem Erkalten dann eine hornartige splitternde Substanz zurücklässt. Unter dem Mikroskop hat es bei 300maliger Vergrößerung eine deutlich krystallinische Structur. Das frisch präcipitirte Salz scheint ein, vielleicht zwei Aeq. Krystallwasser zu enthalten, diese aber sehr leicht in einer trocknen Atmosphäre abzugeben. Diess scheint mir wenigstens aus meinen Analysen zu folgen, wobei ich einmal (im lufttrocknen Salz) 4,5 p.C., ein anderes Mal, nachdem es drei Tage unter dem Exsiccator geblieben war 1,8 p.C. Wasser fand. Die Formel mit 1 Aeq. HO erheischt einen Gehalt von 3,6 p.C. Wasser.

1000000 Th. siedenden Alkohols lösen 8780 Th. des Zinksalzes.

1000000 Th. Alkohol von $15^{\circ} C.$ lösen 134 Th. des Zinksalzes.

1000000 Th. siedendes Wassers lösen 189 Th. des Zinksalzes.

1000000 Th. Wasser von $15^{\circ} C.$ lösen 103 Th. des Zinksalzes.

Zinkoxyd im getrockneten Salze gefunden 17,1 p.C.

Laurinsäures Manganoxydul, $C_{24}H_{22}MnO_4 + x.HO$.

Diese Verbindung bildet ein rosafarbiges oder weisses, deutlich krystallinisches Salz, wie das Magnesiumsalz in kugelförmigen Aggregaten krystallisirend. In siedendem Alkohol und in der Luft bei $+75^{\circ} C$. schmilzt es. Man findet bei diesem Salz, gleich wie bei dem vorigen, einen sehr verschiedenen Gehalt an Krystallwasser, je nachdem es länger oder kürzer an der Luft gelegen hat. So erhielt ich in verschiedenen Versuchen 3,4 — 6,11 — 8,01 p.C. Wasser. Die Formel mit 1 Aeq. HO fordert 3,9, die mit 2.HO 7,36 und die mit 3.HO 16,65 p.C. Wasser.

1000000 Th. siedenden Alkohols lösen 3820 Th. des Manganoxydulsalzes.

1000000 Th. Alkohol von $15^{\circ} C$. lösen 481 Th. des Manganoxydulsalzes.

1000000 Th. siedenden Wassers lösen 401 Th. des Manganoxydulsalzes.

1000000 Th. Wasser von $15^{\circ} C$. lösen 11 Th. des Manganoxydulsalzes.

Manganoxydul und Wasser gefunden:

- 1) 3,4 HO.
- 2) 6,11 HO und 14,19 MnO.
- 3) 8,01 HO und 13,9 MnO.
- 4) 8,01 HO und 14,67 MnO.

Laurinsäures Nickeloxydul, $C_{24}H_{22}NiO_4 + \left. \begin{matrix} 1 \text{ aq.} \\ 3 \text{ aq.} \end{matrix} \right\} ?$

Hellgrünes Salz, bei 300maliger Vergrößerung undeutlich krystallinisches Salz, das bei $+85^{\circ} C$. schmilzt. Die Bestimmungen des Krystallwassers ergaben einen Gehalt von 1 und 3 HO. Eine Bestimmung gab nämlich 10,19 p.C. HO, resp. 3 Aeq. HO; beim Trocknen einer anderen Portion bei einer zweiten Bereitung erhaltenen Salzes erhielt ich 4,2 p.C., was mit 1 Aeq. HO (3,8 p.C.) übereinstimmt. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist folgende:

1000000 Th.	siedenden Alkohols lösen	6680 Th.	Salz.
"	" Alkohol von 15° C.	640	" "
"	" siedenden Wassers	390	" "
"	" Wasser von 15° C.	197	" "

Nickeloxydul im getrockneten Salze gefunden 16,8 p.C.

Laurinsäures Kobaltoxydul, $C_{24}H_{23}CoO_4 + HO$.

Blassrothes Salz, bei 300maliger Vergrößerung krystallinisches Salz, das bei +75° C. schmilzt. Durch Erhitzen ändert sich die blassrothe Farbe in eine dunkelviolette. Die Formel des getrockneten Salzes ist $C_{24}H_{23}CoO_4 + HO$. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist folgende:

1000000 Th.	siedenden Alkohols lösen	18010 Th.	Salz.
"	" Alkohol von 15° C.	174	" "
"	" siedenden Wassers	376	" "
"	" Wasser von 15° C.	72	" "

Wasser gefunden 3,4 p.C.

Laurinsäures Kupferoxyd, $C_{24}H_{23}CuO_4$.

Hellblaues Salz, das bei +90° C. zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Es enthält kein Krystallwasser und ist bei einer 300 maligen Vergrößerung kaum als ein krystallinischer Körper zu erkennen. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist im Folgenden angegeben:

1000000 Th.	siedenden Alkohols lösen	6530 Th.	Salz.
"	" Alkohol von 15° C.	775	" "
"	" siedenden Wassers	29	" "
"	" Wasser von 15° C.	23	" "

Kupferoxyd gefunden 17,39 p.C.

Laurinsäures Bleioxyd, $C_{24}H_{23}PbO_4$.

Weisses Salz, bei 300maliger Vergrößerung noch amorph erscheinend. Es schmilzt bei höherer Temperatur und enthält kein Krystallwasser.

1000000	Th. siedenden Alkohols lösen	2350	Th. Salz.
"	" Alkohol von 15° C.	47	" "
"	" siedenden Wassers	11	" "
"	" Wasser von 15° C.	0	" "
	Bleioxyd gefunden	36,41	p.C.

Laurinsaures Silberoxyd, $C_{24}H_{22}AgO_4$.

Weisses aus Alkohol sich abscheidendes Salz, das sich am Licht und in feuchtem Zustande schwärzt. Durch Kochen mit Alkohol wird es einigermaassen zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt es. Im lufttrocknen Zustande enthält es kein Krystallwasser.

1000000	Th. siedenden Alkohols lösen	824	Th. Salz.
"	" Alkohol von 15° C.	323	" "
"	" siedenden Wassers	405	" "
"	" Wasser von 15° C.	1	" "
	Silber gefunden	35,01	p.C.

XXX.

Untersuchung der in der Shea-Butter enthaltenen Fettsäuren.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Die Shea-Butter ist ein Fett, das aus den Früchten von *Bassia Parkii* gezogen wird und im westlichen Afrika vielfach als Nahrungsmittel benutzt wird. Es ist von Thomson und Wood untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXII, 273 und Phil. Mag. V, 350). Diese Chemiker beschreiben diese Shea-Butter als eine grünlichweisse Substanz, welche bei 35° C. weich wird und bei 43° C. schmilzt. Durch Absonderung der Fettsäuren aus dem Fette und sechs Mal wiederholte Krystallisation erhielten sie eine

Säure, welche bei 61° C. schmolz und von ihnen Margarinsäure genannt wurde. Die Analyse eines daraus bereiteten Silbersalzes gab folgende Resultate, welche der Zusammensetzung eines Margarates entsprachen:

AgO	30,2	30,2	30,2	29,6	29,3
C	54,7	54,9	54,5	—	—
H	8,9	8,8	9,2	—	—

Die Zusammensetzung des sogenannten Silbermargarates wird durch folgende Zahlen ausgedrückt:

AgO	30,78
C	54,11
H	8,76

Da ich gerade im Besitz einer hinlänglichen Menge Shea-Butter war, schien es mir von Interesse zu sein, die von Thomson und Wood früher veröffentlichten Ergebnisse zu prüfen und zu erforschen, ob auch hier die gefundene Margarinsäure als ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure erkannt werden könnte.

Ich verseifte ungefähr 120 Grm. des Fettes mit Kali, löste die gebildete Seife in Wasser und zersetzte sie mit Salzsäure. Die abgeschiedenen Säuren wurden in Alkohol gelöst und die nach einem Tage ausgeschiedenen Krystalle auf ein Filter gebracht und mit Alkohol abgespült. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten wurden mit Ammon in Ueberschuss versetzt und mit Chlorcalcium niedergeschlagen, weiter wurde dieses Kalksalz, nachdem es ausgewaschen und getrocknet war, mit Aether wiederholt ausgezogen. Bei Verdampfung der ätherischen Lösung schied sich ein Salz ab, das sich, durch die Reaction der darin enthaltenen Säure gegen salpetrige Säure, als ölsaurer Kalk erwies.

Das nicht in Aether gelöste Gemenge von Kalksalzen wurde durch Salzsäure zersetzt, und die dadurch erhaltenen Fettsäuren mit den früher erhaltenen Krystallen vereinigt. Das Ganze wurde dann in Alkohol gelöst und einer fractionirten Präcipitation unterworfen. Die verschiedenen nach einander erhaltenen Magnesiaverbindungen, durch Salzsäure zersetzt, lieferten Fettsäuren von verschiedenem Schmelzpunkt, wie folgende Tabelle zeigt:

A	schmolz bei	69° C.
B	"	" 68° C.
C	"	" 68,5° C.
D	"	" 67° C.
E	"	" 65° C.

Die Portionen A, B und C wurden jetzt noch einmal jede für sich durch fractionirte Präcipitation in verschiedene Theile gespalten; dabei sorgte ich, dass der erste aus A von neuem ausgeschiedene Theil sehr gering war, damit, falls Arachinsäure zugegen wäre, diese sich darin erkennen liesse. Das Ergebniss dieser Operation war eine Reihe von Magnesia-Salzen, worin folgende Säuren aufgefunden wurden.

A	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \right.$	69°	B	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \right.$	69°	C	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right.$	69°
		69°			68,5°			68,5°
		65°			68°			68,5°
		68,5°			68°			68,5°

Es erhellte also aus meinen Versuchen, dass die Portionen A, B und C aus fast reiner Stearinsäure bestanden. Diess wurde auch weiter bestätigt durch eine Elementaranalyse der Säure C 3, wovon 0,2774 Grm. 0,7118 Grm. CO₂ und 0,3188 Grm. Wasser. (= 75,88 p.C. C. und 12,77 p.C. H) gaben.

Die Portionen D und E, welche Schmelzpunkte von 67° und 65° hatten, konnten noch Palmitinsäure enthalten. Beim Umkrystallisiren dieser zwei Theile erhielt ich aber sofort Krystalle welche bei 69° C. schmolzen; was ausserdem noch in der Mutterlauge übrig blieb, war so gering der Quantität nach, dass es unmöglich war Palmitinsäure mit Gewissheit darin nachzuweisen. Macht diese Verbindung in der That einen Bestandtheil der Shea-Butter aus, so muss ihre Menge äusserst gering sein und ich glaube, dass kaum ein Material zu finden wäre, woraus vollkommen reine Stearinsäure leichter zu bereiten wäre als aus der Shea-Butter, vorausgesetzt dass diese mit der von mir untersuchten Substanz stets analog ist.

Die relative Menge der Oelsäure und der festen Fettsäure in der Shea-Butter bestimmte ich durch Extraction der neutralen Bleisalze, aus einer kleinen Quantität der gemischten Fettsäuren bereitet, mit Aether, und durch Wä-

gung des ölsauren Bleioxyds und der festen Fettsäure jede für sich. Eine gewisse Menge Fett gab mir 3,5173 Grm. ölsaures Bleioxyd und 0,7753 feste Fettsäure, welche aus dem in Aether unlöslichen Salze durch Salzsäure abgeschieden wurde. Hieraus berechnet man ein Verhältniss von 70,30 p.C. feste Fettsäure gegen 29,70 p.C. Oelsäure.

Die Abweichung zwischen meinen Resultaten und denen von Thomson und Wood haben hauptsächlich Beziehung auf den Schmelzpunkt. Die genannten Chemiker fanden einen Schmelzpunkt von 61° C., während die feste Säure nach meinen Versuchen bei ungefähr 69° C. schmilzt. Die von Thomson und Wood ausgeführte Analyse des Silbersalzes stimmt viel besser mit der Zusammensetzung der Stearinsäure als mit der des margarinsauren Silberoxyds überein, wie in Folgendem übersichtlich wird.

	Gefunden.	$C_{34}H_{52}O_2 \cdot AgO$.	$C_{36}H_{54}O_2 \cdot AgO$.
C	54,5—54,9	54,11	55,24
H	8,8— 9,2	8,76	8,95
AgO	29,3—30,2	30,78	29,67

Ich nehme hieraus Veranlassung zu vermuthen, dass auf die Bestimmung des Schmelzpunktes von Thomson und Wood kein grosser Werth gelegt werden darf, und dass die beiden Chemiker wesentlich wie ich Stearinsäure als Hauptbestandtheil der Säure in der Shea-Butter gefunden haben.

XXXI.

Untersuchung der im Mohnöl enthaltenen fetten Säuren.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich die Resultate einer Untersuchung der im Mohnöl enthaltenen flüssigen

Säure (Scheik. Verhandl. en onderzoekingen, II. 2. p. 180, [1858]) und theilte darunter Einiges mit, das in Folgendem kurz zusammengefasst werden kann.

„Das Mohnöl enthält eine flüssige Säure von der Formel $C_{32}H_{28}O_4$ von derselben Zusammensetzung als die von Schüler gefundene Leinölsäure, und wahrscheinlich damit identisch. Die Zahlen, woraus obige Formel abgeleitet wurde, sind die, welche bei der Analyse der freien Säure erhalten wurden, nämlich

C	76,02	75,71
H	11,46	11,43

(Die Formel $C_{32}H_{28}O_4$ erheischt 76,18 p.C. C und 11,11 p.C. H). Aus einer Analyse eines Kalksalzes, welches sich unter anderen sehr verschiedenen Kalksalzen am meisten neutral verhielt, wurde auf das Aequivalent $C_{32}H_{28}O_4$ für die freie Säure geschlossen

(C 69,95—70,12 H 10,35—10,87 CaO 9,72)

Wie Schüler für die Leinölsäure angiebt, zeigt die Säure eine grosse Neigung, saure Salze zu bilden. Durch Salpetersäure und Untersalpetersäure wird sie nicht fest, sondern in eine schmierige orangefarbige Masse verwandelt.“

Ich habe vor Kurzem auch die festen Fettsäuren des Mohnöls untersucht und habe darin nur Palmitinsäure und Stearinsäure auffinden können. Die Quantität der festen Fettsäure, aus dem in Aether unlöslichen Kalksalze bereitet, welche mir zum Gebote stand, betrug im Ganzen 100 Grm. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol wurden hieraus 45 Grm. einer ziemlich schwer schmelzbaren Säure erhalten. Diese wurden in Alkohol gelöst und einer fractionirten Präcipitation unterworfen (A); eben so wurden auch die vereinigten Mutterlaugen behandelt, worin die übrige Masse gelöst war. (B) Die Säuren aus beiden Portionen erhalten zeigten folgende Schmelzpunkte:

A	}	1	55°	B	}	1	57°	} sehr dunkel gefärbt durch anhängende oxydirte Papaverölsäure.
		2	56°			2	56°	
		3	56°			3	56°	
		4	60°			4	59°	
		5	61°			5	54°	
						6	53°	
						7	52°	
						8	52°	

Eine weitere Trennung der vereinigten Portionen A 1 und A 2 gab folgendes Resultat:

A 1	}	a	64°
und	}	b	60°
A 2	}	c	58°
	}	d	54°

Der hohe Schmelzpunkt der Portion A wies natürlich auf einen Gehalt einer Säure mit grösserem Gehalt als C_{22} ; ich trennte daher diesen Theil nochmals nach der Methode von Heintz in verschiedene Portionen, unter welchen die am ersten abgeschiedene einen Schmelzpunkt von 66° C., nach Krystallisation aus Alkohol von 69° C. zeigte und sich weiter nicht zerlegen liess. Diese Säure war wie die Analyse bestätigte Stearinsäure ($C=75,7$ $H=12,86$).

Eine weitere Untersuchung der Säure-Portionen A 5, und B 5, B 6, B 7 und B 8 lehrte, dass diese hauptsächlich aus Palmitinsäure bestanden. B 6, B 7 und B 8 waren ganz frei von Stearinsäure und gaben nach Krystallisation aus Alkohol sofort Säuren mit einem Schmelzpunkt von 62° C. welche nicht weiter zerlegbar waren.

Die Analysen des aus B 5 erhaltenen gereinigten Productes gab 74,81 p.C. C. und 12,64 p.C. H.

Myristinsäure und Laurinsäure konnte in den alkoholischen Flüssigkeiten nach Absonderung der Portionen B 5, B 6, B 7 und B 8 nicht aufgefunden werden. Ich kann also nur Stearinsäure und Palmitinsäure als Bestandtheile der festen Fettsäure aus Mohnöl nennen.

XXXII.

Ueber ein neues Homologon des Benzyl-Alkohols.

Ueber die Untersuchung der harzähnlichen Substanz von *Ficus rubiginosa* durch Warren de la Rue und Hugo Müller, von denen wir früher eine kurze Aedeutung gaben (s. dies. Journ. LXXXIII, 515) liegen jetzt ausführlichere Mittheilungen vor (Journ. Chem. Soc. XV, 62).

Das fragliche Gummiharz gleicht sehr dem Euphorbium, bildet unregelmässige, auch stalaktitische Formen und ist meistens durchlöchert von einem Käfer aus dem Geschlecht *Curculio*, der von dem frisch ausfliessenden Harz zu leben scheint. Ob er selbst durch Stiche das Ausfliessen des Harzes veranlasst, war nicht zu entscheiden.

Die Farbe des Gummis ist schmutzig gelb oder roth bis weiss. Es ist brüchig, doch im Innern etwas zäh und deshalb schwer zu pulvern, undurchsichtig, auf dem Bruch wachsähnlich. Bei 30°C. wird es weich und gleicht dann Gutta-Percha, plastisch und doch nicht klebrig (wenn es hinlänglich mit Wasser befeuchtet ist). An und für sich geruch- und geschmacklos entwickelt es erhitzt einen wachsähnlichen Geruch und giebt gekaut einen eigenthümlichen Geschmack.

Völlig unlöslich in Wasser, wird es von den gewöhnlichen Lösungsmitteln harzartiger Substanzen leicht aufgenommen, dagegen nicht von Aetzalkalien. Mittelst kalten Weingeists gelingt es, einige besondere Bestandtheile dieses Harzes abzuscheiden. Das in demselben leicht Lösliche bildet nach dem Ausfällen durch Wasser oder nach Abdestillirung des Weingeists eine amorphe harzähnliche Materie. Der weisse unlösliche Theil löst sich theilweis in siedendem Alkohol und daraus scheidet sich beim Erkalten eine farblose Krystallmasse aus. Schliesslich kann aus dem Unge lösten noch durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff etwas Kautschuk extrahirt werden und dann hinterbleiben die mechanischen Verunreinigungen an Rinde, Sand etc.

Nach annähernden Bestimmungen enthält das Harz in 100 Th.:

Leichtlösliches in kaltem Weingeist (Sycoretin)	73
Weisse krystallinische Substanz	14
Kautschuk und Unreinigkeit	13

Das in kaltem Weingeist Lösliche, welches die Verf. *Sycoretin* nennen, verhält sich wie ein neutrales Harz. Die hellbraune Farbe der Lösung lässt sich durch wiederholte Ausfällung mit Wasser und Wiederlösen des Ausgefällten im Weingeist entfernen und dann kann man durch partielle Ausfällung mit Wasser zwei Theile abscheiden, von denen der eine reicher an Kohlenstoff ist als der andere und beim Kauen klebrig wird und wie das unveränderte Harz schmeckt.

Das Sycoretin ist weiss, sehr brüchig, schmilzt in kochendem Wasser und erhebt sich als dicke Schicht auf die Oberfläche. Gepulvert wird es stark elektrisch. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löst es sich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Terpentinöl u. a. Etwas über 100° C. schäumt es sehr, indem es Wasser mit dem eigenthümlichen Geruch des Harzes verliert, in höherer Temperatur fliesst es ruhig und zersetzt sich, wobei anfangs ein bewegliches Liquidum, zuletzt eine dunkelgelbe theerähnliche Substanz übergehen unter Hinterlassung von ein wenig Kohle. Das Destillat riecht unangenehm wie verbrannter Kautschuck und enthält viel Essigsäure; wird diese an Natron gebunden und das braune Oel wieder destillirt, so geht eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Kautschuck und dann ein dickes an der Luft bald sich bräunendes Oel über.

Gegen Schwefelsäure und Alkalien verhält sich das Sycoretin nicht wie ein Glykosid. Mit Salpetersäure liefert es eine gelbe Nitroverbindung von schwach sauren Eigenschaften und ein wenig Oxalsäure.

Essigsäures Sycoceryl nennen die Verf. die oben erwähnte krystallinische weisse Substanz, welche in kaltem Weingeist unlöslich ist. Ihre Reinigung von der geringen Beimengung eines flockigen weissen Körpers ist durch successives Krystallisiren aus siedendem Weingeist und Abgiessen der bis

40°C. erkalteten Mutterlauge zu erreichen, aber die Beseitigung eines krystallinischen noch beigemengten Stoffes gelingt nur durch geeignete Behandlung der trocknen Masse mit Aether.

Das reine essigsäure Sycoceryl krystallisirt mit Aether in farblosen sechsseitigen Tafeln, aus Alkohol in dünnen glimmerähnlichen Blättern wie Cholesterin. Es ist brüchig und schwer zu poliren, schmilzt bei 118—120°C. und erstarrt erst unter 80° zu einer durchsichtigen bald opal und krystallinisch werdenden Masse. Zu schnell erhitzt stösst es einen ranzigen und essigsäuren Geruch aus. Weit über seinem Schmelzpunkte kocht es und destillirt grösstentheils unzersetzt über. Sehr leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform Aceton, Terpentinöl und Eisessig, die weingeistige Lösung ist neutral und wird durch gleichnamige Lösungen von essigsäurem Bleioxyd und Kupferoxyd nicht gefällt.

Schwefelsäure löst es leicht und verwandelt es in eine durch Wasser unfällbare harte Masse, die unter 100° schmilzt und sehr schwer in Alkohol, leicht dagegen in Chloroform sich löst.

Warme verdünnte Salpetersäure verändert es in ein gelbes Harz, rauchende Salpetersäure löst es und Wasser präcipitirt eine gelbe Nitroverbindung.

Chlor, Brom und Jod wirken heftig und die beiden letztern geben, wenn vorsichtig in Wechselwirkung mit dem essigsäuren Sycoceryl gebracht, krystallinische Verbindungen, die jedoch von den Beimengungen nicht zu trennen sind.

Kalilösung ist ohne Einwirkung, schmelzendes Kali zersetzt es unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Essigsäure und eines amorphen in Wasser unlöslichen Stoffes.

Aether-Natron löst das essigsäure Sycoceryl und zersetzt es schon bei 30°C. ohne Gasentwicklung. Die Producte sind Essigsäure und eine weisse flockige in Wasser unlösliche Substanz, welche der Sycocerylalkohol ist. Derselbe löst sich heissem Weingeist und scheidet sich in schönen seideglänzenden Krystallen wieder aus. Das essigsäure Sycoceryl lieferte die Formel $C_{20}H_{16}O_2$.

Der *Sycoceryl-Alkohol* ist nach dem Vorhergehenden leicht zu bereiten und nachdem das Alkali durch Wasser gewegewaschen aus siedendem Alkohol leicht rein umzukrystallisiren. Da er neben der Essigsäure das einzige Product von der Zersetzung des sogenannten essigsäuren Sycoceryls war, so musste die Formel des letztern die fertig vorhandene Essigsäure wieder geben, also verdoppelt werden zu $C_{40}H_{32}O_4$. Darnach erscheint dieser natürliche Bestandtheil des Harzes von *Ficus rub.* als die zusammengesetzte Aetherart eines Alkohols, dessen Radical $C_{36}H_{29}$, er selbst also von der Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_2$ ist. Damit stimmen auch die Analysen desselben überein. Er ist also ein Homolog des Benzylalkohols.

Die weiteren Eigenschaften des Sycocerylalkohols sind folgende: er ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Naphta. Bei $90^{\circ}C$. schmilzt er zu einer Flüssigkeit schwerer als Wasser und erstarrt krystallinisch, falls er nicht etwas über den Schmelzpunkt erhitzt ist, sonst bleibt er durchsichtig und amorph, bis man ihn mit Alkohol übergiesst. Stärker erhitzt destillirt er theilweis unverändert, theilweis verkohlt er.

Schmelzendes Kali zerlegt ihn unter Wasserstoffentwicklung, ohne dass eine erwartete Säure abscheidbar wäre.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn und verwandelt ihn in eine braune klebrige Substanz, ohne eine gepaarte Säure zu bilden.

Mit Chlor, Brom und Jod liefert er krystallinische Verbindungen.

Die Einwirkung der Phosphorchlorids auf Sycocerylalkohol gab kein erspriessliches Resultat, dagegen lieferte Chlorbenzoyl mit ihm eine Verbindung, welche *benzoësaurer Sycoceryläther* ist. Mit Alkohol ausgekocht hinterbleibt dieser Aether als eine fein krystallinische Masse, die sich sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Benzol löst und mit Aethernatron in Benzoëssäure und den ursprünglichen Alkohol zerfällt.

Die Ansicht, dass das mit dem Namen essigsäures Sycoceryl belegte Naturproduct in der That der essigsäure Aether eines Alkohols sei, erhärteten die Verf. durch Syn-

these. Durch Erwärmen des Sycocerylalkohols mit Chloräthyl und Kochen des Products mit Wasser erhielten sie in der That eine krystallisirte Verbindung mit allen Eigenschaften derjenigen, welche sie nahe der oben angeführten Weise aus dem Ficus-Harz gewonnen hatten.

Die Versuche, die dem Alkohol zugehörige charakteristische Säure, ein Homologon der Benzoësäure darzustellen, sind mit Salpetersäure zwar in so weit gelungen, als dadurch eine krystallinische Säure entsteht. Aber diese war so hartnäckig mit einer Nitroverbindung verunreinigt, dass sie in keinem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten war. Die Behandlung des Sycocerylalkohols mit Chromsäure lieferte gar keine Säure, sondern gelegentlich einmal eine krystallinische Substanz, welche nach der Entstehungsart zu urtheilen etwa das Aldehyd des Alkohols gewesen sein kann.

Mangel an Material liess diese Zweifel nicht lösen.

Ueberblickt man die homologe Reihe, in welcher der Benzylalkohol das Anfangsglied ist, so sind noch manche Lücken auszufüllen. Es existiren bis jetzt nur

Benzylalkohol $C_{14}H_{18}O_2$,

Cuminalkohol $C_{20}H_{26}O_2$,

Sycocerylalkohol $C_{36}H_{50}O_2$,

aber augenscheinlich giebt es zwei isomere Reihen der Alkohole von der Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_2$, von denen die eine mit dem Benzylalkohol beginnt und bis jetzt die obigen drei Glieder besitzt, die andere mit dem Phenylalkohol anfängt und ebenfalls drei Glieder umfasst nämlich

Phenylalkohol $C_{12}H_{16}O_2$

Kressylalkohol $C_{14}H_{18}O_2$,

Thymylalkohol $C_{20}H_{26}O_2$.

XXXIII.

Theorie der Bildung des Anilinroths.

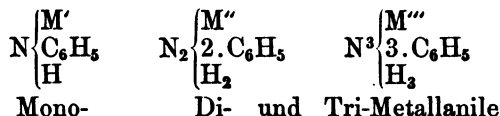
Von

Hugo Schiff.

Einer Reihe von Untersuchungen über metallhaltige Ammoniumderivate, welche im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät zu Bern ausgeführt wurden, schloss sich eine Untersuchungsreihe über metallhaltige Anilinderivate an. Das Studium der Zersetzungen dieser Verbindungen führte auf die Theorie der Bildungsweise des Anilinroths. Einige Hauptresultate der letztern Untersuchungen fassen wir in folgenden Sätzen zusammen:

1) Als „Metallanile“ bezeichnen wir eine den „Metallaminen“ analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letztere durch directe Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, bilden sich erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin.

2) Analog den Mono-, Di-, und Tri-Metallaminen unterscheiden wir auch:



und zwar ist in den von uns bis jetzt dargestellten Verbindungen der

Monanile: $\text{M}' = \text{Zn Cd Sn Hg Cu}$

Dianile: $\text{M}'' = \text{Sn}$

Trianile: $\text{M}''' = \text{Sb Bi As.}$

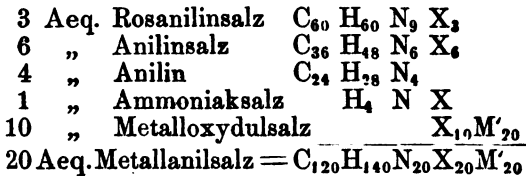
3) Die Metallanilverbindungen sind fast sämmtlich gut krystallisirt und an der Luft unveränderlich. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren oder destilliren. Alle sind in reinem Zustande farblos.

4) In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst ein

Metallanilderivat und erst dieses liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, das Anilinroth.

5) Hierbei verlangen zwei Aeq.-Anilin entweder zwei Aeq. Chlor, Brom etc. oder ein Molekül Säureanhydrid + ein Mol. Sauerstoff ($O=16$). In letzterm Falle bleibt die Säure unverändert und der Sauerstoff wird durch theilweise oder völlige *Reduction des Metalls* geliefert.

6) Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Bildungsgleichung: 20 Aeq. Monanilverbindung (oder 10 Aeq. Dianilsalz) liefern:



wobei aber noch sekundäre Reactionen auftreten ($C=12$; X =Säurebestandtheil). Vorstehende Gleichungen wurden in einigen Fällen durch quantitative Bestimmungen controllirt.

7) Eine werthvolle Controle erhält unsere Theorie in der scheinbar einer anderen Reihe von Reactionen angehörenden Einwirkung von Arsensäure. Bei der Fuchsinbildung mittelst dieser Säure wird nach Bolley's neuesten Resultaten ungefähr ein Drittel zu arseniger Säure reducirt. Aber nach Satz 5 verlangen 2 Aeq. Anilin zur Umwandlung $As_2O_5 + O$; das Aeq. Sauerstoff wird durch Reduction eines weitem halben Mol. Arsensäure gewonnen, d. h. von 3 Mol. Arsensäure muss *eines* in arsenige Säure umgewandelt werden.

8) Die Arsensäure wirkt auf das Anilin nach der von der neuern Chemie fast allgemein anerkannten Formel $\alpha AsO \beta AsO \bigg\} O_3$ d. h. als arsensaures Arsenyl. Diese Anschauungsweise dient zur Controle des zweiten Theiles von Satz 5. — Da das Säureradical αAsO unverändert bleiben soll, so müssen wir, falls wir βAsO durch ein nicht reducirbares Radical ersetzen, eine Verbindung erhalten, welche aus Anilin keinen Farbstoff erzeugt. In der That bildet Kalium- oder

Natrium-Arseniat keinen Farbstoff, dagegen bildet ihn Quecksilber-Arseniat sehr leicht; aber Quecksilber-Oxyd ist leicht reducirbar, Kali und Natron nicht.

9) Das bei Einwirkung von Quecksilbernitrat auf Anilin entstehende „Azalén“ muss nach Satz 6 *Rosanilinnitrat* sein, und nicht, wie man bisher angenommen hat, ein direct oxydirtes oder ein nitrirtes Anilin. Wir haben diess bei dem vergleichenden Studium der aus Mercuranilnitrat, aus Rosanilinhydrat durch Salpetersäure und aus salzsaurem Rosanilin durch Silbernitrat dargestellten Präparate bestätigt gefunden.

10) Das Rosanilinnitrat krystallisirt in kleinen Mengen nur undeutlich, ist ziemlich hygroskopisch, aber doch nur sehr wenig in Wasser löslich. Die weingeistige Lösung besitzt eine in's Violette ziehende rothe Farbe (kirschroth). Die Nüance ist diesem Präparate *eigenthümlich* und rührt nicht von einer Verunreinigung her. Von Verunreinigungen abgesehen, scheint Schneider ein nur wenig verändertes Salz analysirt zu haben.

11) Eine Veränderung tritt nämlich bei schärferem Trocknen ein, indem Säure entweicht und ein noch in Weingeist vollständig lösliches Gemenge von Rosanilinhydrat und Nitrat zurückbleibt. Bolley und Schulz scheinen ein derart verändertes Azalén analysirt zu haben. Ziehen wir von ihren Zahlen allen Sauerstoff als Azalén ab und fügen diesem Abzug noch das Molekül Wasser des Rosanilinhydrats bei:

	C	H	N	O
	72,6	5,5	14,2	7,74
ab:	29,0	2,7	6,8	7,74
so bleibt:	43,6	2,8	7,4	
in Procenten:	81,0	5,2	13,8	
in 100 Th. Rosanilin:	80,0	6,2	13,8	

12) Eine Veränderung kann ferner auch durch die *Ausfällungen mittelst Salzlösungen* bewirkt werden. *) Nach un-

*) Wie ich jetzt erfahre, ist diess bereits früher von Bolley erkannt und veröffentlicht worden. Unsere Versuche geben also die Verhältnisse nur bestimmter an.

seren Versuchen findet eine solche Veränderung in der Kälte kaum statt: Bei 50—60° wird sie bereits sehr merklich und beim Kochen kann sich dieselbe auf einen ziemlich bedeutenden Antheil des Materials erstrecken. Salzsaures Rosanilin wird durch Kochen mit Salpeterlösung leichter in Azaléin übergeführt, als umgekehrt Azaléin durch Chloralkalien in Chlorür. Eine vollständige Umwandlung konnte ich nicht bewirken.

13) Ein durch Salpeter gefälltes Fuchsin, welches Bolley und Schulz analysirten, scheint ein solches Mischproduct gewesen zu sein. Wir umgehen den Sauerstoff, auf welchen sich ein grosser Theil der Fehler concentrirt und ziehen sämmtliches Chlor als salzsaures Rosanilin ab.

	C	H	N	Cl	O
Bolley u. Schulz =	64,23	5,46	12,49	7,12	10,70
ab:	47,70	4,03	8,33	7,12	
Rest:	16,53	1,43	4,16		
entsprechend: 100 :		8,6 :	25,1		
im Azaléin: 100 :		8,4 :	23,2		

Gestützt auf die Sätze 9 und 12 können wir also berechnen, dass das analysirte Mischproduct enthielt:

67,2	p.C. Fuchsin
25,3	„ Azaléin und
7,4	„ Wasser und Salze.

14) Das nach der allgemeinen Methode der Einwirkung von Anilin auf Fuchsin dargestellte Anilinblau lässt auf Zusatz von Alkalien das Hydrat einer neuen Base in krystallinischen Flocken fallen. Die Base ist im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, aber sie färbt sich sehr schnell röthlich und violett. Ihre weingeistige Lösung färbt sich mit Säuren tief blau, indem eine Reihe von Salzen entsteht, welche mit kupferartigem Glanze krystallisiren.

15) Ebenso wie viele andere gefärbte Flüssigkeiten absorbiren auch die Anilinfarbstoffe einen Theil des Spectrums und bewirken *dunkle Zonen* in demselben, wenn man sie unmittelbar vor den Eintrittsspalt des Spectralapparates bringt. — Ich suche die Bestimmung der Farbenintensität auf ein vergleichbares Maass zurückzuführen, indem ich — *caeteris paribus* — bestimme, bei welcher Verdünnung noch die Zone zuerst deutlich begränzt auftritt und bei welcher Ver-

dünnung noch die letzten Spuren der Zone sichtbar sind. Die Dicke der Schicht beträgt in allen Versuchen *einen Centimeter*.

Der Merkwürdigkeit halber führe ich hier die Bestimmung für das Acetat, das gewöhnliche Färbematerial, an. Die Farbe ist so intensiv, dass die dunkle Zone erst bei einer Verdünnung von $\frac{1}{40000}$ deutlich begränzt erscheint. Die letzten deutlichen Spuren treten bei $\frac{1}{100000}$ auf; aber selbst bei $\frac{1}{150000}$ ist die Lösung noch deutlich, wenn auch sehr schwach, rosa gefärbt.

Es konnte nach dieser Methode dargethan werden, dass bei scharf getrocknetem Azaléin — entsprechend Satz 11 — *ein Theil* der Masse ohne bedeutenden Einfluss auf die Intensität der Färbung sein muss.

XXXIV.

Weitere Bemerkungen über die Wolframchloride.

Von

C. W. Blomstrand.

Nach dem Erscheinen meiner Abhandlung über die Wolframchloride, (d. J. LXXXII, 403) worin ich die sehr streitigen Angaben über diese Verbindungen zu entwirren suchte, ist über denselben Gegenstand eine vollständige Untersuchung von Forcher in diesem Journale (LXXXVI, 227) erschienen.

Meiner Ansicht nach existiren insgesamt vier bestimmt verschiedene chlorhaltige Verbindungen des Wolframs, nämlich das *Superchlorid* WCl_3 , *Superchlorid-Chlorid* W_2Cl_5 , *Monoxysuperchlorid* WCl_2O und *Bioxysuperchlorid* $WClO_2$. Forcher führt auch vier Verbindungen auf und zwar von ganz gleicher Zusammensetzung.

Es scheint also, dass eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen unseren Angaben herrsche. So heisst es

z. B. in dem Lehrbuche von Otto (letzte Ausgabe Bd. II, S. 1105) nach der Mittheilung der Ergebnisse meiner Untersuchung: „Zu gleichen Resultaten ist auch Forcher gekommen. Er giebt das folgende über die Entstehung der Verbindungen u. s. w.“

Es ist aber diese Uebereinstimmung bei weitem nicht so vollständig, wie es beim ersten Blicke scheinen möchte. Allerdings fallen unsere Ansichten gänzlich zusammen, was die der Wolframsäure entsprechenden WCl_3 , WCl_2O und $WClO_2$ betrifft. Dagegen weichen unsere Ansichten über das *Superchlorid-Chlorid* W_2Cl_5 sehr weit von einander ab.

Ich habe mich desswegen veranlasst gefunden, die von mir mitgetheilte Auffassung des betreffenden Gegenstandes noch einmal zu prüfen.

„Nach Forcher entsteht das *Superchlorid-Chlorid*“ beim „Verbrennen von Wolframmetall oder von WS_2 in Chlorgas, beide Male mit WCl_3 gemengt, von welchem es sich „ebenso wie von dem durch vorhandene Feuchtigkeit zugleich entstandenen zinnoberrothen Oxychlorid durch Sublimation trennen lässt, da sein Siedepunkt in der Mitte „zwischen denen beider liegt.“ (Welche Methode die beste Ausbeute gebe, ist nicht deutlich zu ersehen, da S. 232 angegeben wird, dass die Verbindung beim Verbrennen von W in Cl „in grösserer Menge“ entstehe, „in geringerem „Maasse“ aus WS_2 , S. 231 dagegen „dass sich bei Anwendung von WS_2 , nachdem sich zuerst röthlichgelbe Flocken „($WClO_2$ und WCl_2O) und röthliche Tropfen von Chlorschwefel gezeigt haben, die dunkelrothe Verbindung (das „fragliche W_2Cl_5) in schönen Krystallen auftrete, begleitet „von einer geringen Menge der schwerschmelzbaren violetten Masse (WCl_3), die vorzüglich beim Verbrennen von W „in Cl entsteht“ (W_2Cl_5 also Hauptproduct von WS_2). Jedenfalls muss es hiernach in beiden Fällen ohne Schwierigkeit rein erhalten werden. Ausserdem soll sich das W_2Cl_5 bilden „auch in ziemlicher Menge, wenn man über Stickstoffwolfram Chlorgas leitet, und schliesslich beim Erhitzen eines Gemenges von WO_3 und Kohle, wo noch Kohlenstücke vorgelegt waren, im Chlorstrom.“

Es ist also die Darstellung dieses Superchlorid-Chlorids keineswegs misslich.

Ich habe nun meinerseits als die allein anwendbare Darstellungsmethode des W_2Cl_3 die Dechlorisation des Superchlorides in Wasserstoff angeführt und nur um das Verhalten des Superchlorides gegen Wasser zu erklären, weil die entstehende Säure anfangs nimmer unmittelbar die rein gelbe Farbe annimmt, (S. 428) geäußert, dass überhaupt W_2Cl_3 *wahrscheinlich* in geringer Menge bei Darstellung des Superchlorides entstehe, doch aber (S. 421) nur spurenweise und kaum in bestimmbarer Menge. —

Ich lasse jetzt die Beschreibung der *Eigenschaften*, wie sie von Forcher und von mir angegeben sind, zum näheren Vergleich folgen:

Nach Forcher.

Farbe, dunkelroth in mehreren Schattirungen je nach seiner Vertheilung, so in feinen Nadeln, der Chromsäure ähnlich, mit einem Stich in's Bräunliche, in grösseren Krystallen dunkel purpurroth und in geschmolzenen Massen fast schwärzlich roth mit metallischem Schein.

Dampf der salpetrigen Säure gleich.

Flüchtiger als das violette WCl_3 und nur von dem zinnberrothen (WCl_2O) übertroffen.

Verwandelt sich in feuchter Luft nach und nach in gelblichgrünes Wolframsäurehydrat. Mit Wasser zusammengebracht werden die Krystalle zuerst unter Zischen bläulich-grün, dann

Nach Mir.

Farbe, dunkel schwarzgrau ohne die violette Nuance des Superchlorides, das seinerseits jede auch die leiseste Neigung in's Rothe entbehrt. Krystallisirt sehr leicht in glänzendeschwärzlichen Nadeln und erstarrt auch nach dem Schmelzen hübsch krystallinisch.

Farbe des Gases grüngelb.

Verflüchtigt sich bedeutend schwieriger als das Superchlorid.

Zerfließt in feuchter Luft zur schwarzblauen Masse. Zersetzt sich mit Wasser unter hörbarem Zischen und starker Wärmeentwicklung mit Abscheidung eines blauschwarzen Oxydes, während

ziemlich bald grünlichgelb ($WO_3, 2.HO$).

Löst sich in Alkalien unter etwas Wasserstoffentwickelung allmählich auf, wobei vorübergehend eine blaue Färbung bemerkt wurde.

(Ueber das ausnahmsweise entstehende blaue Oxyd, s. unten).

die Flüssigkeit eine intensiv grünelbe Farbe annimmt.

Mit Alkalien dieselbe Erscheinung, nur wo möglich noch schneller und intensiver.

Ebenso Chlorwasserstoffsäure, womit das blaue Oxyd beliebig lange gekocht werden kann, ohne die dunkle Farbe zu verlieren; die Flüssigkeit beinahe undurchsichtig schwarzgelb.

Bei dieser Uebersicht möchte es kaum Jemandem einfallen, die beiden beschriebenen Körper für identisch anzusehen. Es zeigen jedoch die Analysen dieselbe Zusammensetzung wie es scheint unzweideutig an:

W_2Cl_3 ber.	Gefunden von mir.			von Forcher.	
W = 50,90	50,40	50,89	50,19	50,61	50,85
Cl = 49,10	—	—	—	47,89	—
100,00	99,35			98,50	

Das von Forcher beschriebene Superchloridchlorid, das jedenfalls in ziemlicher Menge, zuweilen sogar als Hauptproduct bei der Darstellung der Wolframchloride entstehen soll, war mir schon im Voraus hinreichend bekannt. Es musste ganz einfach das ursprüngliche dunkelrothe, in violettbraunes Oxyd sich zersetzende Chlorid von Wöhler und Malaguti (das Malaguti'sche Superchloridchlorid, womit Forcher seine Verbindung als identisch ansieht, war geradeaus das jetzige WCl_2O), so wie weiter das dunkelbraunrothe, in grossen quadratischen Prismen krystallisierende Superchloridchlorid von v. Borch darin zu suchen sein. Unsere Ansichten über die Wolframchloride waren also durch die Untersuchung von Forcher zum Theil wiederum in das alte Gleis eingeführt

Ich hatte in meiner oben cit. Abhandl. das Superchloridchlorid von v. Borch für ein Gemenge von WCl_3 und WCl_2O erklärt. War ich also dabei in Unrecht, weil nun

eine neue Untersuchung die Auffassung v. Borch's vollkommen zu bestätigen schien, und diess um so mehr, da sie, wie es die Abhandlung von Forcher anzunehmen veranlasst, ohne Kenntniss seiner Resultate angestellt war?

Es war mir keinen Augenblick zweifelhaft, dass der fragliche dunkelrothe Körper Sauerstoff enthielte. Möglicherweise war er nur ein selbstständiges sehr sauerstoffarmes Oxychlorid, statt, wie ich es bisher angenommen hatte, ein mechanisches Gemenge von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Verbindungen.

Es wäre mir in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse gewesen, wenn ich hier wirklich, wie es am wahrscheinlichsten war, das Oxychlorid $W_2Cl_5O(WCl_5 + WCl_2O)$ zu suchen hätte.

Es musste also vor allem meine Aufgabe sein, den in Rede stehenden Körper in hinreichender Menge zur genaueren Untersuchung darzustellen, was nach den Angaben von Forcher zu urtheilen sehr leicht scheint. Es waren mir übrigens die Wolframpräparate von v. Borch in der hiesigen akademischen Sammlung zugänglich, worunter sich auch ausgezeichnete Proben von der vom Verf. selbst mit $WCl_2 + WCl_3$ signirten Verbindung vorfanden. (Dass ich in diesen Proben einen Gehalt an WCl_3 aufgefunden hatte, war mir für jetzt nicht hinlänglich.) Es musste jedenfalls der Körper leicht dargestellt werden, und doch suchte ich ihn vergebens aus metallischem W, aus WS_2 und WO_3 mit Kohle in grösserer Menge zu erhalten. Wie bei allen meinen früheren Versuchen erhielt ich immer neben dem gelblichen $WClO_2$ und den leicht zinnoberrothen krystallinischen Flocken des WCl_2O nur sehr unbedeutende Mengen des dunkelrothen, in dicken Krystallen anschliessenden Superchloridchlorids der resp. Verf.

Es musste allerdings ein verschiedenes Verfahren die verschiedenen Resultate veranlasst haben. Worin aber die Ursache eigentlich lag, liess sich bei genauerer Prüfung leicht einsehen.

Von Anfang an hatte ich mir bei meinen Versuchen zur Regel gemacht, die im ersten Stadium der Einwirkung

auf metallisches Wolfram oder ein anderes Material, wie es scheint unerlässlich entstehenden Oxychloride wegzutreiben, um somit die sauerstofffreien Verbindungen rein zu erhalten. Statt dessen liess ich denn das gemengte Product sich beliebig absetzen und sublimirte nachher das Gemenge, oder, noch besser, ich stellte erstens z. B. durch ein sehr sauerstoffhaltiges WS_2 die beiden Oxychloride ($WClO_2$ und WCl_2O) in grösserer Menge dar, führte nachher, wenn das WS_2 verbrannt war, metallisches Wolfram in die Sublimationsröhre ein, liess es seinerseits in Chlorgas verbrennen, und hatte mir somit ein so zu sagen künstliches Gemenge von Oxychloriden mit WCl_3 bereitet. Beim Sublimiren des sämtlichen Productes nach dem anderen Ende des Rohres, war das weisse Oxychlorid schon gänzlich verschwunden. Die leicht schmelzbare, dunkelrothe Masse gab bei wiederholtem, vorsichtigeren Sublimiren in beliebiger Menge die schönsten Krystalle vom gesuchten Körper, sowohl beim Verdampfen als beim Erstarren nach dem Schmelzen, welche in jeder Hinsicht mit dem von v. Borch und Forcher beschriebenen Superchlorid übereinstimmen.

Nachdem ich die rechte Darstellungsmethode gefunden hatte, war es nun weiter zu entscheiden, ob aus dem ursprünglichen Gemenge nur, wie ich schon früher angegeben habe (cit. Abh.), sich WCl_3 und $WClO_2$ zu $2.WCl_2O$ vereinigt hatten oder nebedem beim Ueberschuss des WCl_3 , in einem späteren Stadium der Reaction WCl_3 und WCl_2O zu der mit Wahrscheinlichkeit angenommenen W_2Cl_5O chemisch verbunden.

Wie gewöhnlich hatte ich die lange Sublimationsröhre durch hin und wieder angebrachte Verengungen in mehrere Abtheilungen zur Aufnahme der mehr oder minder flüchtigen Sublimate vertheilt. Nach Forcher soll das W_2Cl_5 , also meiner Vermuthung nach das W_2Cl_5O , in dieser Hinsicht in der Mitte zwischen dem WCl_3 und WCl_2O liegen. Es wurde aber alles ohne Ausnahme, was ich als reines Product ansehen konnte, durch die Analyse nach der Formel WCl_2O zusammengesetzt befunden. Es möchte zu entschuldigen sein, dass ich es nicht der Mühe werth hielt,

den minder flüchtigen Theil der Analyse zu unterwerfen, da beim Sublimiren in gelinder Hitze ein augenfälliger Gehalt von dem dunkelvioletten kaum krystallinisch erstarrenden Superchloride sich nachweisen liess. Wendet man eine stärkere Hitze an und besonders wenn man sich mit dem nach dem Schmelzen erstarrenden Klumpen genügen lässt, kann wohl die Hälfte oder mehr von der ganzen Masse, wie hübsch krystallinisch und wie schön dunkelroth sie auch erscheinen mag, nur leicht nachzuweisendes Superchlorid ausmachen.

An. 1. 1,952 Grm. schön krystallisirte Substanz, theils in kurzen, selbstständig ausgebildeten, theils in langen quadratischen Prismen, der rückständigen WCl_3 am nächsten, gab 1,036 WO_3 und 3,295 $AgCl$.

An. 2. 0,638 Grm., vor dem Vorigen verflüchtigt, gab 0,336 WO_3 und 0,259 $AgCl$.

An. 3. 1,074 Grm. von einer anderen Bereitung, ausgezeichnet krystallisirt und schön dunkelroth, gab 0,572 WO_3 .

Berechn. nach WCl_2O .	Gefunden.		
	1.	2.	3.
W = 53,80	W = 53,10	52,70	53,31
Cl = 41,53	Cl = 41,72	40,68	—
O = 4,67			
100,00			

Der mehrfach beschriebene dunkelrothe Körper lässt sich also keineswegs als selbstständige Verbindung auffassen. Ebensowenig der Formel W_2Cl_5 der neueren wie WCl_2 der älteren Verfasser entsprechend, muss ihm auch die Formel des Oxychlorides W_2Cl_5O abgesprochen werden.

v. Borch erhielt aus metallischem Wolfram neben einer geringen Menge vom rothem WCl_2O nur das sogenannte Superchloridchlorid. Die ganze Masse des Superchlorids, das im genannten Falle immer in vorzüglicher Menge entstehen muss, wenn man übrigens wirklich metallisches Wolfram und nicht eher ein niederes Oxyd unter den Händen hat, war also in dem dunkelrothen Gemenge eingeschlossen.

Forcher hat dagegen die Gegenwart des Superchlorides erkannt und nur im Sublimat von mittlerer Flüchtigkeit

keit seines W_2Cl_5 gefunden. Bei erneuter umsichtiger Sublimierung hatte er vielleicht nicht voraussetzen können, dass die niedere Chlorverbindung eines Metalles die höhere in Flüchtigkeit überträfe.

Wahrscheinlich sind von Forcher nicht jene „zarten krystallinischen Gebilde,“ sondern „die geschmolzenen Krusten“ der Analyse unterworfen (die Abhandlung giebt nichts darüber an). Geschmolzene Krusten deuten aber auf eine wenn nicht überwiegende, doch jedenfalls sehr bedeutende Menge des Superchlorides (z. B. im Verhältniss $WCl_3 : WCl_2O$, was 49,80 W und 48,03 Cl entspricht, gefunden 50,61 W, 47,89 Cl. Vergl. meine cit. Abh. p. 422). Waltet das WCl_2O vor, wird seine schon für sich sehr ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit durch den Gehalt des Superchlorides nur noch mehr gesteigert, so dass der geschmolzene, dunkelweinrothe Tropfen beim Erstarren in die schönsten Krystallen so zu sagen augenblicklich zerfliesst. Beim Erstarren ohne im mindesten Krystallnadeln auszuschiessen ist das Superchlorid schon als rein anzusehen.

Bei einer Gelegenheit hatte jedoch Forcher das wahre W_2Cl_5 unter den Händen gehabt, als er nämlich ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle mit vorgelegten Kohlenstücken der Hitze eines Verbrennungsofens aussetzte. Es zeigt diess das beim Zersetzen durch Wasser in grösserer Menge entstehende blaue Oxyd deutlich an. Dass er aber das W_2Cl_5 , das er in dem bei weitem schwerflüchtigsten Theile zu suchen gehabt hätte, jedenfalls in sehr geringer Menge und nimmer in reinem Zustande erhalten, geschweige denn analytisch bestimmt, geht sowohl aus den Eigenschaften dieses Körpers wie aus der Beschreibung des gesammten bei der genannten Reaction erhaltenen Products nicht minder deutlich hervor (cit. Abh. p. 230).

Die blaugrünliche Färbung der Säure, die aus dem Superchloride bei Einwirkung des Wassers gewöhnlich entsteht, hatte mir das spurenweise Auftreten des W_2Cl_5 beim Darstellen des WCl_3 wahrscheinlich gemacht. Es folgt von selbst, dass die letztgenannte Methode vor Anderen das Entstehen des W_2Cl_5 veranlassen muss. Metallisches Molybdän z. B. giebt ausser den Oxychloriden nur das Chlorid

MoCl_2 ; MoO_3 und Kohle bei starker Glühhitze und überschüssiger Kohle in ziemlicher Menge auch das Sesquichlorür (Mo_2Cl_3). Je stärker die Hitze, je mehr Kohlen und je schwächer der Chlorstrom, je mehr müssen von den niederen Haloidverbindungen entstehen.

Zur Reindarstellung des W_2Cl_5 ist die Methode mittelst Reduction des WCl_3 in Wasserstoff die allein zweckmässige. Dass „die Versuche auf diese Weise eine chlorärmere Verbindung darzustellen (Forcher ebensowenig wie früher v. Borch und Riche) kein befriedigendes Resultat ergaben,“ ist auffallend genug. Das Verfahren, das man einzuhalten hat, um auch eine grössere Menge des Superchlorides in ganz reines, jodscheswarzes W_2Cl_5 zu verwandeln, ist im höchsten Grade einfach. Man benutze zum Erhitzen eine gewöhnliche einfache Spirituslampe, bewege die breit flatternde Flamme hin und her und sublimire wiederholte Male zum Schluss am vortheilhaftesten in Kohlensäure. Ein wenig Geduld und gehörige Aufmerksamkeit auf das Mässigen der Hitze ist alles was zum Gelingen des Versuchs von Nöthen ist. Eine 12 Stunden Zeit andauernde gleichmässige Hitze, wie sie Forcher anwendete, musste leicht zu weit einwirken.

In Zusammenhang hiermit will ich eine Reaction erwähnen, die nicht ohne Interesse ist. Es war mir besonders angelegen, die Existenz oder Nichtexistenz des muthmaasslichen Oxychlorides $\text{W}_2\text{Cl}_5\text{O}$ zu bestätigen. Es bilden sich nun die sauerstoffreicheren Oxychloride nicht selten direct bei Einwirken des Chlors auf die resp. Oxyde, z. B. MoO_2Cl aus $\text{MoO}_2 + \text{Cl}$ u. s. w.; es liesse sich denn annehmen, dass umgekehrt die niederen Chloride beim Erhitzen in Sauerstoff zu Oxychloriden werden. Existirt also das $\text{W}_2\text{Cl}_5\text{O}$ so muss es wahrscheinlich aus $\text{W}_2\text{Cl}_5 + \text{O}$ entstehen. Es zeigte sich allerdings beim Anstellen des Versuches, dass W_2Cl_5 in reinem Sauerstoff im eigentlichen Sinne des Wortes zum Oxychlorid verbrannte, und zwar mit einer deutlich wahrnehmbaren, weisslichen Flamme, indem die schwerschmelzbare, schwärzliche Masse auf einmal ins Schmelzen gerieth, mit braunrother Flamme verdampfte und beim Erkalten in schönen rothen Nadeln anschoss.

Das Sublimat war aber nichts als als WCl_2O , das sich also unter gleichzeitigem Aufnehmen von Sauerstoff und Abgeben des Chlors gebildet hatte: $W_2Cl_3 + O_2 = W_2Cl_4O_2 + Cl$. Das WCl_2O lässt sich im Sauerstoff unverändert umsublimiren, geht aber nach und nach unter weiterem Verlust von Chlor schliesslich in das gelbliche Oxychlorid über.

Zu dem das vorige Mal über die Wolframchloride Mitgetheilten habe ich also im Wesentlichen nichts Neues zu fügen.

Im Uebrigen auf die cit. Abhandl. verweisend will ich zur weiteren Erkenntniss der vier Chloride noch die durch besondere Versuche festgestellten Schmelzpunkte derselben anführen.

Es schmilzt also:

W_2Cl_3 bei 244° C.

WCl_3 „ 129° „

WCl_2O „ 204° „

$WClO_2$ „ 265° „

Die letzte Angabe ist der Abhandlung von Forcher entnommen.

Uebrigens machen diese Zahlen auf keine grössere Schärfe Anspruch. Sie zeigen aber die relativen Schmelztemperaturen jedenfalls mit hinreichender Genauigkeit an.

In gewöhnlichen Fällen verdampft das $WClO_2$ ohne zu schmelzen. Ebenso lässt sich sogar das WCl_2O ohne Schmelzen verdampfen, während, wie es scheint, bei den sauerstofffreien Verbindungen der flüssige Zustand dem dampfförmigen vorausgehen muss. So erklärt sich daraus, dass WCl_2O flüchtiger als WCl_3 erscheinen kann, obgleich sein Schmelzpunkt höher liegt. Das oft besprochene Gemenge von WCl_2O und WCl_3 fängt schon bei circa 170° zu schmelzen an. Es ist also leichter schmelzbar als die Gemengtheile, wenn sie jeder für sich erhitzt werden, was aber eben so wenig auf eine chemische Verbindung hindeutet, wie z. B. bei den leicht zu schmelzenden Gemengen von fetten Säuren und natürlichen Fettarten.

Es wird mir also zum Schlusse erlaubt sein, was ich cit. Abh. p. 423 anführte, noch einmal wörtlich zu wieder-

holen: „Was das frühere Wolframchlorid (resp. Superchloridchlorid) besonders auszeichnet, die dunkelrothe Farbe und das leichte Krystallisirtwerden, verdankt es ausschliesslich dem Oxychlorid WCl_2O .“

Es konnte vielleicht überflüssig erscheinen, die einfache Thatsache, dass kein sauerstoffreies Wolframchlorid von rother Farbe existire, so weitläufig wie ich es gethan habe zu besprechen. Weil aber die Chemiker, die sich bisher mit dem Gegenstande beschäftigten, ohne Ausnahme die Sache anders aufgefasst haben, und wie es scheint fortwährend auffassen, schien es mir dringend nöthig, die Beweisführung zur Bestätigung meiner Ansicht ausführlicher darzulegen.

Ich benutze diese Gelegenheit, um anzuzeigen, dass ich seit einiger Zeit mit einer Untersuchung der *Metallsäuren des Euxenits* beschäftigt bin. Es ist allerdings noch zu früh, mich über die Identität oder Nichtidentität der Euxenitsäure mit der Unterniobsäure von Rose bestimmter auszusprechen, besonders weil ich jene Säure von Rose noch zu wenig aus eigener Erfahrung kenne. Jedenfalls sind sie einander im höchsten Grade ähnlich. So giebt z. B. auch die Euxenitsäure zwei Chloride, ein weisses und ein gelbes, ähnlich constituirte Natronsalze u. s. w., was aber doch die vollkommene Identität bei Weitem nicht hinreichend beweist.

Es wird das Nähere bei einer anderen Gelegenheit mitgetheilt werden.

Lund, April 1863.

XXXV. Notizen.

1) Fehlerquellen bei Erkennung des Arsens durch Elektrolyse und im Marsh'schen Apparat. Unreinheit der Schwefelsäure.

Da Bloxam bei seinen früheren Versuchen (d. dies. Journ. LXXXVI, 44) eine von Arsen völlig freie Schwefelsäure nicht hatte bekommen können, so prüfte er die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur Reinigung derselben auf ihren Werth (*Journ. Chem. Soc. XV, 52*). Er versuchte dieselbe durch Erhitzen mit Chlornatrium und mit Chlorwasserstoffgas vom Arsen zu befreien, aber vergeblich; 6fach fractionirte Destillation mit und ohne chromsaures oder übermangansaures Kali und erneute Fractionirung der letzten Antheile führten eben so wenig zum Ziel, wie die Behandlung mit einem 5stündigen starken galvanischen Strom. Endlich beschloss der Verf. die Schwefelsäure selbst darzustellen, indem er schweflige Säure mit Hülfe von Kohle, Kupfer oder Quecksilber aus Schwefelsäure entwickelte und dieselbe durch platinisirten Bimstein oder Stickoxyd oxydirte. In allen diesen Fällen war das erhaltene Product doch nicht frei von Arsen, weil theils die zur Erzeugung der schwefligen Säure dienende Schwefelsäure damit behaftet war und das Waschwasser der schwefligen Säure die Arsenverbindung nicht ganz entzog, theils weil das Platin des Bimsteins und das Kupfer arsenhaltig waren.

Nur wenn aus krystallisirtem schwefligsaurem Natron in niedrer Temperatur die schweflige Säure durch Schwefelsäure ausgetrieben und das Stickoxyd aus Salpeter, Eisenvitriol und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde, zeigte das erhaltene Product bei der Elektrolyse keine Spur Arsen.

Nun prüfte der Verf. die reinste käufliche Schwefelsäure, welche notorisch aus sicilianischem Schwefel bereitet war und fand auch sie deutlich arsenhaltig. Er verschaffte sich sicilianischen Schwefel, verbrannte ihn und oxydirte die schweflige Säure mit aus Salpeter, Eisenvitriol und Schwefel-

säure (wie zuletzt) entwickeltem Stickoxyd. Auch diese war arsenhaltig. Eine genaue Analyse von 500 Grm. des Schwefels wies im Rückstand das Arsen neben Eisen und Blei nach [trotz dessen, dass der Verf. die 500 Gr. Schwefel verbrannt hatte! D. Red.].

Daraus schliesst der Verf. freilich nicht, dass jeder sicilische Schwefel Arsen enthält. Aber man darf nicht eine daraus bereitete Säure ohne Weiteres als arsenfrei ansehen.

In Bezug auf seine frühere Mittheilung, dass Arsensäure elektrolytisch nicht zu erkennen sei, corrigirt sich der Verf. dahin, dass diess doch möglich sei, nur entwickelte sich das Arsenwasserstoff nicht so schnell als aus arseniger Säure.

2) Ueber ein Verfahren, Chlor an Stelle von Wasserstoff in organische Verbindungen einzuführen.

Die Einwirkung des Chlors auf organische Körper, welche bekanntlich zuweilen sehr träge und selbst unvollständig im diffusen Lichte ist, wird nach Hugo Müller (*Journ. Chem. Soc.* XV, 41) sehr wesentlich beschleunigt und vervollständigt, wenn man Jod mit zu Hülfe nimmt, wie auch Brown zuerst schon an der Einwirkung des Chlorjods auf Pyromekonsäure beobachtet hatte.

Der Verf. unterwarf das Benzol in grösseren Mengen, nachdem es mit Jod gesättigt war, der Einwirkung des Chlors. Anfangs wurde alles Chlor absorbirt, bis JCl entstanden war, dann begann Salzsäureentwicklung und es bildeten sich successive $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}H_4Cl_2$, $C_{12}H_3Cl_3$ und schliesslich eine schöne krystallinische Verbindung, die sich auch aus der Burmesa-Naphtha erzeugte.

Das Jod scheint hier nur als Verdichter des Chlors zu wirken, wie es Hofmann am Chlor in einigen Superchloriden, z. B. dem Antimonchlorid, beobachtete, aber letztere wirken noch weit energischer und bewirken höhere Chlorirung; denn Fünffachchlorantimon wandelt das Benzol auf einmal in eine schön krystallisirte Verbindung um, und zer-

setzt in der Wärme die Bernsteinsäure in lauter flüchtige Producte.

Benzoësäure, nebst Jod in Chloroform gelöst, wird durch Chlorgas sehr schnell angegriffen.

Eisessig, in welchem man Jod gelöst hat, wird durch Chlor in der Kälte nicht afficirt, beim Kochen aber bildet sich leicht auch im Dunkeln Monochloressigsäure und bei weiterer Einwirkung ein höheres Chlorsubstitut welches bei 0° nicht erstarrt. Hierbei entsteht aber auch stets ein wenig Jodessigsäure.

Der mit Jod angeschwängerte Schwefelkohlenstoff wird durch Chlor äusserst leicht in Chlorkohlenstoff, Chlorschwefel und eine sehr flüchtige stechende Substanz (Kohlenchlor-sulfid?) verwandelt.

3) Ueber das Verhalten des Chlors zu weinsaurem Kupferoxyd - Kali.

Von E. Millon.

(*Compt. rend. t. LV, p. 513*).

Chlorgas wirkt auf die Lösung des weinsauren Kupferoxyd-Kalis merkwürdig ein; schon nach einigen Augenblicken entsteht eine neue Verbindung welche Kupferoxydul enthält und später bildet sich sogar ein Niederschlag von freiem Kupferoxydul. Ein Ueberschuss von Kali in der weinsauren Kupferlösung ist zur Entstehung der erwähnten Erscheinung nothwendig. Man leitet das Chlorgas in die Kupferlösung, wodurch sich diese fast augenblicklich trübt, grünlich färbt und einen gelben Niederschlag abscheidet. Entfernt man diesen Niederschlag und fährt mit dem Einleiten des Chlors fort, so entsteht nun ein orange-gelber Niederschlag und wenn man kein Chlor mehr einleitet, so bildet sich beim Stehen der Flüssigkeit ein dritter rother Niederschlag. Der orangefarbene Niederschlag ist ein Gemenge des gelben mit dem rothen, welche beide bestimmte Substanzen sind. Ein Ueberschuss von Chlor würde die drei Producte lösen.

Ebenso wie Chlorgas wirken die unterchlorigsauren Salze

des Kalks, Natron oder Kali und man kann die Erscheinung am besten studiren wenn man zu der Kupferlösung ungefähr $\frac{1}{2}$ des Volums concentrirte Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusetzt, das Erscheinen des gelben Körpers abwartet, dann mit einem Glasstab umrührt und abfiltrirt. Es läuft eine blaue Flüssigkeit ab, welche auf abermaligen Zusatz von unterchlorigsaurem Salze wieder einen gelben Niederschlag giebt. Diess wiederholt man drei bis viermal, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Beobachtet man diese Vorsichtsmassregeln nicht, so entsteht der gelbe Körper nicht in reinem Zustande oder bildet sich gar nicht. Wenn man z. B. einen zu grossen Ueberschuss des unterchlorigsauren Salzes anwendet, welches auf die organische Substanz und auf die Kupfersalze gleichzeitig wirkt, so verschwindet der gelbe Niederschlag und es entsteht eine bläuliche Masse die hauptsächlich aus oxalsaurem Kupferoxyd besteht, und bei noch mehr unterchlorigsaurem Salz verschwindet auch dieser Niederschlag und es entsteht unter starker Sauerstoffentwicklung schwarzes wasserfreies Kupferoxyd.

Der gelbe Körper, das erste Product der durch Chlor bewirkten Reduction, besteht aus 1 Aeq. ameisensaurem Kupferoxydul verbunden mit 1 Aeq. kohlsaurem Kalk, wie sich auch aus den Reactionen dieser Körper ergibt.

Dieselbe merkwürdige Affinitätsentwicklung tritt auch ein, wenn man statt der Weinsäure Citronen- oder Benzoesäure anwendet, ja selbst bei Ersetzung der organischen Säuren durch Zucker oder Glycerin. Für jeden dieser organischen Körper ist aber der Gang der Erscheinung ein etwas anderer, namentlich erfordert sie bei allen mehr Zeit als bei Weinsäure. Bei einigen muss man das Gemisch bis zum Sieden erhitzen und man erhält öfter Kupferoxydul als den gelben Körper.

Die constante Erscheinung aber, der wesentliche Punkt ist die Bildung des Kupferoxyduls auf Kosten des Oxyds bei Gegenwart von Chlor und Wasser. Das Chlor wirkt hier reducirend, es stört ohne Zweifel das Gleichgewicht der Moleküle in den organischen Körpern, Weinsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Zucker oder Glycerin und oxydirt sie zunächst, zugleich aber tritt eine Trennung der Elemente

der organischen Substanz ein, und die Bildung neuer Verbindungen unter welchen sich eine stark reducirende befindet, welche das Kupferoxyd in Oxydul umwandelt.

4) Umwandlung der Aconitsäure durch Natriumamalgam.

Kekulé hat gezeigt, dass sich die Itacon- und Citraconsäure in Berührung mit Natriumamalgam direct mit Natrium verbinden und ohne Wasserstoffentwicklung in Pyroweinsäure übergehen, sowie, dass ihre Homologen, die Fumar- und die Aepfelsäure durch dieselbe Reaction in Bernsteinsäure umgewandelt werden. Dessaignes hat vor einigen Jahren gefunden, dass die Aconitsäure, wenn man sie zweibasisch annimmt, isomer mit Fumar- und Aepfelsäure wäre und wie diese die Bernsteinsäuregährung erleiden kann.

Es fragt sich nun ob sie durch Natriumamalgam auch die gleiche Umwandlung erleidet. Auf den ersten Anblick scheint diess nicht so zu sein, denn wenn man nach Dessaignes (*Compt. rend t. LV p. 510*) die Lösung der Säuren mit Natriumamalgam zusammenbringt, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen das sehr langsam wird, wenn die Säure gesättigt ist. Als die Operation mehrere Tage fortgesetzt wurde, während man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure, zuletzt einen Ueberschuss dieser Säure zugesetzt hatte gab die im Wasserbade verdampfte Flüssigkeit nach dem Ausziehen mit Alkohol, Abdunsten desselben und Behandeln des Rückstandes mit Aether eine Säure, welche weder Aconitsäure, noch Bernsteinsäure war, obwohl sie sich beiden und besonders der letzteren durch gewisse Eigenschaften nähert. Sie ist löslicher in Wasser als Aconitsäure; 100 Th. Wasser lösen 18,62 p.C. Aconitsäure bei 13°—14° und 40,52 Th. der neuen Säure. Sie krystallisirt selbst aus concentrirter Lösung langsam und bildet strahlige Scheiben, deren einzelne Krystalle grösser als die der Aconitsäure sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155°, sie färbt sich erst über 200, rasch erhitzt giebt sie ein weisses Sublimat und lässt einen braunen Rückstand. Mit concentrirter Salpetersäure kann

sie ohne Veränderung zu erleiden gekocht werden und nähert sich in dieser Beziehung der Bernsteinsäure, nicht aber der Aconitsäure welche von Salpetersäure zersetzt wird.

Diese zwei Säuren fallen im freien Zustande nicht: salpetersaures Silber-, Kupfer-, Quecksilberoxyd, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Eisenchlorid. Aconitsäure fällt Chlorzink und salpetersaures Quecksilberoxydul, die neue Säure fällt beide Reagentien nur in concentrirter Lösung. Die Auflösungen der beiden Säuren, unvollständig mit Ammoniak gesättigt, fallen salpetersaures Silberoxyd. Das Silbersalz der neuen Säure, anfangs flockig, wird nach einigen Stunden dichter, ein wenig körnig, ohne deutlich krystallinisch zu sein. Das neutrale Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid gerade wie aconitsaures Ammoniak.

Die Bernsteinsäure unterscheidet sich von der neuen Säure dadurch dass sie selbst im freien Zustande salpetersaures Silberoxyd fällt und dass ihr neutrales Natronsalz leicht krystallisirt; das Natronsalz der neuen Säure krystallisirt nicht; ihr sublimirtes neutrales Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid wodurch sie sich der Bernsteinsäure nähert und von der Aconitsäure entfernt.

Die Analyse der freien Säure gab: 40,28 C und 4,49 H; das Silbersalz 64,82 p.C. Ag, welche Zahlen weder mit $C_{12}H_{16}O_{12}$ noch mit $C_{12}H_{18}O_{12}$ übereinstimmen.

Der Verf. will die weitere Ausführung des Gegenstandes Kekulé überlassen, der sich gleichfalls damit beschäftigt.

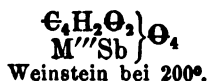
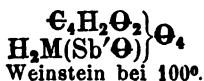
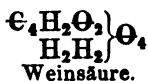
5) Ueber die Basicität der Weinsäure und Citronensäure

theilt H. Schiff (*Compt. rend. t. LV, p. 511*) folgendes mit:

Die Formel der bei 200° getrockneten Antimontartrate ist schon oft besprochen und in innige Beziehung zur Existenz von Säuren gebracht worden, welche sich bei Untersuchung der Umwandlungen der Weinsäure ergaben. Von den Formeln



ausgehend haben Laurent und Gerhardt die bei 200° getrockneten Salze als Isotartrate $\text{C}_4\text{H}_2\text{M}(\text{Sb}\Theta)\Theta_4$ angesehen. Der Verf. hat früher gezeigt, dass man nicht nothwendig die Existenz einer andern Säure in diesen Verbindungen anzunehmen brauche. Gegenwärtig wo viele Chemiker sich für die tetratypische Natur der Weinsäure entschieden haben, möchten folgende typische Formeln die allgemeinste Annahme finden:



Boraxweinstein bei 285° (Soubeiran)



Wismuthweinstein bei 100° (Schwarzenberg)



Weinsaures Antimonoxyd (Antimonylsalz) bei 190° (Berzelius)



Eisenweinstein (Wittstein)



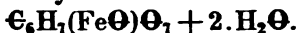
Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen gemacht zur Begründung dieser Annahmen und besonders die Reactionen einer frisch bereiteten Lösung von bei 220° getrocknetem Antimonweinstein untersucht; diese Reactionen weichen aber in nichts von denen des gewöhnlichen Salzes ab. Die neue Säure, welche Berzelius aus dem bei 220° getrockneten Salz erhalten haben wollte, indem er es durch HS in alkoholischer Lösung zersetzte, ist Aetherweinsäure.

Ferner hat der Verf. das grüne Chromoxydtartrat, welches dieselbe Zusammensetzung hat, direct mit der Isoweinsäure dargestellt.

Durch Trocknen des basisch weinsauren Bleioxyds $\text{Pb}\Theta_2$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Pb}_2\Theta_6$ bei 130° entstand ein Salz welches 4 Aeq. Metall enthält die 4 Aeq. H in der Weinsäure ersetzen. Die Zusammensetzung dieses Tartrats ist $\text{C}_4\text{H}_2\text{Pb}_4\Theta_6$. Dadurch glaubt der Verf. bewiesen zu haben, dass die Isotartrate nicht identisch mit den bei 200° getrockneten Tartraten sind und dass die Weinsäure 4 Aeq. H enthält, welche durch ein Metall ersetzt werden können.

Auf diese Resultate hin machte der Verf. einige Versuche mit der Citronensäure. Das bei gewöhnlicher Tem-

peratur getrocknete und in Wasser vollständig unlösliche citronensaure Eisenoxydul hat die Zusammensetzung



Bei 150° verliert dieses Salz 3 Mol. Wasser und man erhält eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7$, dieses Salz ist in Wasser löslich und giebt bei der Zersetzung Citronensäure. Der Verf. erhielt auch ein Eisenoxydsalz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{Fe}'''\text{O}_7$, das dem weinsäuren Antimonylsalz $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SbO})\text{Sb}'''\text{O}_6$ zu vergleichen ist.

Ein Kupfersalz $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}_4\text{O}_7$, welches 4 Aeq. Metall an Stelle von 4 Aeq. H der Citronensäure enthält, entsteht beim Trocknen des basischen Salzes: $\text{CuHO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

Diese Versuche zeigen, dass die Weinsäure und die Citronensäure gleichatomige Salze liefern können, und dass sie nicht zweibasisch sind wie man bisher annahm, sondern zu den vierbasischen Säuren gehören.

6) Synthese der Paramilchsäure.

Durch die Einwirkung von „Glykolmonochlorhydrin“ auf Cyankalium, oder auch von Baryumglykolsulfat auf letzteres hatte ich eine gelbliche, syrupdicke Flüssigkeit erhalten, welche beim Kochen mit Alkalilösung Ammoniak entwickelte, während sich das Alkalisalz einer Säure bildete, die alle Eigenschaften der Milchsäure besass und deren Zinksalz auch die Formen des Zinklactates zeigte.

Ich suchte nun etwas grössere Mengen dieser Säure zu bereiten, namentlich auch, indem ich einen anderen als den bisherigen Weg zur Darstellung des Zinksalzes einschlug, welcher mich auf früher ganz natürlicher Weise übersehene Thatsachen führte. Ich zersetzte nämlich nicht mehr das durch Kochen des Glykolmonocyanhydrins mit Natriumhydrat entstandene, durch Lösen in absolutem Alkohol von Natriumcarbonat getrennte Natriumlactat mit Zinksulfat, sondern fügte etwas überschüssige Salzsäure zum Natriumsalz und zog die Milchsäure durch Schütteln mit Aether aus. Nachdem letzterer abdestillirt war, erwies sich die rückständige syrupdicke Säure noch etwas salzsäurehaltig. Sie

wurde daher in Wasser gelöst und durch Erwärmen mit etwas Silbercarbonat alles Chlor abgeschieden. Die filtrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und von Neuem eingedampft. Hierauf wurde die verdünnte Lösung der Säure mit Zinkcarbonat so lange gekocht, bis sie eben nur noch schwach sauer reagirte, dann filtrirt und im Wasserbade eingedunstet. Es wurde wieder ein Zinksalz erhalten, das sich jedoch sofort als Gemenge zweier Salze erwies. Von dem in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Zinklactat entsprechenden war wie früher nur sehr wenig vorhanden, während die grösste Menge sich in Wasser schnell löste. Diese letztere Lösung gab beim Verdunsten im luftleeren Raume nicht krystallinische Krusten, sondern ausserordentlich zarte, die Flüssigkeit breiartig erstarren machende Krystalle — die unter dem Mikroskope ganz die (allerdings wenig von denen des gewöhnlichen Zinklactates unterscheidbaren) Formen des Zinkparalactates zeigten, namentlich häufig waren die charakteristischen keulenförmig gestalteten Krystallchen. Sie wurden zwischen Papier abgepresst, abermals umkrystallisirt und an gewöhnlicher Luft getrocknet.

Ihre Eigenschaften waren folgende:

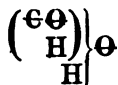
Das Salz wird nicht nur von Wasser, sondern auch von Alkohol sehr leicht gelöst. Es verliert beim Erhitzen auf 110° sein Krystallwasser nur sehr langsam (ich gebrauchte im gewöhnlichen Luftbade mehrere Tage dazu) und bräunt sich schon bei 130 — 135° , wobei es anfängt weich zu werden. Bei 150° schmilzt es unter Zersetzung und stösst geringe Mengen von empyreumatischen Dämpfen aus.

Der Krystallwassergehalt wurde zu 12,67 Proc. gefunden. Das Zinkparalactat $\text{C}_3\text{H}_5\text{ZnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 12,9 p.C.

Bei vorsichtigem Verbrennen des trocknen Salzes unter starkem Luftzutritt blieb reines Zinkoxyd zurück, dessen Zinkgehalt sich auf 26,96 p.C. Zink umrechnete. Die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{ZnO}_3$ verlangt 26,75 p.C. Zink.

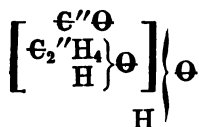
Da aus dem Glykolmonocyanhydrin beim Kochen mit

Alkalihydraten sich Fleischmilchsäure in überwiegender Menge bildet, so muss diese Säure als eine Ameisensäure



angesehen werden, deren intraradicales Wasserstoffatom durch den als einaffines Radical wirkenden Atomcomplex

$\epsilon_2''\text{H}_4$ } Θ vertreten ist:



Das Radical $\epsilon_2\text{H}_4$ ist in der Fleischmilchsäure das Aethylen. Es erklärt sich daraus die Natur des zweiten „typischen“ Wasserstoffatoms der Milchsäure auf das Allervollkommenste; dabei ergibt sich ganz ungezwungen der innere Unterschied der Paramilchsäure von der gewöhnlichen Milchsäure dahin, dass letztere nicht Aethylen $\epsilon_2\text{H}_4$, sondern Aethyliden $\epsilon_2''\text{H}_4$ enthält. Der Beweis scheint mir in ihrer Entstehung aus dem Aldehyd, welchen man aus ihr durch Elektrolyse und trockne Destillation mindestens theilweise wieder gewinnen kann, auf der Hand zu liegen.

J. Wislicenus.

7) Ueber die Verbrennung des Schiesspulvers in der Leere und in verschiedenen Gasen

hat Bianchi (*Compt. rend. t. LV, p. 97*) einige Versuche gemacht. Die Entzündung geschah in einem luftleeren Balon mittelst der elektrischen Säule.

1) Das gewöhnliche Schiesspulver, die knallsauren Salze und alle Zündpulver, in Körnern oder in compacten Massen in die Leere gebracht, d. h. in einen Raum dessen Volum zum Volum des Pulvers sehr beträchtlich ist und rasch auf mehr als 2000° erhitzt, verbrennen langsam und ohne Verpuffung.

2) Wenn dagegen das Pulver in einem Pistolenlauf eingeschlossen ist und durch einen glühenden Platindraht oder besser durch eine Zündkapsel in der Leere entzündet wird, so verbrennt es fast eben so schnell wie in der Luft.

3) Die Schiessbaumwolle verbrennt langsam in der Leere von den Theilen aus, die dem entzündenden Körper am nächsten liegen; die Verbrennung, einmal begonnen, erfolgt aber vollständig ohne dass die Baumwolle mit dem Feuerherde in Berührung zu sein braucht. Endlich beobachtet man selbst in der vollständigsten Dunkelheit kein Licht bei dieser Verbrennung.

4) Die Producte der Verbrennung sind nicht dieselben wie in der Luft.

5) Die Verbrennung des Schiesspulvers erfolgt in Stickstoff, Kohlensäure und anderen zur Verbrennung ungeeigneten Gasen fast ebenso rasch und lebhaft wie in der Luft.

8) Wirkung des Ammoniaks auf Schiessbaumwolle. Neue Reaction auf die Nitrate.

P. Thenard und Schützenberger haben bekanntlich gefunden, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf gewisse neutrale organische Körper sehr stickstoffreiche braune Producte entstehen. G. Guignet (*Compt. rend. t. LVI, p. 358*) hat eine ähnliche Beobachtung an der Schiessbaumwolle gemacht, die sehr leicht und ohne Anwendung von Druck bei 100° von Ammoniak verändert wird.

Kocht man Schiessbaumwolle mit Ammoniakflüssigkeit, so ist sie nach Verlauf von 2 Stunden in eine braune Flüssigkeit verwandelt, aus der nach fernerm Kochen zur Vertreibung des Ammoniaks und auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure der grösste Theil der braunen Masse fällt. Letztere löst sich bei Behandlung mit kalter Aetznatronlauge unter Zurücklassung von etwas nicht zersetzter Schiessbaumwolle und wird durch Essigsäure abermals ausgefällt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag ist sehr stickstoffreich; er ist löslich in concentrirten Alkalien und Säuren, nur sehr wenig löslich in Wasser.

Die vom braunen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hat noch eine braune Farbe, sie giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen braunen Niederschlag und ein sehr schwach gelbes Filtrat, das mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen ausserordentlich reichlichen Niederschlag giebt, der zum grössten Theil aus dem bekannten zweibasischen salpetersauren Bleioxyd besteht: $\text{NO}_3, 2. \text{PbO}, \text{HO}$. Dieses Salz entsteht auch direct aus basisch essigsaurem Bleioxyd und irgend einem Nitrat. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und fällt in Form eines krystallinischen Pulvers, krystallisirt übrigens auch beim Erkalten aus einer kochenden Auflösung. Diese Erscheinung könnte zur Auffindung, ja sogar zur Abscheidung der Salpetersäure benutzt werden.

Eine Flüssigkeit welche 1 p.C. Salpeter enthält giebt einen merklichen Niederschlag mit dem Bleisalz. Fällt man das basisch essigsaure Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd, so enthält die Mutterlauge ein Doppelsalz von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd, welches in langen Nadeln krystallisirt. Die Analyse desselben wird der Verf. später mittheilen.

9) Einige neue Eigenschaften des Schwefels.

Eine kleine Menge Jod, Brom oder Chlor verändert nach Dietzenbacher (*Compt. rend. t. LVI, p. 39*) die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schwefels in sehr auffallender Weise. Der Schwefel wird weich, dehnbar bei gewöhnlicher Temperatur und behält diese Eigenschaften lange Zeit. Er wandelt sich theilweise oder völlig in den von Ch. Deville entdeckten sogenannten unlöslichen Schwefel um.

1) Wenn man ein Gemenge aus 400 Th. Schwefel und 1 Th. Jod auf ungefähr 180° erhitzt, so bleibt der Schwefel nach dem Erkalten lange Zeit elastisch und man kann daraus biegsame Platten machen, wenn man den Schwefel auf Glas- oder Porzellanflächen giesst. Diese Eigenschaft zeigt der Schwefel auch bei Anwendung von noch viel we-

niger Jod. Jodkalium wirkt wie Jod. Auf solche Weise behandelter Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und färbt die Flüssigkeit violett.

2) Brom wirkt ähnlich wie Jod auf Schwefel, giebt aber damit keinen schwarzen, metallisch glänzenden Schwefel, sondern ein wachsgelbes Product, das viel weicher ist als das erwähnte und diese Eigenschaft behält. Es genügt zur Darstellung 1 p.C. Brom und eine Temperatur von ungefähr 200°. Das Product enthält 75—80 p.C. in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

3) Wenn man über 240° warmen Schwefel Chlorgas streichen lässt, so erhält man ein weiches, sehr dehnbares Product, dessen Stücken aneinanderhaften. Dasselbe verhält sich gegen Schwefelkohlenstoff wie das mit Brom erhaltene Product, frisch bereitet enthält es jedoch 10 p.C. mehr löslichen Schwefel als das bromhaltige Product. Nach einem mehrstündigen Kneten erhärtet dieser Schwefel und wird vollständig unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Diese Thatsachen können zur Erklärung einiger Details bei der Fabrikation des vulcanisirten Kautschuks mittelst Chlorschwefel und Schwefel dienen. Einige bestätigen die schon von Berthelot über denselben Gegenstand gemachten Beobachtungen.

10) Ueber einige Eisenoxydulsalze und das Eisenjodür.

Faville (*Compt. rend. t. LV, p. 615*) hat in de Luca's Laboratorio zu Pisa einige Eisenoxydulverbindungen im trocknen und reinen Zustande dargestellt. Dieselben müssen wegen ihrer hygroscopischen Eigenschaften und ihrer leichten Oxydirbarkeit in zugeschmolzenen Gläsern aufbewahrt werden.

1) Eisenjodür. Dasselbe ist im reinen und vollkommen trocknen Zustande ein weisses sehr feines Pulver; enthält es etwas Wasser so wird es mit der Zeit grünlich und krystallinisch. Beim Erhitzen giebt es violette Dämpfe von Jod und lässt einen sehr magnetischen Rückstand; das grünliche Jodür giebt in der Wärme zuerst Wasser, dann Jod

und hinterlässt gleichfalls einen Rückstand der vom Magnet angezogen wird. In Berührung mit der Luft färbt sich das Jodür mehr und mehr und zerfließt.

2) Citronensaures Eisenoxydul ist frisch bereitet vollkommen weiss, färbt sich aber im Lichte, namentlich im directen, sehr rasch und stark. In der Wärme zersetzt es sich leicht, bei schwachem Glühen an der Luft bleibt ein röthlicher vom Magnet anziehbarer Rückstand, der bei längerem Glühen und Vertheilen der Substanz mittelst eines Platindrahts nach und nach fast vollständig unmagnetisch wird, indem er in Eisenoxyd übergeht.

3) Kohlensaures Eisenoxydul ist weiss und erhält sich unverändert in zugeschmolzener Glasröhre, an der feuchten Luft wird es lebhaft roth, indem es sich langsam in Oxydhydrat umbildet und wird, wenn es noch etwas Oxydul enthält in diesem Zustande leicht vom Magnet angezogen. Beim Glühen an der Luft verliert es die magnetische Eigenschaft mit der Zeit ganz.

Unverändertes Carbonat wirkt nicht auf den Magnet, und giebt beim Glühen unter Abhaltung der Luft Kohlenoxyd, indem Kohlensäure sich zum Theil zersetzt und das Oxydul höher oxydirt, denn der Rückstand, welcher magnetisch ist, besteht aus Eisenoxydul, Oxyd und Oxydoxydul und wird bei längerem Glühen vollständig zu unmagnetischem Oxyd.

11) Hydrate des Terpentins.

Wenn man nach Oppenheim (*Compt. rend. t. LV, p. 406*) die Hydrate des Terpentins mit den Chlorwasserstoffverbindungen desselben Körpers vergleicht, so stösst man auf sehr einfache Beziehungen, ähnlich denen, welche zwischen den Alkoholen und ihren Chlorwasserstoffäthern bestehen. Erinnert man sich dass die verschiedenen Isomeren des Terpentins bei Behandlung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure verschiedene Chlorwasserstoffverbindungen geben, so gelangt man zu der Annahme, dass die verschiedenen Hydrate und Hydrochlorate den verschiedenen polymeren oder

isomeren Kohlenwasserstoffen entsprechen, welche verschiedene Atomigkeit haben.

12) Ueber die Mineralstoffe, welche das Wasser aus Pflanzensubstanzen auszieht.

Von A. Terreil.

(*Compt. rend. t. LIV, p. 1072*).

Wenn man einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak zu einem gut filtrirten Auszug von Malvenblättern oder einer Abkochung von Queckenwurzeln setzt, so findet man nach 24 Stunden die Gefässwände mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bedeckt; es ist dabei aber nicht alle Phosphorsäure ausgefallen, denn das Filtrat giebt mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia einen neuen Niederschlag von Phosphat, der sich mit der Zeit noch vergrössert.

Nicht alle Auszüge von Arzneipflanzen geben mit Ammoniak den erwähnten Niederschlag, wohl aber entsteht in allen nach Zusatz von Ammoniak-Magnesia ein Niederschlag des Doppelphosphats, der immer etwas Eisenoxyd wahrscheinlich im Zustande des Phosphats enthält.

Alle diese Lösungen enthalten Kalk, der aber durch Ammoniak nicht als Phosphat ausgefällt wird; ein Auszug von Weizen und Brod mit Wasser von 40° giebt jedoch mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk.

Der Absud von Brombeerblättern zeigt die abweichende Eigenschaft mit Ammoniak einen rostgelben reichlichen Niederschlag zu geben der an der Luft sich stark bräunt und Kalk mit einer braunen organischen Säure, ohne eine Spur PO_3 enthält, während das Filtrat mit Magnesia einen starken Niederschlag von Phosphat giebt.

Unter den am meisten angewendeten Auszügen, welche ich geprüft habe, gaben die der Malven, der Queckenwurzel, der Königskerze und der römischen Chamille mit Ammoniak nach 12 Stunden phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und im Filtrat nach Zusatz von Magnesia abermals einen Niederschlag dieses Phosphats.

Die Auszüge und Abkochungen von Lindenblüthen, Rauten, Frauenhaar, Brombeere, Rhabarber und Thee gaben nur nach Zusatz von Ammoniak-Magnesia einen Phosphat-Niederschlag.

Die Menge der in den Arzneipflanzen enthaltenen Phosphorsäure ist oft beträchtlich; so enthalten die Malvenblüthen 1,20 p.C. PO_5 und geben im Ganzen 12—13 p.C. Asche. Die Queckenwurzel gab 4,5 p.C. Asche und 0,82 p.C. PO_5 .

Malvenblüthen mit Wasser ausgezogen und bei 100° geben 9,33 p.C. Asche und 0,51 p.C. PO_5 .

Sie haben also 3,60 p.C. ihres Gewichtes an Mineralsubstanzen verloren, folglich etwas mehr als $\frac{1}{4}$ ihrer ganzen Aschenmenge und fast die Hälfte der Phosphorsäure. Durch anhaltendes Auskochen verlieren sie sogar 50 p.C. ihres Gewichts.

Der Weizen und das Brod geben während $\frac{1}{4}$ Stunde mit destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder besser von $35-40^\circ$ zusammengebracht nach der Filtration farblose Flüssigkeiten aus denen durch Ammoniak langsam phosphorsaurer Kalk ausfällt, während im Filtrat davon durch Magnesia augenblicklich das Tripelphosphat ausfällt. Der Auszug des Weizens war sauer und wurde durch Ammoniak gelblich, der Auszug des Brodes war alkalisch.

Aus diesen Versuchen folgt dass der phosphorsaure Kalk und die phosphorsaure Magnesia in der Pflanze in einem besondern Zustand existiren, in welchem sie begünstigt durch die organische Substanz löslich in Wasser sind und dadurch leicht in den Pflanzen circuliren und sich da absetzen können, wo sie zur Entwicklung nothwendig sind.

Es ergeben sich hieraus folgende Schlüsse:

1) Die wässrigen Auszüge der Arzneipflanzen verdanken zum Theil ihre Wirkung auf den Organismus ihrem Gehalt an Phosphorsäure und Phosphaten.

2) Der phosphorsaure Kalk der Knochen, sowie die phosphorsaure Magnesia im Urin der Thiere stammt nur von den in den Pflanzen enthaltenen löslichen Phosphaten.

3) Die Absorption der unlöslichen Phosphate durch die Pflanzen wird nur durch die im Boden enthaltenen organischen Substanzen begünstigt, insofern diese vermöge ihrer sauern, alkalischen oder neutralen Reaction die Löslichkeit der unlöslichen Mineralstoffe vermitteln.

XXXVI.

Ueber die Circumpolarisationsverhältnisse
der Gallensäuren und ihrer Zersetzungs-
producte.

Von

F. Hoppe-Seyler.

In Virchow's Archiv f. pathol. Anat. XV, 126 habe ich vor einigen Jahren eine Anzahl von Bestimmungen der specifischen Drehungen der verschiedenen Gallenstoffe und ihrer nächsten Zersetzungsproducte veröffentlicht und dabei schliesslich hervorgehoben, dass die circumpolarisirenden Eigenschaften der Gallensäuren zur Annahme eines die Drehung bewirkenden Atomencomplexes, der diesen Säuren gemeinsam sei, nöthigten. Durch verschiedene spätere Arbeiten über die Eigenschaften der Gallensäuren erhielt ich vielfache Anregung zu einer genaueren Wiederholung jener Bestimmungen, da mir jetzt bessere Methoden zu Gebote standen als damals und manche Bestimmung, auf die ich später geführt wurde, in ihren Resultaten mit meinen früheren nicht in allen Punkten Uebereinstimmung ergab. Obwohl nun durch die zu beschreibenden Bestimmungen manche der früheren als etwas zu klein oder zu gross sich ergeben, so führte doch diese Untersuchung wiederum zu dem früher angegebenen Resultate nur mit einigen höchst interessanten weiteren Details.

Die Methoden der Messung der Circumpolarisation in Flüssigkeiten haben bis jetzt trotz der schönsten Einrichtungen der Instrumente einen sehr hohen Grad der Genauigkeit noch nicht erreicht, und die Untersuchung ist nach allen Seiten von Fehlerquellen umgeben. Besonders wichtig für richtige Bestimmung ist möglichst homogenes Licht, wie es bereits Biot erkannt hat. Allerdings hat Sonnen- und Lampenlicht einen so grossen Ueberschuss an gelbem Licht gegen die übrigen Strahlen, dass Circumpolarisationsbestimmungen in diesem Lichte ausgeführt,

wenn die Stärke der Drehung nicht bedeutend ist, für gelbes Licht gelten und insbesondere das Lampenlicht für das gemischte Uebergangsviolett (*teint sensible*) dieselbe Drehung in einer farblosen circumpolarisirenden Flüssigkeit ergibt als die Bestimmung mit der Natriumflamme oder der Linie D des Sonnenspectrums in derselben Flüssigkeit zeigt, dagegen bewirken schon sehr schwache Färbungen, wie sie bei den Lösungen organischer Stoffe oft sehr schwer vermieden werden können, dass die Bestimmungen mit nicht homogenem Licht sehr ungenau werden, indem durch die Absorption des Lichtes bestimmter Wellenlängen in den Flüssigkeiten dunklere Streifen an den Stellen in dem Circumpolarisationsspectrum auftreten, wo ausser den durch die gekreuzten Nicols eliminirten Strahlen gerade die Farbe, welche bei der Stellung der Nicols am meisten unversehrt hindurchgegangen wäre, durch die Flüssigkeit selbst absorbirt wird.

Da die Flüssigkeiten am häufigsten gelbe oder röthliche Färbung haben und das Blau oder Violett am stärksten absorbiren, so ist es wohl erklärlich, warum im Lampenlichte bei denjenigen Stellungen der Nicols Schwarz erscheint, wo in derselben circumpolarisirenden aber ungefärbten Flüssigkeit Blau und Violett aufgetreten wäre. Ist die Drehung, welche die Polarisations ebene in der Flüssigkeit erfährt resp. die Zerstreung der Farben dabei eine nicht sehr bedeutende (nicht über $15-20^{\circ}$ für gelbes Licht) so erscheint auch in ungefärbten Flüssigkeiten bei bestimmter Stellung des Analyseurs die Mitte des Gesichtsfeldes völlig dunkel; neben dem dunklen Felde erscheint Violett und Blau und zwar liegen diese natürlich nach der Seite, nach welcher die Drehung nicht erfolgte, während Roth zunächst an der anderen Seite des dunklen Streifens erscheint. Ist nun die Flüssigkeit gelb oder röthlich gefärbt, so ist die Folge davon, dass der schwarze Streifen nach der Seite hin um so mehr an Ausdehnung zunimmt, je stärker die Absorption dieser Farbe durch die Flüssigkeit ist, und wenn man unter so bewandten Umständen die Drehung zu bestimmen sucht, so kann man oft den analysirenden Nicol um mehrere Grade hin- und herdrehen, ohne

einen Unterschied in der Dunkelheit des Gesichtsfeldes zu bemerken. Man bestimmt in solchen Fällen mit Lampenlicht unter allen Umständen ziemlich richtig für gelbe Strahlen, wenn man die Grenze der dunklen Schicht des Gesichtsfeldes nach dem Roth hin auf die Mitte des Gesichtsfeldes einstellt und die abgelesene Drehung des Analyseurs als den Ausdruck der Circumpolarisation für gelbes Licht nimmt.

Viel schwerer fallen die Bestimmungen mit wirklich homogenem Lichte aus, doch giebt mit Ausnahme des Sonnenlichtes keine Lichtquelle die wünschenswerthe Intensität der Strahlen und aus diesem Grunde sind gefärbte Gläser ganz zu verwerfen, da um durchgelassenes Licht wirklich einfarbig zu machen die Intensität des durchgehenden Lichtes sehr geschwächt werden muss. Auch die Bestimmung mit dem Lichte der Natriumflamme steht hinter der Bestimmung mit dem Spectrum des Sonnenlichtes weit an Genauigkeit zurück. Ich habe diese Punkte ausführlicher besprochen, da ich sie in keiner Schrift in dieser Weise wie ich sie fand, auseinandergesetzt gesehen habe.

Die Methode, der ich mich zu den folgenden Bestimmungen bedient habe, ist fast ohne Abänderung dieselbe, welche zuerst von Fizeau und Foucault*) 1845 angedeutet, von Broch**) im Jahre darauf zuerst, später von Wiedemann, Arndtsen und Anderen in Anwendung gezogen ist. Ein Heliostat warf das Sonnenlicht in horizontaler Richtung durch einen verticalen Spalt in ein dunkles Zimmer. Eine achromatische Linse in der Weise aufgestellt, dass der Spalt in ihrem Focus stand, machte die Strahlen zunächst parallel; nahe an dieser Linse befand sich der polarisirende Nicol, etwa 0,45 M. weit davon entfernt, der analysirende um seine horizontale Axe drehbare Nicol, an welchem eine Alhidade befestigt war, die auf verticalstehendem Kreise die Drehungswinkel ablesen liess. Zwischen beide Nicols wurde die 0,4 M. lange Be-

*) *Compt. rend. t. XXI, p. 1155.*

**) *Repertorium der Physik 7, 113.*

obachtungsröhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt eingeschaltet, so dass das Licht durch die Längsaxe der Röhre verlief. Das aus dem analysirenden Nicol austretende Licht wurde durch ein Schwefelkohlenstoffprisma mit verticalstehender brechender Kante in sein Spectrum zerlegt und dieses letztere mit einem Fernrohre beobachtet.

Zum Beginn jeder Untersuchung wurden zunächst geprüft, ob die Nicols genau gekreuzt standen, wenn die Alhidade auf dem Kreis am Analyseur O zeigte. Hierzu wurde die beschriebene Combination der Apparate aufgestellt mit Ausnahme von Prisma, Fernrohr und Beobachtungsröhre. Die Stellung der Nicols lässt sich, wenn man direct durch die Nicols nach dem Spalt sieht, mit ausserordentlicher Schärfe corrigiren, wenn der Spalt recht eng ist und genau in der Mitte des Gesichtsfeldes steht. Nachdem dann der analysirende Nicol um 90° gedreht war, wurde das Schwefelkohlenstoffprisma und die Beobachtungsröhre mit der Flüssigkeit eingefügt und das Fernrohr so eingestellt, dass die Fraunhofer'sche Linie, für welche die Drehung bestimmt werden sollte, in die Mitte des Gesichtsfeldes zu stehen kam. Sodann wurde der Spalt etwas erweitert und der analysirende Nicol gedreht, bis der dunkle Streifen des eliminirten Lichtes das Gesichtsfeld im Fernrohre halbirt. Nachdem dann der Drehungswinkel abgelesen war, wurde der Spalt wieder verengt, der Analyseur etwas gedreht und im Fernrohre controlirt, ob die Stellung der Linie noch in der Mitte des Gesichtsfeldes unverrückt war. Nur für ganz farblose Flüssigkeiten konnte noch für die Linien G und H des Spectrums die Drehung bestimmt werden, die Bestimmung für F hatte nur selten Schwierigkeiten. Für mehrere Flüssigkeiten ist nur die Bestimmung für D ausgeführt, da diese in allen Fällen am genauesten ausgeführt werden kann, wegen der grossen Helligkeit und der hierdurch bedingten Schärfe der Contour des dunklen Eliminationsstreifens. Die Bestimmung ist wegen Breite und unbestimmter Begrenzung der Contour dieses Streifens ungenügend, wenn die Drehung nicht grösser als $1-2^\circ$ ist, sie wird um so schärfer, je stärker die Drehung ist.

Der Kürze wegen habe ich entsprechend der Schreibweise Biot's im Folgenden die spezifische Drehung einer Substanz für D mit $(\alpha)_D$ bezeichnet.

Da alle zu beschreibende Rotationen rechtsseitige sind, so habe ich das Vorzeichen + weggelassen.

1) Glykocholsäure.

Rindsgalle wurde unvollständig mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag durch Alkohol heiss gelöst, die Lösung durch kohlen-saures Natron zerlegt, das glykochol-saure Natron in absolutem Alkohol gelöst, mit Aether krystallinisch gefällt, die Krystallmasse in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt, am anderen Tage die krystallinisch ausgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser nach Filtration der Lösung in der Wärme umkrystallisirt.

Eine alkoholische Lösung dieser Glykocholsäure, welche in 15 C.C. 1,4256 Grm. feste Glykocholsäure enthielt, gab in 0,4 M. langer Schicht untersucht folgende Rotationen:

C	D	E	b	F	G
8,2°	11,0°	14,4°	15,2°	16,6°	21,6°

hieraus ergeben sich für die Säure folgende spezifische Drehungen:

C	D	E	b	F	G
21,6°	29,0°	37,9°	40,0°	48,7°	56,8°

Die spezifische Drehung zeigte sich unverändert, wenn die Lösungen concentrirter oder verdünnter untersucht wurden.

2) Glykocholsaures Natron.

Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung von Glykocholsäure mit überschüssigem kohlen-sauren Natron zur Trockne und Extraction des gepulverten Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten:

A. in alkoholischer Lösung. Eine Lösung, welche in 100 C.C. 20,143 Grm. bei 110° trocknes Salz enthielt (entsprechend 19,233 Grm. trockner Glykocholsäure) gab für die Linie D die Drehung 21,3°, auf die Hälfte der Concentration verdünnt die Drehung 10,5°. Auch weitere Ver-

dünnung blieb ohne Einfluss auf die spezifische Drehung, welche hiernach berechnet = $25,7^\circ$ ist.

B. *In wässriger Lösung.* Eine Lösung, welche in 100 C.C. 24,928 Grm. trocknes glykocholsaures Natron (entsprechend 23,80 Grm. Glykocholsäure) enthielt, gab für die Linie D die Drehung $20,7^\circ$ in 0,4 M. langer Beobachtungsröhre untersucht. Diese Bestimmung ergibt für D die spezifische Drehung = $20,8^\circ$. Weitere Verdünnung der Lösung ergab keine ausserhalb der Fehlergrenzen liegende Vergrösserung oder Verringerung der spezifischen Drehung.

Gleiche Quantitäten Glykocholsäure geben somit verschiedene Drehungswerthe, je nachdem sich die Säure im freien Zustande oder an Natron gebunden in der alkoholischen Lösung befindet. Ausserdem ist die Drehung viel geringer in der wässrigen als in der alkoholischen Lösung.

Die spezifische Drehung der Glykocholsäure beträgt (für $C_{26}H_{43}NO_6$):

im freien Zustande in Alkohol	=	$29,0^\circ$,
an Na gebunden	" "	= $27,6^\circ$,
" " " in Wasser	=	$21,8^\circ$,

Es zeigt sich hierin deutlich ein verringernder Einfluss des Natriums und des Wassers auf das Drehungsvermögen.

3) *Taurocholsaures Natron.*

Es wurde sowohl Taurocholsäure aus Rindsgalle als auch solche aus Hundegalle untersucht. So wie A. Strecker es bereits angegeben, fand auch ich in der Hundegalle nur Taurocholsäure, keine anderen Gallensäuren.

A. Hundegalle wurde eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung mit grossem Aetherüberschusse gefällt; der Niederschlag krystallisirte schnell und prachtvoll.

Die alkoholische Lösung dieser krystallisirten Hundegalle, welche 9,898 Grm. bei 110° trocknes Salz in 100 C.C. enthielt, gab in 0,4 M. langer Schicht geprüft die Drehungen für Linie D = $9,6^\circ$, für F = $15,3^\circ$. Auf die Hälfte der angegebenen Concentration verdünnt wurden bei gleicher Länge der untersuchten Flüssigkeitsschicht halb so grosse Drehungen für D und F abgelesen.

B. Die *wässrige* Lösung des taurocholsauren Natrons der Hundegalle, welche in 100 C.C. Lösung 8,856 Grm. bei 110° trocknes Salz enthielt, gab die Drehungen $D = 7,6^\circ$; $F = 12,0^\circ$.

Auch hier wurden bei halber Concentration die halben Drehungswinkel gefunden.

Aus diesen Werthen ergibt sich die spezifische Drehung:

	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_F$
des taurocholsauren Natrons in Alkohol	= 24,5°	39,0°
" " " " " " " " " "	= 21,5°	34,0°
der Taurocholsäure im Na-Salz u. Alkohol	= 25,3°	40,3°
" " " " " " " " " " Wasser	= 22,4°	35,4°

Das Wasser zeigt also denselben die Drehung vermin-
dernden Einfluss auf das taurocholsaure als auf das glyko-
cholsaure Natron, nur in etwas geringerem Grade.

4) *Taurocholsaures Natron mit glykocholsaurem Natron gemengt aus Rindsgalle dargestellt.*

Rindsgalle wurde durch neutrales und etwas basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, somit der grösste Theil der Glykocholsäure aus der Lösung entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig und etwas Ammoniak völlig ausgefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, die Lösung mit kohlen-saurem Natron zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, durch Blutkohle die alkoholische Lösung entfärbt und zur Trockne verdunstet. Die so erhaltene Substanz liess sich leicht pulverisiren und bei 120° gut trocknen, war aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr hygroskopisch und löste sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol zu einer schwach gelblich gefärbten klaren Flüssigkeit.

0,4724 Grm. der bei 120° getrocknen Substanz gaben bei Verbrennung mit Soda und Salpeter 0,1296 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 60,59 p.C. trockne Taurocholsäure ($C_{26}H_{45}NSO_7$).

0,703 Grm. derselben getrockneten Substanz ergaben 0,1275 Grm. schwefelsaures Natron beim Veraschen, Ab-

rauchen mit Schwefelsäure und kohlen saurem Ammoniak. Sie enthielt also 5,87 p.C. Natrium.

1,5102 Grm. derselben getrockneten Substanz in möglichst starker Kalilauge gelöst, wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen und etwa 24 Stunden im Wasserbade dann noch 1 Stunde bei 120° im Papin'schen Topfe behandelt; nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohrs mit Wasser und einigen Tropfen Aether versetzt, mit Salzsäure gefällt und einige Tage offen stehen gelassen, dann auf gewogenem Filter gesammelt und bei 120° getrocknet. Das Gewicht der Masse betrug 1,0328 Grm., das Filtrat und Waschwasser 235 C.C. Wenn 1 Th. Cholalsäure in 4000 Th. Wasser gelöst wird, so sind im Ganzen 1,0916 Grm. Cholalsäure erhalten. Die gesammelte Quantität von 1,0328 Grm. der Säure wurde in Alkohol zu 23,2 C.C. Flüssigkeit gelöst und in 0,2 M. langer Schicht auf die Rotation untersucht. Da die Drehung $+3,1^{\circ}$ für die Linie D betrug, würde die spec. Drehung für diess Licht = $34,8^{\circ}$ sein. Diese Grösse stimmt gut mit den weiter unten angegebenen Drehungswerthen für diese Säure überein. Es diene diese Bestimmung im Wesentlichen nur zur Controle der Reinheit der Cholalsäure.

Aus den erhaltenen Werthen berechnet ergibt sich die obige Substanz als bestehend aus 60,58 Gewichtstheilen Taurocholsäure (enthaltend 47,99 Cholalsäure) und 27,68 Glykocholsäure (enthaltend 24,29 Cholalsäure) in 100 Th. Substanz. Im Ganzen waren 72,28 p.C. Cholalsäure erhalten.

Von diesem Gemenge tauro- und glykocholsauren Natriums wurden 10,6481 Grm. bei 120° getrocknet zu 35,4 C.C. Flüssigkeit in Wasser gelöst. Diese Lösung enthielt somit 18,222 Grm. Taurocholsäure neben 8,326 Grm. Glykocholsäure und in beiden 21,7418 Grm. Cholalsäure in 100 C.C. Flüssigkeit.

In 0,2 M. langer Schicht untersucht gab diese Flüssigkeit die Drehungen:

C	D	E	b	F
9,0°	11,1°	14,4°	14,8°	17,6°

Da nun eine Reihe von Reihe von Versuchen ergab, dass bei $16,5^\circ$ diese Lösung fast genau dieselbe Drehung zeigte als bei 40° , ausserdem nach Verdünnung mit Wasser sich die Proportionalität der Concentrations- und Drehungswerthe herausstellte, so würden sich aus den gegebenen Messungen die specifischen Drehungen des taurocholsauren Natrons ohne Weiteres berechnen lassen, wenn die früher angegebenen Werthe für das glykocholsaure Natron in wässriger Lösung der Berechnung zu Grunde gelegt werden. Man findet hiernach für Taurocholsäure den Werth $(\alpha)_D = 22,7^\circ$, welcher mit dem für das aus Hundegalle dargestellte taurocholsaure Natron ziemlich genau übereinstimmt.

5) Cholalsäure.

Die zu den folgenden Bestimmungen benutzte Cholalsäure war bis auf die Portionen, bei denen die Quelle speciell angegeben ist, aus Rindsgalle entweder direct durch Kochen mit Natronlauge oder aus reiner Glykocholsäure durch dieselbe Behandlung nach Strecker's Vorschrift dargestellt. War die Säure nicht mit Aether behandelt und somit völlig von fetten Säuren befreit, so krystallisirte sie in harten nicht verwitternden 4- oder 6seitigen Prismen mit 2 schrägen Endflächen, welche beide mit 2 Prismenflächen in einer Zone liegen. Ich habe diese Krystalle bereits beschrieben in Virchow's Archiv, Bd. 26, p. 521. Bei späteren Bestimmungen ergab sich, dass diese Krystalle beim anhaltenden Trocknen nur Spuren von Wasser verlieren. Z. B. 1,6814 Grm. lufttrockne, gepulverte Krystalle verloren über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 0,0006 Grm., dann beim anhaltenden Trocknen bei 135° im Luftbade ohne an Farbe und pulveriger Beschaffenheit eine bemerkbare Aenderung zu erleiden, weitere 0,0038 Grm. an Gewicht. Diess würde einem Wassergehalte von 0,23 p.C. entsprechen; die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ würde schon 4,4 p.C. Krystallwasser verlangen. Die Elementaranalyse gab Uebereinstimmung mit der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$. Diese sonach wasserfreie Cholalsäure löst sich sehr schwer in Al-

kohol; die Lösung giebt beim Verdunsten dieselben Krystalle wieder.

2,2724 Grm. derselben in Alkohol gelöst zu 68 C.C. Flüssigkeit (also 3,338 Grm. in 100 C.C.) gaben in 0,4 M. langer Schicht untersucht eine Drehung für $D = 6,7^{\circ}$.

Eine in den übrigen Eigenschaften übereinstimmende Säure aus den Fäces eines Hundes erhalten gab zu 0,4972 Grm. in 16 C.C. oder 2,942 Grm. in 100 C.C. alkoholischer Lösung in 0,2 M. langer Schicht eine Drehung $= 2,8^{\circ}$ für die Linie D und für Lampenlicht in derselben Dicke der Schicht 5,3 Scalentheile am Ventzke-Soleil'schen Apparate.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich die spezifische Drehung der wasserfreien Cholalsäure:

- I. $(\alpha)_D = 50,2^{\circ}$.
- II. „ $= 47,6^{\circ}$.
- III. „ $= 50,4^{0*}$.

6) *Cholalsäure mit 2 Atomen Krystallwasser*, $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$.

Diese von Strecker untersuchten Krystalle sind leicht zu erhalten durch Fällung einer wässrigen Lösung von cholalsaurem Natron bei Gegenwart von Aether mit Salzsäure und Stehenlassen für einige Tage. Diese Krystalle lösen sich so schwer in Aether, dass eine genauere Bestimmung selbst in 0,4 M. langer Schicht nicht möglich ist. Bringt man sie in Alkohol, so lösen sie sich leicht auf, wandeln sich aber schnell in die 5 Atome Krystallwasser enthaltende Säure um, wie sowohl die sich ausscheidenden tetraëdrischen Krystalle als auch die mit der Lösung erhaltenen Drehungswerthe erweisen.

7) *Cholalsäure mit 5 Atomen Krystallwasser*,
 $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Die benutzten Krystalle waren aus Rindsgalle oder Hundegalle dargestellt durch Auflösen der in Aether krystallisirten Säure in Alkohol und Abdampfen zur beginnen-

*) Diese Berechnung basirt darauf, dass die Ventzke'sche Scala Procenle der spezifischen Drehung des Traubenzuckers angiebt. Die spezifische Drehung des Traubenzuckers ist $= 56^{\circ}$ angenommen.

den Krystallisation. Sie verloren bei 130° getrocknet ohne zu schmelzen leicht 10 p.C. an Gewicht, wie es die Formel verlangt.

I. 3,6813 Grm. der Krystalle wurden in kaltem starken Alkohol gelöst, die ganze Lösung betrug 124,27 C.C. und enthielt also 2,659 Grm. trockne Säure in 100 C.C.

In 0,4 M. langer Röhre untersucht ergaben sich die Drehungen:

B	C	D	E	b	F	G	H
3,0°	3,2°	3,6°	4,75°	5,0°	5,6°	7,2°	8,3°

Hieraus ergeben sich die specifischen Drehungen für die krystallisirte wasserhaltige Säure:

B	C	D	E	b	F	G	H
25,3°	27,0°	30,4°	40,1°	42,2°	47,3°	60,8°	70,1°

und für die wasserfreie Säure:

B	C	D	E	b	F	G	H
28,2°	30,1°	33,9°	44,7°	47,0°	52,7°	67,7°	78,0°

II. Eine bereits oben erwähnte Untersuchung von Cholalsäure, welche aus tauro- und glykocholsaurem Natron dargestellt war, gehört gleichfalls hierher, da die Säure beim Stehen aus der Lösung ganz rein auskrystallisirte. Sie hatte bei einem Gehalte von 1,0328 Grm. in 23,3 C.C. in 0,2 M. langem Rohre 3,1° Drehung für die Linie D ergeben, also $(\alpha)_D = 34,8^\circ$ für die trockne Säure.

III. Eine Lösung von 0,5418 Grm. getrockneter Säure in 20 C.C. alkoholischer Lösung, die also 2,7065 Grm. Säure in 100 C.C. enthielt, gab in 0,2 M. langer Röhre untersucht eine Drehung von 3,4 Scalentheile des Ventzke'schen Apparates; nach Verdünnung mit $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol wurden 2,5 Scalentheile, nach Verdünnung mit $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol 2,2 Scalentheile abgelesen, danach waren die spec. Drehungen für gelbes Lampenlicht (welches nicht bemerkbar von der Drehung für die Linie D abweicht):

bei 2,7065 Grm. Säure in 100 C.C. Lösung	=	35,2°.
„ 2,0298 „ „ „ „ „ „	=	34,5°.
„ 1,8040 „ „ „ „ „ „	=	34,2°.

Bei so schwachen Drehungen liegen die Differenzen, welche sich ergeben, innerhalb der Fehlergrenzen, und man hat hiernach die Berechtigung anzunehmen, dass eine we-

sentliche Verschiedenheit der specifischen Drehung für die Säure, je nachdem sie in mehr oder weniger Alkohol gelöst ist, nicht existirt.

IV. Aus Dyslysin durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung dargestellte Cholalsäure mit 5 Atomen Krystallwasser in schönen Tetraëdern und Oktaëdern krystallisirt, wurde in Alkohol gelöst und in 0,4 M. langer Röhre untersucht. Die beobachtete Drehung betrug $8,6^\circ$ für die Linie D. 20 C.C. dieser Lösung verdunstet und der Rückstand bei 120° getrocknet gab 1,2139 Grm. fester trockner Säure. Die Lösung hatte also in 100 C.C. 6,0695 Grm. trockne oder 6,7389 Grm. krystallisirte Säure enthalten; sonach betrug die specifische Drehung für die trockne Säure $35,4^\circ$, für die krystallisirte $31,9^\circ$.

Die in den einzelnen Bestimmungen gefundenen Rotationen sind also:

für krystallisirte Säure	für trockne Säure
$(\alpha)_D = 30,4^\circ$	$= 33,9^\circ$
„ $= 31,4^\circ$	$= 34,8^\circ$
„ $= 31,7^\circ$	$= 35,2^\circ$
„ $= 31,1^\circ$	$= 34,5^\circ$
„ $= 30,8^\circ$	$= 34,2^\circ$
„ $= 31,9^\circ$	$= 35,4^\circ$

im Mittel für die krystallisirte $= 31,2^\circ$, für die trockne Cholalsäure $= 34,7$.

8) *Amorphe Cholalsäure.*

Die wässrige Lösung reinen cholalsäuren Natrons giebt bei der Zerlegung mit stärkeren Säuren zunächst amorphe Cholalsäure als zähen, in Alkohol sehr leicht, auch in Aether nicht schwer, in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Die concentrirten Lösungen scheiden aber alle bald krystallisirte Säure ab und zwar krystallisirt aus Aether dieselbe mit 2 Atomen, aus Alkohol mit 5 Atomen Wasser; aus wässriger Lösung scheiden sich Prismen oder Pyramiden von 6 anscheinend unter gleichen Winkel zu einander gestellten Flächen begrenzt aus, welche durch eine senkrecht zur Längsaxe der Körper gelegte Endfläche beiderseits be-

grenzt sind. Die Krystalle scheinen in ihrer Längsaxe nicht doppeltbrechend zu sein, doch habe ich weder den Wassergehalt untersucht, noch die Krystalle, die ich nur mikroskopisch prüfen konnte, krystallographisch näher bestimmt.

Wegen der schnellen Abscheidung der Krystalle ist es nicht möglich, die specifische Drehung der *reinen* amorphen Cholalsäure zu bestimmen, leicht gelingt diess dagegen mit der etwas durch fette Säuren verunreinigten, nur habe ich bei einer grösseren Anzahl von Versuchen keine übereinstimmenden Zahlen erhalten, obwohl die Concentration sich ohne wesentlichen Einfluss zeigte. Die hauptsächlichste Ursache der Verschiedenheit schien darin zu liegen, dass ein verschieden grosser Theil bereits in die krystallinische Modification übergegangen war. Aus den angeführten Bestimmungen geht nur so viel mit Sicherheit hervor, dass die specifische Drehung der amorphen Cholalsäure höher ist als die der 5 Atome Krystallwasser enthaltenden und gewiss auch wieder niedriger als die der wasserfreien Cholalsäure. Die besten Bestimmungen gaben ein Mal 36° , das andere Mal 38° .

9) Cholalsäures Kali.

Durch Abdampfen einer Lösung von Cholalsäure mit kohlen-saurem Kali zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Adampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten.

I. *Alkoholische Lösung.* 25 C.C. dieser Lösung gaben 1,055 Grm. bei 120° trocknes Salz, also 4,22 Grm. Salz oder 3,854 Grm. trockne Säure in 100 C.C. In 0,4 M. langer Röhre wurden die Drehungen bestimmt:

C	D	E	b	F
$4,0^\circ$	$5,2^\circ$	$6,5^\circ$	$6,9^\circ$	$8,0^\circ$

Hieraus ergeben sich die specifischen Drehungen für das Kalisalz:

C	D	E	b	F
$23,7^\circ$	$30,8^\circ$	$38,5^\circ$	$40,9^\circ$	$47,5^\circ$

und die spezifische Drehung für die darin enthaltene trockne Säure:

C	D	E	b	F
26,0°	33,7°	42,1°	45,0°	51,9°

II. *Wässrige Lösung.* Es wurden eine Reihe verschiedenen concentrirter Lösungen untersucht in 0,4 M. langer Schicht.

					Drehung für D.
1. Lösung	29,775 Grm.	cholalsaures Kali	in 100 C.C.		29,6°
2. "	22,332	"	" " "	"	21,5°
3. "	16,749	"	" " "	"	16,5°
4. "	12,562	"	" " "	"	13,0°
5. "	7,000	"	" " "	"	7,7°
6. "	6,0044	"	" " "	"	6,8°

Hieraus ergeben sich die spezifischen Drehungen für:

	Cholalsaures Kali	enthaltene trockne Cholalsäure
1.	24,9°	27,2°
2.	24,1°	26,3°
3.	24,6°	26,9°
4.	25,9°	28,3°
5.	27,5°	30,1°
6.	28,2°	31,8°

Die Verschiedenheit der erhaltenen Werthe liegt theils ausserhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen; ihre stete Vergrösserung der Concentration der Lösungen deutet unzweifelhaft darauf hin, dass das molekulare Drehungsvermögen des cholalsauren Kalis in Wasser von der Concentration der Lösung abhängig ist, und dass besonders eine Erniedrigung der Concentration der Lösung unter einen Gehalt von 12 Grm. Salz in 100 C.C. Lösung die spezifische Drehung wesentlich steigert, während sie zwischen 30 Grm. und 16 Grm. in 100 C.C. keine ausserhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegende Veränderung erfährt.

Ein Zusatz von Aetzkalilauge scheint die spezifische Drehung ziemlich stark zu verringern, doch habe ich die Versuche nicht im Sonnenlichtspectrum controlirt.

10) *Cholalsaures Natron.*

Die Darstellung dieses Salzes war übereinstimmend mit der für das Kalisalz befolgten.

I. *Alkoholische Lösung* (kalt concentrirt). In 25 C.C. der Lösung wurden 0,5574 Grm. bei 120° getrocknetes Salz oder in 100 C.C. Lösung 2,2296 Grm. Salz und darin 2,1155 trockne Cholalsäure gefunden. In 0,4 langer Schicht beobachtet ergab sich die Drehung 2,8° für die Linie D. Hiernach ist die spezifische Drehung des Salzes 31,4°, die der trocknen Säure 33,1° für die Linie D.

II. *Wässrige Lösung*. Es wurde zunächst eine Lösung untersucht, welche 19,0488 Grm. bei 120° getrocknetes cholalsaures Natron in 100 C.C. Lösung enthielt. Dann wurde die Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser verdünnt, endlich diese Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser versetzt und auch diese Lösungen in 0,4 M. langer Schicht untersucht. Die erste Lösung gab die Drehungen:

	B	C	D	E	b	F
I.	15,0°	16,0°	20,0°	25,2°	25,9°	32,0°
II.	Die zweite Lösung für D					15,0°
III.	Die dritte					9,9°

Hiernach sind die spezifischen Drehungen I. für cholalsaures Natron, II. für die Cholalsäure darin:

	B	C	D	E	b	F
I.	19,7°	21,0°	26,0°	33,1°	34,0°	42,0°
			26,0°			
			25,9°			
II.	20,7°	22,1°	27,7°	34,9°	35,8°	44,2°

Es wurden ausserdem mit Lampenlicht noch untersucht Lösungen von:

IV. 30,402 Grm. trockner Cholalsäure

V. 22,802 " " "

in 100 C.C. Natronlösung; es waren nur Spuren überschüssigen Natrons in den Lösungen. In 0,4 M. langer Röhre geprüft gaben sie die Drehungen:

$$IV = 34,6^\circ$$

$$V = 26,0^\circ$$

entsprechend den spezifischen Drehungen der trocknen Säure zu 28,4° und 28,5°. Sonach dürfte die spezifische Drehung der Cholalsäure in der wässrigen Lösung als Natronsalz zwischen den Concentrationen 30 Grm. bis zu 9 Grm. in 100 C.C. Lösung nicht erheblich verschieden sein. Doch

haben nur einige Versuche gezeigt, dass bei geringerer Concentration wohl ebenso wie bei dem Kalisalze eine Erhöhung der specifischen Drehung bemerkbar wird. Die Abweichungen wurden bei niedrigen Concentrationen so gross, dass unmöglich Fehler in der Bestimmung die Ursache der gefundenen Abweichungen gewesen sein können.

11) *Methyläther und*

12) *Aethyläther der Cholalsäure.*

Da es von Interesse schien, auch die Aether der Cholalsäure einer Prüfung hinsichtlich der Circumpolarisationswerthe zu unterziehen, habe ich diese Verbindungen dargestellt.

Jodmethyl wirkt bei schwachem Erwärmen schnell auf trocknes cholalsäures Silberoxyd ein und man erhält durch Behandeln des Productes mit wässriger Kalilauge und etwas Aether den Cholalsäuremethyläther leicht rein. Er krystallisirt in harten farblosen langen 4seitigen Prismen, die doppeltbrechend sind, an ihren Enden bemerkt man meist 2 unter sehr stumpfem Winkel sich schneidende Endflächen. Die Kanten zwischen diesen und den in gleicher Zone liegenden Prismenflächen sind oft noch durch die Flächen einer sehr spitzen Pyramide abgestumpft. Die Krystalle lösen sich leicht in Aether oder Alkohol, nicht in Wasser, schmelzen erst bei sehr hoher Temperatur und bilden mit alkoholischer Kalilauge anhaltend gekocht cholalsäures Kali.

Den Aethyläther erhielt ich durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure mit Salzsäuregas, Stehenlassen, Fällern mit Wasser, Schütteln des Niederschlags mit Kalilauge und Aether, Verdunstenlassen des Aethers, Abfiltriren der krystallisirten vom Kali nicht gelösten Masse, Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether. Der Cholalsäure-Aethyläther krystallisirt leicht in feinen seideglänzenden Nadeln; beim schnellen Abdampfen der alkoholischen Lösung bleibt er fast ganz amorph zurück.

Eine Lösung des Cholalsäure-Methyläthers in Alkohol, welche in 100 C.C. Lösung 4,59 Grm. des trocknen Aethers

enthielt, gab in 0,4 langer Schicht für die Linie D eine Drehung = $5,85^\circ$. Die spezifische Drehung des Aethers ist hiernach $(\alpha)_D = 31,9^\circ$, die der Cholalsäure darin = $33,0^\circ$.

Eine Lösung des Cholalsäure-Aethyläthers in Alkohol enthaltend 18,4792 Grm. Aether in 100 C.C. der Lösung gab die Rotationen bei 0,4 M. langer Schicht:

B	D	E	b
18,8°	24,0°	30,0°	31,3°

Hieraus ergeben sich die spezifischen Drehungen:

	B	D	E	b
für den Aether:	25,4°	32,4°	40,5°	42,3°
für die Säure darin:	27,2°	34,7°	43,4°	45,3°

Durch Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Aetzammoniaklösung auf diesen Aether der Cholalsäure in zugeschmolzenem Glasrohre bei 100° und bei 120° versuchte ich vergebens das Amid der Cholalsäure zu erhalten, nach dem Oeffnen des Rohrs fand sich, so weit Zersetzung eingetreten war, nur cholalsaures Ammoniak.

Eine Verbindung der Cholalsäure mit Glycerin erhält man bei 200° leicht, aber es scheinen zugleich mehrere Glyceride zu entstehen.

Vergleichung der erhaltenen Resultate.

Nach Biot's Formel ist die spezifische Drehung einer chemischen Substanz diejenige Veränderung der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes, welche durch eine 0,1 M. dicke Substanz bewirkt würde, wenn deren spec. Gew. = 1 wäre, d. h. sich also die Gewichtseinheit in der Volumeneinheit befände. So grösse Einfachheit diese Werthe für die praktischen Bestimmungen gewähren, geben sie doch nicht den Ausdruck für die molekulare Einwirkung der Körper auf polarisirtes Licht ausser in den Fällen, wo die mit einander hinsichtlich des Drehungsvermögens verglichenen Körper, wie Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker gleiche Molekulargewichte haben. Will man aber allgemein vergleichbare Werthe haben, welche die Einwirkung des Moleküls auf das polarisirte Licht ausdrücken, so erreicht

man solche vergleichungsfähige Werthe ohne Weiteres durch das Product aus Biot's specifischer Drehung und dem Molekulargewichte der chemischen Substanz, für welche diese specifische Drehung gefunden war. Dass man bisher eine derartige Vergleichung noch nicht versucht hat, ist ohne Zweifel in dem Umstande begründet, dass man noch nicht im Stande war, aus derartigen Verhältnisszahlen bestimmte Beziehungen der Körper zu einander in ähnlicher Weise herzuleiten als diess mit den Molekulargewichten hinsichtlich der chemischen Eigenschaften der Fall ist. Die obigen Bestimmungen der Circumpolarisationsverhältnisse der Gallensäuren und ihrer nächsten Zersetzungsproducte weisen jedoch auf diese Beziehungen auf das Bestimmteste hin, fordern aber zugleich zu einer Hypothese auf, die ich bereits früher ausgesprochen habe, dass nämlich in allen diesen Körpern ein bestimmter Atomencomplex enthalten sei, durch welchen die Rotation der Polarisationsebene nach Rechts bewirkt wird. Es konnte von dem glyko- und taurocholsauren Natron das Glykokoll, Taurin und Natrium entfernt werden und an ihrer Stelle Wasserstoff, Methyl, Aethyl eintreten, ohne dass andere als geringe quantitative Aenderungen in den Circumpolarisationserscheinungen hierdurch bedingt werden. Es können endlich von der Cholalsäure 4 Atome Wasser entfernt werden durch Darstellung des Dyslysin; aus diesem wieder erhaltene Cholalsäure zeigt dieselbe Rotation als die ursprüngliche, und wenn man Dyslysin in cholalsaurem Natron auflöst, erhält man durch diese Lösung eine so bedeutende Steigerung der Circumpolarisation, dass es unzweifelhaft ist, dass auch das Dyslysin in hohem Grade Rechtsdrehung bewirkt, wenn auch seine Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen, an sich inactiven Lösungsmitteln eine directe Bestimmung der Rechtsdrehung des Dyslysin unmöglich machte. Da man Zersetzungsproducte der Gallensäuren von geringerem Molekulargewichte als das des Dyslysin, die zugleich circumpolarisirend wirkten, nicht kennt, so lässt sich nicht bestimmen, welches die Zusammensetzung dieses activen Atomencomplexes ist, aber es lassen sich schon jetzt durch Vergleichung der ausgeführten Bestimmungen unter Zurückführung ihrer Cir-

cumpolarisation auf die wasserfreie Cholalsäure, als des Körpers, welcher das niedrigste Molekulargewicht unter denen, deren Drehung bestimmt wurde, besitzt, ganz interessante Beziehungen darlegen. Diese Zurückführung ist, da alle untersuchten Körper Cholalsäure bei ihrer Zerlegung liefern, gestattet und in der Rechnung leicht auszuführen, indem man das molekulare Rotationsvermögen jedes Körpers durch das Molekulargewicht der wasserfreien Cholalsäure dividirt.

In der folgenden Zusammenstellung ist das molekulare Rotationsvermögen mit $(\alpha)_{D,m}$ bezeichnet, da nur für die Fraunhofer'sche Linie D alle diese Werthe bestimmt sind; mit $(\alpha)_{D,m} \cdot \frac{m}{408}$ ist dann der Werth der Drehung bezeichnet, welchen man durch Zurückführung derselben auf den Atomencomplex der Cholalsäure = $C_{24}H_{40}O_5$ erhält.

Tabelle I.

Namen der Stoffe.	Formel der Stoffe.	Molekulargewicht. m.	Spec. Drehung für d. Linie D. $(\alpha)_{D,m}$	Molekulargewicht m. b. Molekulargewicht m. c. $(\alpha)_{D,m}$	$(\alpha)_{D,m} \cdot \frac{m}{408}$
A. In Alkohol gelöst:					
Glykocholsäures Natron	$C_{26}H_{42}NO_6, Na$	487	25,7°	12516	31,5°
Taurocholsäures Natron	$C_{26}H_{44}NSO_7, Na$	537	24,5°	13157	31,9°
Glykocholsäure	$C_{26}H_{43}NO_6$	465	29,0°	13485	33,0°
Cholalsäures Natron	$C_{24}H_{39}O_5, Na$	430	31,4°	13502	33,1°
Cholalsäures Kali	$C_{24}H_{39}O_5, K$	446,2	30,8°	13743	33,7°
Cholalsäure-Methyläther	$C_{24}H_{39}O_5, CH_3$	422	31,9°	13462	33,0°
Cholalsäure-Aethyläther	$C_{24}H_{39}O_5, C_2H_5$	436	32,4°	14126	34,7°
Cholalsäure + Krystallwasser	$C_{24}H_{40}O_5, 2\frac{1}{2} H_2O$	447	31,2°	13946	34,7°
Cholalsäure	$C_{24}H_{40}O_5$	408	50,2°	20482	50,2°

Namen der Stoffe.	Formel der Stoffe.	Molekulargewicht. m.	Spec. Drehung für d. Linie D. (α) _D .	Molekulardrehungsvermögen. (α) _D .m.	c. (α) _D . $\frac{m}{408}$.
B. In Wasser gelöst:					
Glykocholsaures Natron	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{NO}_6, \text{Na}$	487	20,8°	10130	24,8°
Taurocholsaures Natron	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{NSO}_7, \text{Na}$	537	21,5°	11546	28,2°
Cholalsaures Kali	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5, \text{K}$	446,2	25,0°	11155	27,3°
Cholalsaures Natron	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5, \text{Na}$	430	26,0°	11188	27,4°

Aus den Werthen b und c, welche diese Tabelle giebt, ersieht man:

1) dass von allen untersuchten Substanzen bei Weitem die höchste molekulare Drehung der Cholalsäure zukommt.

2) Dass im Allgemeinen die circumpolarisirende Thätigkeit immer mehr abnimmt, je mehr andere Atomaggregate mit dem activen Atomencomplex in Verbindung stehen.

3) Dass aber dabei die Verminderung, welche das Drehungsvermögen erfährt, nicht in einem bestimmten Verhältnisse zur Zunahme des Molekulargewichtes steht, sondern vielmehr die chemische Affinität hier den Grad der Verminderung zu bestimmen scheint.

So findet man in der Reihe c den Werth für glykocholsaures Natron 31,5°, für Glykocholsäure 33,0°, für Cholalsäure 50,2. Ferner ist die Drehung im glykocholsauren Natron sowohl in der alkoholischen Lösung als in der wässrigen etwas geringer, als die im taurocholsauren Natron gefundene, denn erstere beträgt 31,5° und 24,8°, letztere 31,9° und 28,2°, und es entspricht diess der bereits älteren Erfahrung, dass die Spaltung der Taurocholsäure in Taurin und Cholalsäure viel leichter gelingt als die der Glykocholsäure in Glykokoll und Cholalsäure.

Die Einwirkung von Kali und Natron auf die Circum-

polarisation des activen Atomencomplexes sind in alkoholischer und wässriger Lösung ungefähr gleich, wie die Werthe der cholalsäuren Salze zeigen, die gefundenen Differenzen liegen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen. Das Krystallwasser (5 Atome) zeigt gleiche Einwirkung als das Aethyl an Stelle von H.

4) Das Drehungsvermögen der Substanzen zeigt sich sehr verringert, wenn sie statt in Alkohol in Wasser gelöst untersucht werden. Es ist hieraus zu schliessen, dass das Wasser auf den activen Atomencomplex einen chemischen Einfluss ausübt, und dass das Molekulargewicht der Substanzen in Wasser gelöst, um so viel Atome Wasser als in Wirkung treten, erhöht werden müsste, doch lässt sich die Anzahl derselben natürlich nicht bestimmen. Unter einander sind die Werthe vergleichbar nur unter der Annahme, dass auf alle gleich viel Wasser einwirke, und diese Annahme ist durch nichts gestützt. Es lässt sich noch weniger die Thatsache erklären, warum eine Zunahme des Drehungsvermögens eintritt, wenn die wässrige Lösung unter eine bestimmte Concentration verdünnt wird.

5) Die Differenzen im Drehungsvermögen des activen Atomencomplexes in den verschiedenen Verbindungen sind mit Ausnahme der wasserfreien Cholalsäure so gering, dass sie nur bis auf 3° sich erheben, also etwa $\frac{1}{10}$ der ganzen specifischen Drehung; meistens betragen sie noch weniger als 2° und zwar ebensowohl in der alkoholischen als in der wässrigen Lösung.

Ist nun die Hypothese, dass ein bestimmter Atomencomplex in allen diesen Verbindungen die Circumpolarisation bedinge, richtig, so ist durch die Bestimmung der Circumpolarisationsverhältnisse obiger Substanzen zum ersten Male ein Einblick in die Molekularmechnik chemischer Körper gewonnen und festgestellt, dass ein bestimmter Atomencomplex in mehreren Verbindungen in der Weise existiren kann, dass die Stellung der Atome zu einander in gewissen Grenzen variirt, ohne dass dadurch der Complex derselben ein anderer wird. Wir nehmen in der Glykocholsäure das Radical der Cholalsäure und das Glykokoll an, sowie im Essigäther das Aethyl und das Radical der Essigsäure, ohne

dass wir andere Gründe für diese Annahme haben, als dass bei gewissen Einwirkungen andere Verbindungen erzielt werden, welche ebenfalls diese Radicale zu enthalten scheinen, dass wir bei dem Austausch bestimmte Summen von von C-, H- und O-Atomen herüber und hinüber wandern sehen, während den chemischen Prüfungsmitteln die Untersuchung der Anordnung der Atome in den Molekülen der Verbindungen selbst unerreichbar bleibt.

Es ist nun unzweifelhaft, dass nur die Stellung der Atome in den Molekülen die Molekularcircumpolarisation bewirken kann, denn wir kennen nicht allein kein Element, dem diese Eigenschaft zukommt, sondern es giebt auch isomere Körper, von denen der eine Rotation bewirkt, der andere nicht z. B. Traubenzucker und Inosit. Es wird diese Ursache der Circumpolarisation auch schon daraus wahrscheinlich, dass diess Auftreten von Circumpolarisation in Krystallen z. B. im Quarze und durch Magnetismus in Körpern, denen kein molekulares Rotationsvermögen eigen ist, sich nur aus der Stellung der Moleküle zu einander herleiten lässt, wie sie Krystallisation und Magnetismus hervorrufen.

Man könnte zwar einwenden, dass auch in denjenigen Stoffen, welche in ihren Lösungen molekulares Drehungsvermögen, nicht die Stellung der Atome in den Molekülen, sondern die Aggregation mehrerer Moleküle die Ursache der beobachteten Drehung sein können, diess ist aber nach den obigen Untersuchungen nicht mehr möglich, weil es gewiss nicht zweifelhaft sein kann, dass die obigen untersuchten Stoffe eine sehr verschiedene Aggregation der Moleküle haben müssen, da sie theils amorph, theils in der verschiedensten Weise krystallisirt sind, und doch in allen die Rechtsdrehung in bestimmter Gesetzmässigkeit sich gezeigt hat. Es erscheint daher unumgänglich nöthig anzunehmen, dass die Drehung durch die Stellung einer bestimmten Anzahl Atome zu einander bedingt sei, und dass in den obigen Substanzen dieser mit dem Drehungsvermögen begabte Atomencomplex im Wesentlichen ungestört bleibt, während eine Substanz in die andere, z. B. taurocholsaures Natron in Cholalsäure übergeführt wird.

Die Beobachtung, dass den chemischen Reactionen und der Zusammensetzung nach identische Stoffe Circumpolarisation zeigen können oder nicht, dass ferner die Circumpolarisation der Weinsäure in wässriger Lösung durch Zusatz von wenig Borsäure, die kaum eine chemische Einwirkung zu äussern scheint, bedeutende Aenderung erleidet sind wohl der Grund gewesen, warum man sich gewöhnt hat, die Circumpolarisation im Allgemeinen als eine sehr wandelbare Molekulareigenschaft anzusehen, die über chemische Fragen nur wenig Aufschluss zu geben im Stande sei; aber so wie Pasteur bereits die Beziehungen dieser molekularen Eigenschaft zur Krystallisation gezeigt hat, werden sich auch manche Beziehungen derselben zur atomistischen Constitution der Körper herausstellen, wenn erst in reichlicherer Menge quantitative Messungen der Circumpolarisationsverhältnisse der einzelnen Körper angestellt sind.

Wenn wir bei einigen Körpern beobachten, dass die Circumpolarisation bei der geringsten Aenderung in der Zusammensetzung und den Eigenschaften sofort bedeutende Aenderung ihrer Werthe erfährt, so ist man dadurch gewiss berechtigt anzunehmen, dass das Drehungsvermögen dieser Substanz von der Stellung sämmtlicher oder fast aller Atome des Moleküls zu einander bedingt ist, oder dass auch vielleicht Vereinigung mehrerer Moleküle zu einem grösseren dieselbe hervorruft. So zeigen z. B. alle Albuminstoffe nahezu dasselbe Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 59^\circ$; erwärmt man sie schwach mit Natronlauge, so tritt allmählich eine solche Abnahme in der Drehung ein, dass sie schliesslich fast ganz verschwindet und doch ist die Zersetzung offenbar noch nicht eine sehr tiefgreifende. Während aber bei dem einen Körper die geringsten Aenderungen schon starke Drehungsabweichungen hervorrufen, zeigen die Gallensäuren dass es auch solche giebt (und es existiren bekanntlich noch viele andere), bei denen die eingreifendsten chemischen Operationen bis zu bestimmter Grenze die Circumpolarisation nur in so mässigem Grade tangiren, dass bloss schwache quantitative Veränderung derselben resultirt.

Ganz ähnlich den Circumpolarisationsverhältnissen sind die Absorptionen der verschiedenen Strahlen des Spectrums.

Kupferoxydhydrat, sowie alle wasserhaltigen Krystalle von Kupferoxydsalzen sehen blau oder grün aus, wenn die Säure nicht wesentliche Absorptionen ausübt; sie verdanken diese Färbung hauptsächlich ihrer energischen Absorption des Lichtes zwischen den Linien A und D des Spectrums. Diese Absorption zeigt sich mit gleicher Energie in Lösungen von schwefelsaurem, salzsaurem, kieselfluorwasserstoffsäurem, essigsäurem, salpetersäurem Kupferoxyd, Rohrzuckerkupferoxyd, kohlen-säurem oder weinsäurem, oxal-säurem Kupferoxyd-Kali, mit Kupferoxyd gefärbtem Kiesel- oder Boraxglas. Entfernt man aus den wasserhaltigen blauen Substanzen das Wasser, so erhält man ganz verschieden gefärbte aber keine blauen Körper. Salzsaures Kupferoxyd giebt rothes Kupferchlorid*), schwefelsaures Kupferoxyd weisses wasserfreies Salz, das Oxydhydrat schwarzes Oxyd. Es reicht also schon die Entwässerung des Kupfervitriols hin, um das Absorptionsvermögen für rothes und orangefarbiges Licht aufzuheben. Ganz anders findet man die Verhältnisse bei den Indigoschwefelsäuren, dieselbe Absorptionsenergie für Licht zwischen den Linien C und D zeigen Indigophönicin- und Indigoblauschwefelsäure und ihre Salze. Die Absorptionsenergien für Licht bestimmter Brechbarkeit hängen somit gleichfalls von der Stellung, welche die Atome im Molekül einnehmen, ab, und zwar entweder von der Stellung fast sämtlicher, die ein chemischer Körper enthält, oder es lassen sich mehr oder weniger Atome aus demselben entfernen, ohne das Absorptionsvermögen zu verändern. Leider sind quantitative Bestimmungen der Absorptionsenergien nicht einmal einigermaassen genau auszuführen, so lange man sich nur auf die Empfindlichkeit des Auges verlassen muss; die grösste Genauigkeit erzielt man noch, wenn Absorptionsstreifen im Roth, Gelb und Gelbgrün durch die Körper bewirkt werden.

*) Es zeigt diess Verhalten ebenso wie das verschiedene Verhalten anderer salzsaurer Salze und wasserfreier Chloride eines und desselben Körpers, dass die Stellung des Metalls in den wasserhaltigen Haloidsalz dieselbe ist, als die im Amphidsalze desselben.

Ich kann schliesslich noch darauf hinweisen, dass die Rotationen, welche die Polarisations Ebenen, der einzelnen Spectrumabschnitte durch die Gallensubstanzen erfahren, in dem ungefähren Verhältnisse stehen, wie es Biot und Broch für den Quarz gefunden haben; solche Abweichungen, wie sie die Weinsäure zeigt, waren nirgends in der Zerstreuung der Farben zu beobachten, obwohl zum Theil Lösungen von sehr verschiedener Concentration von derselben activen Substanz untersucht sind. Da von den Flüssigkeiten, welche zu obigen Bestimmungen dienten, die Brechungscoefficienten nicht bestimmt sind, lässt sich über die Beziehungen der Drehungen der einzelnen Spectrumtheile zu dem Zerstreuungsvermögen der Flüssigkeiten für dieselben nichts aus den obigen Bestimmungen herleiten.

XXXVII.

Zur Analyse der Galle.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Aus den in den vorstehenden Bestimmungen ermittelten Werthen ergiebt sich eine gute Controle für die Analyse von Gemengen, welche wie die Gallen der Menschen und Pflanzen fressenden Thiere Glyko- und Taurocholsäure enthalten. Man löst diese Gemenge (nach ihrer Fällung aus ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether) in Alkohol, bestimmt die Grade der Circumpolarisation derselben für gelbes Licht, misst ein nicht zu kleines Volumen der Lösung ab, verdunstet und trocknet den Rückstand bei 120°. Nach der Wägung löst man ihn in concentrirter Kalilauge (ist die Lauge zu concentrirt, so werden die gallensauren Salze gefällt) schmilzt die Lösung in ein Glasrohr ein und erhitzt 24—30 Stunden im Wasserbade, öffnet dann das Rohr, fällt die in ein Becherglas gebrachte Lösung nach

Zusatz von etwas Aether mit Salzsäure und lässt dann kalt unbedeckt 24 Stunden stehen oder bis der Aether völlig verdunstet ist, filtrirt die harte krystallinische Cholalsäure ab, wäscht mit Wasser aus, verdunstet das Filtrat mit Waschwasser unter Zusatz von reinem kohlensauren Kali (bis zum Ueberschusse) und Salpeter zur Trockne und erhitzt zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und bestimmt darin in bekannter Weise die Schwefelsäure.

Die auf dem Filter gesammelte Cholalsäure wird in heissem Alkohol gelöst und im Becherglase auf ein kleines Volumen verdunstet zur Krystallisation stehen gelassen, dann getrocknet bei 120° und gewogen.

Es entsprechen nun nach den Formeln 100 Gewichtstheile schwefelsaurer Baryt 220,86 Gewichtsth. Taurocholsäure. In 100 Gewichtsth. Taurocholsäure sind 79,22 Gewichtsth. Cholalsäure enthalten, man kann somit, da die Glykocholsäure nicht schwefelhaltig ist, berechnen: 1) wie viel Taurocholsäure vorhanden war, 2) wie viel Cholalsäure von dieser herrührte, 3) wie viel Glykocholsäure neben der Taurocholsäure vorhanden war, wenn diese die übrige Quantität der Cholalsäure gebildet hatte. 100 Gewichtsth. Cholalsäure entsprechen 113,98 Gewichtsth. Glykocholsäure.

Die Berechnung gründet sich auf die Beobachtung, dass bei der Spaltung der Glyko- und Taurocholsäure die Cholalsäure völlig abgespalten wird unter den oben angegebenen Verhältnissen, ferner dass das überschüssige Kali die Cholalsäure nicht angreift, und dass letztere nach der Behandlung mit Aether in Wasser so gut wie ganz unlöslich ist.

Für die Richtigkeit des durch Schwefel- und Cholalsäurebestimmung für Glykocholsäure ermittelten Werthes giebt nun die Circumpolarisation die Controle. Ist nämlich α die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 0,1 M. Länge des Beobachtungsröhrs, m der berechnete Gehalt der Flüssigkeit an Taurocholsäure, so ist

$$\alpha = \frac{100. \alpha - m. 25,3}{27,6}$$

der Gehalt dieser Flüssigkeit an Glykocholsäure, da die

specifische Drehung der Taurocholsäure, wenn sie an Natron gebunden in alkoholischer Lösung sich befindet = $25,3^{\circ}$, die der Glyhocholsäure unter gleichen Verhältnissen = $27,6^{\circ}$ für gelbes Licht ist.

Ergibt die Circumpolarisation einen geringeren Werth als die Bestimmung der Cholalsäure, so würden inactive fette Säuren im untersuchten Gemenge gewesen sein, giebt dieselbe dagegen einen zu hohen Werth, als die Bestimmung der Cholalsäure, so kann diess durch Anwesenheit von Cholalsäure in dem Gemenge bedingt sein.

Diese Methode wurde zur Untersuchung der Hundegalle benutzt. Es wurde 1,302 Grm. schwefelsaurer Baryt neben 2,2775 Grm. Cholalsäure erhalten. Aus dem Schwefel berechnet ergibt sich 2,8756 Grm. Taurocholsäure, aus der Cholalsäure 2,8748 Grm. Taurocholsäure. Die Handegalle enthält demnach, wie diess Strecker schon auf anderem Wege gefunden hatte, allein Taurocholsäure. Diese Substanz diente zur Feststellung der specifischen Drehung des taurocholsauren Natrons.

Ein weiteres Beispiel für die ganze Analyse bietet die oben beschriebene Untersuchung eines Gemenges von taurocholsaurem und glykocholsaurem Natron aus Rindsgalle.

Tübingen, den 12. Juni 1863.

XXXVIII.

Ueber die Bildung der Weinsäure und Traubensäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlehydrate.

Von

H. Hornemann.

Bereits im Jahre 1837 hatte Erdmann*) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rohrzucker und Gummi eine

*) Dies. Journ. IX, 257. Ann. d. Chem. u. Pharm. XXI, 1.

Säure erhalten, die er mit der kurz vorher von Guérin Varry*) entdeckten Hydroxalsäure identisch erklärte und über deren Bildung er die Angabe machte, dass die zur Hälfte mit Kali gesättigte Lösung, die er, durch Oxydation von Zucker und Gummi erhalten, bei längerem Stehen saures weinsaures Kali fallen lasse, und dass demnach die Zuckersäure nach und nach in Weinsäure übergehe. In Folge einer Untersuchung, die Hess und Thaulow**) mit dem durch Oxydation von Zucker erhaltenem sauren Kalisalz angeestellt hatten, wonach sie dasselbe als saures zuckersaures Kali constatirten, nahm späterhin Erdmann seine früher ausgesprochene Ansicht über die Bildung der Weinsäure insofern zurück, als er in einer Nachschrift***) zu den Versuchen von Hess und Thaulow erklärte, dass er der der irrigen Meinung gewesen sei, dass jenes Salz, aus dem er die mit der Hydroxalsäure identische und von ihm für Weinsäure gehaltene Säure gewonnen habe, wohl saures zuckersaures Kali gewesen sei.

Es wurde damit die erste Angabe Erdmann's allgemein für einen Irrthum gehalten, bis Liebig†) später diesen Gegenstand wieder aufnahm. Er behandelte Milchzucker, Gummi, Rohrzucker und Traubenzucker mit Salpetersäure und erhielt wenigstens aus den beiden ersten wirklich Weinstein, in Folge dessen er sich über jene von Erdmann gemachte Angaben dahin aussprach, dass das von demselben abgeschiedene saure Kalisalz ganz gewiss, da er jetzt wenn auch nicht aus Rohrzucker, so doch aus Milchzucker und Gummi Weinsäure erhalten habe, Weinstein gewesen sei. Nachdem Liebig somit die Bildung des Weinsteins aus Zucker constatirt hatte, warf er zugleich die Frage auf, ob die Weinsäure und Zuckersäure gleichzeitig aus dem Milchzucker oder ob zuerst Zuckersäure und aus dieser dann Weinsäure gebildet werde. Da er selbst verhindert war, darüber Versuche anzustellen, so sprach er nur die Ver-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII, 24.

**) Dasselbst XXVII, 113 u. XXX, 302.

***) Dies. Journ. XV, 480.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 1.

muthung aus, dass Letzteres wahrscheinlich statt habe, weil mit Zunahme der Zuckersäure desto weniger Weinstein- säure und umgekehrt mit Zunahme der Weinsteinsäure desto weniger Zuckersäure entstehe.

Dieser Ansicht trat auch Heintz*) in seiner „Unter- suchung über die Constitution der Zuckersäure und Wein- steinsäure“ bei, modificirte sie jedoch insoweit, als er sagte, dass allerdings nicht zu bezweifeln sei, da aus dem Milch- zucker neben Schleimsäure auch Zuckersäure gebildet werde, dass aus dieser dann Weinsteinsäure entstehen könne, dass jedoch, wie er durch den Versuch nachgewiesen habe, auch Schleimsäure in Weinsteinsäure übergehe, und dass, da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker viel mehr Schleimsäure als Zuckersäure entstehe, wohl anzu- nehmen sei, dass die grösste Menge der von Liebig ge- fundenen Weinsteinsäure aus der Schleimsäure entstanden sei, womit zugleich der Umstand in Einklang zu bringen sei, dass bei Anwendung von Rohrzucker, der doch reich- lich Zuckersäure bilde, Liebig keine Weinsäure hatte be- merken können. Er erklärt dann die Bildung der ver- schiedenen Producte der Salpetersäure auf Milchzucker in der Weise, dass zunächst durch Einwirkung der Salpeter- säure Schleimsäure, und aus dieser durch fernere Einwir- kung der Salpetersäure Weinsteinsäure entstehe, dass dann der übrige Theil des Milchzuckers durch die Salpetersäure, die hier zugleich als sogenannte Contactsubstanz wirke, in Traubenzucker umgewandelt, darauf durch Oxydation in Zuckersäure und weiter dann in Weinsteinsäure umgesetzt werde.

Gegen diese Ansicht trat Carlet**) auf. Derselbe hatte Schleimsäure und zwar ausschliesslich die durch Oxy- dation des Milchzuckers gewonnene der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen und unter den Oxydationspro- ducten nur Traubensäure ohne jede Beimengung von Rechts- weinsäure erhalten. Da nun durch die Oxydation des Milch- zuckers Rechtsweinsäure mit ganz geringen Mengen Trau-

*) Ber. d. Acad. d. W. zu Berlin. 1860. p. 283—291. D. J. LXXXI, 134.

**) Journ. de pharm. et de chim. XL, 292.

ensäure entsteht, die nach Carlet im Anfange der Operation aus der Schleimsäure gebildet wird und in der Mutterlauge von der auskrystallisirten Weinsäure zu suchen ist, so glaubte Carlet damit bewiesen zu haben, dass die bei dem Versuche Liebig's auftretende Weinsäure nicht aus der vorher entstandenen Schleimsäure gebildet sein könne.

Ausser der Schleimsäure hatte Carlet*) darauf auch Dulcit und Mannit der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen und aus beiden wie aus der Schleimsäure nur Traubensäure erhalten. Da nun Dulcit und Mannit und wie Carlet in seiner Arbeit angiebt auch die Schleimsäure sich vollkommen inactiv gegen die Polarisations ebene verhalten, so glaubte Carlet daraus, dass das aus denselben erhaltene Product wiederum optisch inactiv sei, die Folgerung ziehen zu dürfen, dass überhaupt die optische Eigenschaft eines Körpers in directer Beziehung zu der rein chemischen Eigenschaft stehen müsse.

Man hat allerdings die Erfahrung gemacht, dass optisch wirksame Körper die betreffende Eigenschaft nicht nur in ihren Verbindungen, sondern auch durch ganze Reihen ihrer chemischen Umsetzungsproducte beibehalten. Es wäre dafür als Beispiel anzuführen, dass die verschiedenen optisch wirksamen Zuckerarten dieselbe Eigenschaft in ihren Verbindungen mit Kochsalz zeigen, ferner, dass die beiden optisch verschiedenen Campher die betreffende Eigenschaft nicht nur in ihren Oxydationsproducten, den Camphersäuren, sondern auch in deren Derivaten den Methyl- und Aethylcamphersäuren beibehalten. Wenn nun auch diese im Ganzen doch vereinzelt Thatsachen zu zeigen scheinen, dass öfter eine gewisse Beziehung zwischen den optischen und chemischen Eigenschaften besteht, so berechtigen dieselben doch keineswegs dazu, ein bestimmtes Gesetz darüber auszusprechen. Namentlich gilt diess für die von Carlet gemachte Hypothese, nach der zwischen den verschiedenen Zuckerarten, Weinsäuren und deren Zwischengliedern die Gesetzmässigkeit herrschen soll, dass die links- und rechtsdrehenden Zucker in Links- und Rechtsweinsäure, die in-

*) *Compt. rend. t. LI, p. 137.* Dies. Journ. LXXXVII, 238.

activen in die inactive Modification der Weinsäure, die Traubensäure übergehen müssten, eine Annahme, die zu widerlegen ich unter Berücksichtigung der von Liebig und Heintz erhaltenen Resultate die folgenden Versuche gemacht habe.

Versuche mit Milchzucker.

Es wurde nach den Angaben Liebig's 1 Th. Milchzucker mit $2\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser so weit erwärmt, bis eine lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure und den Zersetzungsproducten der Salpetersäure eintrat. Wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, so wird durch die bedeutendere Erhitzung der Masse schon gleich im Anfang der Operation viel Oxalsäure gebildet. Man thut deshalb gut, die erste heftige Einwirkung in kleineren Quantitäten vor sich gehen zu lassen. Ich habe bei Verarbeitung von 1 Pfund Milchzucker denselben in Quantitäten von je 4 Unzen in mehreren Kochflaschen so weit erwärmt, bis die heftige Reaction eintrat und dann dieselben sofort in kaltes Wasser gestellt. Es dauerte dann gar nicht lange, bis die stürmische Gasentwicklung aufhörte, worauf dann die einzelnen Quantitäten zusammengewaschen und nun gemeinsam in einem Glaskolben bei einer Temperatur von 60 bis 80° C. erwärmt wurden. Man wählt dazu einen Glaskolben mit langem Halse, dessen Oeffnung man mit einem Trichter verschliesst, es entweicht dann bei der angegebenen Temperatur so wenig Wasser, dass man bis zu Ende der Operation keinen Zusatz von Wasser zu machen hat. Wenn man sehr vorsichtig arbeitet, so kann man, was schon Heintz bei der Oxydation des Rohrzuckers durch Salpetersäure beobachtet hat, die Bildung der Oxalsäure fast ganz vermeiden, wenigstens habe ich einmal auf diese Weise eine Flüssigkeit erhalten, die ganz frei von Oxalsäure war. Dass ich auf die Verhütung der Bildung der Oxalsäure so grosses Gewicht lege, hat darin seinen Grund, weil, wie wir nachher sehen werden, sich neben der Weinsäure ganz bedeutende Mengen Traubensäure bilden, die wegen ihrer grossen Aehnlichkeit in Bezug auf ihre Reactionen mit der Oxalsäure sehr leicht

zu Irrungen Anlass giebt, und deren Abscheidung auch mancherlei Schwierigkeiten zur Folge hat. Ganz besonders muss man vorsichtig sein, die Temperatur nicht zu hoch werden zu lassen, wenn auch der Process bedeutend verlangsamt wird.

Liebig lässt, nachdem sich der grösste Theil der Schleimsäure abgeschieden hat, noch ein Viertel der angewendeten Salpetersäure zusetzen, man kann ebenso gut von vornherein die ganze Menge Sulpetersäure anwenden, es wird, wenn man nur die Temperatur mässigt, auch dann nicht mehr Oxalsäure gebildet.

Die nach und nach sich abscheidende Schleimsäure kann man entweder abfiltriren oder auch in der Flüssigkeit lassen, da dieselbe von einer Salpetersäure von der Stärke, wie sie zu dem Versuch angewendet wird, nur wenig angegriffen wird.

Sobald die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, setzt man kleine Mengen Salpetersäure hinzu, wodurch dieselbe wenn damit nicht zu lange gezögert wird, sehr bald wieder hell wird. Hat man jedoch den richtigen Zeitpunkt versäumt, so hält es sehr schwer die Flüssigkeit vollständig wieder zu entfärben, auch wenn man grössere Mengen Salpetersäure zusetzt. Gewöhnlich bildet sich dann viel Oxalsäure, sowie es in diesem Falle schwer hält einen farblosen Weinstein zu erhalten.

Man prüft nach Liebig's Angabe öfters die Flüssigkeit mit Kalilauge, die zu Anfang der Operation eine dunkle Färbung hervorbringt, bis dieselbe am Ende fast vollständig aufhört; ich habe bis zum Eintreten dieser Reaction durchschnittlich drei bis vier Tage gebraucht.

Nach Liebig's Angabe soll man nun die Flüssigkeit in zwei Theile theilen, den einen mit kohlen-saurem Kali sättigen und dann den anderen zugiessen, worauf die Flüssigkeit nach längerem Stehen Krystalle von saurem wein-sauren Kali absetzen soll. Diess geschieht jedoch nur sehr selten, je nach dem Gehalte der Flüssigkeit an freier Salpetersäure. Gewöhnlich ist davon noch so viel in der Flüssigkeit vorhanden, dass der gebildete Weinstein davon in Lösung gehalten wird. Versucht man denselben durch Zu-

satz von Alkohol abzuscheiden, so scheidet sich gewöhnlich salpetersaures Kali aus, ehe nur ein geringer Niederschlag von Weinstein erfolgt.

Ich schlug deshalb zur Abscheidung der Weinsteinsäure einen andern Weg ein. Es wurde die saure Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser mit neutralem essigsäuren Bleioxyd so lange versetzt, als darin noch ein weisser Niederschlag gebildet wurde. Es wurden dadurch die Bleisalze der Oxalsäure, Zuckersäure und Weinsteinsäure gefällt. Dieser gemengte Niederschlag wurde gut ausgewaschen, was sehr leicht zu bewerkstelligen ist, wenn man dazu Wasser verwendet, das man bis auf 50° C. erwärmt hat, so wie sich auch der Niederschlag besser abscheidet, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung bis auf diese Temperatur erwärmt hat; von diesem Niederschlag wurden ungefähr $\frac{7}{8}$ durch Schwefelsäure und darauf das erhaltene Filtrat mit dem zurückbehaltenen Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erreicht durch diese Manipulation dasselbe, als wenn man den ganzen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt hätte, indem man nun die Säuren fast ganz frei von Farbstoff erhält, der durch das zuletzt entstandene Schwefelblei mit niedergerissen wird. Die Zersetzung durch blosse Schwefelsäure ist aus zweierlei Gründen nicht anzurathen, weil man erstens eine sehr stark braungefärbte Flüssigkeit erhält, die sich nur äusserst schwierig mit Knochenkohle entfärben lässt, und weil man zweitens dann Gefahr läuft, freie Schwefelsäure in die Flüssigkeit zu bekommen, die nachher beim Eindunsten leicht eine Zersetzung der Weinsäure herbeiführen könnte.

Nachdem man durch Kochen den Schwefelwasserstoff entfernt hat, engt man das Filtrat bis auf ungefähr 6 Unzen ein und sättigt es dann zur Hälfte mit kohlensaurem Kali; lässt man nun die Flüssigkeit ruhig stehen, so dauert es immer noch lange, ehe sich Weinstein abscheidet. Man befördert diess dadurch, dass man die Flüssigkeit mehrere Stunden erwärmt und sie öfters durchschüttelt; hat einmal die Ausscheidung begonnen, so schreitet sie sehr schnell fort.

Der gebildete Niederschlag enthält saures oxalsaures,

saures zuckersaures, saures weinsaures und wie wir sehen werden auch ganz bedeutende Mengen saures traubensaures Kali. Um ihn von der Oxalsäure zu befreien, schlug ich zunächst den Weg ein, den Liebig angegeben, wonach man nämlich den Niederschlag in der geringsten Menge heissen Wassers löst, filtrirt und dann erkalten lässt. Da der entstandene Niederschlag jedoch mit verdünnter Chlorcalciumlösung einen reichlichen Niederschlag gab, den ich für oxalsauren Kalk hielt, so versuchte ich durch Auswaschen das etwa noch vorhandene oxalsaure Kali zu entfernen. Auch dieser Versuch misslang, indem das Waschwasser so lange, bis endlich der ganze Niederschlag gelöst war, eine reichliche Fällung mit verdünnter Chlorcalciumlösung gab. Ein dritter Versuch in der Weise angestellt, dass ich den Niederschlag in heissem Wasser löste, Chlorcalcium und dann essigsäures Natron zusetzte, gab allerdings insofern ein günstigeres Resultat, als nun der erhaltene Weinstein keine Fällung mit Chlorcalcium gab, jedoch wurde damit auch die Traubensäure entfernt, die ich deshalb auch das erste Mal übersah. Als ich später die Gegenwart der Traubensäure fand, behandelte ich das so abgeschiedene Kalksalz mit concentrirter Kalilauge und erhielt durch Kochen des Filtrats eine reichliche Ausscheidung von traubensaurer Kalkerde.

Als den geeignetsten Weg, um die Oxalsäure zu entfernen, habe ich den folgenden gefunden. Wenn man die Oxydation des Milchzuckers vollendet und die Schleimsäure durch Filtriren abgeschieden hat, versetzt man die noch Salpetersäure haltende Flüssigkeit mit so viel kohlen-saurem Kalk, bis eine davon abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mit Chlorcalcium giebt. Die Lösung hält gewöhnlich noch, so viel freie Salpetersäure, dass wohl oxalsaurer Kalk aber kein traubensaurer Kalk darin gefällt wird. Zur Sicherheit untersucht man den gebildeten oxalsauren Kalk noch durch Behandeln mit Kalilauge auf Traubensäure, jedoch ist selten etwas davon gefällt. Hat man die Oxalsäure auf diese Weise ausgefällt, so behandelt man das Filtrat auf die oben genannte Weise durch successives Fällen mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlages durch Schwefelsäure und

Schwefelwasserstoff und Sättigung der so erhaltenen Säuren zur Hälfte mit Kali weiter. Vom zuckersauren Kali befreit man den erhaltenen Weinstein in der Weise, dass man ihn in der kleinsten Menge kochenden Wassers löst und das Filtrat langsam erkalten lässt, wo sich dann das saure weinsaure und saure traubensaure Kali in harten Krusten abscheidet. Gewöhnlich ist es noch etwas gelb gefärbt, durch Behandeln mit Knochenkohle erhält man es aber fast vollkommen farblos.

Von diesem Salze wurde eine Quantität im Platintiegel durch gelindes Glühen in kohlen-saures Kali verwandelt:

0,2295 Grm. gaben 0,0823 Grm. kohlen-saures Kali, die entsprechen 0,0561 Grm. Kali.

Erhalten	Nach der Formel	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{KH} \\ \text{O}_2 \end{array} \right\}$ berechnet
24,44 Kali		25,0 Kali
75,56 Weinsäure		75,0 Weinsäure
<hr/> 100,00		<hr/> 100,0.

Zur Prüfung auf das optische Verhalten der in dem Weinstein enthaltenen Säure wurde derselbe wiederum mit neutralem essigsäuren Blei gefällt und der erhaltene Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Als darauf das Filtrat auf ungefähr eine halbe Unze eingedunstet ruhig zum Erkalten hingestellt war, war eine grosse Menge von Krystallen ausgeschieden. Anfänglich lag die Vermuthung nahe, dass diese Krystalle ein in Folge unvollkommenen Auswaschens des Bleiniederschlags oder durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft sehr saures Kali- oder Ammoniak-salz sein könnten. Da jedoch einestheils die Krystalle ohne jeden Rückstand auf dem Platinblech verbrannten, und andertheils durch Kali kein Ammoniak nachzuweisen war, da ferner die Weinsteinsäure sehr schwer krystallisirt, so war zu vermuthen, dass die entstandenen Krystalle reine Traubensäure waren, um so mehr, als die ursprüngliche Lösung, mittelst des Mitscherlich'schen Polarisationsapparates untersucht, eine viel geringere Drehung der Polarisations-ebene, als die gewöhnliche Weinsäure zeigte, und nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl durch Chlorcalcium als auch nach längerem Stehen durch Gypssolution gefällt wurde.

Da Liebig die Bildung der Traubensäure nicht beobachtet hat und dessen Weinsäure nach Bohn's*) Angaben ganz das gleiche Drehungsvermögen wie die gewöhnliche Weinsteinssäure haben soll, so scheint derselbe wirklich nur Rechtsweinsteinsäure gehabt zu haben. Ich habe desshalb den Versuch mehrere Male auch mit verschiedenen Verhältnissen von Milchzucker und Salpetersäure wiederholt und stets das Gemenge von Weinsteinssäure und Traubensäure erhalten, so dass die Bildung von Traubensäure wohl als constant zu betrachten ist. Auch hatte Carlet schon bei der Oxydation des Milchzuckers durch Salpetersäure die Bildung der Traubensäure beobachtet, wenn er auch nur Spuren davon erhalten hatte. Da sich bei meinen Versuchen nun stets eine ganz bedeutende Menge Traubensäure ausschied, so war es von Interesse, das Verhältniss der Traubensäure zur Weinsteinssäure zu bestimmen:

Zu dem Ende wurden mehrere Vorversuche gemacht, um die beiden Säuren von einander zu scheiden. Als bestes Unterscheidungsmittel wird gewöhnlich angegeben, dass der durch überschüssiges Kalkwasser in freier Weinsäure hervorgebrachte Niederschlag von weinsteinsaurer Kalkerde in Salmiak löslich, der traubensaure Kalk dagegen unlöslich sei. Lässt man jedoch eine solche salmiakhaltige Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich weinsteinsaurer Kalk in harten durchsichtigen Krystallen aus. Versetzt man ferner die Lösung der Weinsteinssäure mit Chlorcalcium und essigsaurem Natron, so entsteht wohl im Anfange kein Niederschlag, jedoch nach tagelangem Stehen, hat sich gleichfalls eine ganz bedeutende Menge von weinsaurem Kalk abgeschieden; dasselbe findet auch dann statt, wenn man diese Lösung noch mit Salmiak versetzt hat.

Versucht man aus einem Gemenge beider Säuren die Traubensäure mittelst Gypssolution zu fällen, so wird wohl der grösste Theil der Traubensäure abgeschieden, jedoch bleibt auch nach mehreren Tagen noch ein Theil der Traubensäure in Lösung; sättigt man das Gemenge der beiden Säuren zur Hälfte mit Kali und fügt dann Gypssolution

*) Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 19.

hinzu, so erhält man den traubensauren Kalk bis auf wenige Procente wieder. Um auch diese Differenz auf ein Minimum zu reduciren, liess ich zunächst die Traubensäure zum grössten Theil auskrystallisiren. Die Krystalle wurden auf einem Trichter abgewaschen und dann auf dickem Filtrirpapier durch Liegen an der Luft getrocknet und gewogen. Das Papier wurde mit Wasser ausgewässert, die erhaltene Flüssigkeit mit dem Waschwasser und der Mutterlauge vereinigt; daraus die noch vorhandene Traubensäure, nachdem die Lösung zur Hälfte mit Kali abgesättigt worden, durch Gypssolution ausgefällt und in dem Filtrat nach Entfernung der Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt und nach Absättigen mit Kali bis zur schwach sauren Reaction die Weinsäure mittelst Bleizucker gefällt. Der gut abgewaschene Niederschlag wurde dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das erhaltene Filtrat mit Normalnatronlauge titirt.

Vor der Scheidung wurde die Gesammtmenge der beiden Säuren mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge bestimmt. Zu 10 C.C. der auf 100 C.C. gebrachten Lösung wurden verbraucht 7,7 C.C. Natronlauge, die entsprechen 0,5775 Grm. des Säurehydrats. Angewendet wurden die andern 90 C.C., worin somit 5,197 Grm. des Gemisches enthalten waren.

Auskrystallisirt waren 1,806 Grm. Traubensäure von der Formel $C_8H_6O_{12} + 2.HO$ die entsprechen 1,612 Grm. Traubensäure von der Formel $C_8H_6O_{12}$. Die Menge des durch Gypswasser abgeschiedenen und im Exsiccator getrockneten Niederschlags von traubensaurem Kalk betrug 0,93 Grm. die entsprechen 0,537 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat.

Zur Sättigung von 10 C.C. der auf 100 C.C. aufgefüllten Weinsäurelösung wurden gebraucht 3,9 C.C. Normalnatronlauge die entsprechen: 0,2925 Grm. Weinsäure; diess auf 100 C.C. berechnet giebt 2,925 Grm. Weinsäure.

Auskrystallisirte Traubensäure	1,612
Traubensäure vom Kalksalz	0,537
Traubensäure	2,149
Weinsäure	2,925
	5,074.

		Erhalten in 100	Berechnet auf 100
Angewendet	5,197	Weinsäure	56,3
Erhalten	5,074	Traubensäure	41,4
Verlust	0,123.	Verlust	2,3
			100,0

Daneben wurde das Polarisationsvermögen des Gemisches und der daraus abgeschiedenen Weinsäure mit Hilfe des Mitscherlich'schen Polarisationsapparates bestimmt. Das Drehungsvermögen des Gemisches betrug bei einer Länge des Beobachtungsrohrs von 2 Decimeter, bei einem spec. Gew. von 1,108 und einem Gehalte von 21,6 p.C.

3 Grad nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen

$$\text{berechnet zu } \alpha = \frac{3}{1,108 \cdot 2 \cdot 0,216} = 6,3.$$

Nach der Trennung beider Säuren betrug das Drehungsvermögen der Weinsäure

bei einem spec. Gewicht von 1,057

bei einem Gehalt von 12,4 p.C.

3 Grad nach Rechts,

woraus das Molekularrotationsvermögen sich berechnet zu

$$\alpha = \frac{3}{1,057 \cdot 2 \cdot 0,124} = 11,5.$$

Bei dieser Gelegenheit wurde das Molekularrotationsvermögen der gewöhnlichen Weinsäure bestimmt. Bei einer Temperatur von 22° C. betrug die Ablenkung

bei einem spec. Gewicht von 1,094

bei einem Gehalt von 20 p.C.

5,2 Grad nach Rechts,

woraus das Molekularrotationsvermögen der Weinsäure sich

$$\text{berechnet zu } \alpha = \frac{5,2}{1,094 \cdot 2 \cdot 0,2} = 11,9.$$

Die Lösung der abgeschiedenen Traubensäure zeigte gar keine Ablenkung.

Wenn nach der letzten Beobachtung eine Ablenkung von 5,2 Grad einen Gehalt der Lösung von 20 p.C. Weinsäure angiebt, so würde man bei einer Drehung von 3 Grad 11,5 p.C. annehmen müssen, die in den obengenannten 21,6 p.C. der Lösung enthalten waren. Da sich daraus das Verhältniss der Weinsäure zur Traubensäure für 100

Theile wie 53,2 zu 46,8 berechnen würde, während der Wägungsversuch das Verhältniss von 57,6 zu 42,4 ergibt, so muss man annehmen, dass in der abgeschiedenen Weinsäure noch Traubensäure enthalten war, wodurch dann auch das Molekularrotationsvermögen der abgeschiedenen Weinsäure dem der gewöhnlichen näher kommt. Da jedoch diese Differenz ebensogut durch einen Beobachtungsfehler herbeigeführt sein kann, der um so leichter eintreten kann, als es schwer hält, bei so kleinen Mengen farblose Lösungen zu bekommen, so werde ich hier so wie bei den folgenden Versuchen immer das Mittel aus dem auf optischen Wege und dem durch die Gewichtsbestimmung erhaltenen Resultate als das richtigere Verhältniss annehmen.

Bestimmung:

	durch Polarisation	durch Wägung	Mittel
Weinsäure	53,2	57,6	55,4
Traubensäure	46,8	42,4	44,6
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Versuch mit Gummi.

1 Pfund Gummi arabicum wurde ganz ebenso wie der Milchzucker der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen. Man löst zuerst das Gummi in dem angegebenen Quantum Wasser und erwärmt es dann mit der angegebenen Menge Salpetersäure in kleinen Quantitäten in einer geräumigen Porcellanschale, da bei der ersten Einwirkung die Masse sehr stark schäumt. Wenn diese stattgefunden hat, so verschwindet auch sehr bald der Schaum, so dass man dann die einzelnen Portionen wieder wie beim Milchzucker zusammen in einem Kolben weiter erhitzen kann. Der Process verläuft wie beim Milchzucker, nur bildet sich bei weitem weniger Schleimsäure, die sich nicht wie bei jenem pulverförmig, sondern meist auf der Oberfläche als schaumige Masse abscheidet. Ebenso ist die Ausbeute an Weinsäure und Traubensäure bei weitem geringer als beim Milchzucker. Nach drei bis vier Tagen ist der Process vollendet, man entfernt mit kohlensaurem Kalk die gebildete Oxalsäure, fällt mit Bleizucker und zersetzt das Bleisalz durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff. Hat man das

so erhaltene Gemenge der entstandenen Säuren zur Hälfte mit kohlen-saurem Kali ab-gesättigt, so hält es hier besonders schwer, Weinstein daraus ab-zuscheiden, es dauert zuweilen Tage lang, ehe eine Ausscheidung beginnt, man beschleunigt dieselbe durch längeres Erwärmen im Dampfbade und öfteres Schütteln. Das erhaltene Krystallmehl wird auf die oben beim Milchzucker angegebene Weise vom zuckersauren Kali getrennt; der erhaltene Weinstein besteht ebenfalls aus saurem weinsteinsäuren und saurem traubensäuren Kali, da sowohl schwefelsaure Kalkerdelösung in der freien Säure einen reichlichen Niederschlag von traubensäurem Kalk hervorbringt, als auch die Polarisations-ebene durch die Lösung nach Rechts bedeutend abgelenkt wird. Die Säuren wurden auf die oben erwähnte Weise getrennt und dabei folgende Resultate erhalten.

Vor der Trennung wurden wieder 10 CC. der auf 100 C.C. gebrachten Lösung mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge gesättigt, von der 5,3 C.C. gebraucht wurden, so dass die Menge der zur Trennung angewendeten Quantität in den übrigen 90 C.C. der Lösung 3,5775 Grm. Säure betrug.

Auskrystallisirt waren 0,893 Grm. Traubensäure die entsprechen 0,798 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Die Menge des ab-geschiedenen traubensäuren Kalks betrug 0,757 Grm. die entsprechen 0,437 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat.

Zur Sättigung von 10 C.C. der auf 100 C.C. gebrachten Weinsäurelösung waren 2,9 C.C. $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge erforderlich, die entsprechen 0,2175 Grm. Weinsäure. Wenn man diess auf 100 CC. berechnet, so waren also vorhanden 2,175 Grm. Weinsäure.

	Auskrystallisirte Traubensäure	0,798	
	Traubensäure vom Kalksalz	0,437	
	Traubensäure	1,235	
	Weinsäure	2,175	
		3,41	
	Erhalten in 100	Berechnet auf 100	
Angewendet	3,5775	Weinsäure	63,8
Erhalten	3,41	Traubensäure	36,2
Verlust	0,1675	Verlust	4,7
		100,0	

Bei der Untersuchung im Polarisationsapparat betrug die Ablenkung vor der Trennung bei einem spec. Gew. der Lösung von 1,076 bei einem Gehalt von 16,5 p.C.

2,3 Grad nach Rechts,

woraus sich berechnet das Molekularrotationsvermögen

$$\alpha = \frac{2,3}{1,076 \cdot 2 \cdot 0,165} = 6,5.$$

Nach Abscheidung der Traubensäure betrug die Ablenkung

bei einem spec. Gewicht von 1,051

bei einem Gehalt von 10,1 p.C.

2,2 Grad rechts,

woraus sich ergibt das Molekularrotationsvermögen

$$\alpha = \frac{2,2}{1,051 \cdot 2 \cdot 0,101} = 1,04$$

Berechnet man nach der oben beim Milchzucker angegebenen Weise das Verhältniss der beiden Säuren, so würden wir in 100 Theilen des Gemenges 62,3 Theile Weinsäure und 37,7 Theile Traubensäure anzunehmen haben.

Bestimmung

	durch Polarisation	durch Wägung	Mittel
Weinsäure	62,3	63,8	63,0
Traubensäure	37,7	36,2	37,0
	100,0	100,0	100,0

Da die Differenz zwischen dem Molekularrotationsvermögen des hier abgeschiedenen und dem der gewöhnlichen Weinsäure ziemlich bedeutend ist, ohne dass in der abgeschiedenen Weinsäure Traubensäure nachzuweisen war, so könnte man diese Differenz vielleicht dadurch deuten, dass der Weinsäure die sogenannte inactive Weinsäure beige mengt gewesen wäre, die Pasteur gelegentlich bei der Umwandlung der gewöhnlichen Rechtsweinsäure in Traubensäure beobachtet hat.

Versuch mit Rohrzucker.

Wenn man den Rohrzucker nach demselben Verhältniss, das man zur Oxydation des Milchzuckers angewendet hat, mit Salpetersäure oxydiren will, so tritt gleich nach

der heftigen Einwirkung schon eine starke Bräunung der Masse ein. Es wurde deshalb gleich von vornherein eine stärkere Säure angewendet und dabei das Verhältniss genommen, das Heintz zur vortheilhaftesten Darstellung der Zuckersäure angiebt. Man nimmt danach auf 1 Th. Rohrzucker 3 Theile Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. lässt die erste heftige Einwirkung in kleineren Quantitäten vor sich gehen und verfährt im Uebrigen ganz wie beim Milchsucker; nur muss man viel öfter Salpetersäure nachgiessen, um eine Färbung der Flüssigkeit zu verhüten; auf eine Quantität von 1 Pfd. Zucker braucht man gewöhnlich noch 12 Unzen der oben angegebenen Salpetersäure. Diese Färbung der Flüssigkeit kommt, wie wir nachher sehen werden, ganz besonders dem Linksfruchtzucker zu, der durch die Salpetersäure gebildet worden ist, während Rechtstraubenzucker kaum einmal und dann sehr spät braun wird, so dass man aus der frühern oder spätern Bräunung der Flüssigkeit auf das Vorhandensein von Linksfruchtzucker schliessen könnte. Auch hier ist die Oxydation in 3—4 Tagen vollendet; man entfernt die etwa gebildete Oxalsäure auf die früher angegebene Weise und verfährt überhaupt ganz wie bei der Abscheidung der Weinsäure aus dem Milchsucker.

Die Ausbeute an Weinstein ist, wenn nicht bedeutender, so doch der aus dem Milchsucker aequivalent: die aus dem Weinstein abgeschiedene reine Säure gab die Reactionen der Traubensäure und liess beim Verdunsten bis zum Eintreten einer Krystallhaut und langsamen Erkalten eine ganz bedeutende Quantität Traubensäure herauskrystallisiren. Da die Menge derselben mehrere Gramme betrug, so wurden sie, nachdem sie nochmals umkrystallisirt und die entstandenen Krystalle durch längeres Liegen auf dickem Filtrirpapier vollkommen abgetrocknet waren, der Elementaranalyse unterworfen, die folgende Resultate ergab.

I. 0,3653 Grm. gaben 0,3825 Grm. Kohlensäure die entsprechen 0,1043 Grm. Kohlenstoff oder 28,56 p.C.

Ferner 0,1557 Grm. Wasser, die entsprechen 0,0173 Grm. Wasserstoff oder 4,74 p.C.

II. 0,325 Grm. gaben 0,347 Grm. Kohlensäure, die entsprechen 0,0946 Grm. Kohlenstoff oder 29,12 p.C.

Ferner 0,1408 Grm. Wasser, die entsprechen 0,01559 Grm. Wasserstoff oder 4,80 p.C.

III. 0,3124 Grm. gaben 0,3296 Grm. Kohlensäure, die entsprechen 0,0899 Grm. Kohlenstoff oder 28,78 p.C.

Ferner 0,1322 Grm. Wasser, die entsprechen 0,01469 Grm. Wasserstoff oder 4,69 p.C.

I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet.
C = 28,56	29,12	28,78	28,82	28,57
H = 4,74	4,80	4,70	4,75	4,76
O = 66,70	66,08	66,52	66,43	66,67
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Platinschiffchen blieb nicht der geringste Rückstand, zum Beweis, dass die verwendeten Krystalle frei von Kali waren. Bei 100° so lange erhitzt, bis mehrere Wägungen nicht mehr differirten, verloren die Krystalle die beiden Aequivalente Wasser. Es liessen 0,345 Grm. der erhaltenen Krystalle 0,307 Grm. zurück, so dass sie demnach 0,038 Grm. oder 11,01 p.C. verloren hatten, nach der Rechnung müssten sie 10,71 p.C. Wasser verlieren.

Ausserdem wurde, um die Identität der erhaltenen Krystalle mit der gewöhnlichen Traubensäure noch genauer festzustellen, das Löslichkeitsverhältniss bestimmt. Die zu einem feinen Pulver zerriebenen Krystalle wurden mehrere Tage bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. mit einer zur Lösung unzureichenden Quantität Wasser öfters geschüttelt. Von der so erhaltenen Lösung wurde eine gewogene Quantität im Platintiegel so lange im Wasserbade erhitzt, bis dieselbe bei mehreren Wägungen ein constantes Gewicht behielt.

1,345 Grm der Lösung liessen 0,2155 Grm. Rückstand, der entspricht 0,2414 Grm. krystallisirter Traubensäure. Es löste sich somit die erhaltene Traubensäure in 4,57 Theilen Wasser von 20° C. Da Walchner nach Gmelin's Handbuch*) das Löslichkeitsverhältniss der gewöhnlichen Traubensäure zum Wasser zu 5,7 angegeben hat, so habe ich den Versuch mit der natürlichen Traubensäure wiederholt

*) Gmelin's Handbuch der Chemie. Bd. V, pag. 447.

und dabei die Zahlen 4,73 und 4,95 erhalten, so dass man als Mittel die Zahl 4,84 anzunehmen hätte. Möglicherweise hat Walchner die Bestimmung bei einer niedrigeren Temperatur als die von mir angegebene vorgenommen oder seine Zahl 5,7 giebt nicht die Menge Wasser an, welche einen Theil Traubensäure löst, sondern die Menge Lösung, welche einen Theil derselben enthält. Nach meinen Versuchen ist im Mittel aller drei Versuche in 5,75 Theilen der Lösung ein Theil der Säure enthalten.

Die Mutterlauge von den erhaltenen Krystallen gab im Polarisationsapparat untersucht eine bedeutende Ablenkung nach Rechts, es war somit neben der Traubensäure auch Rechtsweinsäure gebildet, eine Thatsache, die insofern von Interesse ist, als Liebig bei Behandlung des Rohrzuckers mit Salpetersäure die Bildung der Weinsäure nicht beobachtet hat. Das Verhältniss der beiden Säuren zu einander wurde in derselben Weise wie beim Milchzucker und Gummi bestimmt.

Zur Sättigung von 10 C.C. des auf 100 C.C. gebrachten Gemisches wurden 8,8 C.C. $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge gebraucht, die entsprechen 0,66 Grm. Weinsäure. Angewendet wurden zur Trennung die übrigen 90 C.C., die somit entsprechen 5,94 Grm.

Auskrystallisirt waren 2,222 Grm., die entsprechen 1,984 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Das Gewicht des abgeschiedenen traubensauren Kalkes betrug 0,819 Grm., die entsprechen 0,4725 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Zur Sättigung von 10 C.C. der auf 100 C.C. gebrachten Rechtsweinsäure wurde verbraucht 4,6 C.C. Normalnatronlauge, die entsprechen 0,345 Grm. Weinsäure, so dass das Quantum der gesammten Weinsäure betrug 3,45 Grm.

Auskrystallisirte Traubensäure	1,984
Traubensäure vom Kalksalz	0,4725
	<hr/>
Traubensäure	2,4565
Weinsäure	3,45
	<hr/>
	5,9065

		Erhalten in 100	Berechnet auf 100
Angewendet	5,94	Weinsäure	58,08
Erhalten	5,9065	Traubensäure	41,34
Verlust	0,0335	Verlust	0,58
			100,00
			100,00

Vor der Trennung betrug die Ablenkung der Polarisations-ebene bei einem spec. Gew. von 1,082 und bei einem Gehalt der Lösung von 17,7 p.C.

2,8° nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet zu

$$\alpha = \frac{2,8}{1,082 \cdot 2 \cdot 0,177} = 7,3.$$

Nach der Trennung betrug die Ablenkung der Rechtsweinsäure bei einem Gehalte von 10,6 p.C. und einem spec. Gew. von 1,044

2,6 nach Rechts,

woraus das Molekularrotationsvermögen sich ergibt zu

$$\alpha = \frac{2,6}{1,044 \cdot 2 \cdot 0,166} = 11,7.$$

Berechnet man danach wie oben das Verhältniss der beiden Säuren, so würden in 100 Theilen 60,84 Theile Weinsäure und 39,16 Theile Traubensäure anzunehmen sein.

Bestimmung

durch Polarisation.	durch Wägung.	Mittel.
Weinsäure 60,84	58,41	59,7
Traubensäure 39,16	41,59	40,3
100,00	100,00	100,00

Versuch mit Linksfruchtzucker.

Wenn nach Dubrunfaut's*) Ansicht Rohrzucker durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker zerfällt und des Letzteren Polarisationsvermögen so bedeutend ist, dass die Ablenkung nach der Inversion von Rechts nach Links übergeht, so konnte das Auftreten der Traubensäure in den Oxydationsproducten des Rohrzuckers in der Weise gedeutet werden, dass aus dem Gemenge von rechts- und linksdrehendem Zucker auch die beiden Weinsäuren entstanden wären, die sich nachher zu Traubensäure vereinigt hätten. Zur Beantwortung

*) *Compt. rend. t. XXIII, 38.*

der Frage, ob der Vorgang wirklich der angedeuteten Art sei, war es nöthig, die beiden Zuckerarten getrennt mit Salpetersäure zu behandeln, möglicher Weise konnte man durch Oxydation von reinem Linksfruchtzucker auch reine Linksweinsäure erhalten.

Zunächst wurde ein Versuch gemacht, den durch Inversion des Rohrzuckers entstehenden Linksfruchtzucker zu isoliren und dazu das von Dubrunfaut angegebene Verfahren angewendet. Es wurde danach Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure so lange erwärmt, bis die Drehung der Polarisationsebene nach Links übergegangen war, darauf der durch Kalkerdehydrat hervorgebrachte Niederschlag von Linksfruchtzuckeralk vom löslichen Rechtsraubenzuckeralk abgepresst und durch Schwefelsäure zersetzt. Da eines Theils eine zur Oxydation mit Salpetersäure zu geringe Menge Linksfruchtzucker erhalten wurde und andern Theils dieser Zucker auch nach mehrmaligem Behandeln mit Knochenkohle nicht so weit entfärbt werden konnte, dass man sein Polarisationsvermögen hätte beobachten können, so wurde versucht, durch Kochen des Inulins mit Säuren Linksfruchtzucker zu erhalten, der nach Dubrunfaut mit dem aus Rohrzucker gewonnenen identisch sein soll. Es wurde demnach Inulin durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Linksfruchtzucker übergeführt; der erhaltene Zucker war zwar auch stark braun, liess sich aber durch Knochenkohle so weit entfärben, dass man ihn sehr gut im Polarisationsapparate untersuchen konnte, wo er eine bedeutende Drehung nach Links zeigte. Die erhaltene Lösung wurde dann so weit eingedunstet, dass sie gegen 50 p.C. Zucker enthielt, dessen Menge man am leichtesten auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Kupferlösung ermittelt, und darauf mit dem gleichen Gewicht einer Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. erwärmt, so dass annähernd dasselbe Verhältniss von Zucker und Säure wie beim Rohrzucker entstand. Ausser der oft eintretenden Braunfärbung dieser Zuckers, eine Erscheinung, die, wie ich schon oben bemerkt habe, beim Rohrzucker durch Auftreten dieses Zuckers bedingt ist und die man hier nur durch sehr reichlichen und öfteren Zusatz von Sal-

petersäure vermeiden kann, bietet der Process nichts Neues; ebenso wurde das bei den anderen Zuckerarten angegebene Verfahren zur Reindarstellung der betreffenden Säure befolgt. Beim Eindunsten der reinen Säure war dieselbe zu einer ganz trockenen krystallinischen Masse erstarrt, so dass man schon daraus auf die Abwesenheit der Weinsäure hatte schliessen können. Sie zeigte die Reactionen der Traubensäure, und da im Polarisationsapparate gar keine Ablenkung beobachtet werden konnte, so war somit nur reine Traubensäure gebildet.

Wir begegnen hier der allerdings merkwürdigen und in gewisser Hinsicht abnormen Erscheinung, dass wir aus einer so stark nach Links drehenden Substanz ein völlig inactives Product erhalten, bekommen jedoch zugleich darüber Aufschluss, wodurch das Auftreten der Traubensäure unter den Oxydationsproducten des Rohrzuckers bedingt ist, während die folgenden Versuche zeigen werden, dass die Bildung der Rechtsweinsäure von der vorherigen Bildung von Rechtstraubenzucker herzuleiten ist.

Versuch mit Stärke.

Zunächst wurde Stärke der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen und dabei dasselbe Verhältniss wie beim Inulinzucker angewendet. Man rührt die Stärke mit dem gleichen Gewicht Wasser an und setzt das doppelte Gewicht von einer Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. hinzu und erwärmt. Dabei quillt die Stärke zuerst zu einer gleichmässig dicken durchscheinenden Masse auf, wird dann dünner, bis die heftige Reaction der Salpetersäure stattfindet, wonach man dann eine vollständig klare Flüssigkeit erhält; ein späterer Zusatz von Salpetersäure ist kaum mehr nöthig, wenigstens stellt sich eine Bräunung der Masse erst am dritten oder vierten Tage ein. Ausser der Bildung einer geringen Menge einer wachsartigen Masse, die sich auf der Oberfläche abscheidet, bleibt im übrigen der Process derselbe wie bei den andern Zuckerarten, so wie man auch nach der früher angegebenen Methode die betreffende Säure daraus abscheidet. Sie erwies sich als reine Rechtsweinsäure, da eines Theils Gypssolution gar keine Fällung her-

vorbrachte, und andernteils die beobachtete Ablenkung der Polarisationssebene der gewöhnlichen Rechtsweinsäure gleichkam.

Die Ablenkung der erhaltenen Säure betrug bei einem spec. Gewicht von 1,076

bei einem Gehalt der Lösung von 17,1 p.C.

4,4 Grad nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet

$$\alpha = \frac{4,4}{1,076 \cdot 2 \cdot 0,171} = 11,9$$

das der gewöhnlichen Rechtsweinsäure ist gleichfalls 11,9.

Versuch mit Rechtstraubenzucker.

Da man den Einwand machen könnte, dass die Stärke möglicher Weise schon vor der Umsetzung in Rechtstraubenzucker von der Salpetersäure oxydirt worden sei und man es eben nur mit Stärke und nicht mit Traubenzucker zu thun gehabt hätte, so wurde derselbe Versuch mit reinem krystallisirten Traubenzucker wiederholt. Da die erhaltene Weinsäure auch nach mehrtägigem Stehen mit Gypsolution auch nicht den geringsten Niederschlag absetzte, da ferner die Ablenkung der Polarisationssebene der gewöhnlichen nahezu gleichkam, so war demnach gleichfalls nur Rechtsweinsäure entstanden.

Es betrug die Ablenkung der Polarisationssebene bei einem Gehalte der Lösung von 22,8 p.C. und einem spec. Gew. von 1,1125

5,9 Grad nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet zu

$$\alpha = \frac{5,9}{0,228 \cdot 2 \cdot 1,1125} = 11,6$$

während das der gewöhnlichen Weinsäure 11,9 ist, eine Differenz, die wohl als ein Beobachtungsfehler anzusehen ist.

Nachdem die gemachten Versuche gezeigt haben, dass wir aus den verschiedensten Kohlenhydraten Weinsäure oder Traubensäure erhalten können, wonach man wohl mit einiger Sicherheit die Annahme machen kann, dass sämmtliche eigentliche Kohlenhydrate ein gleiches Product bei der Oxy-

dation mit der Salpetersäure liefern können, würde es nun darauf ankommen, die Frage zu entscheiden, ob die Weinsäure direct aus dem Zucker gebildet wird oder ob zunächst ein Mittelglied entsteht, aus dem dann durch weitere Oxydation die Weinsäure gebildet wird. Ist letzteres der Fall, so muss Schleimsäure und Zuckersäure, die beide vor der Bildung der Weinsäure entstehen, durch weitere Oxydation mit Salpetersäure in Weinsäure oder Traubensäure übergeführt werden können, was wir auch durch die folgenden Versuche wenigstens zum Theil bestätigt finden.

Versuch mit Schleimsäure.

Die bei der Oxydation des Milchzuckers gewonnene Schleimsäure wurde mit dem 4fachen Gewicht einer Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht mehrere Tage in schwachem Sieden erhalten. Nachdem die noch nicht zersetzte Schleimsäure sich abgesetzt hatte, wurde die klare Flüssigkeit abgessen und der Rückstand immer wieder mit neuen Mengen Salpetersäure gekocht. Aus den so erhaltenen Flüssigkeiten wurden nach Absättigen mit kohlensaurem Natron bis zur schwach sauren Reaction mit essigsäurem Blei die betreffenden Säuren als Bleisalze ausgefällt. Nachdem der Versuch sechs Wochen lang fortgesetzt war, ohne dass eine bedeutendere Menge der Bleiverbindungen entstanden war, wurde derselbe abgebrochen. Die aus der ganzen Quantität des abgeschiedenen sauren Kalisalzes gewonnene Säure liess keine Ablenkung der Polarisations-ebene erkennen, jedoch war die dazu verwendete Menge zu gering, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob die erhaltene Säure reine Traubensäure, deren Bildung nach den erhaltenen Reactionen mit Gypswasser nicht zu bezweifeln ist, oder ein Gemeng der Traubensäure und Rechtsweinsäure war.

Versuch mit Zuckersäure.

Zur Oxydation der Zuckersäure wurde das saure zuckersaure Kali verwendet, das als Nebenproduct von sämmtlichen Zuckerarten gewonnen war. Auf eine Unze dieses Salzes wurden vier Unzen einer Salpetersäure von 1,2

spec. Gewicht verwendet und die Oxydation mehrere Tage im Dampfbade fortgesetzt.

Die bei dieser Concentration nur in geringer Menge entstandene Oxalsäure wurde auf die bekannte Weise entfernt, so wie zur Abscheidung der betreffenden Säure auch das oben erwähnte Verfahren befolgt wurde, wobei eine reichliche Menge Weinsäure erhalten wurde. Da sowohl eine Ablenkung der Polarisationssebene beobachtet wurde, als auch Gypssolution eine Fällung von traubensaurem Kalk hervorbrachte, so war ein Gemenge von Weinsäure und Traubensäure erhalten, deren Mengen sich wie folgt berechneten:

Vor der Trennung wurden 10 C.C. des auf 100 C.C. aufgefüllten Gemisches mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge gesättigt, von der 1,1 C.C. gebraucht wurden die entsprechen 0,0825 Grm. Zur Trennung wurden die übrigen 90 C.C. verwendet, die somit entsprechen 0,7425 Grm.

Auskrystallisirt waren 0,135 Grm. Traubensäure, die entsprechen 0,1205 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Die Menge des abgeschiedenen traubensauren Kalles betrug 0,115 Grm., die entsprechen 0,0663 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Zur Sättigung der abgeschiedenen Weinsäure waren nöthig 7 C.C. Normalnatronlauge, die entsprechen 0,525 Grm. Weinsäure.

	Auskrystallisirte Traubensäure	0,1205			
	Traubensäure vom Kalksalz	0,0663			
		Traubensäure	0,1868		
		Weinsäure	0,525		
			0,7118		
		Erhalten in 100	Berechnet auf 100		
Angewendet	0,7425	Weinsäure	70,7	Weinsäure	73,8
Erhalten	0,7118	Traubensäure	25,2	Traubensäure	26,2
Verlust	0,0307	Verlust	4,1		100,0
			100,0		

Vor der Trennung betrug die Ablenkung der Polarisationssebene

bei einem spec. Gewicht von 1,025 und

bei einem Gehalt der Lösung von 5,4 p.C.

1 Grad nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet

$$\alpha = \frac{1}{0,054 \cdot 2 \cdot 1,025} = 9.$$

Nach der Trennung betrug die Ablenkung
 bei einem Gehalte von 4,1 p.C.
 bei einem spec. Gewicht von 1,019

1 Grad nach Rechts,

wodurch das Molekularrotationsvermögen sich ergibt

$$\alpha = \frac{1}{1,019 \cdot 2 \cdot 0,041} = 12,1.$$

Danach berechnet sich das Verhältniss der Weinsäure
 zur Traubensäure für 100 Theile wie 71,3 zu 28,7.

	Bestimmung		
	durch Polarisation.	durch Wägung.	Mittel.
Weinsäure	71,3	73,8	72,6
Traubensäure	28,7	26,2	27,4
	100,0	100,0	100,0

Die beiden letzten Versuche bestätigen die Annahme
 von Liebig und Heintz, dass das Auftreten der Wein-
 säure und Traubensäure auf die vorherige Bildung von Zucker-
 säure oder Schleimsäure zurückzuführen sei.

Wahrscheinlich bildet sich jedoch zwischen der Zucker-
 säure und Weinsäure noch ein zweites Mittelglied, indem
 der durch essigsaures Blei in den durch Oxydation mit Sal-
 petersäure erhaltenen Flüssigkeiten entstandene Niederschlag
 von zuckersaurem, weinsaurem und oxalsaurem Blei noch
 das Bleisalz einer Säure enthält, die in ihren Reactionen
 der Weinsäure und Zuckersäure sehr nahe kommt und sich
 nur dadurch von denselben unterscheidet, dass sie keine
 krystallisirbaren Salze giebt; vielleicht ist sie mit der von
 Siewert aus den Mutterlaugen von der Zuckersäuredar-
 stellung erhaltenen Cassonsäure identisch. Da dieselbe auch
 bei der Oxydation der Zuckersäure gebildet wird und an
 Kohlenstoff und Wasserstoff reicher als die Weinsäure. und
 ärmer als die Zuckersäure ist, so könnte man vielleicht die
 Annahme machen, dass die Zuckersäure und Schleimsäure
 vor ihrer Umsetzung in Weinsäure oder Traubensäure erst
 in diese Säure übergehen. Was die zweite Frage anbetrifft,
 ob die bei der Oxydation des Milchzuckers durch Salpe-
 tersäure erzeugte Weinsäure aus der vorhergebildeten Zucker-
 säure oder aus der Schleimsäure ihren Ursprung nimmt, so
 habe ich schon in der Einleitung angegeben, wie Liebig
 die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die Weinsäure

aus der Zuckersäure gebildet werde, während Heintz sich für die Bildung der Weinsäure aus der Schleimsäure entschieden hatte, nachdem er durch Oxydation der Schleimsäure saures weinsaures Kali erhalten haben wollte. Da jedoch nach den von Carlet und mir angestellten Versuchen bei Anwendung von Schleimsäure nur die Bildung von Traubensäure beobachtet werden konnte, so muss die von Heintz gemachte Notiz wohl auf einem Irrthum beruhen, der dadurch veranlasst war, dass einerseits die Menge des aus der Schleimsäure erhaltenen Kalisalzes zu gering war, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob darin Weinsäure neben Traubensäure vorhanden war, und dass man andererseits damals noch nicht auf die Möglichkeit der Bildung von Traubensäure aufmerksam war.

Da man nun ausserdem aus allen Zuckerarten, die ausschliesslich Zuckersäure und gar keine Schleimsäure bilden und auch aus der Zuckersäure selbst, die in grosser Menge auch aus dem Milchzucker gebildet wird, Weinsäure erhält, so muss die Zuckersäure und nicht die Schleimsäure als das Zwischenglied zwischen dem Milchzucker und der Weinsäure angesehen werden, während die Schleimsäure die Bildung der Traubensäure bedingt.

Zur Erledigung der dritten Frage, ob man in Beziehung auf das Rotationsvermögen wie Carlet meint, einen Schluss aus den erhaltenen Producten auf die angewendeten Substanzen machen könne, halte ich es für zweckmässig, die durch meine Versuche erhaltenen Resultate noch einmal kurz anzuführen.

	in 100 Theilen
Milchzucker	55,4 Weins. u. 44,6 Traubens.
Gummi	63,0 Weins. u. 37,0 Traubens.
Rohrzucker	59,7 Weins. u. 40,3 Traubens.
Stärke	nur Weins.
Rechtstraubenzucker	nur Weins.
Linksfruchtzucker	nur Traubens.
Zuckersäure	72,6 Weins. u. 27,4 Traubens.
Schleimsäure	(Weins.?) u. Traubens.

Die gänzliche Abwesenheit der Weinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den wenigstens in frisch bereiteter Lösung am be-

deutendsten nach Rechts drehenden Traubenzucker haben wir somit reine Rechtsweinsäure erhalten, mit der Abnahme der Drehung nach Rechts findet man bei den anderen Zuckerarten Gemenge von Rechtsweinsäure und Traubensäure, ohne dass jedoch ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Rotationsvermögen der angewendeten Substanz und dem grösseren oder geringeren Auftreten von Traubensäure oder Weinsäure beobachtet werden könnte, bis wir schliesslich aus dem am bedeutendsten nach Links drehenden Zucker nur reine Traubensäure erhalten. Auch aus der Zuckersäure, deren Rotationsvermögen ich, wie auch Carlet angiebt, über das doppelte so hoch als das der Rechtsweinsäure fand, wurde neben der Rechtsweinsäure auch Traubensäure gebildet. Was ferner die Schleimsäure anbetrifft, so giebt Carlet allerdings an, dass dieselbe optisch inactiv sei und in Folge dessen auch nur die inactive Traubensäure gebildet habe; einestheils kann man jedoch deren Inactivität wegen der geringen Löslichkeit in Wasser noch in Frage ziehen und andernteils wurden von mir die betreffenden Oxydationsproducte nur in so geringer Menge erhalten, dass nicht mit Sicherheit zu entscheiden war, ob in der That auch bloss reine Traubensäure gebildet worden war.

Wir haben somit ausser dem durch Oxydation des Traubenzuckers erhaltenen Resultate, wonach dieser Zucker allerdings seine rechtsdrehende Eigenschaft in seinem Oxydationsproducte beibehält, kein Beispiel, was die von Carlet gemachte Hypothese stützen könnte, dass zwischen der Weinsäure und Traubensäure einerseits und den verschiedenen Zuckerarten, aus denen sie gebildet werden, und den dazu gehörigen Zwischengliedern andererseits die Gesetzmässigkeit stattfindet, dass die betreffende optische Eigenschaft sich jedes Mal in den erhaltenen Umsetzungsproducten wiederfindet. Im geraden Gegensatz dazu sehen wir durch die mit Rohrzucker, Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker angestellten Versuche zur Thatsache werden, dass der so bedeutend nach Links drehende Linksfruchtzucker durch Oxydation mit Salpetersäure in die inactive Traubensäure, der Rechtstraubenzucker in Weinsäure übergeht, so dass man aus dem Auftreten der Traubensäure

eher einen Rückschluss auf die vorherige Bildung von Linksfruchtzucker machen könnte.

Es erklärt sich dann das Auftreten eines Gemisches von Weinsäure und Traubensäure bei der Oxydation des Milchzuckers und Gummis in der Weise, dass beide, wie Dubrunfaut beim Rohrzucker annimmt, durch die Salpetersäure zunächst eine Spaltung erleiden, wo dann der entstandene Rechtstraubenzucker die Bildung der Traubensäure bedingt. Da nun Milchzucker und Gummi nach der Behandlung mit verdünnten Säuren eine Drehung nach Rechts zeigen, so würde das Auftreten eines Plus von Weinsäure aus dem in grösserer Menge entstandenen Rechtstraubenzucker herzuleiten sein, wenn nicht bei Anwendung von Rohrzucker, der nach der Inversion durch Säuren eine Drehung nach Links zeigt, ebenfalls ein Plus von Weinsäure erhalten würde, eine Erscheinung, die einfach darin ihren Grund hat, dass der Rechtstraubenzucker, wie wir bei den einzelnen Versuchen gesehen haben, bei weitem leichter von der Salpetersäure angegriffen wird, als der Linksfruchtzucker.

Versucht man die von mir erhaltenen Resultate mit der Carlet'schen Hypothese in Einklang zu bringen, so könnte man vielleicht die Bildung der Weinsäure und Traubensäure aus dem Milchzucker und Gummi so erklären, dass beide zunächst durch die Salpetersäure in einen rechts- und einen linksdrehenden Zucker gespalten würden, und dass dann die Weinsäure aus dem rechtsdrehenden, die Traubensäure aus dem Gemisch von rechts- und linksdrehenden Zucker gebildet wäre.

Schwieriger würde die Bildung der Weinsäure und Traubensäure aus dem Rohrzucker zu erklären sein, weil derselbe nach der Einwirkung von verdünnten Säuren eine Drehung nach Links zeigt, so dass man nach Carlet's Theorie daraus ein Gemenge von Linksweinsäure und Traubensäure hätte erhalten müssen. Vielleicht liesse sich diese Anomalie in der Weise deuten, dass zunächst der in Folge der Spaltung durch Säuren entstandene Rechtstraubenzucker von der Salpetersäure zu Rechtsweinsäure umgesetzt würde, und darauf der Linksfruchtzucker mit dem noch übrigen Rechtstraubenzucker die Bildung von Traubensäure veranlasste.

Wollte man auch noch die Bildung der Traubensäure aus dem Linksfruchtzucker in ähnlicher Weise erklären, so würde man die allerdings gewagte Annahme machen müssen, dass sich der so bedeutend nach Links drehende Linksfruchtzucker noch einmal erst wieder in einen rechts- und linksdrehenden Zucker spalten liesse.

Wenn man demnach in Erwägung zieht, welche Schwierigkeit es macht, die von mir erhaltenen Resultate mit der von Carlet aufgestellten Theorie, dass die optischen Eigenschaften der einzelnen Zuckerarten auch in deren Umsetzungsproducten wieder auftreten müssten, in Einklang zu bringen, so wird man nicht umhin können, jenes Gesetz als nicht existirend zu betrachten. Im Gegentheil glaube ich vielmehr die Annahme machen zu müssen, dass der linksdrehende Linksfruchtzucker die Bildung der Traubensäure, der rechtsdrehende Traubenzucker die Bildung der Rechtsweinsäure bedinge, eine Annahme, die auch in Bezug auf die Bildung der Traubensäure aus dem Dulcit und Mannit eine gewisse Geltung dadurch erhält, dass Berthelot*) bei der Gährung des Mannits mit thierischen Testikeln die Bildung eines Zuckers beobachtete, der die Polarisationssebene nach Links ablenkte.

Bevor ich diese Arbeit schliesse, glaube ich noch darauf aufmerksam machen zu dürfen, wie durch die von mir mit dem Rohrzucker, Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker angestellten Versuche vielleicht die von Dubrunfaut gemachte Hypothese der Spaltung des Rohrzuckers durch Säuren an Wahrscheinlichkeit gewinnt, insofern man aus dem Rohrzucker die beiden Säuren, die Traubensäure und Weinsäure gemengt erhält, die man einzeln durch Behandlung der Spaltungsproducte für sich allein darstellen kann.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, dem Herrn Prof. Dr. Heintz für die mannichfachen Rathschläge, die derselbe mir im Verlauf der Arbeit gegeben hat, hiermit meinen Dank auszusprechen.

Halle a. d. S. im November 1862.

*) *Compt. t. XLIV, p 1002. Dies. Journ. LXXI, 507.*

XXXIX.

Ueber die Aposorbinsäure und Mesoweinsäure, zwei neue Säuren.

Die Entstehung der Weinsäure durch Oxydation des Milchzuckers, sowie die der Traubensäure aus Dulcin liess hoffen, dass man durch Oxydation des Sorbins, welches die Polarisationsebene nach Links dreht, mit Salpetersäure direct die linke Weinsäure werde erhalten können.

Dessaignes (*Compt. rend. t. LV, p. 769*) hat diese Reaction studirt und es ist ihm bei Befolgung des Liebig'schen Verfahrens gelungen, zwei Säuren unter den Oxydationsproducten aufzufinden. Die eine war gewöhnliche Traubensäure, charakterisirt durch Form und Zusammensetzung ihres Kalksalzes, und die andere rechte Weinsäure, welche mit gleichen Theilen gewöhnlicher Säure gemischt keine Traubensäure bildet, und auch, wie Chautard gefunden hat, nach Rechts dreht.

Die Darstellung der neuen Säuren ist umständlich und schwierig; man behandelt den möglichst von zweifachtraubensaurem und weinsaurem Ammoniak befreiten sauren Syrup nach einander mit essigsaurem Kalk und essigsaurem Bleioxyd. Die besonders im Bleiniederschlage enthaltene Säure nennt der Verf. *Aposorbinsäure*. Sie krystallisirt in verworrenen Blättern, man beobachtet selten einzelne dünne spitze Rhomboëder. 100 Th. Säure erfordern bei 15° 163 Th. Wasser zur Lösung. Die Säure verwittert nicht in der Leere, verändert bei 100° ihr Gewicht nicht, schmilzt unter Wasserverlust bei 110° und siedet bei 170°, indem sie sich färbt; bei 200° hinterlässt sie eine blasige schwarze Masse. Die überdestillirte Masse ist schwach sauer und enthält keine Brenztraubensäure. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure gab folgende Zahlen bei der Analyse:

	I.	II.	Berechnet.
C	32,92	33,10	C ₁₀ 33,33
H	4,30	4,65	H ₁₆ 4,44
O	—	—	O ₁₄ 62,22
			100,00

Zu Analyse II. wurde eine reinere Substanz als in I. verwendet.

Das Silbersalz ist nicht krystallisirbar, über Schwefelsäure getrocknet gab es folgende Resultate:

C	15,19	—	—	C ₁₀	15,23
H	1,63	—	—	H ₁₂	1,52
Ag	—	54,54	54,75	Ag ₂	54,82
O	—	—	—	O ₁₄	62,22
					<u>100,00</u>

Das krystallisirte Kalksalz enthält 19,77 p.C. Kalk, entsprechend der Formel C₁₀H₁₂Ca₂O₁₄, H₁₆O₈.

Das Bleisalz ist basisch und nicht krystallisirbar, es enthält 67,54 p.C. Blei, entsprechend C₁₀H₁₂Pb₂O₁₄, 2.PbO.

Die Aposorbinsäure giebt zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt keinen krystallinischen Niederschlag. Das zweifach-aposorbinsäure Ammoniak bildet seideglänzende wenig lösliche Büschel und wird nicht gefällt durch essigsäures Bleioxyd oder salpetersäures Quecksilberoxyd. Andererseits ist die Aposorbinsäure aber der Weinsäure sehr ähnlich, besonders durch die Reaction mit Chlorcalcium und die Löslichkeit des Kalksalzes in Ammoniak und Kali.

Die zweite aus dem Niederschlage mit essigsäurem Kalk dargestellte Säure erhielt der Verf. auch durch sehr anhaltende Einwirkung (wenigstens 400 Stunden) von kochender Salzsäure auf Weinsäure und Traubensäure. Bei Gewinnung aus Weinsäure wurde die Salzsäure im Wasserbade weggetrieben, dann durch Krystallisation die unveränderte Weinsäure und ein wenig Traubensäure entfernt und nun mit Ammoniak gesättigt. Das reichlich entstehende zweifach-weinsäure Ammoniak wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit concentrirt; sie giebt nun prachtvolle Krystalle des sauren Ammoniaksalzes der neuen Säure. Bei Gewinnung der neuen Säure aus Traubensäure liess der Verf. die unveränderte Traubensäure auskrystallisiren, vertrieb die Salzsäure im Wasserbade, sättigte zur Hälfte mit Ammoniak und fällte nun mit essigsäurem Kalk.

Die neue Säure, welche der Verf. *Mesoweinsäure* nennt bildet über einander gelagerte rechtwinklige Platten oder unregelmässig gruppirte Prismen, selten isolirte Prismen

mit einer trichterförmigen Vertiefung auf einer ihrer Flächen. Sie ist sehr löslich; 100 Th. Säure lösen sich bei 15° in 80 Th. Wasser. In der Leere verwittert sie unter Wasserverlust sehr langsam und nimmt an der Luft rasch ihr ursprüngliches Gewicht wieder an. Bei 100° wird sie vollkommen wasserfrei, indem 11 p.C. Wasser entweichen. In wenig Wasser gelöst und rasch zum Krystallisiren gebracht bildet sie grosse kein Krystallwasser enthaltende der Weinsäure ähnliche Krystalle, welche beim Wiederauflösen mit der Zeit wasserhaltige Säure geben. Mit dieser letzteren erhielt der Verf. folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.
C	28,20	28,22	28,31	C ₈ 28,57
H	4,90	4,76	4,94	H ₁₆ 4,76
				O ₁₂ 66,67
				<hr/> 100,00

Die Mesoweinsäure hat also die Zusammensetzung der Traubensäure. Sie schmilzt bei 140°, giebt bei 150° etwas Gas ab und färbt sich; es destillirt alsdann eine saure Flüssigkeit, in welcher der Verf. Brenztraubensäure mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd nachweisen konnte. Die neue Säure ist der Weinsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch eine wichtige Eigenschaft von derselben. Sie giebt in concentrirter Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak und essigsaurem Kali keinen krystallinischen Niederschlag und fällt schwefelsauren Kalk nicht; ihr Kalksalz in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak gesättigt giebt aber einen Niederschlag, der durch Schütteln sich nicht wieder löst. Dieses Kalksalz verhält sich gegen Kali wie das weinsaure Salz. Der Verf. hat das Silber-, Blei- und Kalksalz analysirt, welche alle drei sehr schön krystallisiren.

Das Silbersalz verliert bei 100° 4,59 Wasser und enthält 56,52; 56,45 und 56,39 p.C. Ag, entsprechend C₈H₈Ag₂O₁₂, H₄O₂. Die Formel des Bleisalzes ist C₈H₈Pb₂O₁₂, H₄O₂ und die des Kalksalzes C₈H₈Ca₂O₁₂, H₄O₂.

Schliesslich erwähnt der Verf., dass er in der Mutterlauge vom zweifach-mesoweinsauren Ammoniak (aus Weinsäure dargestellt) brenzweinsaures Ammoniak fand, und

dass die Weinsäure langsam mit Salzsäure erhitzt, sich zum Theil umwandelt in Traubensäure, Brenzweinsäure und Mesoweinsäure.

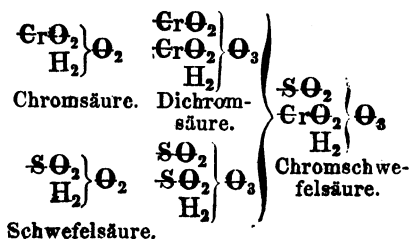
XL.

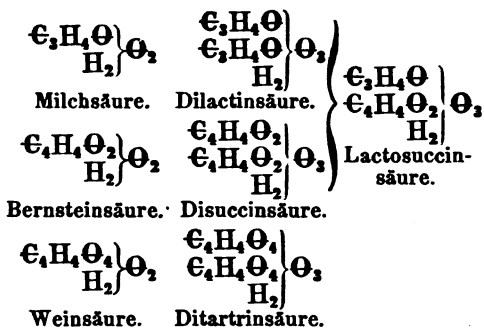
Ditartrin- und Disuccinsäure.

Die Untersuchungen von Lourenço, Würtz und Friedel haben gezeigt, dass sich mehrere Aeq. eines Radicals verbinden können, um ein einziges wasserhaltiges, basisches oder saures Molekül zu bilden. Man hat diese Verbindungen durch directe Vereinigung oder durch doppelte Zersetzung dargestellt.

H. Schiff (*Compt. rend. t. LIV, p. 1075*) ist es gelungen, diese Verbindungen auch durch Deshydratation der wasserhaltigen Säuren darzustellen und er hat dabei gleichzeitig zwei neue Säuren, die *Ditartrin-* und die *Disuccinsäure* erhalten.

Wenn man Weinsäure während einiger Stunden im Schmelzen erhält, so verliert sie $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ohne geringste Färbung und bildet sich in eine Säure um, welche 2 Aeq. des Weinsäureradicals in einem einzigen Molekül enthält. Diese Säure ist zu vergleichen mit den Verbindungen der von Würtz und Friedel erhaltenen Dilactinsäure und mit einigen bekannten anormalen Verbindungen der unorganischen Chemie.

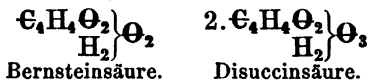




Es gelang dem Verf. auch Salze der Ditartrinsäure und selbst den Aether derselben durch Verbindung weinsaurer Salze mit wasserfreier Weinsäure darzustellen. Wenn man 1 Aeq. der letzteren zu 1 Aeq. geschmolzener Weinsäure setzt, erhält man eine sehr zerfliessliche Masse, welche sich ganz wie das Product anhaltender Schmelzung der Weinsäure verhält.

Die Ditartrinsäure ist nicht krystallisirbar, bildet in Wasser sehr lösliche Salze, selbst mit Kupfer, Silber und Aethyl. Die Salze werden durch Alkohol in Form eines Syrups oder voluminöser durch Schütteln sich zusammenballender Flocken gefällt und trocknen zu einer hornartigen Masse ein, die an der Luft unveränderlich ist. Die Analysen der Salze von Säure der verschiedensten Bereitung führten zu der Formel $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_{11}$.

Die Bernsteinsäure geht, indem sie durch Sublimation $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verliert, in Disuccinsäure über:



Diese Formeln zeigen zugleich Beziehungen, welche man ohne Zweifel bei vielen anderen polyatomischen Verbindungen finden wird, wenn sie dem Einfluss mässiger Wärme unterworfen werden.

Fremy, sowie später Laurent und Gerhardt haben gezeigt, dass die Weinsäure bei ungefähr 150° schmilzt und eine Veränderung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erleidet. Es entstehen nach Fremy: Tartralsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und Tartrelsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$

$+ \frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welche sich von der Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ nur durch Bruchtheilmoleküle von Wasser unterscheiden.

Laurent und Gerhardt haben diese Resultate nicht bestätigt; nach ihnen und Erdmann kommt die Säure zum Schmelzen und kann darin erhalten werden, ohne Wasser zu verlieren; aber die Metaweinsäure, welche auf solche Weise entsteht und ganz dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure hat, unterscheidet sich in allen ihren Eigenschaften von derselben. Die Versuche des Vrf. bestätigen diese Thatsache, es gelang ihm aber nicht, die isoweinsauren Verbindungen Laurent's und Gerhardt's zu erhalten, welche isomer mit den sauren weinsauren Salzen sein müssen.

Nach ihren Eigenschaften ist die Ditartrinsäure identisch mit der Isoweinsäure und diese letztere gemischt mit Metaweinsäure bildet ohne Zweifel die Tartralsäure Fremy's.

XLI.

Ueber eine dem Bibrombutylenbromür isomere Verbindung und über bromirte Derivate des Butylenbromürs.

Wenn man Amylalkoholdampf durch rothglühende Porcellanröhren leitet, entstehen bekanntlich mehrere Kohlenwasserstoffe, unter welchen Reynolds Aethylen und Propylen, Würtz Butylen und Caventou ein wenig Acetylen nachgewiesen haben.

Diese Kohlenwasserstoffe können leicht in Bromüre umgewandelt werden, wenn man sie durch eine Schicht Brom streichen lässt; während ihrer Bildung entsteht auch ein krystallisirtes und in den flüssigen Bromüren sehr lösliches Bromür, das 4 Aeq. Brom enthält und nach Caventou (*Compt. rend. t. LVI, p. 646*) als ein Substitutionsproduct von Butylenbromür zu betrachten ist. Es kann auf folgende Weise isolirt werden.

Man unterwirft die Bromüre der fractionirten Destillation, wobei zuerst Aethylenbromür, dann Propylenbromür übergeht; wenn die Temperatur auf 150—155° gestiegen ist und reichlichere Entwicklung von Bromwasserstoff beginnt, unterbricht man die Destillation. Es bleibt alsdann in der Retorte eine schwarze, dicke, die Augen stark reizende Flüssigkeit (A), aus der sich beim Erkalten ein schwarzes kohliges Magma abscheidet. Man filtrirt die überstehende Flüssigkeit durch Leinen ab und behandelt mit 30 gräd. kochendem Alkohol. Die filtrirte kochende Flüssigkeit lässt beim Erkalten eine grosse Menge Krystalle fallen, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss werden.

Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, sehr löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Ihre Form konnte wegen ihrer ausserordentlichen Feinheit nicht genau bestimmt werden, sie bilden unter dem Mikroskop beobachtet lange Nadeln oder federartige Büschel. In einer Retorte erhitzt sublimiren sie bei langsam gesteigerter Temperatur theilweise; bei 110° beginnen sie zu schmelzen; zwischen 114 und 115° ist alles vollständig flüssig und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Erhitzt man aber weiter, so zersetzt sich bei 135—140° die Masse unter Schwärzung und Entwicklung grosser Mengen Bromwasserstoff; gegen 190° beginnt die Flüssigkeit zu sieden und bei 235—240° destillirt eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht fest wird und in der Retorte bleibt viel kohliges Rückstand.

Die bei 100° getrockneten Krystalle haben die Zusammensetzung $C_4H_6Br_4$. Alkoholische Kalilösung entzieht den Krystallen $\frac{2}{3}$ des Broms und es bleibt eine bromirte Verbindung unbestimmter Natur in Lösung.

Essigsaures Kali entfernt gleichfalls nicht alles Brom aus den Krystallen, es bleibt eine Brom enthaltende Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, deren Analyse aber zu keiner Formel führte. Ausser Bromkalium ist in derselben ein graues in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver enthalten, dessen Analyse zur Formel des flüssigen Dibrombutylens führte, wesshalb Caventou

annimmt, dass es eine isomere Modification des letzteren sei. Regnault hat schon eine ähnliche Modification von Bichloräthylen und Sawitsch von Bibromäthylen beobachtet.

Da sich aus diesen Reactionen keine Bestätigung für die Formel $C_4H_6Br_4$ ergibt, hat der Verf. den neuen Körper mit anderen analogen Bromüren, speciell mit Bibrombutylenbromür verglichen.

Das zu den Versuchen dienende Butylenbromür war nach dem zu Anfang dieser Notiz angeführten Verfahren bereitet, indem man die schwarze Flüssigkeit A der fractionirten Destillation unterwarf. Das Brombutylen geht zwischen 155 und 168° unter Entwicklung von viel Bromwasserstoff über. Zur Darstellung der bromirten Derivate des letzteren wurde das Verfahren angewendet, welches Regnault bei Untersuchung der holländischen Flüssigkeit benutzte. Es wurde erhalten:

1) Bromirtes Butylen, C_4H_7Br ; farblose zwischen 82 und 92° übergehende Flüssigkeit.

2) Einfachbromirtes Butylenbromür, $C_4H_7Br_2$; schwere ölige Flüssigkeit, welche zwischen 208 und 215° destillirt und sich dabei theilweise in Bromwasserstoff und Kohle zersetzt.

3) Zweifach gebromtes Butylen, $C_4H_6Br_2$, farblose, bewegliche ohne Veränderung bei $140 - 150^\circ$ destillirende Flüssigkeit.

4) Zweifach gebromtes Butylenbromür, $C_4H_6Br_2.Br_2$; weisser, fester, krystallisirter Körper, an der Luft unveränderlich, in gewöhnlicher Temperatur an der Luft selbst nach langer Zeit wie es scheint nicht wesentlich flüchtig; löslich in Aether und warmen Alkohol und daraus beim Erkalten krystallisirend. Die Krystalle erscheinen farnkrautartig oder wie Salmiakdendriten. In einer Röhre erhitzt verflüchtigt sich die Verbindung gegen 120° , schwärzt sich mit steigender Temperatur und beginnt sich bei 200° zu zersetzen, ohne zum Schmelzen gekommen zu sein.

XLII.

Ueber die Bildung einiger Kohlenwasserstoffe.

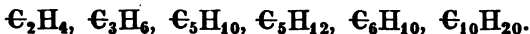
Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LVI, p. 354.)

Ich habe vor einiger Zeit (dies. Journ. LXXXVII, 54) gezeigt, dass bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen, unter welchen einer C_5H_{10} Siedepunkt und Dichte des Amylendampfes besitzt. Er entsteht durch eine regelmässige Synthese in Folge der Verbindung des Aethyls aus dem Zinkäthyl mit dem Allyl aus dem Jodallyl: $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_{10}$.

Ausser diesem Kohlenstoff entstehen aber noch folgende bei dieser Reaction:



Die beiden ersten sind Aethylen und Propylen, ich habe sie als Bromüre analysirt. Sie sind von anderen durch Brom nicht absorbirbaren Gasen begleitet, welche wahrscheinlich aus Aethyl und Aethylhydrür gebildet sind. Das Aethylen und Propylen sind das Product einer reciproken Reaction der Aethyl- und Allylgruppe:



Der Kohlenwasserstoff C_5H_{12} besitzt Siedepunkt und Zusammensetzung des Amylhydrürs; ich habe ihn getrennt und analysirt.

Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} ist das Allyl C_3H_5 Berthelot's. Es siedet bei 59° und zeigt die charakteristische Eigenschaft, mit Brom ein festes Tetrabromür $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ zu bilden.

Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ konnte durch fractionirte Destillation der weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe getrennt werden. Seine Dampfdichte ist 4,80; berechnet für

Diamylen 4,847. Er geht bei 160° über, besitzt wie das Diamylen die Eigenschaft, sich energisch mit Brom zu verbinden, und ist genau durch Condensation von 2 Aeq. C_5H_{10} gebildet.

Ausser diesen Carbüren entstehen aber bei der erwähnten Reaction noch andere erst über 200° siedende Kohlenwasserstoffe, welche weniger H enthalten als die Formel C_2H_{2n} erfordert. Die Bildung dieser erklärt diejenige des Carbürs C_5H_{12} , welches reicher an H ist als die mittleren Carbüre C_2H_{2n} . Der Hauptgegenstand dieser neuen Arbeit war aber die Vergleichung der Eigenschaften des Carbürs C_5H_{10} , das durch Wirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl entsteht mit den Eigenschaften des Amylens, welches sich bei Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol bildet.

1) Der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} besitzt, wie das Amylen, die Eigenschaft, sich mit Brom zu verbinden zu $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$, welches bei 180° siedet. Der Kohlenwasserstoff C_5H_{12} , welcher sich nicht mit Brom verbindet, gemischt mit C_5H_{10} , konnte durch Destillation von der bromirten Flüssigkeit getrennt werden. Es siedet bei 28° wie das Amylhydrür. Man weiss, dass das Amylen durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol entstanden, immer mit Amylhydrür gemischt ist.

2) Das Bromür $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ wurde in Amylglykol, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$, umgewandelt und dieses analysirt.

3) Eine andere Portion dieses Bromürs spaltete sich, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, in Bromwasserstoffsäure und bromirtes Amylen $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$.

4) C_5H_{10} verbindet sich mit Jodwasserstoff zu $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{HJ}$, welches analysirt wurde. Diese Jodverbindung siedet einige Grad höher als Jodwasserstoffamylen, sie enthielt aber einige Spuren eines weniger flüchtigen Jodürs, von welchem sie durch Destillation getrennt werden konnte, und welche den Siedepunkt erhöht haben mag. Wie das Jodwasserstoff-Amylen, so reagirt auch die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{HJ}$ bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsäures Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und Regeneration eines grossen Theiles des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs.

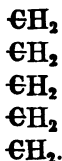
Man sieht, dass der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} alle Eigenschaften des Amylens besitzt. Wie dieses kann er im Entstehungsmomente sein Molekül spalten, um den Kohlenstoff $C_{10}H_{20}$ zu bilden. Ich habe ihn deshalb schon in der ersten Abhandlung mit dem Namen *Amylen* bezeichnet.

Indessen scheint mir die schon a. a. O. berührte Frage der Isomerie dieses Kohlenwasserstoffs mit Amylen durch meine Versuche noch nicht definitiv entschieden zu sein, denn es kann so feine Isomerien geben, dass es unmöglich ist, sie durch Versuche angegebener Art aufzufinden.

Die Theorie sieht solche Isomerien voraus, und ich habe selbst kürzlich gezeigt, dass ein Kohlenwasserstoff $\left. \begin{matrix} C_4H_7 \\ C_5H_8 \end{matrix} \right\}$ isomer sein kann mit dem Kohlenwasserstoff $\left\{ \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right.$ der durch Wirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl entsteht.

Diese Formeln erklären die Art der Bildung solcher Kohlenwasserstoffe, um die es sich handelt und als typische betrachtet entscheiden sie vorläufig nichts über deren Constitution. Es kann in der That der Fall sein, dass diese zwei Kohlenwasserstoffe identisch sind, denn im Augenblick der Vereinigung der zwei Gruppen kann eine Molekularbewegung stattfinden, welche die Constitution fixirt, und welche durch die typische Formel nicht ausgedrückt werden kann. Die zwei Formeln, um die es sich handelt, können aber auch eine unregelmässige Vertheilung der Wasserstoffatome zwischen den Kohlenstoffatomen des Kohlenwasserstoffs C_5H_{10} angeben.

Die einfachste Hypothese über die Constitution des Amylens ist die anzunehmen, dass jedes Kohlenstoffatom, umgeben von den leichteren Wasserstoffatomen wie von Trabanten, verbunden ist mit 2 dieser Wasserstoffatome. Diese Hypothese wird durch die Formel ausgedrückt:



XLIII.

Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Thierwelt.

Von

C. F. Schönbein.

Sicherlich gehören sämtliche Erscheinungen, welche Berzelius mit dem Namen „katalytische Wirkungen“ bezeichnete, immer noch zu den unverstandenen Thatsachen der Chemie, und vor allen diejenigen, welche sich auf organische Materien beziehen, wie z. B. das Zerfallen des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure unter dem Berührungseinflusse der Hefe, und die Bildung der gleichen Zuckerart aus Stärke und Wasser unter der Mitwirkung der Diastase.

Da ich der Ansicht bin, dass diese Gattung von Erscheinungen ein hohes theoretisches Interesse besitze und an die Entdeckung ihrer nächsten Ursache ein namhafter Fortschritt der wissenschaftlichen Chemie sich knüpfen werde, so habe ich mich im Laufe der letzten Jahre vielfach mit denselben beschäftigt und namentlich die durch das Platin bewerkstelligte Umsetzung des Wasserstoffsperoxydes in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas, wie auch die unter dem Einflusse des gleichen Metalls eingeleitete Bildung des Wassers aus gewöhnlichem Sauerstoff und Wasserstoff zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht, von der Ansicht geleitet, dass diese Vorgänge gleichsam die Urbilder aller katalytischen Erscheinungen seien und daher deren Verständniss auch zu demjenigen aller übrigen führen werde.

Was nun die erwähnte Umsetzung des Wasserstoffsperoxyds betrifft, so suche ich die nächste Ursache hiervon bekanntlich in dem Vermögen des Platins, das mit ihm in Berührung tretende \ominus des $\text{HO} + \ominus$ in \ominus umzukehren, und in der Fähigkeit dieses \ominus mit dem \ominus des ausserhalb

der Metallberührung liegenden Wasserstoffsperoxyds zu O sich auszugleichen, welches als solches mit HO nicht chemisch verbunden bleiben kann.

Zum besseren Verständniss der nachstehenden Angaben muss ich zuvörderst einen der thatsächlichen Gründe, welche mich zu dieser Annahme bestimmt haben, hier in Erinnerung bringen, nämlich das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds zur Guajakinctur unter der Mitwirkung des Platins. Bekanntlich verhält sich diese Harzlösung zum ozonisirten Sauerstoff (\ominus) genau wie der Stärkekleister zum Jod: dieselbe wird nicht nur von freiem, sondern auch gebundenem Ozon ($\text{PbO} + \ominus$ u. s. w.) tief gebläut, während das an Wasser gebundene Antozon (\oplus) ohne alle Wirkung auf die besagte Tinctur ist. Führt man aber in die HO_2 -haltige Harzlösung nur kleine Mengen Platinmohr ein, so färbt sich das Gemisch unverweilt tief blau, gerade so wie die Tinctur für sich allein durch das Bleisuperoxyd oder irgend ein anderes Ozonid gebläut wird, welche Thatsache nach meinem Dafürhalten allein schon beweist, dass unter dem Einflusse des Platins das \oplus des Wasserstoffsperoxyds die chemische Wirksamkeit des Ozons erlange, d. h. nach meiner Sprachweise in \ominus umgekehrt werde.

Wie sich nun das Platin verhält, so auch die übrigen edlen Metalle, z. B. das Quecksilber, Gold, Silber, Osmium u. s. w., welche alle die HO_2 -haltige Guajakinctur rasch bläuen; von den gleichen Metallen wissen wir aber auch, dass sie ähnlich dem Platin das Wasserstoffsperoxyd zerlegen, ohne dabei selbst oxydirt zu werden. Hieraus erhellt, dass das Vermögen dieser Körper, HO_2 zu katalysiren, mit ihrer Fähigkeit, die HO_2 -haltige Guajakinctur zu bläuen, so innig verknüpft sei, um aus dem Einen auf das Andere schliessen und annehmen zu dürfen, dass die beiden Wirkungen von der gleichen Ursache hervorgebracht werden. Es ist desshalb auch die HO_2 -haltige Guajaklösung ein äusserst werthvolles Untersuchungsmittel, wenn es sich darum handelt, in bequemer Weise Stoffe aufzufinden, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zerlegen, und aus den nachstehenden Angaben wird man ersehen, dass die Anwendung dieses Mittels mich zur Entdeckung

einer grossen Anzahl derartiger Materien in der Pflanzen- und Thierwelt geführt hat. Für diejenigen, welche an solchen Untersuchungen ein Interesse nehmen, sei noch bemerkt, dass ich mich immer einer frisch bereiteten Guajak-tinctur bediene, die etwa 1 p.C. Harz und ebenfalls nur wenig Wasserstoffsperoxyd enthält.

Verbreitung katalytisch wirkender Materien in der Pflanzenwelt.

Kleber. HO₂-haltige Guajak-tinctur mit wenig Weizenmehl zusammen gerührt, färbt sich bald tiefblau, und das gleiche Mehl in blosses Wasserstoffsperoxyd eingeführt, verursacht eine ziemlich lebhafte Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases. Da die reine Stärke weder die eine noch die andere dieser Wirkungen hervorzubringen vermag, so liesse sich schon hieraus vermuthen, dass dieselben von dem im Mehl enthaltenen Kleber herrühren könnten. Beim Zusammenbringen frischen oder alten und von Stärke völlig befreiten Klebers mit Wasserstoffsperoxyd treten in der That an jenem bald so viel Luftbläschen auf, dass sie ihn in die Höhe heben, und fängt man das hierbei sich entbindende Gas auf, so verhält es sich bei näherer Untersuchung als gewöhnlicher Sauerstoff. Kaum ist nöthig noch ausdrücklich zu bemerken, dass HO₂-haltige Guajak-tinctur, mit frischem Kleber zusammengemührt, sich bläue.

Diastase. Geschrotetes Gerstenmalz bläut die HO₂-haltige Harzlösung ziemlich rasch und tief, wie es auch unter sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas das Wasserstoffsperoxyd zerlegt. Filtrirter wässriger Malzauszug (bei gewöhnlicher Temperatur erhalten) vermag ebenfalls die HO₂-haltige Tinctur sofort zu bläuen und aus HO₂ eine noch bemerkliche Menge Sauerstoffgas zu entwickeln. Mit verhältnissmässig viel Wasserstoffsperoxyd vermischt trübt sich der besagte Auszug unter Ausscheidung kleiner Mengen einer weisslichen fein zertheilten Materie, welche sowohl die HO₂-haltige Harzlösung zu bläuen, als auch HO₂ zu katalysiren vermag. Das erwähnte Gemisch einige Stunden lang sich selbst überlassen und dann filtrirt, liefert

eine Flüssigkeit, welche die HO_2 -haltige Tinctur nicht mehr bläut und eben so wenig aus HO_2 Sauerstoff entbindet, während der reine Malzauszug bei gewöhnlicher Temperatur diese Fähigkeit beibehält, selbst nachdem er sauer geworden, sie aber in der Siedhitze des Wassers augenblicklich einbüsst.

Da weder das Dextrin noch der Traubenzucker (lösliche Bestandtheile des Malzes) die erwähnten Wirkungen hervorbringen, so steht zu vermuthen, dass an denselben diejenige im Malz enthaltene Materie Theil habe, welche man Diastase genannt hat. Weiter unten wird man jedoch sehen, dass in jeder auch nicht gekeimten Getreideart eine in Wasser lösliche Materie enthalten ist, welche katalysirend auf das Wasserstoffsperoxyd einwirkt und die HO_2 -haltige Guajakinctur zu bläuen vermag.

Emulsin. Geschälte süsse Mandeln mit Wasser zu einem Brei angerieben, färben die darüber gegossene HO_2 -haltige Harzlösung in kurzer Zeit tief blau, wie auch der gleiche Brei, mit Wasserstoffsperoxyd zusammengebracht, eine noch ziemlich lebhafte Entwicklung von Sauerstoffgas verursacht. Beim Erhitzen der zerstoßenen Mandeln mit Wasser auf 100° verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit sofort und für immer, welche Thatsachen vermuthen lassen, dass es das Emulsin sei, welches die besagten Wirkungen verursache.

Myrosin. Wasser, erst mit schwarzem Senf angerieben und dann filtrirt, liefert eine Flüssigkeit, welche die HO_2 -haltige Guajakinctur rasch und auf das Tiefste bläut, und übergiesst man den zérriebenen Senf mit Wasserstoffsperoxyd, so tritt sofort eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas ein, welche Wirkung aber auch schon die ganzen Samenkörner hervorbringen, wie aus den zahlreichen Gasbläschen abzunehmen ist, die man bald vom Senf aufsteigen sieht.

Beim Vermischen des Wasserstoffsperoxyds mit dem wässrigen filtrirten Senfauszuge findet zwar eine schwache doch aber noch sichtliche Gasentwicklung, wie auch eine Trübung des Gemisches statt in Folge der Ausscheidung einer weissen, das Wasserstoffsperoxyd jedoch nicht katal-

lysirenden Materie, und vermischt man eine hinreichende Menge HO_2 mit dem erwähnten Auszuge, so vermag derselbe die HO_2 -haltige Harzlösung nicht mehr zu bläuen. Schwarzer Senf in kochendes Wasser geworfen oder dessen wässriger Auszug bis zum Sieden erhitzt, verliert die beschriebene Wirksamkeit beinahe augenblicklich. Gelber Senf mit Wasser zerquetscht, verursacht ebenfalls die Bläuung der HO_2 -haltigen Tinctur, obwohl nicht ganz so rasch, wie diess der schwarze thut, wie auch schon die ganzen Samenkörner bald und ziemlich lebhaft Sauerstoffgas aus HO_2 entbinden, und kaum dürfte es nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass auch der gelbe Senf in der Siedhitze des Wassers sein katalytisches Vermögen einbüsse. Dass die erwähnten Wirkungen von dem im schwarzen und gelben Senf enthaltenen Myrosin hervorgebracht werden, dürfte um so weniger zu bezweifeln sein, als alle Mittel, durch welche die Wirksamkeit dieses Fermentes gegenüber dem myronsauren Kali aufgehoben wird, den Senf auch gegen das Wasserstoffsperoxyd u. s. w. unthätig machen.

Hefe. Dass die Bierhefe nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zerlege, hat schon Schlossberger beobachtet, und die Ergebnisse meiner eigenen darüber angestellten Versuche bestätigen durchaus die Angaben des verstorbenen Chemikers; ich kann aber noch beifügen, dass die Hefe, nachdem sie einige Zeit das Wasserstoffsperoxyd katalysirt hat, dieses Zersetzungsvermögen verliere, wie ich auch finde, dass Hefe, auf irgend eine Weise ihres Vermögens beraubt, die geistige Gährung des Traubenzuckers zu verursachen, ganz unfähig ist, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren. Merkwürdiger Weise macht die Hefe eine der wenigen Ausnahmen von der Regel, gemäss welcher Substanzen, die nach Art des Platins HO_2 zerlegen, auch die HO_2 -haltige Guajaktinctur bläuen, eine Wirkung, welche die Hefe aus einem mir noch unbekanntem Grunde nicht hervorzubringen vermag.

Weit entfernt indessen, dass die Zahl der vegetabilischen Substanzen, welche das Wasserstoffsperoxyd katalysiren, auf die oben genannten fermentartigen Materien

sich beschränkten, sind nach meinen Versuchen derartige Stoffe durch das Pflanzenreich so allgemein verbreitet, dass es wohl kaum ein einziges Gewächs geben dürfte, in dem nicht ein solcher vorkäme. Ich habe bereits Hunderte sehr verschiedener Pflanzen (natürlich im frischen Zustande): kraut-, strauch-, baumartige u. s. w., gerade wie sie mir der Zufall in die Hände gab, wie auch Pilze, Schimmelpflanzen u. s. w. untersucht und bis jetzt noch keine gefunden, in welcher nicht eine das Wasserstoffsperoxyd katalysirende-Materie vorhanden gewesen wäre. Vorab fehlte eine solche weder dem Samen noch der Wurzel irgend einer Pflanze, sehr häufig finden sich aber derartige Materien auch in anderen Theilen derselben, z. B. in den Stielen, Blättern, Knospen, Blüten, Früchten, der grünen Rinde baumartiger Gewächse u. s. w.

Um die Anwesenheit einer solchen Materie in einem Pflanzentheile zu ermitteln, hat man zunächst nichts anderes zu thun, als eine kleine Menge desselben mit einigen Tropfen Wasser in einem Spitzglase mittelst eines Glasstabes zusammenzustossen und dann darauf ein wenig HO_2 -haltige Guajaktinctur zu giessen; färbt sich letztere mehr oder minder rasch blau, so kann man sicher sein, dass der untersuchte Pflanzentheil auch eine Materie enthalte, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen vermag. Auf diese Art die Samen oder Wurzeln der Pflanzen behandelt, wird man finden, dass sie sämmtlich die HO_2 -haltige Guajaktinctur bläuen, wie sie auch, mit Wasserstoffsperoxyd in Berührung gesetzt, diese Verbindung unter ziemlich lebhafter Entwicklung von Sauerstoffgas zerlegen, zu welchen Versuchen man sich der nächsten besten Samen und Wurzeln bedienen kann, z. B. der Gerste, des Hafers, der Hirse, des Mohn- oder Kressesamens, der Wurzel des *Leontodon taraxacum*, der *Lactuca sativa*, der rohen Kartoffel und namentlich deren Schalen, die besonders wirksam sind. Auch die in der Kälte gemachten und filtrirten wässrigen Auszüge der Samen und Wurzeln aller von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen bringen die erwähnten Wirkungen hervor, was beweist, dass die in ihnen enthaltenen das Wasserstoffsperoxyd katalysirenden Ma-

terien in Wasser wenig löslich sind. Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass in der Siedhitze des Wassers die Samen, Wurzeln u. s. w. wie deren wässrige Auszüge rasch und vollständig ihre katalytische Wirksamkeit verlieren. Was die allgemeine chemische Natur der besagten katalytisch wirkenden Pflanzenmaterien betrifft, so ist aller Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass sie albuminöser Art oder dasjenige seien, was man Pflanzeneiweis zu nennen pflegt, und wäre diese Annahme richtig, so würde zwischen dem vegetabilischen und thierischen Albumin der grosse Unterschied bestehen, dass jenes das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren vermag, während diesem nach meinen Versuchen eine solche Fähigkeit gänzlich abgeht.

Verbreitung katalytisch wirkender Materien in der Thierwelt.

Dass der Blutfaserstoff nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zerlege, hat bekanntlich schon Thénard beobachtet, und unlängst ist von mir gezeigt worden, dass in einem ausgezeichneten Grade das gleiche Vermögen auch den Blutkörperchen zukomme. Mir vorbehaltend, später ein vollständigeres Verzeichniss der thierischen Materien mitzuthemen, welche katalysirend auf HO_2 einwirken, will ich für jetzt nur einige wenige namhaft machen, an denen man meines Wissens dieses Vermögen noch nicht wahrgenommen hat.

Menschlicher Speichel (am wirksamsten ist der am Morgen ergossene) mit HO_2 -haltiger Guajaklösung zusammen gerührt, färbt dieses Gemisch ziemlich bald noch deutlich blau, wie er auch unter noch merklicher Entbindung von Sauerstoffgas das Wasserstoffsperoxyd zerlegt, welche Wirksamkeit ebenfalls dem Nasenschleim zukommt.

Frischer und getrockneter Kälbermagen katalysirt HO_2 ziemlich lebhaft, macht aber gleich der Hefe dadurch eine Ausnahme von der Regel, dass er die HO_2 -haltige Guajak-tinctur nicht zu bläuen vermag. Wie der Kälbermagen verhalten sich alle die von mir bis jetzt untersuchten Schleimhäute, z. B. die Harnblase des Schweines u. s. w.

Ehe ich in weitere Erörterungen über die oben mitgetheilten Thatsachen eintrete, muss noch einer eigenthümlichen Wirksamkeit katalytischer Art Erwähnung geschehen, welche zwar nicht allen, doch aber vielen derartigen Materien zukommt, die nach Art des Platins das Wasserstoff-superoxyd zerlegen. Schon vor vielen Jahren ermittelte ich die Thatsache, dass alle edlen Metalle den mit ihnen in Berührung tretenden gewöhnlichen Sauerstoff zu bestimmen vermögen, mit dem in Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche das freie oder gebundene Ozon mit diesem Harz erzeugt, aus welcher Thatsache ich den Schluss zog, dass unter dem Berührungseinflusse besagter Metalle der unthätige Sauerstoff ozonisirt werde. Auch will ich hier noch an die frühere Angabe erinnern, dass seiner Flüssigkeit halber das reine Quecksilber am besten sich dazu eigne, die erwähnte Wirksamkeit augenfällig zu machen, zu welchem Behufe man etwa 50 Grm. des Metalles und eben so viel frisch bereitete Guajaktinctur in einer etwas geräumigen Flasche mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff nur kurze Zeit zusammenzuschütteln braucht, um die Harzlösung auf das Tiefste zu bläuen.

Nach meinen Beobachtungen besitzen das gleiche Vermögen nicht wenige derjenigen Pflanzenmaterien, welche nach Art der edlen Metalle das Wasserstoffsperoxyd zerlegen, und schon vor langer Zeit machten mehrere Chemiker, z. B. Blanche und Taddei, darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart von Luft die Guajaktinctur sich bläue, wenn man sie auf die Scheiben der Wurzeln oder Knollen mancher Pflanzen, z. B. des *Leontodon taraxacum*, *Solanum tuberosum*, *Colchicum autumnale* u. s. w. tröpfelt, wie sie auch schon der Thatsache erwähnten, dass das Guajakharz beim Zusammenreiben mit frischem Kleber in der Luft sich blau färbt. In einer früheren Abhandlung über die freiwillige Bläuung, welche die Hüte und Stiele einiger Pilze, z. B. des *Boletus luridus*, beim Zerbrechen an der Luft zeigen, habe ich dargethan, dass in diesen Pflanzen ein dem Guajak ähnliches Harz, überdiess aber auch eine in Wasser lösliche Materie enthalten sei, mit der Fähigkeit begabt, gewöhn-

lichen Sauerstoff aufzunehmen und so zu verändern, dass er wie das Ozon oder die Ozonide die Guajaktinctur zu bläuen vermöge, bei welchem Anlasse noch erwähnt wurde, dass diese Harzlösung auf die zerbrochenen Hüte oder Stiele solcher Pilze gegossen, welche sich an der Luft nicht verändern, rasch gebläut werde. Aus diesen und anderen Thatsachen schloss ich damals schon, dass solche Pilze in Wasser lösliche Materien enthalten, welche den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermögen.

Aus den Ergebnissen meiner neuesten Versuche geht nun hervor, dass in allen Pflanzen, deren feste Theile, Säfte oder wässrige Auszüge bei Anwesenheit von Luft für sich allein die Guajaktinctur bläuen, immer auch Materien vorhanden seien, welche gleich den edlen Metallen das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren vermögen, so dass aus der Fähigkeit eines Pflanzentheiles, an der Luft die Bläuung der reinen Guajaklösung zu verursachen, mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer organischen Materie geschlossen werden kann, welche nach Art des Platins HO_2 zerlegt.

In dieser Hinsicht zeichnen sich die Schalen der rohen Kartoffel, die frischen Wurzeln, Stiele, Blätter und Blüthen des *Leontodon taraxacum*, *Senecio vulgaris*, *Lactuca sativa* u. a. m. ganz besonders aus, welche im zerquetschten Zustande die darüber gegossene Guajaktinctur sofort auf das Tiefste bläuen. Stampft man die Schalen der Kartoffel oder die Blätter, Stiele u. s. w. des *Leontodon* mit einigem Wasser zusammen, so wird der ausgepresste und filtrirte Saft die Guajaklösung ebenfalls stark bläuen, jedoch nach mehrstündigem Stehen diese Eigenschaft nicht mehr zeigen, wohl aber noch die Fähigkeit besitzen, die HO_2 -haltige Tinctur zu bläuen, um aber dieselbe nach einiger Zeit ebenfalls zu verlieren. Bemerkenswerth hierbei ist die Thatsache, dass in der Regel die erwähnten wässrigen Auszüge mit der Abnahme ihres Vermögens, die Guajaktinctur zu bläuen, sich dunkler färben, in welcher Beziehung diejenigen der rohen Kartoffelschalen oder der Blätter des *Leontodon* sehr augenfällige Beispiele liefern.

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Fähigkeit besagter Auszüge, die Guajaktinctur zu

bläuen, auf einem Ozongehalt derselben beruhe und mehr als nur wahrscheinlich ist, dass dieses Ozon unter dem Berührungseinflusse derjenigen Materien, welche das Wasserstoffsperoxyd katalysiren, aus atmosphärischem O seinen Ursprung nehme. Ueberlässt man einen derartigen Θ -haltigen Pflanzenauszug, anstatt ihn mit Guajaklösung zu vermischen, sich selbst, so wirkt das in ihm enthaltene Ozon oxydirend zunächst auf die katalysirende Materie selbst ein, in Folge dessen sie zerstört wird, wie daraus erhellt, dass ein solcher Auszug nach längerem Stehen weder das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, noch selbst die HO_2 -haltige Guajakinctur zu bläuen vermag. Wahrscheinlich werden aber auch noch andere vorhandene Substanzen oxydirt und dadurch wie ihr chemischer Bestand, so auch ihr optisches Verhalten verändert, wie diess aus dem Dunklerwerden des Auszuges hervor geht*).

Wohl bekannt ist, dass die meisten frischen Pflanzengebilde, wenn sie mechanisch verletzt, z. B. Aepfel zerquetscht oder durchschnitten werden, sich an der Luft bald bräunen, welche Färbung ohne Zweifel die Folge der Oxydation einer in dieser Frucht enthaltenen Materie ist. Nach meinen Versuchen enthält aber auch das Parenchym frischer Aepfel eine das Wasserstoffsperoxyd ziemlich lebhaft katalysirende Substanz, wie das gleiche Parenchym darauf getropfelte Guajakinctur zu bläuen vermag. Diese letztere Thatsache zeigt somit, dass die besagte Substanz das mit ihr in Berührung tretende O in Θ überführe und eben dieses Θ es sei, welches die Bräunung des zerquetschten Apfels dadurch veranlasst, dass es auf diese oder jene in der Frucht enthaltene Materie oxydirend einwirkt.

Ich muss es desshalb für höchst wahrscheinlich halten, dass die chemischen Veränderungen, welche die mechanisch verletzten Theile so vieler frischen Pflanzen in der Luft ziemlich rasch erleiden, zu allererst durch diejenigen in

*) In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dass solche oxydirende Wirkungen auch durch die Nitrite und Nitrate hervor gebracht werden können, welche so häufig in den Pflanzen vorkommen.

ihnen enthaltenen Materien eingeleitet werden, welche nach der Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zerlegen und gleich diesem Metall auch das Vermögen besitzen, dem mit ihnen in Berührung tretenden gewöhnlichen Sauerstoff die oxydirende Wirksamkeit des Ozons zu ertheilen.

Da voranstehenden Angaben gemäss alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren vermögen, schon beim Siedepunkt des Wassers diese Fähigkeit verlieren und mit derselben auch das Vermögen einbüßen, die Guajakinctur für sich allein zu bläuen, also chemisch erregend auf den unthätigen atmosphärischen Sauerstoff einzuwirken, so macht es diese Thatsache erklärlich, wesshalb pflanzliche und thierische Gebilde, nachdem sie erhitzt worden, nicht mehr die gleichen und so rasche Zersetzungserscheinungen zeigen, welche wir an ihnen im frischen und verletzten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur auftreten sehen.

Nachdem gezeigt worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet seien, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermögen, so dürfte es jetzt am Orte sein, die Beziehungen hervorzuheben, in welchen diese allgemeine Thatsache zu anderweitigen katalytischen Erscheinungen steht.

Von einer Anzahl von Pflanzenstoffen ist wohl bekannt, dass unter ihrem Berührungseinflusse gewisse organische Substanzen in anderartige Materien umgesetzt oder gespalten werden, ohne dass die Ersteren zur Bildung der Letzteren stofflich etwas beitragen. Die Hefe zerlegt den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure; das Emulsin das Amygdalin in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure; das Myrosin das myronsaure Kali in das flüchtige Senföl, Traubenzucker, Kalisulfat und Schwefel, wie uns letzteres die neuesten Untersuchungen Will's in so schöner Weise gezeigt haben. Andere organische Materien besitzen das entgegengesetzte Vermögen, gewisse Substanzen zur chemischen Verbindung zu bestimmen, ebenfalls ohne dabei in stoffliche Mitleidenschaft gezogen zu werden.

Unter dem Berührungseinflusse der Diastase oder des Speichels vereinigen sich Stärke und Wasser zu Traubenzucker und nach meinen Versuchen bringen auch der Kleber und das Emulsin die gleiche Wirkung hervor. Es scheint mir nun eine höchst beachtenswerthe Thatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermuthung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen. Und einer solchen Vermuthung kann man sich um so weniger erwehren, als die Erfahrung lehrt, dass mit der einen dieser Wirksamkeiten auch die andere verloren geht. Werden z. B. das Myrosin, Emulsin, die Hefe, Diastase u. s. w. bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt, so büßen sie nicht nur das Vermögen ein, die Umsetzung des myronsauren Kalis, Amygdalins, Traubenzuckers oder die Zuckerbildung aus Stärke und Wasser zu bewerkstelligen, sie sind nun auch nicht mehr fähig, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren.

Wenn aber angenommen werden darf, dass die erwähnten Umsetzungen u. s. w. durch die gleiche Ursache veranlasst werden, welche die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds bewirkt, so wird es auch gestattet sein, die Letztere als einen Vorgang zu betrachten zu der gleichen Gattung von Zersetzungserscheinungen gehörig, zu welcher wir z. B. die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure zählen, d. h. als eine ächte Gährung, bei welcher das Wasserstoffsperoxyd die Rolle des Zuckers und das Platin diejenige der Hefe spielt. Bekanntlich hat schon Berzelius die durch die edlen Metalle verursachte Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds mit der durch die Hefe veranlassten geistigen Gährung des Traubenzuckers verglichen, ohne jedoch in eine weitere Erklärung dieser Erscheinungen einzutreten.

Gehen wir nun von der Annahme aus, dass die besagte Umsetzung des Wasserstoffsperoxyds in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas ein Vorgang sei, seiner näch-

sten Ursache nach vergleichbar mit der Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure, so dürfte es auch zulässig sein, aus der erlangten Kenntniss der nächsten Ursache der Einen dieser Erscheinungen auf diejenige der Anderen zu schliessen oder doch Vermuthungen darüber zu schöpfen, und da nach meinem Dafürhalten bis auf diese Stunde das ganze Gebiet der Gährungsphänomene ein noch unaufgelöstes Räthsel für uns ist, so muss jede Andeutung, welche irgendwie verspricht, der Enthüllung dieses Geheimnisses uns näher zu führen, dem chemischen Forscher höchst willkommen sein.

Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben mich in meiner alten schon zu wiederholten Malen ausgesprochenen Vermuthung nur bestärken können, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds das Urbild aller Gährungen sei und deshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im Allgemeinen auf sämtliche katalytische Erscheinungen auszudehnen. Wiederholt habe ich darzutun gesucht, dass die durch das Platin verursachte Katalyse des Wasserstoffsperoxyds auf einer allotropen Zustandsveränderung beruhe, welche dieses Metall im zweiten Sauerstoffäquivalent jener Verbindung bewerkstellige. Worauf nun auch immer der eigenthümliche Zustand dieses Sauerstoffs beruhen mag, sicher ist, dass jede Veränderung desselben das Zerfallen des Superoxyds nach sich ziehen müsste, und es kommt also jetzt nur darauf an, ob wohl ermittelte Thatsachen vorliegen, welche zu der Annahme verschiedener Zustände des Sauerstoffs und ihrer Ueberführbarkeit in einander berechtigten. Ich habe diese Frage schon längst im bejahenden Sinne beantwortet und deshalb die Zerlegung nicht nur des Wasserstoffsperoxyds, sondern auch noch einer grossen Zahl anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen, unter dem Einflusse gewichtloser Agentien: der Wärme, des Lichtes und der Elektrizität (die Thermo-, Photo- und Elektrolyse) bewerkstelligt, auf allotrope Zustandsveränderungen des Sauerstoffs als die nächste Ursache zurückzuführen gesucht.

Wenn ich aber vom Sauerstoff eine solche Verschiedenheit und Veränderlichkeit allotroper Zustände annehme, so muss ich es für möglich halten, dass auch noch andere einfache Stoffe ein ähnliches Verhalten zeigen, und diess um so eher, als bereits Thatfachen vorliegen, welche die Allotropisirbarkeit des Kohlenstoffs, Phosphors u. s. w. ausser Zweifel stellen und zugleich darthun, dass auch das chemische Verhalten dieser Körper mit ihren allotropen Zuständen mehr oder weniger sich ändere. Könnten nun ein oder mehrere Grundstoffe, welche in die Zusammensetzung einer organischen Materie eingehen, verschiedene solcher Zustände annehmen und liessen sich dieselben wie diejenigen des Sauerstoffs in einander überführen, so müsste eine derartige Materie entweder eine isomere Modification oder eine Umsetzung in verschiedenartige Substanzen erleiden, sobald unter dem Einfluss irgend eines Agens auch nur ein elementarer Bestandtheile der besagten Verbindung eine solche Zustandsveränderung erlitte, weil dadurch die ursprünglichen chemischen Beziehungen aller ihrer Elemente zu einander ebenfalls verändert würden.

Was diejenigen organischen Materien betrifft, unter deren Berührungseinflüsse gewisse Substanzen, z. B. Stärke und Wasser sich chemisch verbinden, so gleichen sie auch in dieser Hinsicht dem Platin, welches bekanntlich den unthätigen Sauerstoff zu bestimmen vermag, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff zu Wasser sich zu vereinigen, und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen, wie z. B. den Weingeist in Essigsäure zu verwandeln, welche Wirkungen zu verursachen dieser Sauerstoff für sich allein nicht fähig wäre. Dass nun das Vermögen des Platins, $\text{HO} + \Theta$ in HO und O umzusetzen, eng zusammenhänge mit der Fähigkeit des Metalles, H und O zur Wasserbildung zu bestimmen, kann wohl kaum bezweifelt werden, welcher Zusammenhang nach meiner Ansicht auf dem Vermögen des Platins beruht, wie das Θ des Wasserstoffsperoxyds, so auch das freie O in Θ überzuführen, wodurch in dem einen Fall eine Zersetzung, in dem anderen eine Verbindung bewirkt wird.

Vergleichbar der erwähnten Synthese ist die unter dem Berührungseinflusse der Diastase oder des Speichels bewerkstelligte Bildung des Traubenzuckers aus Stärke und Wasser, welche letztere Materien als solche eben so wenig fähig sein dürften, sich chemisch mit einander zu verbinden, als der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte mit dem Wasserstoff sich zu vereinigen vermag, indem es scheint, als ob die Stärke erst in das ihr isomere Dextrin übergeführt werden müsste, ehe sie mit Wasser zu der besagten Zuckerart zusammentreten kann, und deshalb vielleicht anzunehmen wäre, dass die Stärke durch die Diastase u. s. w. in ähnlicher Weise verändert werde, wie der gewöhnliche Sauerstoff durch das Platin.

Eine weitere bemerkenswerthe Aehnlichkeit zwischen der Wirksamkeit dieses Metalles und derjenigen einer Anzahl organischer Materien besteht darin, dass die Letztern gleich dem Platin sowohl zerlegend als verbindend auf gewisse Substanzen einwirken können. Das Emulsin z. B. zerlegt das Amygdalin, bestimmt aber auch nach meinen Versuchen die Stärke und das Wasser sich zu Zucker zu verbinden; die Hefe spaltet den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure, wie sie den Rohrzucker anregt, mit Wasser zu Traubenzucker sich zu vereinigen.

Den vorangegangenen Auseinandersetzungen gemäss ginge also meine Ansicht dahin, dass alle die besprochenen Zersetzungen, isomeren Veränderungen und chemischen Verbindungen unorganischer und organischer Materien, welche unter dem Berührungseinflusse gewisser Körper bewerkstelligt werden, zunächst auf allotropen Modificationen des einen oder des andern dabei betheiligten elementaren Stoffes beruhten, dass also z. B. das Zerfallen des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure herbeigeführt würde in Folge eines allotropisirenden Einflusses, welchen unter geeigneten Umständen die Hefe auf einen oder mehrere Grundstoffe des Zuckers ausübte, wodurch deren chemische Beziehungen zu einander so verändert würden, dass sie in ihrem ursprünglichen Verbindungszustand eben so wenig als die Bestandtheile des unter den Berührungseinfluss des Platins gestellten Wasserstoffsperoxydes verharren könnten. Wie

also unter solchen Umständen HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, so der Traubenzucker in Wein-geist und Kohlensäure.

Aus dem Gesagten ersieht man, dass die Ansichten, auf welche meine Vermuthung über die nächste Ursache der katalytischen Erscheinungen sich stützt, wesentlich abweichen von den heutigen Vorstellungen der Chemiker, für welche die Unveränderlichkeit eines einfachen Stoffes mit dem Begriff eines Elementes zusammenfällt und die deshalb auch annehmen, dass alle chemischen Vorgänge entweder auf einer Verbindung der für unveränderlich gehaltenen kleinsten Theilchen verschiedenartiger Stoffe mit oder auf einer Trennung derselben von einander beruhen. Diesen Vorstellungen gemäss muss man daher die Ursache der Bildung oder Zersetzung einer chemischen Verbindung ausserhalb der Stofflichkeit ihrer elementaren Bestandtheile suchen: in Anziehungen oder Abstossungen, d. h. in Bewegungen ihrer kleinsten Theilchen durch die Wärme, das Licht, die Elektrizität u. s. w. veranlasst und darf man natürlich nicht daran denken, dass die nächste Ursache chemischer Verbindungen oder Trennungen auch in Zustandsveränderungen liegen könnte, welche die kleinsten Theilchen der dabei betheiligten Grundstoffe selbst erleiden. Wenn ich nun in den chemischen Erscheinungen noch etwas Anderes als ein blosses An-, Ueber-, Durch- und Auseinanderschieben gleich- oder verschiedenartiger Atome sehe und eine gewisse Veränderlichkeit der Stoffe, welche wir einfache nennen, für mehr als nur wahrscheinlich halte, so bedarf meines Bedünkens eine solche Abweichung von den herrschenden Vorstellungen des Tages um so weniger einer Entschuldigung, als die heutige chemische Atomistik selbst nichts Weiteres als eine Hypothese und noch weit davon entfernt ist, uns von dem gesammten Erscheinungsgebiete der Chemie genügende Rechenschaft geben zu können.

Schliesslich kann ich nicht umhin, noch einige Bemerkungen über die physiologische Bedeutung zu machen, welche mir die Thatsache zu haben scheint, dass die ganze Pflanzen- und Thierwelt von katalytisch wirkenden Materien

im eigentlichsten Sinne des Wortes durchdrungen ist, eine Thatsache, von der kaum anzunehmen sein dürfte, dass sie eine rein zufällige sei.

Wenn die Erfahrung lehrt, dass keinem der bekanntern Fermente das Vermögen fehlt, nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, und es ferner Thatsache ist, dass der Verlust ihres Vermögens, Gährungen zu erregen, auch denjenigen ihrer Fähigkeit nach sich zieht, HO_2 zu katalysiren, so dürfen wir aus dem Zusammengehen und Verschwinden dieser Wirksamkeiten wohl schliessen, dass Beide von der gleichen Ursache herrühren, also z. B. die Hefe aus demselben Grunde den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure umsetze, wesshalb sie das Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt, worin dieser Grund auch immer liegen mag. Ueberdiess ist aber noch wahrscheinlich, dass jede organische Materie, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen vermag, auch die Fähigkeit besitze, noch anderweitige katalytische Wirkungen auf pflanzliche oder thierische Substanzen hervorzubringen, in ähnlicher Weise, wie das Myrosin, Emulsin u. s. w. diess thun. Die Thatsache, dass durch das ganze Pflanzen- und Thierreich Materien verbreitet sind, welche das Wasserstoffsperoxyd katalysiren, giebt daher auch der Vermuthung vollen Raum, dass dieselben sämmtlich wirkliche Fermente, d. h. Substanzen seien mit dem Vermögen begabt, auf diese oder jene mit ihnen in Berührung kommende organische Materien katalytisch einzuwirken.

Bekanntlich ist schon öfters die Ansicht ausgesprochen worden, dass manche in lebenden Pflanzen und Thieren stattfindende chemisch-physiologische Vorgänge auf ähnlichen Ursachen beruhen dürften, durch welche die sogenannten Gährungen veranlasst werden, ohne dass aber bis jetzt für die Richtigkeit dieser Vermuthung genügende thatsächliche Beweise beigebracht worden wären. Ich halte nun dafür: die allgemeine Verbreitung katalytisch wirksamer Materien durch die Pflanzen- und Thierwelt spreche deutlichst zu Gunsten der Annahme, dass eine grosse Zahl stofflicher Veränderungen, welche im lebenden Organismus

Platz greifen, auf eine ganz ähnliche Weise bewerkstelligt werde, wie die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure durch die Hefe, die Ueberführung der Stärke in Gummi durch die Diastase und die Bildung des Traubenzuckers aus Stärke und Wasser durch den Speichel u. s. w.

Von einer ganz besondern chemisch-physiologischen Bedeutung scheint mir die Thatsache zu sein, dass die Saamen sämtlicher von mir untersuchter Pflanzen eine Materie enthalten, welche das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren vermag, also das allen Fermenten gemeinschaftliche Merkmal besitzt, wesshalb auch die Vermuthung sehr nahe liegt, dass eine solche Materie schon bei dem Keimen der Saamen eine einflussreiche Rolle spiele, d. h. die stofflichen Veränderungen einleite, welche den Keimungsvorgang begründen. Diese Vermuthung scheint mir durch die Thatsache zur Gewissheit erhoben zu werden, dass die Keimungsfähigkeit jedes Pflanzensaamens durch alle die Mittel zerstört wird, welche denselben seines Vermögens berauben, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren oder die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen.

Da mir diese Thatsache für die vorliegende Frage von grosser Bedeutung zu sein scheint, so will ich hier nachholen, was schon weiter oben hätte vorgebracht werden sollen, nämlich die Angabe eines Mittels, durch welches alle organischen Materien ihres Vermögens, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren, sofort beraubt werden können, und dieses Mittel ist der Schwefelwasserstoff. Wird zu den frischen wässrigen Auszügen von Pflanzentheilen, z. B. der Kartoffelschalen, der Blätter des *Leontodon taraxacum*, des schwarzen Senfs u. s. w., welche noch sichtliche Mengen Sauerstoffgas aus dem ihnen beigemischtem Wasserstoffsperoxyd zu entbinden und entweder schon die reine oder die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, nur eine verhältnissmässig sehr kleine Menge HS -haltigen Wassers gefügt, so verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit augenblicklich, gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wären. Lässt man den mit einer das Wasserstoffsperoxyd katalysirenden Materie behafteten Pflanzentheil,

z. B. Blätter von *Leontodon* oder die Schalen roher Kartoffeln in einer HS-haltigen Atmosphäre einige Zeit verweilen, so haben sie ihr katalytisches Vermögen eingebüsst: es entwickeln sich an den so behandelten und in Wasserstoffsperoxyd eingeführten Schalen u. s. w. keine Gasbläschen mehr und haben sie namentlich auch die Fähigkeit verloren, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, d. h. die blosse Guajaktinctur zu bläuen.

Worauf nun auch immer diese Zerstörung der katalytischen Wirksamkeit besagter Materien beruhen mag, sicher ist, falls dieselbe nach meiner Annahme eine massgebende Rolle bei der Keimung spielen sollte, dass Saamen, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs gehörig lange ausgesetzt gewesen wären, nicht mehr keimen könnten. So verhält sich in der That die Sache auch. Mohnsaamen u. s. w., welchen ich 48 Stunden lang der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt sein liess, hatte sein Keimungsvermögen gänzlich verloren, wie derselbe im zerstampften Zustande auch die darüber gegossene HO₂-haltige Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen vermochte, und eben so wird die Keimkraft der Saamen dadurch zerstört, dass man dieselben einige Zeit in HS-haltigem Wasser verweilen lässt. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass ein Pflanzensaamen mit seinem Vermögen, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren, auch seine Keimfähigkeit verliert, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die katalytische Wirksamkeit der Saamen an der Keimung derselben wesentlich theiligt sei.

Bereits ist erwähnt worden, dass alle organischen Materien mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen, dasselbe bei der Siedhitze des Wassers verlieren, und wohl bekannt ist, dass unter den gleichen Umständen auch die Keimungsfähigkeit der Pflanzensaamen aufgehoben wird, eine weitere Thatsache, welche zu Gunsten der Annahme spricht, dass die in jedem Saamen vorhandene das Wasserstoffsperoxyd katalysirende Materie es sei, welche den Vorgang des Keimens einleite. Hieraus scheint mir auch die von Herrn Dr. Fritz Burckhardt gemachte Beobachtung erklärlich zu

werden, dass bei 60° das Keimen der Saamen nicht mehr stattfindet.

Es darf wohl als sicher ermittelte Thatsache gelten, dass die Anwesenheit von Sauerstoffgas eine unerlässlich nothwendige Bedingung für das Keimen sei, und da bei diesem physiologischen Vorgange Kohlensäure gebildet wird, so darf man hieraus auch schliessen, dass im ersten Stadium der Entwicklung der Pflanzen Oxydationsprocesse innerhalb des keimenden Saamens stattfinden. Da aber der den Saamen umgebende atmosphärische Sauerstoff im unthätigen Zustande sich befindet, so muss derselbe erst zur chemischen Wirksamkeit angeregt werden, bevor er auf irgend einen Bestandtheil des Saamens oxydirend einzuwirken vermag, und wie ich vermuthe, ist es gerade eine Hauptbestimmung der keinem Saamen fehlenden katalytisch wirksamen Materie, den mit ihr in Berührung tretenden atmosphärischen Sauerstoff chemisch zu erregen, also auch in dieser Hinsicht platinähnlich zu wirken. Ich habe in der That mehr als eine Saamenart gefunden, welche mit wenig Wasser zusammen gestossen, die darauf gegossene reine Guajaktinctur sofort mehr oder weniger tief bläute, in welcher Beziehung der Saamen der sogenannten Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*) sich ganz besonders auszeichnet, eine Eigenschaft, welche, wie bereits erwähnt, mit dem Vermögen einer Materie, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, eng zusammenhängt.

Wenn nun erfahrungsgemäss dem Platin das zweifache Vermögen zukommt, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren und dem unthätigen Sauerstoff die chemische Wirksamkeit des Ozons zu verleihen, so dürfte jede organische Materie, welche mit dem erstern Vermögen begabt ist, auch das andere in schwächerem oder stärkerem Maasse besitzen, und da nach meinen Versuchen keinem Saamen die Fähigkeit, HO_2 nach Art des genannten Metalles zu zerlegen, gänzlich abgeht, so dürfte derjenige Saamenbestandtheil, welcher diese Wirkung hervorbringt, es auch sein, der den bei der Keimung stattfindenden Oxydationsprocess einleitet, und zwar durch die von ihm bewerkstelligte Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffs.

Obigen Angaben gemäss fehlt, wie dem Saamen, so auch der Wurzel keiner Pflanze eine das Wasserstoffsperoxyd katalysirende Materie, also demjenigen Theile der Pflanze nicht, welcher für ihr Bestehen und Wachsthum so unerlässlich nothwendig ist, und eben so finden sich derartige Substanzen in andern Organen der Gewächse, wo wichtige Verrichtungen stattfinden, d. h. die Bildung organischer Materien entweder vorbereitet wird oder wirklich Platz greift, wie z. B. in der frischen Rinde des Stammes und der Zweige von Bäumen, in Blüten u. s. w., welche Thatsache sicherlich keine Zufälligkeit sein kann und ihre physiologische Bedeutung haben wird.

Da nun sowohl in der Pflanzen- als Thierwelt diejenigen Materien allgemein verbreitet sind, welche nach Art des Platins auf das Wasserstoffsperoxyd einwirken, so kann es kaum fehlen, dass sie hier wie dort durch ihre katalytische Wirksamkeit eine wichtige chemisch-physiologische Rolle spielen, d. h. sehr wesentlich zu den unaufhörlichen und zahlreichen Stoffwandlungen beitragen, welche im thierischen Organismus stattfinden. In einer meiner letzten Mittheilungen ist bereits gezeigt worden, dass die Blutkörperchen ein solches Vermögen in einem ausgezeichneten Grade besitzen, und ich gedenke demnächst auf diesen so merkwürdigen Gegenstand zurück zu kommen, wie überhaupt die katalytische Wirksamkeit thierischer Materien etwas einlässlich zu behandeln.

Mag nun, um zum Schlusse dieser Mittheilung noch einige Worte zu sagen, die allgemeine Deutung, welche ich den katalytischen Erscheinungen zu geben versucht habe, richtig oder irrig sein, jedenfalls haben nach meinem Dafürhalten die oben besprochenen Thatsachen ein nicht geringes theoretisches Interesse, indem sie in der That die höchsten Fragen der chemischen Wissenschaft berühren, wesshalb dieselben namentlich der Beachtung der Physiologen werth sein dürften, und zwar um so eher, als diese es am besten wissen müssen, wie äusserst lückenhaft und unvollkommen unsere Kenntnisse von der nächsten Ursache der stofflichen Umwandlung und Erzeugung organischer Materien und wie wenig begriffen selbst die einfachsten

physiologischen Vorgänge der Pflanzen- und Thierwelt dermalen noch sind.

Die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit organischen Stoffen in unsern Laboratorien anstellen, können wohl auf die chemischen Vorgänge, wie sie im lebenden Organismus stattfinden, bisweilen einiges Licht werfen; indessen will es mir doch scheinen, als ob in der Regel die Art und Weise, wie der Chemiker mit diesen Materien umgeht, im Vergleich zu den Umständen, unter welchen in Pflanzen und Thieren die Stoffwandlungen zu Stande kommen, so gewaltsam sei, dass bis jetzt nur in wenigen Fällen vom Chemismus des Laboratoriums auf denjenigen der lebendigen Natur geschlossen werden konnte und man leider von dem Erfolg unserer mühevollsten Arbeiten dieser Art mit dem Dichter nur zu oft sagen muss: „Zum Teufel ist der Spiritus, das Phlegma nur geblieben.“ Es muss deshalb äusserst wünschenswerth erscheinen, Mittel und Wege der Forschung aufzufinden, mehr als die Bisherigen geeignet, uns zum Verständniss der so feinen chemischen Vorgänge zu führen, welche in der lebendigen Thier- und Pflanzenwelt stattfinden.

XLIV.

Ueber Bildung und Zersetzung der Aether.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, 14.)

Zu den schon früher mitgetheilten Versuchen über die Gesetzmässigkeiten, die bei der Aetherification verschiedener Säuren und verschiedener Alkohole obwalten, haben Berthelot und Pean de St. Gilles neue hinzugefügt und darin die damals hervorgehobenen Schlüsse bestätigt gefunden, theils auch weitere Gesetzmässigkeiten beobachtet (*Compt. rend. t. LVI, 393, 648*).

1) Was die Grenzen der ätherificirten Menge Säure (in

Procenten ausgedrückt) anlangt, wenn gleiche Aequivalente derselben und des Alkohols ohne Wasserzusatz auf einander wirken, so ergibt sich, dass die aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlichen Zahlen für dieselbe eine nahezu constante äquivalente Menge einbasiger Säure anzeigen, wie verschieden auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Säure und des Alkohols sind und dass selbst mehratomige Alkohole keine Ausnahme davon machen. Aehnliches ergibt sich für die mehrbasigen Säuren, nur müssen sie, um die Bedingungen gleich zu machen, mit der ihrer Basicität entsprechenden Anzahl Aequivalente des Alkohols in Berührung sein.

A. Einbasige Säuren, in gleicher Aequivalentenzahl mit dem Alkohol.

a) einatomige Alkohole.

	Grenzwert.
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Essigsäure in 42 Stunden bei 170° C.	66,5 p.C Säure.
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Buttersäure in 28 Stunden bei 200° C.	70,2 " "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Valeriansäure in 43 Stunden bei 210° C.	65,8 " "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Stearinsäure in 24 Stunden bei 210° C.	72,0 " "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Benzoësäure in 24 Stunden bei 200° C.	66,5 " "
Es ätherificiren sich mit Methylalkohol und Essigsäure in 29 Stunden bei 200° C.	67,5 " "
Es ätherificiren sich mit Methylalkohol und Valeriansäure in 22 Stunden, bei 200° C.	65,9 " "
Es ätherificiren sich mit Methylalkohol und Benzoësäure in 20 Stunden bei 200° C.	64,8 " "
Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	68,2 " "
Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Buttersäure in 42 Stunden bei 170° C.	70,7 " "
Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Valeriansäure in 30 Stunden bei 210° C.	69,7 " "

Grenzwertb.

Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Benzoëssäure in 21 Stunden bei 210° C.	70,0	p.C. Säure.
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Essigsäure in 10 Stunden bei 200° C.	68,4	" "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Valeriansäure in 110 Stunden bei 210° C.	72,8	" "
Es ätherificiren sich mit Menthylalkohol und Essigsäure in 114 Stunden bei 150° C.	60,0	" "
Es ätherificiren sich mit Campholalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	71,4	" "
Es ätherificiren sich mit Benzylalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	63,3	" "
Es ätherificiren sich mit Cholesterinalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	61,3	" "

b) mehratomige Alkohole.

Es ätherificiren sich mit Aethylenalkohol und Essigsäure in 114 Stunden bei 150° C.	68,8	" "
Es ätherificiren sich mit Glycerin und Essigsäure in 24 Stunden bei 170° C.	68,7	" "
Es ätherificiren sich mit Glycerin und Valeriansäure in 42 Stunden bei 170° C.	71,4	" "
Es ätherificiren sich mit Erythrit und Essigsäure in 114 Stunden bei 150° C.	69,5	" "

B. Mehrbasige Säuren, die 2 basigen mit je 2 Aequivalenten Alkohol u. s. w.

Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Bernsteinsäure in 26 Stunden bei 200° C.	65,7	" "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Brenzweinsäure in 22 Stunden bei 200° C.	67,2	" "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Korksäure in 22 Stunden bei 140° C.	65,7	" "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Fettsäure in 22 Stunden bei 200° C.	66,3	" "
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Oxalsäure	zwischen 60 und 70	" "

Grenzwert.

Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Weinsäure in 22 Stunden bei 140° C.	66,6 p.C. Säure.
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Citronensäure in 22 Stunden bei 140° C.	66,6 " "
Es ätherificiren sich mit Methylalkohol und Bernsteinsäure in 22 Stunden bei 200° C.	66,1 " "
Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Bernsteinsäure in 21 Stunden bei 210° C.	65,2 " "
Es ätherificiren sich mit Glycerin und Bernsteinsäure in 114 Stunden bei 150° C.	71,2 " "

Ob die kleinen Abweichungen in den Grenzwerten auf Rechnung der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der in Wechselwirkung tretenden Substanzen zu setzen seien, suchten die Verf. durch Versuche mit metameren Verbindungen zu erforschen. Es ergab sich, dass in der That merkliche Abweichungen im Grenzwert vorhanden sind, also spezifische Unterschiede statuirt werden müssen. Belege:

Es ätherificirten sich α) von 1 Aeq. Amylalkohol und 1 Aeq. Essigsäure in 43 St. bei 210° C.	65,8 p.C. Säure.
Es ätherificirten sich β) von 1 Aeq. Amylalkohol und 1 Aeq. Essigsäure in 43 St. bei 210° C.	69,6 " "
Es ätherificirten sich α') von 1 Aeq. Aethylalkohol und 1 Aeq. Valeriansäure in 43 Stunden bei 210°.	68,2 " "
Es ätherificirten sich β') von 1 Aeq. Aethylalkohol und 1 Aeq. Valeriansäure in 43 Stunden bei 210° C.	72,4 " "

Die Versuche unter α , wurden in einem Rohr ange stellt, dessen Volum für 1 Grm. des Gemisches in α 3,7 C.C. in α' 2,8 C.C., für β war das Volum 14,5 C.C. für β' 13,3 C.C.

Die Verf. wiederholen ihren Schluss: man muss die alten Ansichten, nach denen bei der Aetherification besondere und individuelle Affinitäten die Hauptrolle spielen, verlassen und annehmen, dass dabei wesentlich Tendenz nach einem

von den Aequivalenten abhängigen Gleichgewichtszustand obwaltet (*une notion d'équilibre très simple qui dépend principalement des équivalents*).

2. Die weiteren Mittheilungen umfassen die Experimente über den Einfluss eines Ueberschusses des Alkohols, der Säure und des Wassers.

A. Einfluss des überschüssigen Alkohols.

a) mit einbasigen Säuren.

Anzahl der Aeq. Alkohol.		Grenzwert der ätherific. Säuren in p.C.		
		Essigsäure.	Buttersäure.	Benzoësäure.
1	Aethylalkohol	66,5	70,2	66,5
1,34	"	71,2	70,2	66,5
1,5	"	77,9	70,2	66,5
2,0	"	82,8	85,9	83,1
2,8	"	85,6	85,9	83,1
3,0	"	88,2	85,9	87,0
4,0	"	90,2	85,9	89,3
5,4	"	92,0	85,9	89,3
12,0	"	93,2	85,9	89,3
19,0	"	95,0	85,9	89,3
500,0	röthet Lakmus nicht mehr.			
1	Methylalkohol	67,5		64,8
1,5	"	75,9		64,8
2	"	84,0		64,8
3	"			87,4
1	Amylalkohol	68,2		
2	"	86,9		
3	"	89,4		
1	Glycerin	68,7		
1,5	"	72,0		
6,1	"	89,3		

} hier geben die Verf. im
Allgemeinen nur an
„Säuren“, nicht welche.

b) mit mehrbasigen Säuren.

		Bernsteinsäure.	Weinsäure.
1	Aethylalkohol	65,7	66,6
1,5	"	77,9	74,8
2,0	"	80,9	79,0
5,0	"	80,9	88,2
53,0	"	99,2	88,2

B. Einfluss der überschüssigen Säure.

Anzahl der Säureäq.	1 Aequiv. des Alkohols	Grenzwert des ätherificirten Alko- hols in p.C. mit	
		Essigsäure	Buttersäure
1	Aethylalkohol	66,5	70,2
1,5	"	81,9	83,8
2	"	85,8	87,2
2,24	"	87,6	
5	"	96,6	
1	Methylalkohol	67,5	
1,5	"	79,2	
2	"	86,0	
1	Amylalkohol	68,2	
2	"	87,0	
3	"	90,0	
1	Menthylalkohol	60,0	
3	"	89,2	
	2 Aequiv.	Bernsteinsäure.	
1	Aethylalkohol	65,7	
1,5	"	79,0	
2	"	85,0	
2,25	"	90,0	

Die Zahlen lehren, was die Verf, schon früher (a. a. O.) hervorgehoben, dass die Quantität des sich bildenden Aethers wächst sowohl einerseits mit Zunahme der Aequivalente des zugemischten Alkohols, wie andererseits mit Zunahme der Aequivalente der Säure, im letztern Fall sogar etwas schneller als im erstern. Der Grenzwert wird in stetigem Wachsen, nicht in jähen Sprüngen erreicht, und ist für die verschiedenen Alkohole und Säuren nahezu derselbe, gleichgültig ob sie ein- oder mehratomig sind. Nur die Einwirkung eines dreiatomigen Alkohols auf mehrere Aequivalente Säure ist eine andre als die eines einatomigen, wie aus den nachstehenden Zahlen erhellt.

Anzahl der Säureäq.	1 Aeq.	Grenzwert, auf 1 At. Säure bezogen,	
		Essigsäure.	Valeriansäure.
1	Glycerin	68,7	71,4
2	"	112,6	
3	"	136,2	134,7

C. Einfluss des überschüssigen neutralen Aethers.

		Aequiv. anwesenden		Grenz-
		Aethers		werth.
1 Aeq. Alkohol	1 Aeq. Essigsäure	0,		66,5
"	"	0,05	"	63,9
"	"	0,13	"	62,6
"	"	0,43	"	58,9
"	"	0,85	"	56,3
"	"	1,6	"	52,1

Hieraus folgt, dass der Aether sich anders als ein der Reaction fremdes Lösungsmittel verhält und die Neigung zur Aetherification vermindert.

D. Einfluss überschüssigen Wassers.

Derselbe kann sich äussern bei der Reaction einer Säure auf einen Alkohol d. h. bei der Entstehung wie bei der Zersetzung eines neutralen Aethers.

1 Aeq. Benzoeäther + Aeq. Wasser		H ₂ O ₂	Grenzwert.
"	"	0	66,5
"	"	0,5	61,4
"	"	1,	54,7
"	"	1,5	48,6
"	"	2,	45,8
"	"	4,	34,1
"	"	6,5	28,4
"	"	11,5	19,8

1 Aeq. der Essigsäure	Aeq. H ₂ O ₂	1 Aeq. des Alkohols. Grenzwert.		
		Aethylalkoh.	Methylalkoh.	Amylalkoh.
"	0	66,5	67,5	68,2
"	0,55	61,4	—	—
"	1	55,9	57,4	60,0
"	2	45,2	49,7	49,4
"	3	40,7	—	45,0
"	23	11,6	—	—
"	49	8,0	—	—

Daraus ergibt sich:

Die Zersetzung eines Aethers durch Wasser steigt stetig mit Zunahme des Wassers, wird aber niemals selbst bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses an Wasser vollständig.

Weitere Versuche, deren Einzelheiten hier nicht mit-

getheilt werden, lehrten, dass etwas dem Aether beige-menge freie Säure oder Alkohol den Widerstand des neutralen Aethers gegen den Zersetzungseinfluss des Wassers vermehrt.

XLV.

Ein neues Gährungs-Infusorium für den weinsauren Kalk.

In seinen weiteren Untersuchungen über die Gährungserreger ist Pasteur auf ein neues Infusorium gestossen, welches ähnlich dem die Buttersäuregährung veranlassenden (s. dies. Journ. LXXXV, 469) die Gährung des weinsauren Kalks bewirkt (*Compt. rend. t. LVI, p. 416*).

Gelegentlich der Mittheilung über diesen Gegenstand spricht sich der Verf. präciser über die Natur jenes infusoriellen Buttersäureferments aus und widerlegt noch einmal die alten Ansichten über die Entstehung der Fermente überhaupt. Das Buttersäureferment lebt in der That ohne freien Sauerstoff, ja es vegetirt erst wenn durch irgend welchen andern Process etwa vorhandener freier Sauerstoff weggenommen wird und ein Gleiches gilt von dem neuen Ferment des weinsauren Kalks. Die Erzeugung dieser Fermente ist keineswegs, wie man bisher annahm, in einer Umwandlung stickstoffhaltiger plastischer Stoffe (Eiweiss etc.) an der Luft zu suchen, was der Verf. schon in dem Verhalten der Milch (a. a. O. p. 472) hervorhebt, sondern in den durch die Luft herbeigeführten Keimen derselben, welche da, wo sie die Gährung einleiten, einen günstigen Boden für ihr Wachsthum finden. Natürlich sind stickstoffhaltige Substanzen günstig für die Assimilation des nöthigen Stickstoffs, aber dieser kann auch aus Ammoniaksalzen entlehnt werden.

Der Gährungserreger des weinsauren Kalks nun ist ein solches Infusorium, welches in kleinen Mengen von Ammoniaksalzen und Phosphaten die günstigen Bedingungen für

seine Entwicklung findet und dann die Weinsäure, die sich in seiner Umgebung befindet, in Gährung versetzt. Um diese Gährung einzuleiten, genügt es, weinsauren Kalk unter Wasser mit einigen Tausendteln der Phosphate von Ammoniak und Erden (am besten Asche von Bierhefe) zu vermischen und sich selbst zu überlassen. Es entsteht dann an der Luft zunächst eine Menge von Pilzen und Infusorien von der Art *Monas* und *Bacterium termo*; diese leben auf Kosten des Sauerstoffs und nach etwa 24 Stunden bilden sich die Infusorien, welche die Weinsäure in Gährung versetzen. Wenn die letzte Spur Weinsäure des Kalksalzes zerlegt ist, besteht der Bodensatz aus Cadavern dieses Infusoriums, welches völlig unter Abschluss des freien Sauerstoffs lebt und sogar durch denselben zerstört wird, wie das Buttersäureferment.

Der Verf. hat directe Versuche angestellt, um die Thatsache festzustellen, dass das Weinsäureferment ohne Sauerstoff sich entwickelt. Er kochte die Flüssigkeit, in welcher weinsaurer Kalk mit seinen Beisätzen sich befand, aus, säete dann — unter Luftabschluss erkaltet — etwas der Keime von einer früheren freiwilligen Gährung des Kalksalzes schleunig hinein und sorgte dafür, dass der Kolben unter stetem Abschluss der Luft war, ausgenommen den Moment der Einsäung der Keime. Man könnte einwenden, dass dieser Moment gerade genügend sei, aber die oben erwähnte Erscheinung lehrt, dass diejenigen Infusorien, welche zu ihrer Entwicklung Sauerstoff bedürfen, verschwinden, wenn das Weinsäureferment auftritt und dass dann die ganze Flüssigkeit mit Kohlensäure imprägnirt und frei von Sauerstoff ist. Es bedarf also gar nicht der Vorsichtsmassregeln für den Luftabschluss. Die Keime für das spezifische Weinsäureferment hat die Luft auf dem Kalksalz abgelagert und diese entwickeln sich zu ihrer Zeit erst wenn die übrigen lebenden Wesen den Sauerstoff verzehrt haben.

Bei dieser Gährung der Weinsäure lebt und wächst das Infusorium vom Kohlenstoffgehalt der Weinsäure, vom Stickstoff des Ammoniaksalzes und von den Phosphaten. Es ist also auch diese Gährung, wie die übrigen, kein einfach katalytischer Process; aber sie ist ein zur Zeit un-

erklärtes Phänomen. Denn wenn man auch sieht, dass behufs der Entwicklung die Keime des Infusoriums Kohlenstoff entlehnen müssen, so ist doch nicht ersichtlich, warum das Vibrion Gährungserreger ist. Viele Pflanzen und Thiere ernähren sich durch Aufnahme der ihnen nothwendigen Bestandtheile von anderswoher, ohne dass sie Gährung erregen. Was aber das genannte Infusorium besonders nebst dem Buttersäureferment auszeichnet, ist dass beide ohne Sauerstoff leben. Inzwischen meint der Verf., dass die Anzahl der des Sauerstoffs nicht bedürftigen Gährungserreger, sowohl aus dem Gebiet der Pflanzen wie der Thiere viel grösser sei als wir vermuthen. Er wird später zeigen, dass die ohne Sauerstoff lebender Infusorien die Fäulnissfermente sind, und zwar, wenn die Fäulniss an der Luft stattfindet, vergesellschaftet mit *Mucor* und anderen auf Kosten des Sauerstoffs lebenden Infusorien, wenn sie aber unter Abschluss der Luft, stattfindet, allein.

Was die morphologische Beschaffenheit des neuen Weinsäureferments betrifft, so beschreibt es der Verf. als Vibrionen von verschiedener, bisweilen $\frac{1}{10}$ Millim. Länge, die eine mehr oder weniger schnelle und geschlängelte Bewegung haben und sich durch Wandtheilung fortpflanzen. Ueber ihre chemische Zusammensetzung und eine sie begleitende Art von Fibrin und Farbstoffe verheisst er nächstens weitere Mittheilungen; ebenso über die Producte der Gährung des weinsauren und milchsauren Kalks.

XLVI.

Ueber die Camphene und Isomerien in der Alkoholreihe.

Die neueren Untersuchungen und Betrachtungen Berthelot's über diesen Gegenstand (*Compt. rend. t. LV, p. 496. 544*) lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1) Es giebt bekanntlich zwei in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, welche der Ausgangspunkt für eine Reihe aus ihnen darstellbarer Verbindungen sein können. Unter diesen Verbindungen sind insonderheit die mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bemerkenswerth, weil sich aus ihnen der ursprüngliche Kohlenwasserstoff nur im veränderten Molekularzustande abscheiden lässt.

Die beiden Kohlenwasserstoffe befinden sich im Terpentinöl und zwar der eine *Terebenten*, als hauptsächlichster Bestandtheil des Oeles von *Pinus maritima*, der andere, *Australen*, als hauptsächlichster Bestandtheil des Oeles von *Pin. australis*. Aus ihnen lassen sich, indem man sie durch Verbindungen hindurch führt, eine Reihe anderer isomerer Kohlenwasserstoffe darstellen, welche zum Theil auch früher von anderen Chemikern gewonnen und untersucht sind. Besonders wichtig sind folgende sechs, denen die Formel $C_{20}H_{16}$ zukommt, während noch eine Zahl polymerer existirt, die man mit dem Namen Polyterebene bezeichnet.

Das *Terebenten*, welches der Verf. am reinsten und homogen durch Destillation des säurefreien französischen Terpentins im Wasserbad und Vacuo darzustellen gelehrt hat, ist flüssig, siedet bei 161° und besitzt ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 42,3^{\circ}$ n. L. Mit Chlorwasserstoff für sich liefert es ein Gemenge zweier Verbindungen, $C_{20}H_{16}HCl$, von denen die eine fest, die andere flüssig ist; in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt giebt es eine flüssige $C_{20}H_{16}HCl$ und eine wenig beständige krystallisirte Verbindung $C_{20}H_{16} \cdot 2.HCl$; ähnliches geschieht in essigsaurer Lösung.

Das *Australen* ist flüssig, siedet bei 161° und hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 21,5^{\circ}$ n. R.; sonst verhält es sich, namentlich gegen Chlorwasserstoff, genau wie *Terebenten*.

2) Behandelt man die campherähnlichen bromwasserstoffsäuren oder chlorwasserstoffsäuren Verbindungen $C_{20}H_{16}HCl$ sowohl des Terebens wie des Australens mit verschiedenen Agentien, welche den Chlorwasserstoff zu entziehen im Stande sind, so erhält man je nach der Natur der Agentien, der Temperatur u. s. w. verschiedene isomere

Kohlenwasserstoffe, unter denen zwei optisch activ und zwei inactiv sind. Beide sind isomer mit dem zur Verbindung mit Chlorwasserstoff als Ausgangspunkt gedient habenden Kohlenwasserstoff, aber verschieden von diesem und verschieden unter sich. Diese beiden nennt der Verf. Terecamphen und Austracamphen.

Das *Terecamphen*, vom chlorwasserstoffsauren Terebenthen abgeleitet, ist krystallisirt, schmilzt bei 45° , kocht bei 160° (circa), hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = 63^{\circ}$ n. L. und verwandelt sich sowohl für sich, als in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff wieder vollständig in das homogene Monochlorhydrat, aus dem es abstammt.

Das *Austracamphen* ist krystallisirt und dem Terecamphen in allen Beziehungen ähnlich, nur besitzt es ein Drehungsvermögen $[\alpha] = 22^{\circ}$ n. R.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe gewinnt man am reinsten (nur mit wenig eines ätherartigen Nebenproductes), wenn die Monochlorhydrate des Terebenthens und Australens mit stearinsauerm Kali in verschlossenem Rohr oder Ballen mit langem offenen Hals bei $200 - 220^{\circ}$ erhalten werden.

Wählt man zur Zersetzung andere neutrale Salze oder Oxyde, so bilden sich Gemenge, in denen besonders die folgenden isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ vertreten sind:

Das *inactive Camphen* ist bis auf den Mangel eines Drehungsvermögens dem Terecamphen und Austracamphen sehr ähnlich. Unter denselben Bedingungen liefert es mit Chlorwasserstoff keine Bichlorhydrate $C_{20}H_{16} \cdot 2.HCl$ wie Terebenthen und Australen.

Das *Tereben* ist flüssig, siedet bei 160° , ist etwas weniger flüchtig als das vorige und ebenfalls inactiv. Es bildet mit Chlorwasserstoff die schon von H. Deville studirte Verbindung $(2.C_{20}H_{16}) + HCl$.

Ausserdem entstehen noch Polyterebene, unter denen ein flüssiger inactiver Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ von etwa 250° Siedepunkt und das flüssige *Ditereben*, $C_{40}H_{32}$, von etwa 300° Siedepunkt, welches H. Deville Colophen

nannte, isolirt sind. Die übrigen $C_{20}H_{16}$ sind inactiv, klebrig und sieden jenseits 360° .

Zersetzt man das chlorwasserstoffsaurer Terebenthen oder Australen mittelst stearinsaurer Baryts, so erhält man Gemenge des activen Terecamphens und inactiven Camphens; mittelst benzoësauren Natrons bildet sich wesentlich inactives Camphen neben etwas activem und neben Tereben; mittelst essigsaurer Natrons hauptsächlich Tereben und dessen Polymere; mittelst Aetzkalk wesentlich Tereben und die ganze Reihe seiner Polymeren neben ein wenig inactiven Camphens; mittelst Baryterde hauptsächlich inactives Camphen und etwas Tereben. Kalihydrat wirkt gar nicht unter 250° ; weingeistige Kalilösung aber erzeugt bei 180° aus dem Hydrobromür Aether und ein sauerstoffhaltiges bei 210° siedendes Product, welches der Campholalkohol $C_{20}H_{18}O_2$ und sein Aethyläther $\left. \begin{matrix} C_{20}H_{17} \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ zu sein scheint.

Demgemäss entsteht das Terecamphen (und Australcamphen?) nur bei der wenigst energischen Einwirkung neutraler Salze bei mässigster Hitze, und der Verf. betrachtet daher dasselbe als normales Zersetzungsproduct des Terebenthenmonochlorhydrats. Die Frage entsteht nun, in welchem molekularen Verhältniss steht das Terecamphen zum Terebenthen, da sie isomer, aber nicht identisch sind.

3) Vergleicht man zunächst das Terebenthen mit dem aus ihm entstehenden krystallisirten Monochlorhydrat (dem sogen. künstlichen Campher), so findet sich keine engere Beziehung zwischen ihnen weder rücksichtlich der Menge des aus dem Terebenthen entstehenden Monochlorhydrats (denn bekanntlich entstehen verschiedene Chlorhydrate, darunter zuweilen gar kein krystallisirtes Monochlorhydrat), noch rücksichtlich ihres Drehungsvermögens. Dagegen scheint beim ersten Anblick das Terecamphen dem Monochlorhydrat des Terebenthens zu gleichen. Aber auch diese sind trotz der äusseren Gleichheit verschieden; denn während der künstliche Campher ein Drehungsvermögen $[\alpha] = 31^{\circ}$ n. L. hat, besitzt das Chlorhydrat des Terecamphens ein solches $[\alpha] = 32^{\circ}$ n. R.; während das Terebenthen ver-

schiedene Chlorhydrate mit Chlorwasserstoff liefert, giebt das Terecamphen unter denselben Bedingungen stets nur das eine Chlorhydrat. Es folgt also daraus, da beide isomer sind, dass der Kohlenwasserstoff des künstlichen Camphers im Moment, wo er sich von dem Chlorwasserstoff trennt, seinen Molekularzustand ändert und rechts drehend wird.

4) Wird das Chlorhydrat des Terecamphens durch stearinsaures Kali vorsichtig zersetzt, so entsteht wieder das ursprüngliche krystallisirte Terecamphen mit allen seinen Eigenschaften und dieses kann von Neuem die Verbindung mit Chlorwasserstoff eingehen, ohne dass bei deren erneuter Zersetzung das Terecamphen eine Umänderung erlitte. Dieses ist also ein molecular beständiger Atomcomplex.

5) Aehnliche Beziehungen stellen sich heraus zwischen dem Australen $[\alpha]_D = 21,5^\circ$ n. R., dessen Monochlorhydrat $[\alpha]_D = 12^\circ$ n. R., dem Austracamphen $[\alpha]_D = 22^\circ$ n. R. und dessen Chlorhydrat $[\alpha]_D = 5^\circ$ n. L.; endlich zwischen dem Camphen und dessen Monochlorhydrat, welche beide krystallisirt und inactiv sind.

Das Camphen stellt gewissermaassen den allgemeineren Molekularzustand des Terecamphens und Austracamphens dar, insofern es die gemeinsamen Eigenschaften dieser beiden Isomeren wiedergiebt, entblösst von Drehungsvermögen.

Der Molekularzustand des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ hängt also theils ab von den Verbindungen, durch welche er hindurchpassirt ist, theils existirt er auch als ein beständiger.

6) Das Terebenthen ist der Ausgangspunkt für zwei Reihen von Verbindungen:

a) Die Campholreihe, welche einatomig ist, und ihre Hauptglieder im Campholalkohol $C_{20}H_{18}O_2$, dessen Chlorwasserstoffäther $C_{20}H_{17}Cl$ und den Camphenen $C_{20}H_{16}$ hat.

b) Die Terpilreihe, welche zweiatomig ist und die Glieder $C_{20}H_{20}O_4$, $C_{20}H_{18}Cl_2$ und das Terpilen $C_{20}H_{16}$ besitzt.

„Jede dieser Reihe macht eine generelle Gruppe aus, die in secundäre Reihen (Australen, Terebenthen etc.) zerfällt, deren parallele und isomere Glieder sich je zwei und

zwei entsprechen; jede hat als Typus einen inactiven Kohlenwasserstoff: die erste Gruppe das Camphen, die zweite das Terpilien.“

„Der natürliche Kohlenwasserstoff, das Tereben, repräsentirt entweder eine Vereinigung dieser beiden generellen Kohlenwasserstoffe, oder einen allgemeineren Molekularzustand, in welchem das Sättigungsvermögen noch nicht fixirt ist. Letzteres geschieht erst, sobald die Substanz in Verbindung mit Chlorwasserstoff tritt.“

Zum Schluss bemerkt der Verf., dass die an den Camphenen beobachteten Erscheinungen nicht einzig in ihrer Art dastehen, dass vielmehr an den Derivaten von $C_{2n}H_{2n}$ sich etwas Aehnliches zeigt. Nach Pasteur existirt der Amylalkohol activ und inactiv und diese beiden Molekularzustände finden sich auch in seinen Derivaten. Wenn einst das active Amylen dargestellt sein wird, dann lassen sich dieses und das Terecamphen eben so wie jetzt das inactive Amylen mit dem inactiven Camphen parallelisiren.

Die bromwasserstoffsauren Verbindungen des Amylalkohols, welche der Verf. neuerdings dargestellt hat, besitzen nach Würtz nicht denselben Molekularzustand, wie der ursprüngliche Amylalkohol, also verändert das Amylen beim Uebergang in die Bromwasserstoffverbindung ebenso wie das Camphen seinen Molekularzustand. Aber es muss noch weiter untersucht werden, ob das Amylen schliesslich zu einem Beharrungszustand gelangt wie das Terecamphen. — Auch der Propylalkohol scheint mehrere isomere Zustände darzubieten, insofern die Eigenschaften des aus dem Kartoffelfusel gewonnenen andere sind als die des vom Verf. synthetisch dargestellten. — Welche von zweien solcher Isomeren die typische und beständige sei, ist eine Frage, die nur durch Experimente zu entscheiden.

XLVII.

Ueber das amerikanische Erdöl. Homologe Kohlenwasserstoffe desselben.

Im Anschluss an die erste Mittheilung über dargestellte Caproylverbindungen aus dem Caproylwasserstoff des amerikanischen Steinöls (s. dies. Journ. LXXXVIII, 314) geben J. Pelouze und A. Cahours das Resultat ihrer weiteren Untersuchungen. (*Compt. rend. t. LVI, p. 505*).

Cyansaurer Caproyläther, $C_{12}H_{13}C_2NO_2$, wurde durch Wechselersetzung des Caproyljodürs mit cyansaurem Silberoxyd gewonnen. Er bildet sich neben einer krystallinischen Substanz, von der man ihn durch erneute vorsichtige Destillation als den flüchtigeren Antheil trennen kann, und stellt eine farblose in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit dar, die im Geruch dem cyansauren Aethyloxyd gleicht.

Mit wässrigem Ammoniak erstarrt er sogleich zu einer krystallinischen Masse von *Caproylharnstoff*, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, welcher glänzende weisse Schuppen bildet, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und daraus in gut bestimmten Krystallen bei freiwilliger Verdunstung aussondern.

Wasser zersetzt den cyansauren Caproyläther in eine sehr zierlich krystallisirte Verbindung, welche wahrscheinlich der *Dicaproylharnstoff* ist. Kochende Kalilauge liefert ein alkalisches Wasser, auf welchem ein klares Oel schwimmt. Dieses besteht wohl aus der copulirten Ammoniakbase und geht mit Säuren krystallisirte Verbindungen ein.

Der Caproylalkohol liefert mit concentrirter Schwefelsäure, wie bekannt, die Caproylschwefelsäure, deren Barytsalz in perlmutterglänzenden fettigen Schuppen $C_{12}H_{13}BaS_2O_6$ krystallisirt.

Caproylmercaptan wird durch verdünnte Salpetersäure in eine syrupsdicke Säure verwandelt, die mit Baryt und Bleioxyd krystallisirbare Salze giebt. Man reinigt sie durch Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit siedendem Weingeist, aus welchem sie in krystallinischen glänzenden

Schuppen gewonnen werden. Das Barytsalz besteht aus $C_{12}H_{12}BaS_2O_6$, das Bleisalz aus $C_{12}H_{12}PbS_2O_6$; sie sind also analog den methyl- und äthylschwefligsauren Salzen zusammengesetzt.

Caproysulfocyanür ist farblos oder schwach bernstein-gelb, riecht unangenehm und hat bei 12° ein spec. Gew. = 0,922. Es entsteht, wenn Caproylchlorür und alkoholische Lösung von Schwefelcyankalium in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt werden.

Buttersaures und benzoësaures Silberoxyd liefern mit Coproyljodür neutrale aromatisch riechende Flüssigkeiten, welche ohne Zweifel die entsprechenden Aetherarten des Caproyloxyds sind.

Eine genauere Untersuchung des amerikanischen Erdöls lehrte, dass darin viele Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n+2}$, enthalten waren, theils von niedrigerem Siedepunkt als der Caproylwasserstoff, theils von höherem. Die Verf. haben ausser letzterem noch folgende abgetrennt:

1) Einen Kohlenwasserstoff, der wenige Grade über 0° siedet und eine gewisse Menge Butylhydrür zu enthalten scheint.

2) *Amylwasserstoff*, $C_{10}H_{12}$, findet sich in manchen Sorten des rectificirten Erdöls in Betrag bis zu $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ des Gewichts. Er ist farblos, leicht beweglich, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, riecht angenehm ätherisch und hat alle Eigenschaften, die man schon am Amylhydrür kennt. Siedepunkt 30° . Spec. Gew. bei 17° = 0,628. Dampfdichte 2,577—2,538 (berechnet 2,535). Er brennt mit rauchloser Flamme und löst ausnehmend leicht Fette auf, kann daher als Leuchtmaterial und Entfettungsmittel vortheilhaft Anwendung finden. — Mit Chlor in mässiger Menge behandelt giebt er Substitutionsproducte und dazwischen eine gewisse Menge *Amylchlorür* von 98 — 103° Siedepunkt und 3,854 (berechnet 3,721) Dampfdichte.

3) *Oenanthylwasserstoff*, $C_{14}H_{16}$, befindet sich in dem Destillat, welches zwischen 90° und 96° übergeht. Durch

Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium erhält man eine klare farblose Flüssigkeit von $92-94^{\circ}$ Siedepunkt, welche 0,6995 spec. Gew. bei $+16^{\circ}$ hat und zufolge ihrer Dampfdichte 3,616 (berechnet 3,522) Oenanthylhydrür ist.

4) *Caprylwasserstoff*, $C_{16}H_{34}$, lässt sich aus dem zwischen 115 und 120° übergegangenen Antheil auf dieselbe Art wie der vorige reinigen und ist dann eine farblose bewegliche Flüssigkeit von 0,726 spec. Gew. bei 15° , $116-118^{\circ}$ Siedepunkt und 4,009 Dampfdichte (berechnet 4,015).

5) *Pelargylwasserstoff*, $C_{18}H_{38}$, siedet zwischen 136 und 138° , hat 0,741 spec. Gew. bei 15° , 4,541 (berechnet 4,508) Dampfdichte und etwas Citronenähnliches im Geruch.

6) Der *Caprinylwasserstoff*, $C_{20}H_{42}$, siedet bei $160-162^{\circ}$, ist farblos von 0,757 spec. Gew. bei 15° und noch mehr citronenähnlichem Geruch als der vorige. Dampfdichte = 5,040 (berechnet 5,001).

7) Der Kohlenwasserstoff, $C_{22}H_{44}$, — wir wollen ihn *Hendekylhydrür* nennen, siedet zwischen 180 und 184° , ist farblos, von 0,765 spec. Gew. bei 16° , riecht unangenehmer als die vorigen. Dampfdichte 5,458 (berechnet 5,494).

An diese Kohlenwasserstoffe schliesst sich das Paraffin (oder vielleicht die Paraffine), welches in jedem amerikanischen Erdöl vorkommt. Die Verf. haben sich vorgesetzt, zu erforschen, ob es auch mehrere homologe feste Kohlenwasserstoffe giebt, die dem Paraffin gleichen.

Jeder der oben genannten flüssigen Kohlenwasserstoffe wird durch Chlor angegriffen und das erste Product solchen Angriffs ist das Chlorür des in ihm enthaltenen Alkoholradicals (ob auch von $C_{20}H_{42}$ und $C_{22}H_{44}$?), und man wird daraus die zum Theil noch unbekanntenen Alkohole darstellen können.

XLVIII.

Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von

J. G. Gentile.

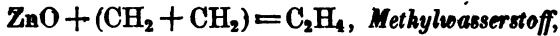
(Schluss von Bd. LXXXVIII, p. 423.)

E. Von den Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Metallen, den Phosphor-, Arsen-, Antimon-Kohlenwasserstoffen.

Wenn in dem Vorhergehenden gezeigt worden ist, dass der bei weitem grösste Theil organischer Verbindungen entweder aus Kohlenwasserstoffen besteht, oder aus Kohlensäuren und Oxalsäuren, worin ein Theil O durch H oder Kohlenwasserstoffe ersetzt ist, so wird es bei Betrachtung der Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffverbindungen *der Metalle noch deutlicher*, dass diese Substitution auch hier Statt hat, und diese Verbindungen constatiren vollkommen die bisher entwickelten Ansichten.

Hierbei ist anzumerken, dass nicht immer die Wasserstoffverbindungen derjenigen Metalle oder Elemente hervorgebracht werden können, deren Kohlenwasserstoffmetalle es giebt, weil die verschiedene Elasticität beider Componenten ein Hinderniss gegen die Verbindungen abgiebt. H und M verbinden sich um so leichter, je flüchtiger M, und C—H der Kohlenwasserstoff um so leichter mit M, je weniger flüchtig C—H ist. Ferner ist unbekannt, in wie weit andere Kohlenwasserstoffe als Supercarbüre von der Form $\text{CH}_2 + \text{CH}$, worin doch H durch Carbide ersetzt sein können, in den Metallverbindungen den O ersetzen können.

Die Metalle, welche nur im Stande sind, sich mit 1 Atom O zu verbinden, wie Zn, geben auch nur eine Kohlenwasserstoffverbindung, z. B. mit $\text{CH}_2 + \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_3$, nur ZnC_2H_3 , entsprechend ZnO . Mit HO wird sich ZnC_2H_3 in

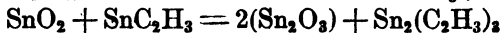


zersetzen. ZnC_2H_3 ist in dieser Form keine Basis, die sich mit HO oder einer Säure verbinden kann. Durch Oxydation könnte etwa $\text{ZnO} + \text{COH} + \text{CH}_2$, ein Zinkalkoholat, entstehen und eine Verbindung gebildet werden, die z. B. mit Schwefelsäure dieselbe wäre, wie in der Formätherschwefelsäure, aber bei dieser Oxydation müsste dann alles HO aus dem Spiele bleiben.

Ganz anders kann und muss es sich mit Metallen verhalten, die sich mit mehreren Atomen O verbinden. Wenn SnC_2H_3 , entsprechend ZnC_2H_3 , sich oxydirt, so entsteht: 1) aus $2(\text{SnC}_2\text{H}_3) + \text{O} = \text{SnO} + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, entsprechend $\text{SnO} + \text{SnO}_2$ oder Sn_2O_3 . Aufgelöst wie die substituirten Kohlensäuren ist diess = $2(\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_2) + \text{Sn}_2\text{O}_3$. Aber hierin ist wieder wie bei den substituirten Kohlensäuren, worauf ihre Sättigungscapazität beruht 1. $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ durch Sn_2O_3 neutralisirt und durch 1. $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ ist das Ganze eine Basis, also ein Alkohol, der nun 3 Atom Säure neutralisirt, als $\text{SnO} + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ nur eines.

Nun muss es noch geben:

$\text{SnO} + \text{SnC}_2\text{H}_3$, diess ist eine neutrale Verbindung; ferner



eine Verbindung, die 3 Atome Säure aber auch 3 At. Basen neutralisiren wird.

$\text{SnO}_2 + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, eine neutrale Verbindung.

$2(\text{SnO}_2) + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, eine Verbindung, die 2 At. Säure oder Basis neutralisirt.

Tritt zu der Verbindung $\text{SnO}_2 + \text{SnC}_2\text{H}_3$ noch 1 Atom O, so entsteht daraus

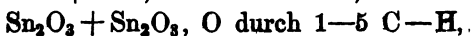


Nimmt $2(\text{SnC}_2\text{H}_3)$ blos 1 At. O auf, so entsteht

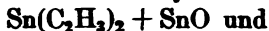


die schon angeführte Verbindung.

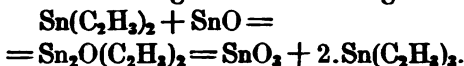
Dass es noch mehrere derartige Verbindungen geben kann, wo in



ersetzt sein kann, liegt auf der Hand. Sn vertritt hier vollkommen C in $\text{CO} + \text{CO}$, $\text{CO}_2 + \text{CO}$, $\text{CO}_2 + \text{CO}_2$, und wie $\text{CH}_2 + \text{CO}$, eine Basis im Glykolalkohol, so muss auch



eine Basis sein auch wegen der Gleichung



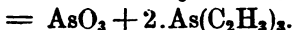
Viele der möglichen derartigen Zinnverbindungen sind bereits bekannt, aber genauer untersucht sind die *Arsen-, Phosphor-, und Antimonverbindungen*, daher sie am besten eine Ansicht über die Kohlenwasserstoffverbindungen der Metalle geben, welche sich mit mehreren Atomen O verbinden können.

Man hat $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 = \text{Kakodyl}$, entsprechend



eine Verbindung, welche keinen basischen oder sauren Charakter hat, sich aber wie $\text{NH}_2 = \text{Ad}$ wird verhalten können.

Tritt zu $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ 1 Atom O, so entsteht daraus $\text{AsO}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, die *substituirte arsenige Säure, das Kakodyloxyd*

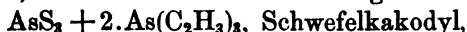


Da 1 At. AsO_3 und 1 At. $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ sich neutralisiren, so bleibt $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ frei, welches 3 At. Säure neutralisirt, so dass die Salze sind:

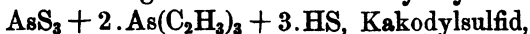


Von diesem Verhältniss kann man auf alle derartigen Verbindungen, z. B. bei Sn zurückschliessen. Das Kakodyloxyd ist daher ein Aether, wie Holzäther $= (\text{COH} + \text{CH}_2) = 3.\text{CH}_2 + \text{CO}_2$, der nun auch im Alkohol 2 At. HO, oder statt dessen 2 At. Säure aufnimmt, weil von $3.\text{CH}_2$ nur $1.\text{CH}_2$ durch CO_2 neutralisirt ist.

Wenn der O in dem Kakodyloxyd durch S, Br, J, Cl ersetzt wird, so entstehen die Verbindungen z. B. bei S:



und bei Einwirkung von HS auf Kakodyloxyd:



in welchen Verbindungen der H in HS durch M ersetzt

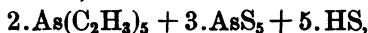
werden kann, gerade wie in den Mercaptanen der *Alkohole der substituirten Kohlensäuren*.

Treten zu dem *Kakodyloxyd* $\text{AsO}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, d. h. der *substituirten arsenigen Säure* noch weitere 2 At. O und 1 At. HO hinzu, so geht sie wie AsO_3 in AsO_5 , so in $\text{AsO}_3(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, HO in die *substituirte Arsensäure*, die *Kakodylsäure* über, worin 2O durch $2\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ ersetzt sind. Sie ist aufgelöst

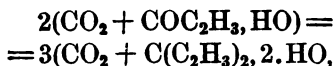


Da nämlich 2 At. $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_3)_5$ durch 2 At. AsO_5 neutralisirt sind, so bleibt 1 At. AsO_5 , HO übrig, welche 5 At. Basis MO neutralisiren muss, indem HO durch MO ersetzt wird. (Hieraus sieht man deutlich, dass Säuren so viel Base MO neutralisiren sollen, als sie Atome O halten, CO_2 also 2.MO, SO_3 , 3.MO oder M_2O_3 , AsO_5 , 5.MO.) Daher ist in $\text{CO}_2 + \text{CO}$, HO CO statt Oxyd, HO ebenfalls wie in $\text{FeO}_2 + 2\cdot\text{FeO}$.

Auch in diesen Verbindungen lässt sich aller O durch Br, J, Cl, S ersetzen, so dass man z. B. mit S hat:

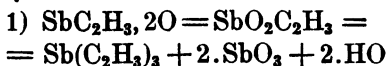


worin wieder der H in HS durch M vertreten werden kann. Diese Verbindungen sind also vollkommen analog der durch Kohlenwasserstoffe *substituirten Kohlensäuren*, z. B. der *Essigsäure*

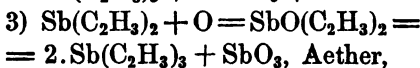
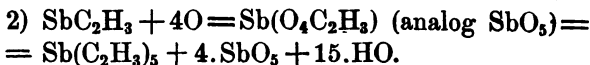


wo die Ursache des HO-Gehaltes dieselbe ist.

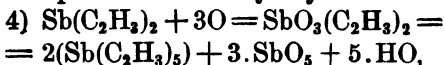
So muss es nun auch



geben, wo der Grund des HO-Gehaltes derselbe ist.



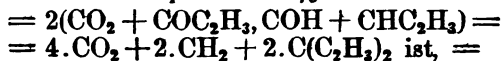
sättigt als $\text{SbO}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ 1 und als $2\cdot\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_3 + \text{SbO}_3$ 3 At. Säure, entsprechend *Kakodyloxyd*.



eine Säure, die als $\text{SbO}_3(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ 1 Atom Basis neutralisiren muss.

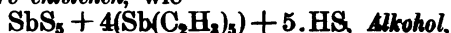
5) Ferner $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 + \text{O}_2 = \text{SbO}_2 + (\text{C}_2\text{H}_3)_5$
 $= 3(\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_5) + 2.\text{SbO}_5$, Aether, eine Basis,
 welche in vorstehender Form 5 At. Säure neutralisirt.

6) $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4 + \text{O} = \text{SbO}(\text{C}_2\text{H}_3)_4 =$
 $= 4.\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_5 + \text{SbO}_5$, Aether,
 eine Basis, die in dieser letzteren Form 3×5 Atom Säure
 neutralisiren muss. Ist ein Aether und eine Säure mit einander
 verbunden, etwa 2 und 6, so ist die Verbindung neutral, denn
 sie ist $5(\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3)_5) + 5.\text{SbO}_3$ gerade so wie essigsäures
 Aethyloxyd in seine Componenten aufgelöst



4 wirklichen und 4 substituirten Kohlensäuren.

Statt dem O in sämmtlichen diesen Verbindungen kann
 J, S, Br, Cl eingeführt werden, und bei Ueberschuss z. B.
 von HS wird der Schwefelalkohol oder die entsprechende
 Schwefelsäure entstehen, wie



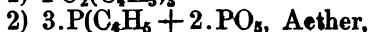
in welchem HS durch MS vertreten werden kann, wie in dem
 Kakodylsulfat etc. Mercaptan.

Auf ganz analoge Weise verhält es sich mit den Phos-
 phorbasen. Ich brauche wohl nicht anzumerken, dass man
 statt des Methyls in den Formeln C_4H_5 , C_6H_7 , H, oder
 mehrere verschiedene Kohlenwasserstoffe auf einmal einfüh-
 ren kann. So ist Cahours' Phosphomethylumjodid =
 $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_3)_4$, J, entsprechend PJ_5 und PO_5 , worin O durch C_2H_3
 und J substituirt ist. Das Phosphomethylumoxyd ist



also ein Aether, der mit 5 At. und vielleicht 15 Säure ver-
 bindbar ist.

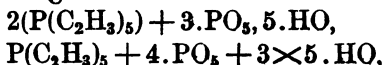
Hofmann's Triäthylphosphinoxyd ist



und +5.HO Alkohol. Es neutralisirt nach der Formel
 1) 1, nach 2) 5 At. Säure. In seinem Triäthylphossulid
 ist der O durch S ersetzt u. s. w.

Die Verbindungen $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ und $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_3)_3$ wurden
 ausserdem erhalten, letzteres als eine Base wie $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)_3$,
 und ebenso mit Säuren verbindbar. Sie kann durch Oxyda-
 tion in $\text{PO}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_2 = 3(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_3)_5) + 2.\text{PO}_5, 5.\text{HO}$ übergehen.

Die Verbindungen

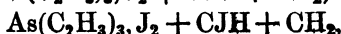
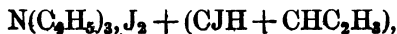


welches Säuren sind, fehlen noch.

Die Verbindungen $\text{NO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 5.\text{HO}$ entsprechend der substituirten NO_5 fehlen noch, wohl wegen der geringen Affinität des O zu N. Aber Cahours' Verbindungen:

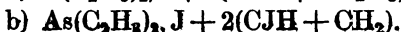
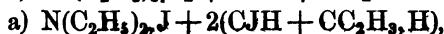
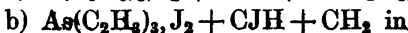
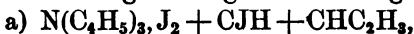


gehören unfehlbar hierher. Sie sind der Reihe nach:

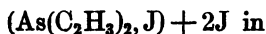


entsprechend $\text{NO}_5 + \text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_5$, dem salpetersauren Aethoxyd. Dass es $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$ nicht giebt, dagegen die Jodverbindung zeigt von einer grösseren Affinität zwischen N und J; dass es aber NH_3O_2 , PH_3O_2 , SbH_3O_2 nicht giebt, ist leicht zu erklären, wenn man das Verhalten von O theils zu H, theils zu P, Sb berücksichtigt. - So wird es auch schwer halten, die Chlorverbindungen $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{ClO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ etc. herzustellen, weil dessen Affinität zu H und zu den Metallen hinderlich ist. Doch müsste freies Chlor z. B. auf $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ möglicherweise so einwirken, dass $\text{SbCl}_5 + \text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, oder $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ u. s. w. entsteht, eine Sache, welche durch Versuche zu ermitteln ist.

Wie sich NO_5 durch Erhitzen in $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ zersetzt, so zersetzen sich übrigens obige Verbindungen:



Aber Jod hat grössere Affinität zu $\text{CH} + \text{CH}_2$ als As, daher zersetzt sich auch



welche Verbindung $\text{As}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{J}_2$ wieder als das Substitutionsproduct von AsO_5 anzusehen ist.

Als Aequivalente kann man doch für



ansetzen und so mit allen übrigen. Die Auflösung in die

grösseren Formeln macht nur die Ursache ihrer chemisch sauren oder basischen Natur ersichtlich.

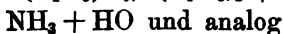
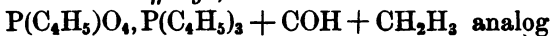
Was besonders die Basen



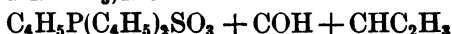
betrifft, so könnte man verleitet werden, sie anzusehen

1) als $\text{SbO}_5, \text{NO}_5, \text{PO}_5$, worin 4 At. O durch H oder Kohlenwasserstoffe ersetzt sind, oder

2) als $\text{NO}_3, \text{SbO}_3, \text{PO}_3$, worin aller O durch H oder Subcarbure ersetzt ist, als $\text{NH}_3, \text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_5)_3$ verbunden mit HO oder einem Kohlenwasserstoffoxyd, d. h. einem Aether z. B.



Ihre Salze sind im leteren Falle z. B. mit Schwefelsäure

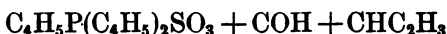


letztere Verbindung würde offenbar auch entstehen aus



wenn auf das Gemisch wasserentziehende Körper einwirken, die sonst keine andere Zersetzung bewirken können.

Mit wässrigen Alkalien gekocht zersetzt sich wahrscheinlich



in $\text{C}_4\text{H}_5\text{P}(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{SO}_3 + \text{KO} + \text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO}$

und mit Schwefelsäure in die Doppelverbindung



welche analog



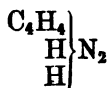
dem ätherschwefelsauren Ammoniak ist.

Erstere Ansicht, dass $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_5)_4\text{O}$ von der substituirten Phosphorsäure abzuleiten ist, und so auch NH_4O von NO_5 , ist aber nicht annehmbar; denn löst man die Componenten auf in



so müsste die Verbindung 3 Atome oder 15 Atome Säure neutralisiren, sie neutralisirt aber nur 5 Atome Säure. Die vorhergehende Annahme 2 hat also die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

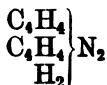
Was die von Hofmann und von Cloëz neuerdings dargestellten Doppelbasen betrifft, welche sich vom Aethylen C_4H_4 ableiten, insofern sie ans demselben dargestellt wurden, nach Hofmann Aethylen-Diamin



nach Cloëz Formenamin



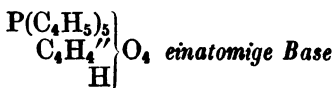
ferner Hofmann's Diaethylendiamin



nach Cloëz Acetenamin

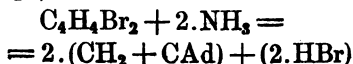


ferner die Basen von Hofmann

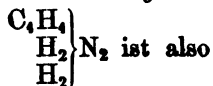


so ist bei ihrer Entstehung ganz und gar ausser Acht gelassen worden, dass durch Behandeln von $C_4H_4Br_2$ mit essigsauerm Silberoxyd essigsaueres Glykol gebildet wird = $(CH_2 + CO) + (CO_2 + COC_2H_3)$. Dieses Zerfallen von $C_4H_4Br_2$ in Glykol hat mit Ammoniak gleichfalls Statt; es entsteht aber statt des mit der Essigsäure verbundenen Glykols das mit der Bromwasserstoffsäure verbundene Glykolamid.

$CH_2 + CAD$. nach der Gleichung



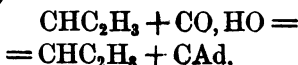
Das als *Doppelbase* betrachtete *Aethylen-Diamin*



Glykolamid $\text{CH}_2 + \text{CAd}$, und keine *Doppelbasis*. Auch muss es gelingen, durch zweckmässige Oxydation daraus $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$; $\text{COH} + \text{CO}$ und $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ darzustellen, welches letztere von *Hofmann* erreicht wurde.

Die Bildung einer Base, welche $(\text{C}_4\text{H}_4)_2, \text{H}_2, \text{N}_2$ (*Hofmann's Diaethyldiamin*) enthält, gehört wohl zu den unmöglichen Vorgängen, indem Carbide von der Formel $\text{CH}_2, 2.\text{CH}_2$, und $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ nicht ein *Super-Carbid* ($\text{CH}_2 + \text{CH}$) und $(\text{CH}_2 + \text{CC}_2\text{H}_3)$ substituieren können. Dagegen werden alle die dem *Aethyldiamin* entsprechenden Basen, worin NH_2 durch $\text{NHC}_2\text{H}_3, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)$ u. s. w. ersetzt ist, existiren, und von diesen hat auch *Würtz* schon einen grossen Theil hergestellt.

Das *Diaethyldiamin* von *Hofmann* ist wahrscheinlich das *Amid* des *Glykolalkohols*



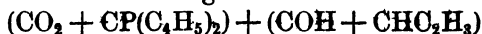
oder aber vielleicht was ganz mit $(\text{C}_4\text{H}_4)_2, \text{H}_2, \text{N}_2$ übereinstimmt $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CAd}$, das *Amid* des *Alkohols* der *Kohlenoxydreihe* $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CO}$. Dieses wäre dann auch *Cloëz' Acetamin*.

Bei der Entstehung dieser Basis bildete sich auch ein Nebenproduct $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$, das nur 1 Atom Säure neutralisirte; diese Basis ist offenbar $(\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CAd}) + (\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CCy})$ das *Glykolamid* des *Alkohols* $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CO}, \text{HO}$ verbunden mit dem *Cyanyglykol*. Es sind diess Verbindungsweisen, auf welche ich sofort kommen werde.

Hofmann hatte gefunden, dass sein *Triäthylphosphin* mit $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ das *Bromür* einer Base $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{PBr}_2$ erzeuge, welches er $(\text{C}_4\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{Br})\text{P}, \text{Br}$ schreibt. Hierbei will ich anmerken, dass ein Bromsalz der Verbindung



sein müsste, aber ein *Amid* davon, z. B. die dem *Oxamid* entsprechende Verbindung müsste sein

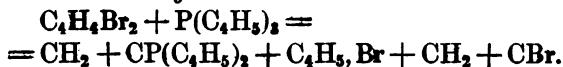


oder gar nicht entstehen können.

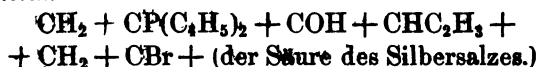
Bei der Bildung der erwähnten Basis von *Hofmann* geht

aber dieselbe Zersetzung des Triäthylphosphats mit dem Aethylenbromür vor sich wie zwischen Ammoniak und Aethylenbromür $C_4H_4Br_2$. Es bildet sich das Glykoläthylphosphid neben dem Glykolbromür und dem Bromür ($CBrH + CHC_2H_3$) so dass seine Verbindung $C_{16}H_{19}P, Br_2$ eigentlich ist:

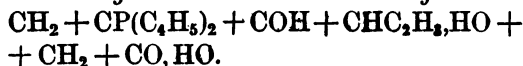
$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + (CBrH + CHC_2H_3) + CH_2 + CBr$,
entstanden nach der Gleichung



Aus dieser Base nun fallen Silbersalze die Hälfte des Broms, indem entsteht

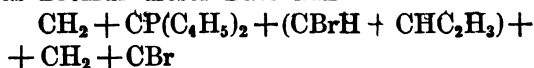


Aber Silberoxyd bildet damit die einatomige Basis

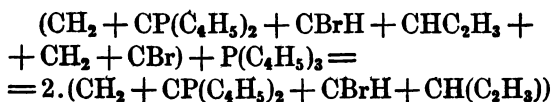


Diese Basis ist das Glykol-Aethyl-Phosphid verbunden mit einem Alkohol und mit dem Glykolalkohol. Bei der Verbindung mit Säuren vertritt $COH + CHC_2H_3 = C_4H_5, O$ das Atom einer Säure. Wahrscheinlich ist es doch, dass in dieser Basis das Atom HO des Glykol-Alkohols sich ebenfalls durch eine Säure vertreten lassen wird, und ausserdem beide HO Atome durch MO .

Das Bromür dieser Base nun



gibt mit mehr Triäthylphosphin das Bromür der vermeintlichen zweiatomigen Basis von Hofmann, nach folgender Gleichung:

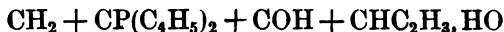


also: $CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CBrH + CHC_2H_3$

entsprechend

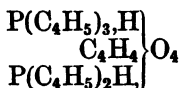


Es ist die Basis also selbst



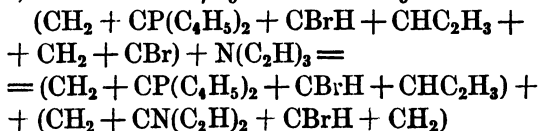
wieder der mit dem Glykoläthylphosphid verbundene Alkohol $\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO}$, der in den Salzen dieses Amids oder Phosphids die Stelle des HO vertreten wird, während er hier die Stelle einer wasserhaltigen Säure einnimmt. Dass diess die rechte Zusammensetzung sei, wird man finden, indem in den neutralen Salzen z. B. $\text{CH}_2 + \text{CP}(\text{C}_4\text{H}_5)_2 + \text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{SO}_3$ kein HO sich durch MO ersetzen lassen wird; und dass diese Verbindung dieselbe ist, wie wenn $\text{CH}_2 + \text{CP}(\text{C}_4\text{H}_5)_2 + \text{SO}_3, \text{HO}$ die Aminsäure sich mit dem Aether $\text{C}_4\text{H}_5, \text{O} = \text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$ verbindet, liegt auf der Hand. Hier hat diese Vertretung des HO durch den Aether schon im Voraus Statt gefunden.

Hieraus geht aber hervor, dass die Basis

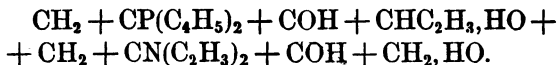


ohne allen Grund zweibasisch genommen wurde.

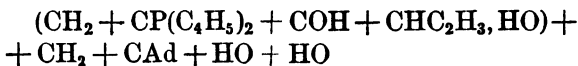
Wendet man zur Zersetzung des Bromürs der ersten Base statt des Triäthylphosphins, Ammoniak, oder ein anderes demselben entsprechendes substituirtes Ammoniak an, z. B. $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, so ist der Erfolg derselbe. Es entsteht aber neben dem Glykoläthylphosphid-Aethyl-Bromür ein entsprechendes Glykol-Amid-Aethyl-Bromür, so z. B. nach folgender Gleichung aus



und daraus die Base

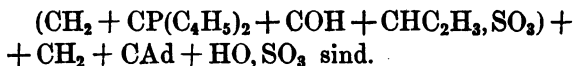


Dieses ist eine geschichtete Basis, welche 2 Atome Säure neutralisiren muss, welche die Stelle von HO einnimmt. Vielleicht sind diese Basen isomorph und nicht geschichtet, und können daher getrennt werden. Es ist indessen zu vermuthen, dass mit Ammoniak die Basis

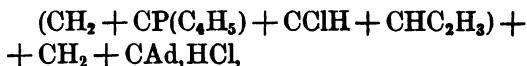


nicht entsteht, sondern dass diese 1 Atom HO weniger ent-

hält, aber die Salze z. B.



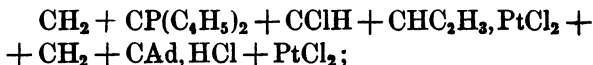
Das von ihm untersuchte Dichlorür muss



und das Platinsalz



die Stelle des HO in der Basis vertretend, wenn O in derselben durch Cl ersetzt worden ist so dass man hat:



Dass die übrigen Bromüre z. B. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$, und selbst das Glycerin-Bromür die homologen Verbindungen geben werden, ist klar. Ueberhaupt alle Glykoläther, in denen O durch Br, Cl u. s. w. ersetzt ist, werden entsprechende Basen geben, wovon nur die mit Recht Doppelbasen werden genannt werden, die von einem Doppel-Glykol abstammen, z. B. von



oder worin zwei dem Amid NH_2 homologe aber verschiedene Verbindungen den O vertreten.

Die Beschaffenheit der meisten organischen Basen ist nun im Verlauf dieser Arbeit entwickelt worden. Ich muss noch die Entstehung einiger anführen, woraus hervorgeht, dass auch N im Stande ist, in organischen Verbindungen einfach H zu ersetzen.

Wenn das *Fune* $\text{C}_{12}\text{H}_6 = (\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2)$ ist, so ist
No. 1) $\text{CH}_2 + \text{CONO}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CH} =$
 $= \text{CH}_2 + \text{CO}, \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CH})\text{NO}_3 = \textit{Nitrofunne}$, ein
salpetrigsaurer Alkohol (oder $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, \text{NO}_3$) und

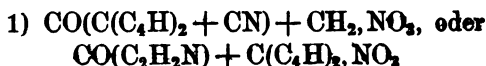
No. 2) $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{NO}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{NO}_3$
ein *doppelt salpetrigsaurer Glykoläther* = *Binitrofunne*.

Durch Reduction entsteht aus 1

No. 3) $\text{CNC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ das *Azodifune* entsprechend
 $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ ein *Aether*.

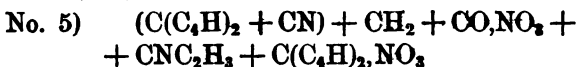
Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht aus 3

No. 4) $\text{C}(\text{H}_2 + \text{CN}) + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{NO}_3$
das *Binitrazodifune*, entsprechend



einem salpetersauren Alkohol.

Ebenso entsteht daraus



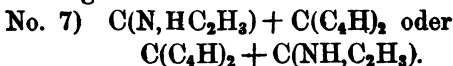
das Nitrazodifune, eine Verbindung von 3 und 4 zu gleichen Atomen als salpetersaure Aether.

Durch Behandeln mit Kali entsteht aus 1 weiter



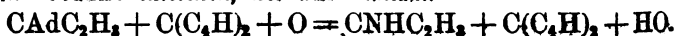
ein Alkohol, das Azoxydifune, welches durch NO_3 wie Verb. 3 die Verb. 5 liefert, wovon 3 der Aether ist.

Verbindung 5 giebt durch dispoirten H, mit HS unter Fällung von S des Funidin = No. 7.

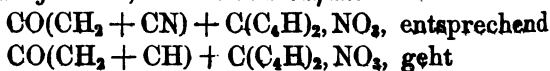


Dieselbe Verbindung giebt das Azodifune oder Nr. 6 mit HS, HAd. Es ist das Glykolamid vom Fune oder der Carbonsäure, entsprechend $\text{CH}_2 + \text{CN}(\text{HC}_2\text{H}_3)$ oder $\text{CH}_2 + \text{CAD}$.

Die Reduction des Stickstoff-Alkohols hierdurch in einen Glykol-Alkohol und die Bildung des Amids NHC_2H_3 , die Stelle von O vertretend, sowie die Färbungen des Funidins durch Chlor lassen schliessen, dass bei gewissen Oxydationen des Anilins dieselben Producte entstehen, wie aus Funidin.



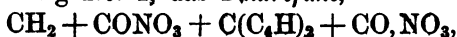
Verbindung No. 4, das Binitrazodifune



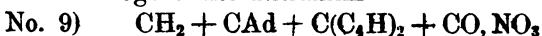
mit überschüssigem HS, HAd in

No. 8) $\text{CAD}(\text{CH}_2 + \text{CN}) + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ über, oder in das sogenannte Diphänin, welches nun obgleich 2At.N haltend, nur 1 Atom Säure neutralisiren kann.

Verbindung No. 2, das Binitrofune,



giebt ferner nach dem Auflösen in Weingeist und Behandeln mit HS das sogenannte Nitranilin

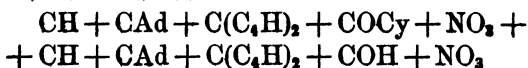


welches also nicht mit dem Anilin homolog ist. Es verbindet sich mit Säuren was ohne Abscheidung von HO erfolgen muss.

Mit Chlorocyan und HO giebt Nr. 9 das *Nitramilin*, den sogenannten *Nitramilinharnstoff*, No. 10.

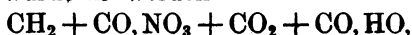
No. 10) $\text{CH}_2 + \text{CAdCyO}, \text{HO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{NO}_2$
welche Verbindung also kein Harnstoff ist, und

No. 11) *Binitromelanilin*

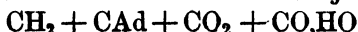


welches also eine Basis sein muss, ein substituirtes Kohlenoxyd-Amid mit einem Alkohol.

Aus diesen Zersetzungen sieht man auch, welche Verwandniss es mit den Substitutionen von NO_4 hat. Die Nitroessigsäure würde so werden

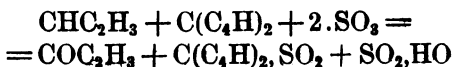


ein Glykolalkohol, der mit der Säure NO_3 u. $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ verbunden ist. Es wäre eine *Glykoläthersäure*, welche ohne Zweifel mit HS, HAd behandelt die Verbindung

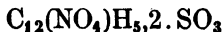


geben würde.

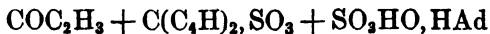
Wie schon oben angeführt wurde, ist die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure eine andere, da 2 Atome SO_3 blos 2 Atome O abgeben, wie NO_5 , und dann 2 Atome SO_2 bleiben; bei der Funeschwefelsäure muss das Product



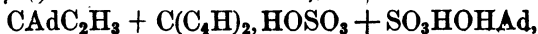
werden; ein saurer schwefligsauer Carbonsäure-Aether. Wenn Laurent durch Kochen dieser Verbindung mit NO_5 , neutralisiren mit HAd, und Behandeln mit HAd, HS daraus Anilinschwefelsäure darstellte, so ist seine Verbindung



wohl $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, \text{SO}_3 + \text{SO}_2, \text{NO}_3, \text{HO}$ gewesen, welche erst in



zerfällt, und dann wohl mit HS, HAd in

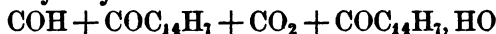


d. h. in schwefelsaures Anilin + schwefelsaures Ammoniak übergeht, wovon letzteres durch andere Basen ausgetrieben wird, wenn sie HO ersetzen. Es ist identisch mit anilinschwefelsaurem Ammoniak.

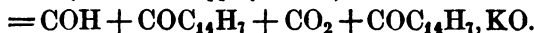
Schliesslich will ich noch zeigen, wie meine Theorie von den Kohlenstoffverbindungen, wobei man die Existenz der *Glykolalkohole* und *Derivate*, nach meiner Ansicht annimmt, so wie die der *reducirten Aldehydsäuren* sich ganz leicht zur Erklärung ganz verwickelter Vorgänge anwenden lässt, und zwar bei Zersetzungen, deren Ursache noch nicht erklärt worden ist.

Fr. Müller und A. Strecker stellten die *Vulpinsäure* dar, und fanden dass sie *einbasisch* sei, und die *Zusammensetzung* $C_{38}H_{14}O_{10}$ habe. Sie zersetzt sich mit *Barytwasser gekocht* in *oxalsauren Baryt* und das *Salz der Säure* $C_{16}H_8O_4$, d. h. in *Alphatoluylsäure* und in *Methylalkohol*. Beim Kochen mit *Kalilauge* giebt sie *Oxytoluylsäure* $C_{22}H_{16}O_6$ und *Methylalkohol*, *Oxalsäure* und *Kohlensäure*.

Die Bildung der *Alphatoluylsäure* $CO_2 + COC_{14}H_7, HO$ oder der *Oxytoluylsäure*



die *Aldehydsäure derselben Säure*, beweist, dass in der *Vulpinsäure* das *Glied* $CO + COC_{14}H_7$ enthalten ist, entsprechend dem *Benzil* und $CO + COC_{14}H_7$, ein *Glykolaldehyd*. Wird *O* durch *Zersetzung* von *HO* disponirt, so entsteht $CO_2 + COC_{14}H_7$; geschieht diess aber nicht, so wirkt *Kali* so wie auf alle *Glykolaldehyde*, es entsteht die *Aldehydsäure*, welche der *Kohlensäurereihe* angehört, indem beide Bestandtheile des *HO* aufgenommen werden.



Wenn nun in der *Vulpinsäure* $C_{38}H_{14}O_{10}$

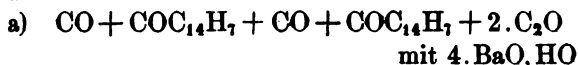


angenommen werden, so bleibt übrig, die Bestandtheile *6 CO* aufzufinden, die darum die Bildung der *Oxalsäure* und des *Methylalkohols* $COH + CH_2, HO$ veranlassen sollen. Sicher ist, dass *6 CO* dazu nicht geeignet sind. Vielmehr ist es höchst wahrscheinlich, dass der *Säure* die *theoretische Formel*

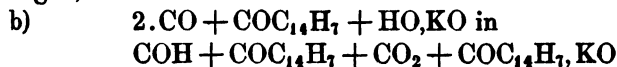


zukomme, wornach sie eine *Glykos-Aldehyd-Oxalsäure* ist, und hier haben wir ein *Glykos-Aldehyd*, worin C_2O wieder *CO* vertritt, wie bei der *Rhodizonsäure* gegenüber der *Oxalsäure* es der Fall ist. Bei der Einwirkung von *Baryt*, wenig *Base* im Ueber-

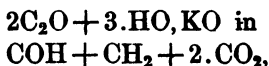
schuss, wird die Oxalsäure entzogen und es zersetzt sich der Rest



in $2 \cdot (\text{CO}_2 + \text{COC}_{14}\text{H}_7) + \text{COH} + \text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{COH, BaO}$
wovon die Ameisensäure übersehen worden sein wird. Bei der Einwirkung von Kali wird ebenfalls die Oxalsäure entzogen, und während



übergeht zersetzt sich

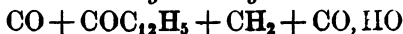


daher entsteht hier statt der Ameisensäure Kohlensäure. Erfolgt die Zersetzung zur Hälfte nach a und zur Hälfte nach b, so tritt ohne Zweifel keine Ameisensäure und CO_2 auf, sondern statt deren Oxalsäure.

Die Oxytoluylsäure sowohl als die Alphetoluylsäure muss mit oxydirenden Körpern Benzoesäure und Bittermandelöl geben können, denn das in ihnen enthaltene Supercarbür C_{14}H_7 ist $\text{CH}_2 + \text{CC}_{12}\text{H}_5$ und dieses $+ 4\text{O} = \text{CO}_2 + \text{COC}_{12}\text{H}_5, \text{HO} + \text{HO}$. Wenn eine Cyanverbindung dieselbe Alphetoluyl-Säure geben soll, so ist es



Eine isomere Säure im Glykolaldehydalkohol ist sowohl



als $\text{CO}_2 + \text{CO, C}_{12}\text{H}_5 + \text{COH} + \text{CO, HO}$

und eine mit der Oxytoluylsäure isomere Säure ist



welche alle ohne Zweifel existiren.

XLIX.

Notizen.

1) Thallium als Begleiter von Cäsium und Rubidium in Mineralwässern.

Die „Neue Frankfurter Zeitung“ No. 183 vom 4. Juli d. J. enthält folgendes Referat über einen im physikalischen Vereine zu Frankfurt a. M. gehaltenen Vortrag des Herrn Prof. Böttger.

„Bisher war man im Zweifel, welcher Platz dem neu entdeckten Metalle Thallium im chemischen Systeme anzuweisen sei, indem dasselbe eines Theils zu den Alkalimetallen hinneigte, anderen Theils dem Blei sehr nahe stehend, zu den sogenannten Schwermetallen zu gehören schien. Sein Vorkommen in der Natur schien sich lediglich auf einige wenige Schwefelkiese zu beschränken, durch deren Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation es spurenweise in den sogenannten Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken gelangte. Hier ward es bekanntlich von dem Engländer Crookes auf spectralanalytischem Wege entdeckt, aber erst von dem französischen Chemiker Lamy als ein eigenthümliches neues Metall erkannt, in reinem Zustande dargestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher erforscht. Prof. Böttger theilte hierauf einige Verfahrungsweisen mit, wie dasselbe aus dem Flugstaube und aus dem Bleikammerschlamm jener Fabriken am leichtesten zu gewinnen sei, und gelangte bei seinen ununterbrochen fortgesetzten Untersuchungen über diesen Elementarstoff zu der Ueberzeugung, dass derselbe in der Natur sicherlich weit verbreiteter, als man seither angenommen, vorkommen müsse. In der am 27. Juni abgehaltenen Sitzung theilte derselbe in der That mit, dass es ihm gelungen sei, *das Thallium als einen fast steten Begleiter des Cäsiums und Rubidiums in verschiedenen salinischen Mineralwässern unzweifelhaft nachzuweisen.* Die chemische Analyse eines von unseren Conditoren häufig zu Kältemischungen benutzten, mit den Namen „Eissalz“ bezeichneten Salzgemisches gab Veranlassung zu dieser in-

teressanten Entdeckung. Unter Eissalz hat man das aus Nauheim stammende Badesalz oder Mutterlaugensalz zu verstehen, d. h. ein Salzgemeng, welches besonders leicht in der Winterkälte sich aus dem Wasser absondert, aus welchem bereits das reine Kochsalz in der Wärme gewonnen worden war. Dieses Mutterlaugensalz besteht nach Prof. Böttger's Untersuchung der Hauptmasse nach aus Chlorkalium und Chlormagnesium, untermengt mit etwas Chlornatrium. Dasselbe ist ausserordentlich zerfliesslich und ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem sogenannten „Abraum-salz“ und dem in Stassfurt vorkommenden „Carnallit“. Da in diesen beiden bereits die Anwesenheit von Cäsium und Rubidium durch Prof. Erdmann constatirt worden, so lag die Vermuthung nahe, es möchten diese 2 neuen Alkalimetal-
 alle auch in dem Nauheimer Badesalze enthalten sein. In der That ist nach Prof. Böttger's Untersuchung dieses letztere Salz das wohlfeilste, ergiebigste und folglich geeignete Material zur Gewinnung von Cäsium und Rubidium. Beide Metalle sind nebst dem Thallium als Chlorverbindungen darin enthalten. Auch im Orber Badesalze ist es Prof. Böttger gelungen, nebst Cäsium und Rubidium, Spuren von Thallium nachzuweisen. Da die Platindoppelsalze der genannten Alkalimetal-
 alle (besonders das Thalliumplatinchlorid) in Wasser äusserst schwerlöslich sind, so eignet sich das Platinchlorid vorzugsweise zur Abscheidung derselben aus den betreffenden Soolen. Eine ausführlichere Abhandlung über die Entdeckung des Thalliums in verschiedenen salinischen Mineralwässern, sowie über die Isolirung des Thalliums aus seiner Verbindung mit Cäsium und Rubidium, gedenkt Prof. Böttger demnächst zu veröffentlichen. Da das Oxyd des Thalliums leichtlöslich und ätzend ist, das kohlen-saure Thalliumoxyd gleichfalls löslich und alkalisch reagirend, das phosphorsaure Thallium in Wasser löslich, der Thalliumalaun octaedrisch krystallisirt, das Thallium, wie wir gesehen, als Begleiter des Kaliums, Natriums, Cäsiums und Rubidiums auftritt, so dürfte die oben ausgesprochene Behauptung, dasselbe gehöre zu der Klasse der Alkalimetal-
 alle, hinreichend gerechtfertigt erscheinen.“

In einem Schreiben vom 5. Juli giebt mir Herr Prof.

Böttger noch folgende interessante Mittheilungen über diesen Gegenstand.

„Ich freue mich, Ihnen jetzt auch mittheilen zu können, dass es mir gelungen ist, das Thallium von dem Cäsium und Rubidium (mit welchem es in *verschiedenen salinischen Wässern gleichzeitig vorkommt*) auf ganz einfachem Wege zu scheiden. Versetzt man nämlich, meinen Beobachtungen zufolge, eine in der Kälte bereitete wässrige Lösung verschiedener sogenannter Mutterlaugensalze salinischer Wässer (deren Hauptbestandtheil Chlorkalium ausmacht, z. B. das von Nauheim, Orb u. s. w.) mit einer *unzureichenden Menge Platinchloridlösung*, so sieht man zunächst einen *ganz blassgelben* Niederschlag entstehen, der nach wenigen, nicht selten schon *nach 4 bis 6maligen* Auskochungen mit circa dem *3fachen Volumen* destillirten Wassers, im Spectralapparate neben der noch nicht ganz entfernten Kaliumlinie, ganz scharf die schöne smaragdgrüne Thalliumlinie, ferner die Cäsium- und Rubidiumlinien (*besonders schön bei Mit Anwendung einer Wasserstoffgasflamme* statt der Leuchtgasflamme) auf das brillanteste hervortreten lässt.*)“

„Kocht man diesen gelben Niederschlag, diese Verbindung von Chlorkalium-, Cäsium-, Rubidium-, und Thallium-Platinchlorid, mit schwacher Kalilauge, der man während des Kochens *einige wenige Partikel* unterschwefligsauren Natrons zufügt, so erfolgt ganz schnell eine vollständig klare Auflösung. Versetzt man diese hierauf mit etwas Cyankalium, kocht das Ganze von neuem einige Minuten lang und leitet dann durch die Flüssigkeit einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich alles Thallium (besonders leicht nach einigen minutenlangen Erhitzen) in Gestalt von flockigen, sich am Boden des Gefäßes schnell zusammenballenden Schwefelthallium ab, nach dessen Ueberführung in das Sulfat und Einlegen einer Stange Zink darin, das reine Metall abgeschieden wird. Ich freue mich, der Erste gewesen zu sein, der das Thallium als einen fast

*) Eine Probe des Niederschlags, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Böttger verdanke, zeigt die Thalliumlinie neben den Linien von Cäsium, Rubidium und Kalium in ausgezeichnete Schönheit auch in der Bunsen'schen Leuchtgasflamme. Erdmann.

steten Begleiter des Cäsiums und Rubidiums in Salzsoolen erkannt, und hoffe ich in Kurzem, einen etwas ausführlicheren Aufsatz darüber in die Oeffentlichkeit gelangen zu lassen.“

Diesen Mittheilungen meines verehrten Freundes will ich in Bezug auf die Stellung welche das Thallium zu den übrigen Metallen einnimmt, eine Bemerkung anschliessen.

Die alkalische Natur des Thalliumoxyds und seiner Uebereinstimmung mit Kali und Natron ist in der That überraschend, nur das kohlen saure Thalliumoxyd stimmt insofern mit den kohlen sauren Salzen nicht überein, als es nach meiner Erfahrung durchaus nicht alkalisch reagirt. Hierauf gründet sich folgender einfache Versuch. Schreibt man mit einem Stücke Thallium auf rauhes Papier so laufen die metallisch glänzenden Züge bald gelb an und äussern alkalische Reaction. Legt man ein feines genässes Curcumapapier darauf, so erscheinen sofort die Züge gelbbraun auf dem gelben Papier. Dasselbe geschieht, sobald man auf Curcumapapier schreibt und die Züge nach einiger Zeit mit Wasser befeuchtet. In dem Maasse aber als das Thalliumoxyd Kohlensäure anzieht, verblassen die gerötheten Schriftzüge, und nach kurzer Zeit sind sie vollständig verschwunden. Schwefelwasserstoff auf das befeuchtete Papier geleitet lässt sie wieder mit dunkelbrauner Farbe hervortreten. Bald aber verschwinden auch die Züge des Schwefelthallium an der Luft, wenn man nur Sorge trägt das Papier feucht zu halten, indem das Schwefelthallium sich an der Luft zu schwefelsaurem Thallium oxydirt.

Auf den ersten Blick scheinen Thalliumoxyd und Bleioxyd wenig Aehnlichkeit zu besitzen, indessen liegt die Verschiedenheit doch vorzüglich darin, dass das Bleioxyd in Wasser unlöslich ist, und die Lösungsmittel desselben, insofern sie Säuren sind, seine basischen Eigenschaften durch Sättigung vernichten. Es giebt aber ein Lösungsmittel des Bleioxyds welches nicht sättigend wirkt, es ist diess die wässrige Lösung von essigsäurem Bleioxyd. Diese bildet bekanntlich wenn sie mit Bleioxyd gekocht wird eine stark alkalische Lösung von basischem Salze zum Beweise dass

nur die Unlöslichkeit des Bleioxyds in Wasser unter den gewöhnlichen Umständen uns hindert die alkalische Natur des Bleioxyds wahrzunehmen. Erdmann.

2) Bestimmung des Phosphors und Schwefels im Gusseisen.

Die bekannten Schwierigkeiten in der Bestimmung des Phosphors und Schwefels im Eisen, welche hauptsächlich in den Methoden, das Gesammte in Lösung zu bringen beruhen, hat J. Nicklès (*Compt. rend. t. LV, p. 503*) dadurch zu beseitigen versucht, dass er das Eisen mit Brom und Wasser behandelt. Dabei wird es schnell angegriffen, der Graphit scheidet sich aus, Eisen löst sich je nach der Menge des angewandten Brom zu Bromür, oder Bromid und Schwefel und Phosphor gehen in ihre höchsten Oxydationsstufen über.

Sollen Schwefel- und Phosphorsäure bestimmt werden, so nimmt der Verf. so viel Brom, dass Eisenbromid entsteht, vermischt hierauf die Lösung mit der hinreichenden Menge Weinsäure und Ammoniak, so dass sie klar bleibt, und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiasalz unter Zusatz von Weingeist. Die Schwefelsäure kann wie gewöhnlich ermittelt werden.

(Der Verf. giebt keine Belege für seine Methode, sondern führt nur an, dass 15 Grm. Coaksroheisen von 6 (?) p.C. Graphitgehalt sich in weniger als 40 Stunden lösten. — Das Missliche der Fällung des Tripelphosphats aus so eisenreicher Flüssigkeit, noch dazu unter Zusatz von Weingeist und die directe Wägung desselben ohne nochmalige Lösung und Fällung wird jedem Analytiker auffallen. Die Lösung des Eisens in Brom hat aber ebenfalls ihre schwachen Seiten, worüber ich später einige Erfahrungen mittheilen werde. W.)

3) Die isomere Umwandlung des Rohrzuckers in eine neue Zuckerart.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen die eigenthümliche Umwandlung des Rohrzuckers

in *Parasaccharose* vor sich geht (s. dies. Journ. LXXXVI, 61) haben V. Jodin doch nicht zu dem gewünschten Resultat geführt (*Compt. rend. t. LV, 720*).

Was der Verf. durch sorgfältige Beobachtung ermitteln konnte, war, dass die Verwandlung des Rohrzuckers nur innerhalb der Sommermonate (15. Juni bis 15. Septbr.) bei einer Temperatur zwischen 16—20° vor sich ging, wobei aber Schwankungen von 10° statt fanden. Künstliche Wärme von derselben Höhe hatte niemals dieselbe Wirkung, sondern erzeugt nur intervertirten Zucker. Eine nicht völlig von Luft frei gekochte Zuckerlösung über Quecksilber mit dem eigenthümlichen Ferment abgesperrt, erleidet die Umwandlung in *Parasaccharose*, aber eine völlig ausgekochte nicht.

Die zur Verwandlung einer bestimmten Zuckermenge erforderliche Quantität des Ferments scheint höchst gering, nur $\frac{1}{500}$ zu sein und die Umwandlung ist beendet, wenn (bei freiwilliger Entstehung des Ferments) die Lösung eben erst trübe geworden ist.

Für die Entstehung des Ferments wirkt am günstigsten die Anwesenheit von 0,01—0,02 des Zuckergehalts an phosphorsaurem Ammoniak.

Das neue Ferment scheint dem Verf. eine *Torulacee* zu sein, und er nennt sie Pasteur zu Ehren *Torula Pastorii*. Obwohl der Bierhefe ähnlich, unterscheidet es sich doch von ihr einigermassen in morphologischer Beziehung und besonders durch die erwähnte Eigenthümlichkeit, den Rohrzucker in *Parasaccharose* zu verwandeln, wenn die besonderen delicates Bedingungen gegeben sind.

Schliesslich hat der Verf. noch die Beobachtung gemacht, dass der intervertirte Zucker sich in *Parasaccharose* umwandle, aber er giebt nichts Näheres über die dabei obwaltenden Umstände an.

4) Ueber die in den Düngern sich bildenden organischen Schwefelverbindungen.

Bei der trocknen Destillation der aus den bearbeiteten Bodenarten ausgezogenen Düngersäure hatte P. Thénard

die Anwesenheit einer organischen Schwefelverbindung beobachtet, die sich aber in weit reichlicherer Menge in solchem Dünger vorfindet, der mit Gyps gemischt ist. Dabei bilden sich auch bedeutende Absätze von Schwefel (*Compt. rend. t. LVI, 832*).

Der Verf. hat seine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zugewendet und zunächst zu erforschen gesucht, woher der besondere knoblauchähnliche Geruch der gypshaltigen Dünger und jener Absatz von Schwefel stammt. Der letztere ist abzuleiten aus zersetzten Schwefelmetallen oder unterschwefligsauren Salzen, vielleicht aus beiden, wahrscheinlich aus ersterem.

Eine Reihe von Ideenassociationen über die Verwandlungen der neutralen organischen Stoffe führte den Verf. darauf, die Umwandlung einer solchen, und zwar des Zuckers in eine organische Schwefelverbindung zu versuchen. Er erhitzte zu diesem Zwecke Zucker mit Schwefelwasserstoffammoniak in einem zugeschmolzenen Rohr bis zu 130° etwa 48 Stunden lang und beobachtete dass auf der wässerigen Lösung eine Flüssigkeit schwamm, die sich gar nicht in Wasser, wenig in Weingeist, aber sehr leicht in Aether löste. Mit Säuren und Alkalien gewaschen gab sie bei der Destillation ein fast farbloses Oel und ein schwarzes Harz, ähnlich dem bei der Rectification des Knoblauchöls entstehenden.

Das Oel riecht ungemein stark zwiebelartig, ist stark lichtbrechend, ist sehr empfindlich gegen Metallsalzlösungen und gegen Sauerstoff, welcher letztere es verharzt. Es ist stickstofffrei und enthält mehr als 27 p.C. Schwefel, ist aber keine homogene Substanz, denn sein Siedepunkt variirt zwischen 95 und 140° und eine fractionirte Scheidung hat sich noch nicht vornehmen lassen.

Ausser den genannten bilden sich auch andere Zeretzungsproducte, unter ihnen eine Substanz mit den Eigenschaften einer kräftigen Base, und eine Quantität Mehrfach-Schwefelammonium.

Setzt man an die Stelle des Zuckers andere organische Substanzen und an die Stelle des Schwefelwasserstoffammoniaks Natriumsulphydrat, einfache oder mehrfache Schwefelalkalien oder Schwefel selbst, so erhält man noch verschiedene Producte.

L.

Ueber die Dissociation des Wassers und der Kohlensäure.

Die Bedingungen, unter denen manche durch blosse Wärme, ohne Mithülfe anderer Körper äusserst schwierig zersetzbare Verbindungen dennoch zerlegt werden können, hat H. St. Cl. Deville zum Gegenstand der Forschung gemacht und wir theilen nachstehend seine Resultate in Beziehung auf das Wasser und die Kohlensäure mit (*Compt. rend. LVI, p. 195. 322. 729*).

Mit dem Namen Dissociation bezeichnet der Verf. jene „selbstthätige“ (*spontanée*) Zerlegung von Verbindungen durch die Wärme, vermöge deren sie theilweise in minder complexe oder einfache Körper zerfallen, und zwar bei einer Temperatur, die geringer ist als diejenige, deren die Verbindung zu ihrer vollständigen Zerstörung bedarf. Der Verf. vergleicht diese Art der Zerlegung mit der Verdampfung einer Flüssigkeit unter ihrem Siedepunkt und bezeichnet mit dem Ausdruck „Tension der Dissociation“ die Menge eines Körpers der sich in seinem eignen Gas zerlegt, verglichen mit der ganzen der Einwirkung der Wärme unterworfenen Masse desselben.

Die Versuche des Verf. in Bezug auf die Zerlegung des Wassers durch Hitze sind durch die bekannten Beobachtungen Grove's hervorgerufen. Sie lehren, dass physikalische und mechanische Ursachen die Zersetzung bedingen und geben bemerkenswerthe Beiträge zu den Phänomenen der Diffusion und zu der vermeintlichen Grenze der Anzahl Gasvolumina, welche eine Verbindung nicht übersteigen könne. Wir beginnen mit den Diffusionsercheinungen.

Lässt man durch ein poröses Thonrohr einen ziemlich raschen Wasserstoffstrom gehen und untersucht das aufgefangene Gas, so enthält diess nichts als reine atmosphärische Luft, trotz dessen, dass das Ableitungsrohr unter dem Druck von einigen Linien Quecksilber oder Wasser steht. Steckt

man dieses Thonrohr (wir wollen es A nennen) in ein glazirtes und völlig dichtes Porcellanrohr (wir nennen es B), so dass ersteres durch die Korke, mit welchen es in dem kürzeren Porcellanrohr festgehalten wird, beiderseitig herausragt; so kann man durch Glasröhren, welche in die zu durchbohrenden Korke gesteckt werden, in den Zwischenraum zwischen das Thon- und Porcellanrohr (wir bezeichnen ihn mit a) beliebige Gase ein- und austreten lassen und man kann natürlich auch in das Thonrohr durch analoge Einrichtung jedes beliebige Gas ein- und ausführen. Leitet man nun durch a einen schnellen Strom Kohlensäure und durch das Thonrohr einen mässigen Strom Wasserstoff, so tritt dieses aus dem Ableitungsrohr von a in solcher Reinheit aus, dass es entzündlich ist; andererseits entströmt dem Thonrohr eine solche kohlensäurereiche Atmosphäre, dass darin brennende Körper verlöschen. Diese Erscheinungen stimmen ganz mit denen von Graham und Jamin beobachteten überein.

Erhitzt man den beschriebenen Apparat bis auf 1100 bis 1300°, indem das Thonrohr mit Wassergas und der mit groben Porcellanstücken gefüllte Raum a mit Kohlensäure gespeist wird, so findet eine Zersetzung (Dissociation) des Wassers statt und man findet in dem Gasgemenge nach Absorption der Kohlensäure ein explosives Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wasserstoff ist durch die poröse Thonwand diffundirt und der Sauerstoff im Innern des Thonrohrs geblieben, indem sich ihm eine namhafte Menge Kohlensäure zugesellte. Der Betrag von Knallgas belief sich auf 1 C.C. für je 1 Grm. verdampftes Wasser.

Wenn 1—2 Kilogramm geschmolzenes Platin in Wasser gegossen werden, so entwickelt sich ein explosives Gasgemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, untermengt mit einer gewissen Quantität Stickstoff. Dies ist also ein analoger Versuch im Grossen, wie ihn Grove im Kleinen mit weit unter seinem Schmelzpunkt erhitztem Platin machte. Es fragt sich, wie kommt es, dass Platin unter seinem Schmelzpunkt Wasser zersetzt und doch in Knallgas geschmolzen werden kann? ferner spielt das Platin bei dieser Wasserzersetzung als solches eine besondere Rolle? Dass letztere

res nicht der Fall sei, beweist folgender Versuch: man leite durch ein mit Porcellanstücken gefülltes und im Gebläseofen zur stärksten Gluth erhitztes Porcellanrohr Kohlensäure, welche vorher durch 90—95° heisses Wasser passirt. Das am Ende des glühenden Rohrs austretende Gas (nach 2 Stunden etwa 25—30 C.C.) ist ein Gemenge von 46,1 p.C. Sauerstoff, 35,4 p.C. Wasserstoff, 12 p.C. Kohlenoxyd und 6 p.C. Stickstoff. Es hat demnach augenscheinlich Zersetzung des Wassers stattgefunden, aber in viel geringerem Maasse, als bei den Versuchen mit der porösen Thonröhre.

Man fragt sich nun zunächst, warum hat sich das durch Dissociation gebildete Knallgas, als es niedrigere Temperaturen im Rohr passirte, nicht wieder zu Wassergas vereinigt? Höchst wahrscheinlich geschieht diess auch mit einem grossen Theil des Knallgases, namentlich im letzterwähnten Versuch. Dass es aber überhaupt nicht vollständig geschieht und im ersten Experiment sogar bis zu einem relativ ansehnlichen Betrag, dafür giebt es eine physikalische und eine mechanische Ursache. Die physikalische ist: das Gemengtsein des Knallgases mit zu viel indifferentem Gas (Kohlensäure und Stickstoff) und die mechanische: die zu grosse Schnelligkeit, mit welcher das Gemenge aus den schwächer glühenden Röhrentheilen entführt wird, an denen die Verbindung des Knallgases zu Wasser vor sich gehen würde trotz der Anwesenheit der indifferenten Beimengungen. So ist es auch in Grove's Versuch und in dem Experiment mit dem geschmolzenen Platin: indem das um das glühende Metall befindliche Wassergas sich dissociirt, steigt das gebildete Knallgas in die Höhe und wird plötzlich unter seine Entzündungstemperatur abgekühlt, während das Platin sinkt; stets entweicht auch hier Stickstoff aus dem Wasser und ist als indifferentes Gas der Wiedervereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff hinderlich. Dazu kommt noch dass die spezifische Wärme der anderen Gase gegenüber der des Wassergases gering ist und eine schnellere Erkaltung begünstigt. Daher kommt es, dass von Luft ganz frei gekochtes Wasser, dessen Dampf durch ein hinreichend erhitztes Platinrohr geleitet wird, gar keine Zersetzung er-

leidet, denn die hohe spezifische Wärme des Wassergases verhindert dessen erforderlich schnelle Erkaltung und alles etwa gebildete Knallgas wird wieder zu Wassergas.

Das Auftreten des Kohlenoxyds und des Deficits an Wasserstoff im ersten Versuch bedarf noch einer Erklärung, während die Anwesenheit des Stickstoffs aus der lufthaltigen Kohlensäure und dem lufthaltigen Wasser an sich klar ist. Jederzeit, wenn erhitzter Wasserstoff mit Kohlensäure in Berührung kommt, entsteht ein Antheil Wasser und es bildet sich Kohlenoxyd, auch in den am stärksten erhitzten Theilen des Apparats. Daher das Deficit an Wasserstoff und daher gleichzeitig der Ueberschuss an Sauerstoff, wenn man den aus der eingemengten Luft mit hinzurechnet. Ein anderer Verlust an Wasserstoff entsteht durch die unvermeidliche Undichtigkeit an den Lutirungen und den Korken, durch welche unter allen Gasen Wasserstoff am ersten diffundirt.

Es ist angemessen, hier wieder an einen Versuch des Verf. zu erinnern, den er vor längerer Zeit über die Zersetzung des Wassers auf anderem Wege gemacht hat, und welcher zu den oben hervorgehobenen Ursachen der Dissociation noch einen weiteren Beleg für die Wirkung eines Lösungsmittels liefert. Es ist der Versuch (*Compt. rend. t. XLV, p. 857*) reines Wassergas durch reine Bleiglätte bei 1000—1100° zu zerlegen. Dabei setzte sich das verflüchtigte Bleioxyd in dem kälteren Theil des Rohrs ab und dazwischen ein Kranz metallischen Bleis, während die in hoher Temperatur herausgezogene Glätte Sauerstoff während des Erkaltens aushauchte. Das Bleioxyd hat also als Lösungsmittel für den durch die Hitze aus dem zersetzten Wasser frei gewordenen Sauerstoff gedient, und dadurch verhindert, dass in kühleren Regionen er sich mit dem Wasserstoff wieder verbinden konnte, in Folge dessen der Wasserstoff Blei zu reduciren im Stande war. Ein ganz analoges Phänomen beobachtete Regnault beim Erhitzen metallischen Silbers in Wassergas; hier löste das Metall den durch Dissociation des Wassers frei gewordenen Sauerstoff.

Wir kommen nun auf den oben erwähnten anscheinenden Widerspruch im Verhalten des Platins zu dem Knallgas beim Schmelzen und zu dem Wassergas bei der Dissociation. Er beruht auf dem bisher überschätzten Schmelzpunkt des Platins und der ebenfalls überschätzten Temperatur, die bei Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff sich entwickelt. Was die letztere anlangt, so führen des Verf. und Debray's Versuche auf die Zahl 2500° höchstens, wahrscheinlich aber etwas niedriger. Der Schmelzpunkt des Platins ist darnach weniger als 1900°.

Bei der Temperatur 2500 nehmen die Gase ein fast zehnfaches Volum von dem bei 0° ein, und über diese Grenze hinaus wird Wasser vollständig zerlegt. Diese Zersetzung ist nothwendig von einer bedeutenden Absorption latenter Wärme begleitet, ohne welche die Atome des Sauerstoffs und Wasserstoffs nicht jenseits des Abstandes ihrer Verwandtschaftssphäre aus einander gehalten würden. Da nun nach Clausius die spezifische Wärme der Gase nicht mit der Temperatur wechselt, so erhält man durch folgende Rechnung die entwickelte und absorbirte Wärme: 1 Grm. Wasserstoff giebt bei der Verbindung mit 8 Grm. Sauerstoff 34500 Wärmeeinheiten, folglich ergeben sich für die Bildung von 1 Grm. Wasser 3833 Einheiten. Die Wärme, welche 1 Grm. Wasser zur Erhitzung von 0° auf 2500° braucht, ist = 637 (d. h. der Menge, die 1 Grm. Wasser von 0° braucht, um in Gas von 100° überzugehen) + (2500—100) \times 0,475 (d. h. der Menge, die das Gas braucht, um von 100° auf 2500° erwärmt zu werden), in Summa also = 1680. Die Differenz zwischen 3833 und 1680 nun (= 2153 Wärmeeinheiten) repräsentirt die latente Zersetzungswärme des Wassers, welche durch seine Elemente im Momente ihres Freiwerdens absorbirt wird.

Wenn man die angeführten Erscheinungen der Dissociation (Zersetzung unter der eigentlichen Zersetzungstemperatur) mit der Verdampfung eines Liquidums unter seinem Siedepunkt parallelisirt, so darf man annehmen, dass die Menge eines dissociirten Stoffs bei einer gegebenen Temperatur proportional sein wird seiner Dissociationstension, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber, gleich wie

die bei einer bestimmten Temperatur über einer Flüssigkeit gebildete Dampfmenge proportional ist dem Maximum der Tension ihres Dampfes.

Noch leichter als die Dissociation des Wassers gelang dem Verf. die der Kohlensäure, weil Sauerstoff und Kohlenoxyd im Gemisch mit viel indifferentem Gas eine sehr geringe Neigung sich zu verbinden besitzen. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Ein Porcellanrohr, in welchem sich ein kleineres mit Porcellanbruchstücken gefülltes befindet, wird mit einem Eisenrohr umgeben, gut lutirt, und während ein Strom reiner Kohlensäure durchgeht, bis etwa 1300° erhitzt. Die Gase fängt man über Kalilauge auf und richtet es so ein, dass pro Stunde 7,83 Litres Kohlensäure das Rohr passiren. Das aufgefangene explosive Gas besteht aus 30 p.C. Sauerstoff, 62,3 p.C. Kohlenoxyd und 7,7 Stickstoff. Letztere stammen aus der beigemengten Luft her.

Schliesslich unterwirft der Verf. die Beobachtungen Pebal's über Zerlegung des Salmiaks und Wanklyn und Robinson's (s. dies. Journ. LXXXVIII, 490) einer Beurtheilung, ob sie den seinigen ganz analog seien oder nicht. Er findet in den Versuchen dieser drei Forscher zwar viel Aehnlichkeit mit den seinigen, aber eine wesentliche Verschiedenheit darin, dass die Zerlegung des Salmiaks wie des Phosphorchlorids und der Schwefelsäure nicht freiwillig oder selbstständig (im Sinne der Verf. s. o.), sondern durch Diffusion bewirkt sei. Die Diffusion aber involvire die Mitwirkung einer wirklichen Kraft, welche die Trennung der Zusammensetzungsbestandtheile hervorrufe; das Wesen der Dissociation dagegen bestehe in der Zersetzbarkeit von Gasen innerhalb ihres eignen Gases.

Es ist neuerdings üblich geworden, die Dampfdichten, welche als Resultat 8 Volumina des Körpers repräsentiren, nicht mehr als wirkliche Dampfdichten des Körpers, sondern seiner Zersetzungsbestandtheile anzusehen. Diese Praxis verwirft der Verf. durchaus als nicht berechtigt auf Grund von Experimenten; er hält sie sogar für gefährlich, weil sie Conjecturen über die atomistische Constitution chemischer Verbindungen zu begründeten Gesetzen erheben

wolle. Er verheisst nächstens im Verein mit Troost die Mittheilung einer ganzen Reihe von Thatsachen, welche die Existenz der Dampfdichte = 8 Vol. ausser Zweifel setzen sollen und führt zunächst ein Beispiel dafür an.

Wenn man in ein Gefäss, dessen Wände durch Quecksilberdämpfe auf constant 350° erhitzt ist, Chlorwasserstoff und Ammoniakgas aus zwei Röhren mit derselben ziemlich grossen Geschwindigkeit einleitet und das darin befindliche Luftthermometer während reichlicher Entwicklung der Gase zuschmilzt, so findet sich nachher, dass die Temperatur im Gasgemenge $394,5^{\circ}$ gewesen ist, dass sich also beide Gase unter trotz fortdauernder Abkühlung durch die Wände dennoch sehr merklichen Temperaturerhöhung mit einander verbunden haben, dass also der Salmiakdampf bei 394° nicht nur nicht zerlegt wird, sondern sich dabei bildet. Nimmt man nun die Dichte des Salmiakgases bei 350° , so findet man sie = 1,0, d. i. sehr nahe der Zahl 0,93, welche 8 Volumina anzeigt.

LI.

Ueber Heliochromie.

Die Resultate seiner weiteren Bemühungen über die Hervorbringung von Farben auf Lichtbildern hat Niépce de St. Victor auf analoge Weise gewonnen (*Compt. rend. t. LVI, p. 90*), wie er laut seiner letzten Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXVIII, 65) die Versuche begonnen, abgerechnet einige Modificationen.

Zunächst änderte er die Flüssigkeit zur Chlorirung der Silberplatte, und wählte statt des unterchlorigsauren Kalis das Natronsalz, welches in Lösung von 6° B., mit der Hälfte Wassers verdünnt und mit $\frac{1}{2}$ p.C. Weingeist vermischt, $70-80^{\circ}$ C. warm, die Silberplatte plötzlich aufnehmen musste. Die letztere nach wenigen Secunden fast schwarz geworden, wurde stark gewaschen und auf die früher an-

gegebene Art getrocknet. Durch diese Aenderung erreichte der Verf., dass er die gelbe Farbe, welche bisher nur zufällig sich zeigte, mit Sicherheit hervorrufen konnte, und dass die übrigen Farben, selbst das Schwarz, mit grösster Lebhaftigkeit auftraten.

Am günstigsten sind diejenigen Platten zu bearbeiten, welche nach dem Aufheizen kirschroth wurden, diese sind gegen das Licht am empfindlichsten. Man überzieht sie mit dem angegebenen Chlorbleifirniss und wählt zu dessen Bereitung nicht geglühtes Chlorblei, welches noch eine Spur Säure enthält; diese neutralisirt die Wirkung des alkalischen Bades auf das Chlorsilber und macht den Grund des sonst rosenfarbigen Bildes weiss.

Die Fixation der Farben hat der Verf. erlangt, indem er die gegen früher doppelte Zeit anwandte, ausserdem durch Begiessen mit (Siam) Benzoëtinctor und Erhitzen bis zur Verflüchtigung von etwas Benzoëssäure. Inzwischen hielten sich in einem durch die Sommersonne hell erleuchteten Zimmer die Farben doch nicht länger als 3 oder 4 Tage. Durch Beleuchtung des aufzunehmenden Objectes (einer Puppe) mittelst directen Sonnenlichtes wurden in der dunklen Kammer die Farben des Bildes sehr intensiv und glänzend, namentlich die goldenen Tressen und die Edelsteine.

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, dass durch die Heliochromie die zusammengesetzten Farben zerlegt werden. Hat der Gegenstand beispielsweise ein natürliches Grün, wie der Smaragd, das arsenigsaurer Kupferoxyd, das Chromoxyd, der Nickelvitriol, der Malachit, dann ist das heliochromische Bild davon grün; ist aber das Grün ein künstliches Gemisch, wie aus Chromgelb und Berlinerblau, oder aus anderen gelben und blauen Pigmenten, dann ist das heliochromische Bild, sei es durch Berührung, sei es in der dunklen Kammer erzeugt, stets nur blau. Eine Combination blauer und gelber Gläser, die ein schönes Grün giebt, liefert doch nur ein blaues Bild, auch wenn man das blaue Glas zwischen zwei gelbe einschaltet.

Ferner: ein rothes und gelbes Glas, die orangefarbig durchsichtig sind, geben nur ein rothes heliochromisches Bild;

ein rothes und blaues erzeugen anfangs zwar ein violettes, aber nachher wird es blau, ebenso, wenn das rothe durch ein orangefarbiges Glas ersetzt wird. — Ein weisses durch den Saft grüner Blätter oder durch Blasengrün (Extract der Beeren von *Rhamnus cath.*) grün gefärbtes Papier giebt bei Berührung wie in der *Camera obscura* nach langer Einwirkung ein bläulichgraues Bild; ebenso die Blätter der Bäume und das Gras der Wiesen; aber die bläulichgrünen Blätter der Dahlien geben ein lebhaft blaues Bild. Rothe und gelbe Blätter reproduciren sich mehr oder weniger rein.

Die Augen der Pfauenfedern geben ein treues Bild in der *Camera obsc.*, indem je nach dem Einfallswinkel des Lichtes bald Blau bald Grün erscheint.

LII.

Ueber die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad. April 1863.)

Durch die Untersuchungen Karsten's ist es ausser Zweifel gesetzt, dass der Kohlenstoff im Roheisen theils in chemischer Verbindung, theils als Graphit beigemengt vorkommt. Jener, der chemisch gebundene, nimmt beim Auflösen des Roheisens in Säuren (Chlorwasserstoffsäure) an der Zersetzung Theil, der letztere ist indifferent. Der gebundene Kohlenstoff verhält sich ähnlich dem Schwefel, Phosphor und vielleicht auch dem Kiesel, von welchen sich beim Auflösen ihrer im Roheisen enthaltenen Verbindungen mit Eisen flüchtige Verbindungen mit Wasserstoff bilden, so zwar, dass der Schwefel dadurch vollständig, der Phos-

phor theilweise entfernt wird, und selbst der Kiesel beim Auflösen von Kieseisen nach Calvert eine, jedoch jedenfalls nur kleine Menge Siliciumwasserstoff bilden soll. Wenn die zum Auflösen des Kohlenstoffeisens dienende Säure concentrirt ist, wird von dem chemisch gebundenen Kohlenstoff nichts im freien festen amorphen Zustande abgeschieden, sondern derselbe verwandelt sich vollständig in jene stark riechende flüchtige ölarartige Verbindung, die grossentheils in dem freien Wasserstoff verdunstet, und nur in kleiner Menge in der sauren Flüssigkeit sich auflöst.

Karsten hatte aus vielfachen Versuchen den Schluss gezogen: die beiden in ihren physikalischen Eigenschaften verschiedenen Arten des Roheisens, das graue und das weisse, sind hauptsächlich chemische Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, aber das graue ist mit ausgeschiedenem Kohlenstoff (Graphit) gemengt. Daher hinterlässt weisses Roheisen beim Auflösen in Säuren keinen kohligen Rückstand.

Als der leider so früh verstorbene C. Bromeis die Eisenhüttenproducte der Werke von Mägdesprung (Anhalt-Bernburg) untersuchte*), fand er nichts desto weniger in allen dortigen Arten weissen Roheisens eine nicht unbedeutende Menge Graphit, und zwar in der ausgeprägtesten Art, dem Spiegeleisen, sogar etwas mehr als in den übrigen. Nach C. Bromeis ist nämlich der Gehalt an Kohlenstoff im Mägdesprunger

	gebunden	Graphit	Summe
grellen weissen Roheisen	3,518 p.C.	0,500 p.C.	3,018 p.C.
gaaren " "	2,908 "	0,550 "	3,458 "
Spiegeleisen	3,10 "	0,72 "	3,820 "

so dass etwa $\frac{1}{3}$ des Kohlenstoffs in diesen Eisenarten als Graphit vorhanden ist.

Aber das Spiegeleisen von Mägdesprung steht in dieser Beziehung nicht allein da. Ich habe neuerlich dasjenige von der Lohhütte bei Müsen (Siegen), welches nach Karsten 5,8 p.C. gebundenen Kohlenstoff enthält, näher geprüft und darin ebenfalls Graphit gefunden, den man in der That

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 241.

schon durch eine Lupe hier und da in den Höhlungen der silberweissen Blätter erkennen kann*). Als 108,266 Grm. in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei Luftabschluss aufgelöst wurden, blieb ein dunkler Rückstand, der, nach wiederholtem Kochen mit frischer Säure und Auswaschen, in einer Platinschale mit mässig starker Kalilauge übergossen, eine heftige Entwicklung von Wasserstoffgas zeigte, indem sich das Siliciumoxyd, welches mit dem Graphit gemengt war, als Kieselsäure auflöste (und der vorher schwache Geruch der flüchtigen Kohlenstoffverbindung stark hervortrat). Nach dem Digeriren wurde die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, die Waschwässer gingen trübe hindurch, und als die Ursache dieser Trübung ergab sich *Titansäure*, welche allerdings nur bei Anwendung so grosser Mengen Material im Roheisen selbst nachzuweisen ist**). Der rückständige Graphit färbte Aether und Alkohol beim Kochen schwach gelblich; er wurde schliesslich noch mit Säure und Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet. Er hatte nun ein ganz reines Ansehen und wog 1,848 Grm., d. h. er betrug 1,707 p.C. des Roheisens. Beim Verbrennen in Sauerstoff hinterliess er 5,56 und 5,85 — im Mittel 5,7 p.C., so dass seine wahre Menge, wenigstens annähernd, 1,742 Grm. = 1,61 p.C. des Roheisens ist.

Nimmt man nun den gesammten Kohlenstoffgehalt dieses Roheisens mit Karsten zu 5,8 p.C. an, so macht der chemisch gebundene nur 4,2 p.C. aus.

Ungeachtet, wie hiernach erwiesen ist, zwischen den blättrigen Massen des Spiegeleisens, sich Ausscheidungen von Kohlenstoff finden können, wird doch Niemand bezweifeln, dass das Spiegeleisen selbst ein homogener und physikalisch wohl charakterisirter Körper ist. Aber höchst selten gelingt es, wirkliche Krystalle zu finden, denn die

*) In meiner vor 13 Jahren erschienenen Metallurgie habe ich schon bemerkt, dass beim Erkalten grösserer Massen von Spiegeleisen die Graphitbildung wohl nie ganz zu verhindern ist.

***) Die aufgelöste Kieselsäure wurde = 1,345 = 0,628115 Kiesel = 0,58 p.C. gefunden, wobei die in der sauren Auflösung des Eisens enthaltene nicht in Anschlag gebracht ist. Karsten giebt im Ganzen nur 0,524 p.C. Kiesel an.

Masse stellt nur ein Aggregat blättriger polyëdrischer Theile dar (gleich dem Zink), deren Neigungen nichts Constantes haben. Nur einmal habe ich in Höhlungen kleine Krystalle gefunden, rechtwinklig vierseitige Tafeln, die an zwei gegenüberstehenden Seiten eine Zuschärfung von $112^{\circ} 24'$ zeigten (Winkel der Zuschärfungsfläche gegen die Tafelfläche = $123\frac{1}{4}^{\circ}$). Die unvollkommene Ausbildung lässt nicht entscheiden, ob diese Krystalle zweigliedrig sind, wie es den Anschein hat.

Es ist also gewiss gerechtfertigt, das Spiegeleisen als eine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen zu betrachten (die freilich etwas Kieseisen und Phosphoreisen gleich wie die entsprechenden Manganverbindungen einschliesst), und Karsten hat es in der That für das Roheisen mit dem Maximum des Kohlenstoffgehalts angesehen, der nach ihm stets 5—6 p.C. beträgt.

Allein diese Ansicht ist ganz unbegründet; das Spiegeleisen kann sehr ungleiche, grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff enthalten, ohne in seinen äusseren Eigenschaften verändert zu werden. Will man nicht die älteren Versuche Berthier's anführen, der im Spiegeleisen höchstens 3,6 p.C. Kohlenstoff fand, so muss doch das Mägdesprunger Spiegeleisen, welches nach C. Bromeis gar nur 3,1 p.C. gebundenen Kohlenstoff enthält, Karsten's Ansicht mindestens zweifelhaft erscheinen lassen. Um aber Gewissheit über diesen Punkt zu erlangen, habe ich selbst das Spiegeleisen von Mägdesprung zu verschiedenen Zeiten auf seinen Kohlenstoffgehalt untersucht.

Verbrennung mit chroms. Bleioxyd = 3,823 p.C.

Methode von Weyl = 3,90 "

Zerlegung durch Kupferchlorid = 3,786 "

Bromeis hatte gefunden = 3,86 "

Es wäre denkbar, dass im Spiegeleisen ein anderer elektronegativer Körper gleichsam als Vertreter des Kohlenstoffs vorhanden wäre. Diess könnte wohl nur der Kiesel sein. Allein die Analysen zeigen gerade das Umgekehrte: die kohlenreichen Spiegeleisen (Müsen, Sayn) sind auch die kieselreichen und umgekehrt. In jenen ist mehr als ein halbes Procent Kiesel enthalten, in dem Mägdesprunger

nur 0,17 p.C., und in den steirischen, die nach Buchner auch nur 3,75—4,14 p.C. Kohlenstoff enthalten, soll gar nur 0,01—0,27 p.C. Kiesel sich finden.

Vor längerer Zeit suchte Gurlt zu beweisen*), dass es zwei bestimmte Carburete des Eisens giebt, Viertel- und Achtel-Carburet, Fe_4C und Fe_8C , und dass das Spiegeleisen das erstere, das oktaëdrisch krystallisirte graue Roheisen das letztere sei. Die Berechnungen aber, worauf diese Annahmen sich stützen sollen, sind ganz hypothetisch, selbst wenn die Zusammensetzung des Spiegeleisens constant wäre, was sie nicht ist. Man kann allerdings die Hypothese aufstellen, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen im Roheisen analog zusammengesetzt sind dem Kieseisen, Phosphoreisen und Schwefeleisen, die darin vorkommen, und dass das Mangan isomorph dem Eisen sei. Berechnet man aber das Atomverhältniss jener elektronegativen Körper zu dem dieser elektropositiven, so erhält man für das Spiegeleisen von

Müsen 1 : 4,5

Mägdesprung 1 : 5,3

mithin keineswegs das Verhältniss von 1 At. : 4 At.

Aber ebensowenig existirt das angebliche Achtel-Carburet, Fe_8C , von dem Gurlt behauptet, es erscheine als krystallisirtes graues Roheisen. Nicht selten tritt bekanntlich der Fall ein, dass graues Roheisen deutliche Oktaëder bildet, die zwar nicht messbar, höchst wahrscheinlich jedoch regulär sind. Ich stelle hier vier Analysen solchen krystallisirten Roheisens zusammen:

1) Vom Harz (wahrscheinlich von Rothehütte). Von mir untersucht.

2) Von Lauchhammer; spec. Gew. = 6,39—6,43. Ebenfalls von mir untersucht. (Aus Wiesenerzen erblasen).

3) Von Gleiwitz. Von Gurlt analysirt.

4) Von der Lölling in Kärnthen. Von R. Richter analysirt.

*) Bergwerksfreund Bd. 18.

	1.	2.	3. *)	4.
Graphit	2,604	2,519	2,84	2,122
Kohlenstoff	0,201	0,373	2,46	0,967
Kiesel	1,896	1,148	0,26	0,972
Phosphor	0,065	0,406	?	0,021
Schwefel	0,069	0,043	?	0,008
Arsenik				0,005

Das Atomverhältniss dieser elektronegativen Körper und des Eisens (Mangans) ist

$$\text{in 1} = 1 : 19$$

$$2 = 1 : 21$$

$$3 = 1 : 8$$

$$4 = 1 : 12,5$$

also nur in der von Gurlt selbst untersuchten Probe so, wie allgemein von ihm vorausgesetzt. Auch die Berechnung anderweitiger guter Analysen grauen Roheisens lehrt, dass stets auf 1 At. Kohlenstoff (Kiesel, Phosphor) weit mehr als 8 At. Eisen kommen.

Wir sehen also: weisses und graues Roheisen sind unter günstigen Umständen fähig, in bestimmten Formen zu krystallisiren; eine Einlagerung frei ausgeschiedenen Kohlenstoffs verhindert die Bildung der Krystalle oder die krystallinische Ausbildung der Masse nicht. Beide bestehen aus Kohleneisen, Kieseisen und Phosphoreisen, deren Zusammensetzung nicht immer dieselbe, überhaupt im einzelnen nicht zu ermitteln ist. Wenn aber die Zusammensetzung d. h. das Verhältniss der Bestandtheile in krystallisirten Körpern schwankend ist, ohne dass die Form sich ändert, so darf man den Grund sicherlich nur in der Isomorphie der Körper suchen, und eine solche dürfte beim Roheisen als einzig mögliche Erklärung seiner Constitution gelten.

Das Eisen, im reinen metallischen Zustande, kennt man zwar nicht krystallisirt, allein Stabeisen und Meteoreisen haben die Structur regulär krystallisirter Körper.

Der Kohlenstoff krystallisirt als Diamant regulär.

*) Gurlt's Angabe von 2,46 p.C. gebundenem Kohlenstoff erscheint nicht weniger problematisch, als die, dass nur Spuren von Phosphor vorhanden seien.

Der *Kiesel* oder das *Silicium* krystallisirt regulär.

Der *Phosphor* krystallisirt regulär.

Die wesentlichen Bestandtheile des Roheisens treten also für sich in denselben Krystallformen auf, und wenn diese auch regulär sind, so hat es doch nichts Unwahrscheinliches, dass alle diese Elementarstoffe isomorph sind, so dass ich glaube, man könnte das Roheisen als eine isomorphe Mischung seiner Bestandtheile ansehen, woraus dann die Wechsel in seiner Zusammensetzung sich erklären. Der Kohlenstoff ist, meiner Ansicht nach, als chemisch gebundener in einem regulär krystallisirten Roheisen in der Diamantmodification enthalten.

Ueberhaupt giebt es ja eine Anzahl regulär krystallisirter isomorpher Mischungen von Metallen, theils solcher, welche aus zwei regulären Metallen bestehen, wie die Legirungen von Gold und Silber, von Blei und Silber (Werkblei) und Silber und Quecksilber (die natürlichen Amalgame AgHg_2 und AgHg_3), theils solcher, deren eines Metall für sich gewöhnlich nicht regulär auftritt. Aber offenbar ist die Heteromorphie eine durchgreifende Eigenschaft elementarer Körper, und eben so gut bei den Metallen wie beim Schwefel und Kohlenstoff vorhanden. Die sechsgliedrigen (Antimon, Arsenik, Tellur, Wismuth, Zink, Palladium, Iridium, Osmium), und das viergliedrige dem Bor isomorphe Zinn sind sicherlich unter Umständen fähig, in den Formen des regulären Systems aufzutreten*), gleich wie Gold, Silber, Kupfer, Blei u. s. w., oder auch das Zinn sechsgliedrig sein können.

Schon vor längerer Zeit**) führte ich (regulär) krystallisirtes Messing aus je 1 At. Kupfer und Zink bestehend, an, und dasselbe ist später auch von G. Rose bestätigt worden***). Besonders interessant aber sind die regulär krystallisirten isomorphen Mischungen von gewöhnlich regulären und sechsgliedrigen Metallen, welche die Mineralogen mit den Namen Speiskobalt, Tesseralkies und Weiss-

*) Ueber regulär krystallisirtes Arsenik s. Elsner in dies. Journ. XXII, 344 und Cooke ebendas. LXXXIV, 479.

**) S. mein Lehrbuch der Metallurgie p. 20.

***) Pogg. Ann. CVII, 448.

nickelkies bezeichnen. In ihnen ist das Arsenik als regulär krystallisirtes enthalten. Ihre chemische Zusammensetzung ist dermaassen variabel, dass sie ganz allgemein nur als R_nAs_n zu bezeichnen sind, eine Folge jener zweifachen Isomorphie, einerseits der elektropositiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen), andererseits dieser und des Arseniks. Kommen auch Mischungen RA_s unter den Speiskobalten und als Weisenickelkies vor, so überwiegen doch eben so oft die elektropositiven Metalle (R_1As_2) gleich wie das Arsenik (R_2As_4, R_2As_3).

Ferner giebt es *sechsgliedrig* krystallisirte isomorphe Mischungen von Metallen, und zwar nicht blos solche, deren beide Bestandtheile gewöhnlich sechsgliedrig sind, wie das Tellurwismuth, vielleicht auch das Osmiridium, sondern auch solche, deren eines Metall für gewöhnlich eine andere Form zeigt. Hierher muss man Rothnickelkies (Ni_2As) und Antimonnickel (Ni_2Sb) rechnen, und gewiss krystallisiren manche Legirungen ebenfalls sechsgliedrig, wiewohl es selten gelingt, ihre Form näher zu bestimmen.

Unter den Hüttenproducten von Schlackenwalde in Böhmen habe ich eine solche Legirung gefunden, die äusserlich von schöner Goldfarbe, innen aber weiss ist. Die langprismatischen Krystalle sind nur insofern messbar, als man sich überzeugen kann, dass sie sechs Flächen haben, deren Neigung sammt und sonders = 120° ist (die Winkel waren oft sehr nahe 120° , im Ganzen zwischen 118 und 121°). Das spec. Gew. ist = $6,994$ und die Zusammensetzung:

Zinn	80,83
Kupfer	18,91
	99,74

was am genauesten der Mischung Cu_3Sn_7 entspricht, sich aber auch nicht weit von $CuSn_2$ entfernt*).

Diese Thatsachen finden ihre Bestätigung in anderen schon länger bekannten. Eine krystallisirte gelblichweisse Kupfer-Zinnlegirung, deren spec. Gew. = $7,53$, und welche

*) Kocht man eine solche Legirung mit Chlorwasserstoff, so entsteht eine farblose Auflösung, welche Kupferchlorür und Zinnchlorür enthält.

aus 77,63 p.C. Zinn und 21,88 p.C. Kupfer besteht, d. h. CuSn_2 ist, krystallisirt nach Miller in regelmässig sechsseitigen Prismen, die senkrecht zur Axe spaltbar sind*).

Diese Legirungen sind isomorphe Mischungen von sechsgliedriger Form, entstanden aus dem gewöhnlich regulären Kupfer und dem gewöhnlich viergliedrigen Zinn.

Von viergliedrigen Legirungen sind mehrere bekannt. Schmilzt man Zinn mit Gold zusammen, so entstehen gut messbare Krystalle, deren Goldgehalt von 27,5 bis 43 p.C. schwankt, d. h. welche = AuSn_9 bis AuSn_5 sind. Sie sind von Miller gemessen worden**), und stellen nach ihm durch Vorherrschen der Endfläche tafelartige Combinationen von Quadratoktaedern beiderlei Ordnung dar, die nach der Endfläche vollkommen spaltbar sind. Unter den Oktaedern kommen mehrere den beim Zinn beobachteten so nahe, dass diese Legirungen offenbar mit dem Zinn isomorph sind, und das Gold darin ebenfalls viergliedrig krystallisirt ist.

Unter den Hüttenproducten von Schlackenwalde habe ich eine Legirung von Zinn und Eisen in feinen Nadeln von hellgrauer Farbe gefunden, die zum Theil bunt angelaufen sind. Nach meinen Messungen sind es quadratische Prismen mit gerader Abstumpfung der Kanten, so dass Winkel von 90 und 135° immer wiederkehren. Das spec. Gew. ist = 7,534. Die Analyse gab:

Zinn	92,01
Eisen	8,05
	100,06

entsprechend FeSn_5 oder FeSn_6 , welche Formeln 91,3—92,64 p.C. Zinn verlangen.

Schon früher hat Lassaigne die Mischung Fe_3Sn , von spec. Gew. = 8,733 als quadratische Nadeln beschrieben, und kürzlich theilte Nöllner mit***), dass beim Auflösen von Bankazinn mikroskopische Krystalle = FeSn_2 zurückbleiben, deren spec. Gew. = 7,446 ist.

*) Pogg. Ann. XXXVI, 478.

**) Dies. Journ. LXXXIV, 319.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 233.

Die einzige bis jetzt bekannte zinnfreie Legirung, welche hierher gehören dürfte, ist das *Goldamalgam* von Mariposa in Californien, welches nach Sonnenschein*) = AuHg_3 ist, ein spec. Gew. = 15,47 hat, und mikroskopische quadratische Prismen bildet. Gewiss würde es sehr interessant sein, wenn sich die viergliedrige Form des Goldes und Quecksilbers an dieser isomorphen Mischung beider constatiren liesse.

Wir kommen endlich zu den *zweigliedrigen* Legirungen, welche aus der isomorphen Mischung von Metallen hervorgehen. Hierher gehört zuvörderst das *Antimonsilber*, dessen ältere Analysen auf verschiedene Mischungen, Ag_4Sb und Ag_6Sb , hindeuten. Durch Zusammenschmelzen von Antimon und Zink erhält man in krystallisirter Form theils Zn_2Sb , theils Zn_3Sb , welche offenbar dem Antimonsilber isomorph sind**).

Eine *Wismuthlegirung*, nahe = CuNi_3Bi_5 , deren spec. Gew. = 9,46, zeigt, wie Miller fand***), dieselben Rhombenoktaëder wie Zn_2Sb . Vielleicht stimmt auch die Form des Arsenikeisens damit überein.

Hier finden wir also einerseits Silber, Zink, Nickel und Kupfer (Eisen) in zweigliedriger Form.

Ist das Spiegeleisen zweigliedrig, so gehört es zu diesen isomorphen Mischungen, und die Formverschiedenheit des weissen und grauen Roheisens ist Folge der Heteromorphie ihrer isomorphen Constituenten.

*) Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. Bd. 6, p. 243.

**) S. Cooke in Pogg. Ann. XCVI, 584.

***) Phil. Mag. Juli 1856.

LIII.

Ueber die Erschöpfung des Bodens durch die Cultur.

Von

Dr. F. Crusius. *)

Die vorliegende Arbeit ist ein Versuch die Ergebnisse der agriculturchemischen Pflanzenanalysen in unmittelbare Verbindung zu bringen mit einigen der wichtigsten Sätze der landwirthschaftlichen Praxis. Die Arbeit wird und soll zugleich zeigen, wie Grossartiges die Landwirthschaft von der Agriculturchemie in dieser Beziehung erhalten, besonders aber noch zu hoffen hat.

Die Fragen, die ich bearbeite sind folgende:

Was wird aus den Bodenbestandtheilen meiner Felder die ich in den jährlichen Ernten denselben entnehme?

Wie viel davon exportire ich von meinem Gute und wieviel gebe ich dem Felde im Dünger zurück?

Welche ist die ungefähre Zusammensetzung des Düngers, den ich auf meine Felder jährlich bringe und welcher Weise und wie schnell consumirt sich dieses Düngercapital durch die darauf gezogenen Ernten?

Wie erklären sich aus der Quantität des erzeugten Düngers die Gesetze der Fruchtfolge?

Wie ist der deutlich sichtbaren Erschöpfung des Bodens an Phosphorsäure entgegenzuarbeiten?

Das Material zur Beantwortung dieser Fragen sind meine Naturalrechnungen. Durch diese, seit einer langen Reihe

*) Zum wohl verdienten Andenken an zwei ihrem segensreichen Wirken zu früh entrissene Männer sei hier bemerkt, dass diese Abhandlung auf Grundlage der von Dr. W. Crusius dem Vater, (gest. am 26. Aug. 1858) im Verlaufe einer geraumen Zeit exact geführten Buchhaltung, von Dr. F. Crusius dem Sohne (gest. am 20. Aug. 1861) kurz vor dem Erkranken des Letztern im Winter 1860 niedergeschrieben wurde und von den Hinterlassenen hiermit der Oeffentlichkeit überliefert wird.

von Jahren mit derselben Genauigkeit fortgeführt, war es mir möglich zu berechnen 1) die Mengen an Stroh und Körnern die jährlich den Feldern in den Ernten entnommen wurden, 2) die Mengen an Futter und Stréu, die zur Düngerbereitung verwendet wurden, 3) die Mengen von Dünger die daraus entstanden, 4) die Mengen von Feld- und Viehproducten, die vom Gute ausgeführt wurden, und 5) die Mengen von Futter und Dünger, die dem Gute zugeführt wurden.

Mit Hülfe der vorliegenden Aschenanalysen habe ich die Mengen der wichtigsten Bestandtheile berechnet, die sich in den Ernten, dem Dünger, den importirten und den exportirten Materialien befanden und die Vergleichung dieser Zahlen unter sich bildet den Gegenstand der Arbeit.

Bei dem grossen Umfange des Materials werde ich im Folgenden die Grundlagen dieser Berechnungen in gedrängtester Kürze mittheilen.

Bei der folgenden Tabelle I. sind die Zusammensetzungen der hier in Rede kommenden Feld- und Vieherzeugnisse angeführt, die mir als Grundlagen zur Berechnung dienten. Selbstverständlich sind hierbei die Decimalstellen durch runde ganze Zahlen ausgeglichen. Einmal desshalb, weil da, wo die Analysen um ganze Procente differiren, bei einer so allgemeinen Berechnung wie der vorliegenden, auf Bruchtheile von Procenten keine Rücksicht genommen werden konnte, und dann weil bei der Grösse der hier in Rechnung kommenden Zahlen die Fehlergrenzen an sich schon weiter als im Bereich von Bruchtheilen der Procente liegen; überdies wissen wir jetzt, dass die Quantitäten der einzelnen Minerale, die in den Halmen sich anhäufen, bei derselben Pflanzenspecies veränderlich sind.

Die hier namentlich wichtigen Aschenzusammensetzungen habe ich den Analysen der am meisten Vertrauen verdienenden Analytiker gemäss angenommen und habe die Ueberzeugung, dass die Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandtheile der verschiedenen Pflanzen zu einander richtig sind.

Tab. I.

Ueber die Zusammensetzung der hier in Rechnung kommenden Substanzen.

	In 100 Th. luft-trockner Substanz sind enthalten		In 100 Th. Asche sind enthalten				
	Trocken-substanz.	Asche.	Phosphor-säure.	Kali.	Kieselsäure.	Kalk.	Magnesia.
Körner von Winterweizen und Roggen	85	2	48	30	1	3	12
„ „ Gerste	85	2½	35	20	25	3	8
„ „ Hafer	85	3	15	12	52	3	8
„ „ Erbsen	85	3	35	40	1	5	7
„ „ Raps	90	5	47	23	1	15	12
Stroh von Weizen	85	5	5	10	70	8	3
„ „ Roggen	85	5	4	17	65	8	3
„ „ Gerste	85	5	2	25	48	10	2
„ „ Hafer	85	5	3	25	45	8	3
„ „ Erbsen	85	6	35	16	6	27	6
„ „ Raps	85	6	5	25	4	20	5
Dürrfutter von Klee	85	7	8	35	7	25	8
„ „ Wiesenheu	85	7	5	20	30	18	7
Rüben	10	1	6	40	8	8	4
Kartoffeln	25	1	12	55	5	2	4
Rapskuchen	85	7	wie Rapskörner				
Weizenkleie	87	6	wie Weizenkörner				
lebendiges Vieh (Knöchel, Fleisch, Blut etc. zusammen)	24	4	34	10	1	22	11
Milch	12	0,5	28	28	—	17	2
Schweizerkäse	60	4	20	2	—	17	2
Schafwolle	90	2	34	10	1	22	11

Ich muss nun zur Erklärung des Folgenden noch einige allgemeine Notizen über meine Wirthschaft vorausschicken.

Es wird ein Areal von circa 670 Acker Feld bebaut und 120 Acker gute Wiesen liefern das Heu. Der Boden ist ein sehr fruchtbarer reicher Lehmboden meist durch Kies-Unterlage natürlich drainirt, wo diess nicht der Fall, ist durch Kunst nachgeholfen.

Das ganze Areal ist in 16 Schläge eingetheilt, welche in folgender Fruchtfolge bebaut werden:

1. Raps, 2. Weizen, 3. Erbsen, 4. Roggen, 5. Kartoffeln,
6. Gerste, 7. Klee, 8. Roggen, 9. Hafer, 10. Rüben,
11. Roggen, 12. Gerste, 13. Klee, 14. Roggen, 15. Hafer,
16. Weissklee.

Gedüngt wird im Durchschnitt nur mit Stalldünger und zwar zu No. 1 für Raps mit 25—30 Fuder pr. Acker (1 Fuder wiegt hier durchschnittlich 15 Ctr.), zu No. 5 für Kartoffeln mit 15—20 Fuder, zu No. 10 für Rüben mit 25—30 Fuder p. A. und zu No. 14 für Roggen mit circa 15 Fuder pr. Acker.

Wo nach den Rübenernten die vorgertückte Jahreszeit die Roggeneinsaat nicht mehr gestattete, wurde Sommerroggen oder Sommerweizen in Schlag 11 eingesät.

Diese Rotation ist bis jetzt 2mal regelmässig auf jedem Feldstück durchgemacht worden, so dass die Erträge der Güter seit über 32 Jahren unter dem Einflusse dieser nie abgeänderten Fruchtfolge stehen.

Es mag gleich hier noch besonders hervorgehoben werden, dass zur Erzeugung des Stalldüngers Jahr aus Jahr ein, jene 120 Acker Wiesen dienten, deren Ertrag, wie von Aussen hinzugebracht, in die Wirthschaft eingeführt wurde. Von dem ganzen Areal werden also von vorn herein jährlich 120 Acker und die Schläge No. 7, 10, 13, 16 lediglich der Düngerproduction geopfert.

In der nächstfolgenden Tabelle II, gebe ich nun zuerst einen Ueberblick über die Ernten der Halmfrüchte auf meinen Feldern. Die Angaben gehen zurück vom Jahre 1860 bis 1826. Sie enthalten die geernteten Garbenschocke und die daraus gedroschenen Scheffelzahlen, und in der 3. Rubrik bei jeder Fruchtart die Anzahl der Dresdner Scheffel die aus 100 Schock Garben einer jeden Fruchtart ausgedroschen wurde.

Tab. II.

Ueber das Verhältniss von Stroh zu Körnern in den Weizen-, Roggen-, Gerste und Hafer-Ernten der Jahre 1826—60.

Jahrgang.	Weizen.			Roggen.			Gerste.			Hafer.		
	Geerntete Schocke.	Ausgedroschene Scheffel.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	Geerntete Schocke.	Ausgedroschene Scheffel.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	Geerntete Schocke.	Ausgedroschene Scheffel.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	Geerntete Schocke.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	
1826	360	499	138	850	1462	172	420	959	228	614	1814	295
1827	499	778	156	499	826	165	500	1013	220	573	1845	321
1828	225	430	191	895	1577	176	310	907	292	480	1597	332
1829	376	553	147	1244	2021	162	405	1053	212	699	2322	332
1830	357	367	102	762	1202	157	547	1238	226	686	1631	237
1831	325	407	125	855	1397	162	501	958	191	603	1719	485
1832	304	479	157	1055	2084	193	516	1139	220	482	1526	316
1833	374	583	156	1085	1958	180	414	956	230	591	1935	327
1834	278	320	115	1132	1712	168	527	1010	191	508	1957	385
1835	428	533	124	1252	1872	149	497	1022	205	689	2335	338
1836	267	304	113	643	804	125	367	889	242	690	2216	321
1837	376	501	133	1140	1906	168	476	958	201	704	2167	307
1838	324	398	122	909	1474	162	550	1022	185	737	2349	318
1839	—	—	—	1205	1873	149	497	1020	205	712	2169	304
1840	287	479	166	1466	2448	167	707	1541	217	730	2767	379
1841	372	419	112	1361	1836	135	632	1345	212	882	2925	331
1842	400	590	147	988	1548	157	391	704	180	603	1435	237
1843	778	732	94	1968	1935	90	543	1039	191	577	3314	574
1844	468	754	161	1187	2018	170	433	1096	253	557	2083	373
1845	362	394	109	1353	2008	147	555	1051	189	794	2270	285
1846	527	592	112	1460	1720	117	565	1057	187	732	2594	354
1847	452	560	124	1756	2935	167	616	1210	196	858	3218	375
1848	610	715	117	2073	2540	123	683	1438	210	1178	3402	288
1849	525	706	134	1564	2532	161	461	1057	229	963	2961	307
1850	526	707	134	1564	3582	211	462	1057	228	963	2963	307
1851	783	742	93	1516	1726	113	478	835	174	947	2936	310
1852	789	704	89	1226	1410	118	533	1080	202	826	2594	314
1853	445	648	145	766	1298	169	737	1396	189	987	2653	268
1854	570	505	88	1993	2026	101	566	1094	193	924	1963	212
1855	730	729	99	1581	1638	103	700	1141	163	1011	2352	232
1856	511	436	85	1452	1878	129	655	994	151	721	2290	317
1857	694	860	123	1940	2554	131	832	1549	186	994	2835	285
1858	512	554	108	1417	2003	141	543	1023	188	611	2037	333
1859	496	471	95	1725	1969	114	788	1248	158	964	2663	276
1860	552	568	103	1347	1497	111	390	751	192	922	2865	310

Der erste Blick auf diese Tabelle zeigt ein auffallendes Sinken des Körnerertrages der Garben, des sogenannten Schüttes bei allen Getreidearten mit Ausnahme des Hafers.

Im Jahr 1826	gaben	100 Schock	Weizen	138	Schfl.	Körner.		
"	"	"	"	"	"	"	Roggen	172
"	"	"	"	"	"	"	Gerste	228
"	"	"	"	"	"	"	Hafer	295
Im Jahr 1860	gaben	100 Schock	Weizen	103	"	"		
"	"	"	"	"	"	"	Roggen	111
"	"	"	"	"	"	"	Gerste	192
"	"	"	"	"	"	"	Hafer	310

Zur leichteren Uebersicht dieses allmählichen Sinkens des Schüttes, das heisst also des Körnerertrages der Garben habe ich im folgenden je 5 und 5 Jahre zusammengezogen und daraus den Durchschnitt gezogen

100 Schock Garben einer jeden Fruchtart lieferten in fünfjährigen Durchschnitten beim Ausdreschen folgende Mengen Körner nach Dresdner Scheffeln:

In den Jahren		Weizen.	Roggen.	Gerste.	Hafer.
1826—30	gaben 100 Schock	147	166	236	303
1831—35	" " "	135	170	207	350
1836—40	" " "	133	154	210	326
1841—45	" " "	125	140	205	350
1846—50	" " "	124	156	212	326
1851—55	" " "	103	121	184	267
1856—60	" " "	103	125	175	304

Diess heisst also: vor 34 Jahren wurden aus 100 Schock Getreidegarben ziemlich 25 bis 30 p.C. Körner *mehr* ausgedroschen als jetzt, — mit Ausnahme des Hafers. Ja wenn ich noch die Naturalrechnungen der Jahre 1800—1810 hinzunehme, so wurden damals durchschnittlich über 200 Schfl. Weizen und über 250 Schfl. Roggen aus 100 Schock Garben ausgedroschen.

Selbstverständlich ist hierunter nicht zu verstehen, dass der Ertrag oder die Fruchtbarkeit der Felder seit 30 Jahren abgenommen hat, dieselbe hat sich vielmehr laut Ta-

belle II nahezu verdoppelt. Denn es wurden in den Jahren 1826—30 im Durchschnitt jährlich 6067 Schock Wintergetreide (Weizen und Roggen) gebaut und hieraus 9715 Schfl. Körner ausgedroschen.

1856—60 aber jährlich 10646 Schock Wintergetreide gebaut auf derselben Ackerzahl und hieraus 12790 Schfl. Körner ausgedroschen

also bringt die *gleiche Ackerzahl Felder* jetzt

4589 Schock Garben aber nur 3075 Schfl. Körner jährlich
 • *mehr als vor 30 Jahren.*

Bei der seit 34 Jahren so bedeutend erhöhten Fruchtbarkeit der Felder ist also die Zunahme der Körnererträge bedeutend von der der Stroherträge überflügelt worden. Denn wenn die Zunahme der Körner-Erträge mit der der Stroherträge gleichen Schritt gehalten hätte, so hätten aus den jetzt in einem Jahre mehr geernteten 4589 Schock Garben ebenso viele Scheffel ausgedroschen werden müssen als vor 30 Jahren, nämlich 147 Scheffel aus 100 Schock Garben, also 6753 Scheffel. Der Mehrertrag gegen früher beträgt aber nur 3075 Scheffel pr. Jahr.

Die Erhöhung der Fruchtbarkeit eines und desselben Feldes ist nur möglich durch Vermehrung des Vorrathes an assimilirbaren Pflanzennährstoffen, durch directe Zufuhr dieser Substanzen in der Düngung und durch die in Folge von Lockerung und Entwässerung begünstigte Verwitterung des Bodens. Hierdurch wird bewirkt, dass eine grössere Menge von Bodenbestandtheilen dem Felde durch eine grössere Menge von Pflanzen jährlich entnommen werden kann. Hat sich die grössere Pflanzenmenge normal entwickeln können, so war die Verbesserung des Bodens *allseitig*, hat dieselbe aber nicht normal sich entwickeln können, so war der Vorrath an demjenigen Bodenbestandtheil nicht entsprechend schnell gestiegen, der zur normalen Ausbildung der zurückgebliebenen Pflanzenorgane nothwendig war.

Wenn man die Summe aller assimilirbaren Bodenbestandtheile eines vollkommen fruchtbaren Feldes mit 100 bezeichnet, so wird jeder einzelne Bodenbestandtheil (Kali,

Phosphorsäure, Kalk etc.) einen gewissen procentischen Theil dieser Gesamtsumme ausmachen. Eine Erschöpfung des Feldes wird dann eintreten, wenn einer oder auch mehrere Bodenbestandtheile in Folge der davon genommenen Ernten nicht mehr den ursprünglichen procentischen Antheil der Gesamtsumme bildet, wenn sonach das frühere, eine normale Pflanzenentwicklung bedingende Verhältniss aller Bodenbestandtheile unter einander gestört ist.

Wenn die Summe aller dieser Bodenbestandtheile durch Düngung und Verwitterung bis auf 200 gesteigert worden wäre, einige Bodenbestandtheile aber stärker, einige schwächer dabei vermehrt worden wären, so dass die letzteren einen geringeren Theil als früher, von der Gesamtsumme bilden, so wäre zwar die Fruchtbarkeit des Feldes vermehrt worden, man könnte dabei aber doch von einer relativen Erschöpfung des Feldes reden, da die auf dem nun fruchtbareren Felde sich steigernde Vegetation nicht alle zu ihrer normalen Entwicklung wichtigen Bodenbestandtheile in gleichem Maasse vermehrt, vorfinden wird.

Im vorliegenden Falle sehen wir, dass bei der sehr bedeutenden Vermehrung der Pflanzenmasse auf meinen Feldern die Entwicklung der Körner im Verhältniss zum Stroh *nicht normal* genannt werden konnte, dass nämlich jetzt strohreichere und körnerärmere Ernten gezogen werden, als früher.

Einer von denjenigen Stoffen, die im Boden von Natur in relativ geringer unter den Mineralbestandtheilen der Körner aber in relativ grosser Menge enthalten sind, ist die Phosphorsäure.

Wenn nun, wie wir weiter unten sehen werden, den Pflanzen durch die Cultur ein grösserer Vorrath von assimilirbaren Bodenbestandtheilen im Allgemeinen geboten, und in Folge hiervon eine allmähliche Erhöhung der Erntemasse beobachtet wurde, so würde jenes Zurückbleiben der Körnerausbildung sich dann von selbst erklären, wenn etwa bei der Vermehrung aller übrigen assimilirbaren Bodenbestandtheile, der *Phosphorsäure-Gehalt* meiner Felder *nicht* entsprechend erhöht worden wäre.

Hierzu ist ein Blick nöthig auf den jetzigen Zustand meiner Felder und auf denjenigen, in dem sie vor 32 Jahren waren. Wie viele und welche Bodenbestandtheile sind denselben in der genannten Zeit entnommen und wie viel und welche denselben zugeführt worden? An welchen Bodenbestandtheilen trat also eine Bereicherung und an welchen eine Verarmung ein?

Um abzukürzen, führe ich hier nicht die Naturalrechnungen von 32 Jahren im Einzelnen auf, es ist zur Genauigkeit der Berechnung mehr als genügend, wenn ich in der folgenden Tabelle III diejenigen Mengen von Feld- und Viehproducten anführe, die während der Dauer einer Rotation, also während 16 Jahren von meinem gesammten Areal ausgeführt wurden, mittheile.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen von Dresdner Scheffeln bezeichnen diejenigen Mengen an Getreide etc. die wirklich in *natura* zu Markt gebracht oder als Drescherlohn, den ich *naturaliter* gebe, vom Gute entfernt wurden, alle übrigen Mengen von Getreide und Wurzelfrüchten, Milch, Vieh die in der Wirthschaft selbst consumirt wurden theils zur Aussaat, theils zum Futter für Menschen und Vieh sind nicht mit eingerechnet, da deren Aschenbestandtheile im erzeugten Dünger den Feldern wieder zurückgegeben wurden.

Die in der drittletzten Rubrik unter „Milch“ angeführten Zahlen sind Centner. Ich habe zur Vermeidung der grossen Kannen-Zahlen die Mengen der verkauften, nicht zur Käsebereitung verwendeten Milch in Centnern angegeben, wobei 1 Ctr. Milch = 50 Kannen.

Die in der letzten Rubrik unter „Vieh“ angegebenen Zahlen sind Ctr. Lebendgewicht, das ich der leichten Uebersicht wegen in Summa angeführt habe, wobei 1 Bulle = 12, 1 Mastkuh = 10, 1 Mastochse = 10, 1 Schwein = 2, 1 Kalb = 1 Ctr. und 1 Schaf = 80 Pfund im Durchschnitt berechnet wurde. Hiernach glaube ich, wird die Tabelle genug verständlich sein.

Tab. III.

In den nachstehenden 16 Jahren wurden folgende Mengen an Feld- und Vieherzeugnissen vom Gute ausgeführt.

Jahrgang.	Weizen.	Roggen.	Gerste.	Hafer.	Erbsen.	Raps.	Kartoffeln.	Käse.	Milch.	Wolle.	Vieh.
	Dresdn. Schffl.	Dresdn. Schffl.	Dresdn. Schffl.	Dresdn. Schffl.	Dresdn. Schffl.	Dresdn. Schffl.	Dresdn. Schffl.	Ctr. Zollg.	Ctr.	Ctr.	Ctr.
1845	532	1135	1008	1832	180	567	—	22	191	21	313
1846	450	1154	975	223	259	386	—	66	230	3	667
1847	640	1422	574	320	253	779	—	73	244	23	575
1848	396	1485	830	257	324	504	—	72	204	25	764
1849	696	1714	821	282	288	740	—	160	235	25	523
1850	835	1667	842	281	113	144	—	188	247	24	549
1851	313	1681	754	277	162	1094	43	200	386	25	434
1852	1250	1751	1211	389	164	581	32	160	384	21	614
1853	1146	1172	1116	201	342	693	—	246	428	18	393
1854	621	1478	973	151	36	720	259	148	618	17	547
1855	448	1097	810	155	47	509	223	253	693	15	738
1856	448	1447	841	152	116	600	459	266	661	15	697
1857	843	1564	1019	157	162	258	407	373	708	17	559
1858	469	1555	630	201	140	663	66	402	680	21	567
1859	397	1481	1015	198	94	434	69	247	446	19	675
1860	489	1180	481	225	155	626	—	254	625	22	531
i. Sa.	9973	22983	13900	5301	2835	9298	1558	3130	6980	311	9146

Unter Zugrundelegung der oben Tabelle I. angegebenen durchschnittlichen Zusammensetzung ist nun im Folgenden zusammengestellt, welche Mengen der wichtigsten Bestandtheile, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia in diesen während 16 Jahren vom Gute ausgeführten Naturalien enthalten waren.

Ein Scheffel Raps ist hierbei angenommen = 150 Pf.,
 1 Scheffel Weizen = 170 Pf., 1 Scheffel Roggen = 160 Pf.,
 1 Scheffel Gerste = 130 Pf., 1 Scheffel Hafer = 85 Pf.
 1 Scheffel Erbsen = 180 Pf., 1 Scheffel Kartoffeln = 160 Pf.,
 welches die durchschnittlichen Scheffelgewichte der auf meinem Boden erbauten Getreidearten sind.

Tab. IV.

über die Mengen von Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia, die in den laut Tab. III, vom Gute ausgeführten Feld- und Viehproducten enthalten waren.

In den untenstehenden Naturalien waren enthalten	Phosphor- säure.	Kali.	Kieselsäure.	Kalk.	Magnesia.
	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.
in 9973 Scheffel Weizen	162,72	101,70	3,39	10,17	40,68
in 22983 Scheffel Roggen	352,80	220,50	7,35	22,05	88,20
in 13900 Scheffel Gerste	158,20	90,40	113,00	13,56	36,16
in 5301 Scheffel Hafer	20,25	16,20	70,20	4,05	10,80
in 2835 Scheffel Erbsen	53,55	61,20	1,53	7,65	10,71
in 9298 Scheffel Raps	315,84	154,56	6,72	100,80	80,64
in 1558 Scheffel Kartoffeln	3,00	13,75	1,25	0,50	1,00
in 3130 Ctr. Schweizerkäse	25,00	2,50	—	21,25	2,50
in 6980 Ctr. Milch	9,80	9,80	—	5,95	0,70
in 311 Ctr. Wolle	2,04	0,60	0,06	1,32	0,66
in 9146 Ctr. Vieh	124,44	36,60	3,66	80,52	40,26
In 16 Jahren wurden also an Bodenbestandtheilen vom Gute exportirt in Sa.	1227,64	674,87	207,16	267,82	312,31

In dieser Tabelle IV ist also die erste Frage; wieviel ist den Feldern in 16 Jahren *genommen* worden, beantwortet worden. Die zweite Frage ist: Was wurde denselben in diesen 16 Jahren zugeführt?

Der sämmtliche Dünger, der während dieser Zeit auf die Felder gebracht wurde, bestand*)

- 1) aus dem sämmtlichen erbauten Stroh,
- 2) aus den zum Viehschrot verwendeten Getreide,
- 3) aus dem sämmtlichen auf den Feldern erbauten grünen und dürren Klee,
- 4) aus den sämmtlichen Wurzelfrüchten, nach Abzug der 1558 Scheffel Kartoffeln, die verkauft wurden.

Die Aschenbestandtheile dieses sämmtlichen von 1—4

*) In allen diesen Vergleichen berücksichtigte ich *nur* die Mineralbestandtheile der Ernten und des Düngers und sehe jetzt ganz von Stickstoff und sonstigen organischen Verbindungen ab.

aufgezählten Streu- und Futtermaterials, die ohne wesentlichen Verlust als Dünger auf die Felder gebracht wurden, konnten selbstverständlich *keine Bereicherung der Felder hervorbringen*, denn sie waren sämmtlich in der vorhergehenden Ernte erst von den Feldern *genommen* worden und wurden daher nur auf dieselben *zurückgebracht*. Die einzig mögliche Bereicherung des Feldercomplex durch den Stalldünger konnte *nur* durch die Bestandtheile derjenigen Futtermittel hervorgebracht werden, die nicht auf diesem Feldercomplex selbst gewachsen waren. Zu diesem Futtermittel gehören

1) die sämmtlichen zugekauften Futtermittel, Rapskuchen, Kleie etc.

2) das sämmtliche auf den Wiesen geerntete *Heu*. Das letztere ist für den Complex des pflugbaren Landes so gut eine bereichernde Düngung als die zugekauften Futtermittel*).

Um nun auf meine obige Frage zurückzukommen, so lasse ich bei der Frage nach der Zufuhr von Mineralsubstanzen auf die Felder, den sämmtlichen aus dort geernteten Stroh, Getreide, Klee und Wurzelfrüchten gebildeten Dünger, als nicht bereichernd, sondern nur restituierend, unberücksichtigt und gebe auf der folgenden Tabelle V, nur diejenigen Mengen von Wiesenheu, die während der 16 Jahre geerntet, gefüttert also zur Düngerbereitung verwendet wurden, und die Mengen der zugekauften Futtermittel an, als wodurch allein eine *Zufuhr* von Mineralsubstanzen auf die Felder statt fand. Den erkaufen künstlichen Dünger lasse ich ganz unberücksichtigt, da so wenig gekauft wurde, dass diese Mineralbestandtheile kaum $\frac{1}{100}$ p.C. des Ganzen betragen.

*) Die Frage der Erschöpfung der Wiesen, die nicht mit Stalldünger oder Jauche gedüngt worden, sei jetzt vor der Hand ganz unberücksichtigt.

Tab. V.

Ueber die zur Düngerbereitung von 1845—60 verwendeten Mengen von Heu, Rapskuchen und Weizenkleie, durch deren Mineralsubstanzen eine Zufuhr von Bodenbestandtheilen auf die Felder statt fand.

Es kamen zur Verwendung als Futter:

Jahrgang.	Heu. Ctr.	Rapsku- chen. Ctr.	Weizen- kleie. Ctr.
1845	4680	32	—
1846	5415	187	—
1847	5610	66	—
1848	4320	250	—
1849	4110	—	—
1850	3150	—	—
1851	4320	—	—
1852	4125	135	90
1853	4935	—	—
1854	5115	757	76
1755	4506	500	293
1856	4590	625	623
1857	4360	471	324
1858	4500	500	120
1859	4185	373	48
1860	4965	500	—
in 16 Jahren in Sa.	72896	4396	1574

In diesen als Stalldünger den Feldern zugeführten Futtermitteln waren folgende Mengen von Mineralbestandtheilen enthalten.

Tab. VI.

Es waren enthalten

	Phosphor- säure. Ctr.	Kali. Ctr.	Kiesel- säure. Ctr.	Kalk. Ctr.	Magnesia. Ctr.
in 72896 Wiesenheu	: 255,15	1020,60	1530,90	918,74	357,21
in 4396 Rapskuchen	: 144,29	70,61	3,07	46,05	36,84
in 1574 Weizenkleie	: 45,12	28,20	0,94	2,82	11,28
	444,56	1119,41	1534,94	967,61	405,33

Die Frage, an welchen Bodenbestandtheilen trat eine Verarmung, an welchen eine Bereicherung ein, lässt sich nun aus Tab. IV und VI beantworten.

Während der letzten 16 Jahre wurden laut Tab. IV, in den vom Gute verkauften Naturalien an Bodenbestandtheilen

Phosphorsäure.	Kali.	Kieselsäure.	Kalk.	Magnesia.	
Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	
1227,64	674,87	207,16	267,82	312,31	vom Felde <i>exportirt</i>
					und durch die nicht
					auf diesen Feldern
					gewachsenen, aber
					als Dünger auf die-
					selben gebrachten
					Futtermittel.
444,56	1119,41	1534,91	967,61	405,33	dem Felde <i>importirt</i> .
-783,08	+444,54	+1327,75	+699,79	+93,02	

In den 16 Jahren von 1845—1860 wurde also mein Feldercomplex um

	444 Ctr.	54 Pf.	Kali
	1327 Ctr.	75 Pf.	Kieselsäure
	699 Ctr.	79 Pf.	Kalk
	93 Ctr.	2 Pf.	Magnesia <i>reicher</i> , hingegen
um	783 Ctr.	8 Pf.	Phosphorsäure <i>ärmer</i> .

Diess beträgt bei dem Areal von 670 Acker Feld eine *Bereicherung pro Acker*

von	66 Pf.	Kali	in 16 Jahren oder	4,1 Pf.	p. Jahr.
„	198 Pf.	Kieselsäure	„ „ „ „	12,3	„ „ „
„	104 Pf.	Kalk	„ „ „ „	6,5	„ „ „
„	14 Pf.	Magnesia	„ „ „ „	0,8	„ „ „

Hingegen eine *Verarmung pro Acker*

von 117 Pf. Phosphorsäure in 16 Jahren oder 7,3 Pf. p. J.

Bei der ziemlichen Regelmässigkeit der Bewirthschaftung seit 35 Jahren, die der Leser selbst aus den im Allgemeinen nicht bedeutenden *jährlichen* Veränderungen in den Zahlen der Tabellen II, III und V ersehen kann, begeh ich keinen Fehler wenn ich den ebenerwähnten Durchschnitt von 16 Jahren durch Multiplication mit 2, auf 32 Jahre ausdehne.

Das bisher Mitgetheilte lässt nun einen Blick thun auf den jetzigen Zustand meiner Felder im Vergleich mit dem vor 32 Jahren.

Die Gesamtsumme der assimilirbaren Bodenbestandtheile in den Feldern hat sich in 32 Jahren in regelmässiger jährlicher Steigerung um 5130 Ctr. *vermehr*t (an Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia) und in regelmässiger jährlicher Abnahme um 1566 Ctr (an Phosphorsäure) *vermindert*, also wirklich vermehrt um 3564 Ctr.

Wir haben aus Tabelle I ersehen, dass diese Vermehrung der Bodenbestandtheile eine ziemlich regelmässige Steigerung der Fruchtbarkeit zur Folge hatte, nämlich grössere Ernten.

Wenn man die Gesamtsumme der vor 32 Jahren in den Feldern vorgefundenen assimilirbaren Bodenbestandtheile als ein geschlossenes Capital ansieht, so haben die 32 seit jener Zeit darauf gewachsenen Ernten in Bezug auf Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia Dank der Unterstützung der Wiesen und der Rapskuchen-Einfuhr von ihren eignen Ueberbleibseln und der ebenerwähnten Unterstützung vollkommen leben können, ohne dieses Capital angreifen zu müssen, ja sie konnten sogar jährlich

28 Ctr. Kali
83 Ctr. Kieselsäure
43 Ctr. Kalk
6 Ctr. Magnesia

zurücklegen und das Stammcapital sonach jährlich um so viel vergrössern. Aber zur Stillung ihres Bedarfes an *Phosphorsäure* waren dieselben Nahrungsquellen nicht einmal ausreichend, so dass die Pflanzen nicht nur nicht zurücklegen konnten, vielmehr jährlich 49 Ctr. *Phosphorsäure* zu ihrem Lebensunterhalte dem Stammcapitale entnehmen mussten. So häufte sich von Jahr zu Jahr ein Ueberfluss von Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia an. Die Erschöpfung an Phosphorsäure aber sehen wir von Jahr zu Jahr vorwärts schreiten.

Wenn die jährlich wachsenden Vorräthe an allen übrigen Bodenbestandtheilen eine von Jahr zu Jahr sich steigende Vegetation hervorriefen, wenn jetzt 4500 Schock Garben mit 3000 Scheffeln Körner jährlich *mehr* auf dem-

selben Areal producirt werden als vor 32 Jahren, so ist es klar, dass auch so viel Phosphorsäure jetzt dem Boden jährlich *mehr* entzogen wird, als in den 3000 Scheffeln Mehrertrag enthalten ist.

Mit der gesteigerten Productionskraft des Bodens hat also in diesem Falle auch die Geschwindigkeit der Erschöpfung desselben zugenommen. Also je stärker und stärker die Ernten werden, desto mehr und mehr Procente des Phosphorsäurevorrathes im Boden werden jährlich demselben ohne Ersatz entzogen. So lange dieser Vorrath noch im Ueberflusse vorhanden, so lange wachsen die Ernten noch von Jahr zu Jahr, bis sie das letzte assimilirbare Pfund Phosphorsäure dem Felde entzogen haben.

Wenn, wie diess in den meisten Fällen statt findet, ein grosser Theil der Phosphorsäure, die der Boden von Natur enthält, sich nicht in einem assimilirbaren Zustande befindet, sondern erst durch den Contact mit den verwitternden Einflüssen der Atmosphäre in einen solchen übergeführt werden muss, so ist es klar, dass die Vegetation in einem Jahre nur so viel davon dem Boden entziehen kann, als in diesem Jahre assimilirbar wurde. Wenn nun, wie wir sehen, die Vegetation von Jahr zu Jahr sich steigerte und vermöge des Ueberflusses von Kali, Kieselsäure etc. sich von Jahr zu Jahr eine grössere Menge vegetabilischer Substanzen (sei es nun eine grosse Anzahl oder eine intensivere Einzelentwicklung der Pflanzen) auf diesem Areal erzeugte, so ist es wahrscheinlich, dass die relative Verminderung des Körnerertrags darauf beruht, dass der im Boden vorhandene Phosphorsäurevorrath in einer grösseren Anzahl Pflanzen oder einem grösseren Quantum Pflanzensubstanz sich verbreiten musste, während eben jener Vorrath im Boden sich alljährlich verminderte. Da nun neuere Untersuchungen nachgewiesen haben, dass die Pflanze bis zur Blüthezeit schon alles Material, das sie zur Fruchtbildung verwendet, in ihrem Körper angehäuft hat, so versteht man wenigstens, dass bei einem gewissen beschränkten Vorrath an Phosphorsäure im Boden bei gleichzeitiger Gegenwart aller übrigen nothwendigen Mineralbestandtheile, eine erhöhte Pro-

duction an Pflanzenkörper (Stroh) erfolgen und jener Ueberschuss an Phosphorsäure, den die später folgende Körnerbildung noch in Anspruch nimmt, doch fehlen kann.

In der That stellte auf meinen Feldern von Jahr zu Jahr eine *Anhäufung* von Kieselsäure, Kali, Kalk und Magnesia und eine *Abnahme* an *Phosphorsäure* sich ein. Von Jahr zu Jahr vermehrte sich die Fruchtbarkeit der Felder, ersichtlich aus den allmählich zunehmenden Ernten an Korn und Stroh. Wenn aber die Stroherträge jetzt 2 mal, so sind die Körnererträge nur $\frac{1}{2}$ mal grösser als früher, — strohreichere, körnerärmere Ernten als früher. Wenn also der Vorrath an *assimilirbarer* d. h. aufgeschlossener den Pflanzen geniessbarer Phosphorsäure in meinen Feldern früher ausreichte, um normal entwickelte Körnerernten zu liefern, so hat sich derselbe jetzt schon so weit vermindert, dass die jährliche Verwitterung des Bodens nicht mehr im Stande ist eine den gesteigerten Ansprüchen der jetzt üppigeren Vegetation entsprechende Menge Phosphorsäure in assimilirbaren Zustand überzuführen. Aber auch die Wirkung der Verwitterung wird aufhören müssen wenn der Vorrath an Phosphorsäure seinem Ende nahe kommt.

Die Verminderung des Phosphorsäuregehaltes meiner Felder ist also nicht nur nachgewiesen an der jährlichen nicht ersetzten Ausfuhr von Phosphorsäure durch den Verkauf von Feld- und Viehproducten, sondern die Erschöpfung des Bodens an Phosphorsäure ist auch sichtbar an den Ernteergebnissen der Felder.

LIV.

Beiträge zur Kenntniss der Wolle und ihrer Bestandtheile.

Von

Dr. Hermann Grothe.

Ueber den Schwefelgehalt der Wolle besitzen wir wenig Arbeiten eingehender Natur. Chevreul*) ist fast der einzige, der sich nicht darauf beschränkte nur den Schwefelgehalt mittelst der Elementaranalyse zu bestimmen, sondern Versuche anstellte zur Erörterung der Fragen: „ob der Schwefelgehalt der Wolle zur Organisation der Faser nothwendig sei“, und „ob der Schwefel in der ganzen Faser vertheilt sei“. Er zeigte, dass der Schwefel nicht absolut nöthig sei zur Constitution der Wollfaser, indem die Faser nach der Entschwefelung die Structur nicht verliere, und vermuthete, dass der Schwefel der Wolle in einem anderen, dem eigentlichen Horngewebe nur beigemengten Körper enthalten sei.

Diese Versuche Chevreul's und die daraus aufgestellten Resultate erregen zuerst zwei Bedenken, welche Gegenstand einiger Untersuchungen meinerseits geworden sind:

- 1) Ist es möglich, die Wolle vollständig zu entschwefeln, ohne ihre Structur zu vernichten?
- 2) Ist es wahr, dass der Schwefel in einem dem eigenthümlichen Hornkörper der Wollfasern beigemengten Körper enthalten ist?

Zur Beleuchtung der ersten Frage will ich gleich anfangs anführen, dass nach der vollständigen Entschwefelung der Wolle, die Chevreul durch 28 malige Behandlung derselben mit $\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes Kalk und 40 Th. Wasser veranlasste, die Wolle ihre Festigkeit der Fasern ganz ver-

*) *Compt. rend. 1840. prém. Sém. No. 16.* Schlossberger, Chemie der Gewebe des Thierreichs 281. v. Gorup-Besanez, Chemie III, 145.

lor; die Fasern erschienen jetzt plattgedrückt, an den Rändern zerrissen und mit Längsstreifen versehen. Chevreul unterliess es auch, die entschwefelten Haare und die schwefelhaltigen Producte aus ihnen zu untersuchen. Somit folgt daraus auch keine Gewissheit, dass die Haare vollständig entschwefelt waren.

Frühere Untersucher haben die Behauptung ausgesprochen, dass schon beim Kochen mit Wasser der Wolle Schwefel entzogen werde. Das ist allerdings richtig, sobald man gewöhnliches Fluss- oder Brunnenwasser dazu verwendet, welches stets alkalische Salze, Metallsalze etc. enthält, wenn auch in ganz geringen Mengen. Mit destillirtem Wasser ist es jedoch unmöglich, den Wollen, wie sie vom Schaf nach der Wäsche mit kaltem Wasser und gründlicher Reinigung ohne starke Laugen vorkommen, Schwefel zu entziehen. Beim Kochen der Wolle mit Wasser soll sich nämlich Schwefelwasserstoff bilden; beim Kochen der Wolle mit destillirtem Wasser ist diese Schwefelwasserstoffentwicklung nicht nachweisbar, noch ein Schwefelverlust der Wolle auf analytischem Wege zu ersehen. Bei Zunahme des Gehaltes an alkalischen Salzen im Wasser wird natürlich die Schwefelentziehung in den damit gekochten Wollen um so grösser, als das Wasser mehr von den Salzen enthält. Den höchsten Grad der Schwefelentziehung erreicht man, wenn man die Wolle in kochende Lösung von Aetzkali einträgt, und, nachdem die Auflösung der Wolle in der sehr starken Kalilösung begonnen hat und etwas vorge-schritten ist, concentrirte Essigsäure (auch Weinsäure, Citronensäure) hinzufügt. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas kann man in ein Gefäss mit Metallsalzlösung z. B. mit Kupfervitriollösung leiten und eine ziemlich starke Schwefelmetallbildung beobachten. Durch mehrere Male erneuten Zusatz von Essigsäure und Aetzkalilösung kann man die Schwefelwasserstoffentwicklung von Neuem erregen, bis endlich dieser Process aufhört. Setzt man dann zu der Flüssigkeit kaltes Wasser, so fällt ein schlammiger Niederschlag zu Boden, der auf dem Filter gesammelt, tüchtig mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen, doch noch Schwefelgehalt zeigt, wenn auch in geringer Menge:

0,3—0,4 p.C. Man erkennt den Schwefelgehalt in diesem Rückstande noch bei der Verbrennung desselben, an dem sich entwickelnden Geruch nach Schwefelkohlenstoff. Die durch das entwickelte Schwefelwasserstoffgas gebildeten Schwefelmetalle repräsentiren jedoch keineswegs den Schwefelgehalt der Wolle abzüglich der im Rückstande verbliebenen Schwefelmenge, sondern, abgerechnet den Verlust durch Entweichen, hat sich ein Theil des Schwefels mit dem Kali der Lösung zu Schwefelkalium verbunden.

Um die Wirkung der einzelnen Alkalien auf den Schwefel zu prüfen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, welche ich hier zum Theil wiedergeben will.

Ich verwendete zu diesen Versuchen ein und dieselbe Wollsorte, deren Schwefelgehalt ich zuvor durch Elementaranalyse festgestellt hatte auf 2,2, wandte die Lösungen der Salze in gleichem Volumen und verhältnissmässiger Concentration an und fügte stets ein gleiches Quantum Säure hinzu.

Durch destillirtes Wasser erhielt ich	0,0 S.	} aus 100 Th. Wolle.
„ kohlensaures Natron „ „	0,6 „	
„ kohlens. Ammoniak „ „	0,4 „	
„ Aetznatron „ „	1,2 „	
„ Aetzkali „ „	1,5 „	

Indem ich noch mehrere andere Wollen meinen Versuchen zu Grunde legte, erhielt ich ganz verschiedene Resultate, deren Grund im Folgenden hinreichend beleuchtet wird.

Die Analytiker differiren in ihren Angaben über den Schwefelgehalt der Wolle wesentlich. Chevreul giebt an 1,78 p.C., von Bibra 0,8—0,9 p.C. Mulder erhielt etwas mehr und Scheerer übernahm die Schwefelmenge, welche Chevreul fand. Zu diesen Differenzen tragen zu Folge meiner Versuche folgende Punkte die Schuld:

1) Die Analytiker hatten zu ihren Analysen ganz verschiedene Wollsorten.

2) Die Analytiker trockneten die Versuchsproben bei verschiedenen Temperaturgraden.

Für den ersten Punkt sprechen die Resultate vieler Untersuchungen, welche nachweisen, dass die klimatischen Verhältnisse, die Nahrung und Pflege des Thieres, endlich

noch der Standort des Haares auf dem Körper von Einfluss sind auf die Bestandtheile der Haare.

Für den zweiten Punkt aber entscheidet die Angabe der Analytiker selbst, welche verschiedene Temperaturen einhielten. Sodann aber zeigt die grosse Hygroskopicität darauf hin, besonders das Trocknen der Wolle bei höherem Grade vorzunehmen, und wieder die Constitution der Wolle keinen zu hohen Grad der Temperatur zum Trocknen zu benutzen, da bei 120° , oft schon etwas früher, Schwefelkohlenstoffentwicklung aus der Wolle beginnt, somit von vornherein ein Verlust an Schwefel stattfindet. — Andererseits aber verursacht ein Trocknen bei zu geringer Temperatur bei der Wägung der Wolle Fehler durch die Hygroskopicität der Wolle.

Fast jede Wolle enthält in gewöhnlichem Zustande 13—16 p.C. Feuchtigkeit, nach Mauméné sogar 15 p.C., und ein Trocknen an der Luft entfernt davon nur etwa im günstigen Falle 6—7 p.C., zumal man beim Trocknen der Wolle directes Sonnenlicht zu vermeiden hat. Dagegen zieht die Wolle aus feuchter Luft schnell einen sehr bedeutenden Feuchtigkeitsgehalt an. Bei Prüfungen dieser Art erhielt ich eine Feuchtigkeitsaufnahme von 0,5 p.C. in 24 St., in einem anderen Falle 0,3 p.C. und im dritten Fall 0,5 p.C. Daraus resultirt eine Feuchtigkeitsaufnahme pro St. = 0,02 p.C. — Ich trocknete die Wolle vor der Wägung zu den Analysen bei 110° C., weil bei dieser Temperatur der ganze hygroskopische Feuchtigkeitsgehalt entfernt, aber durch Zersetzung in Folge der Wärmewirkung kein anderer Bestandtheil der Wolle entzogen wird. Zur Analyse bediente ich mich ausser der Liebig'schen Methode, noch der mit schwefelfreiem Natron und Salpeter, Salzsäure, Chlorbaryum etc. In nachstehender Tabelle führe ich aus der grossen Anzahl meiner Versuche nur die an, die die differirendsten Resultate lieferten.

Wollsorte.	Untersuchung:			Bezugsquelle.
	1.	2.	3.	
Haidschnucke	3,2	3,4	3,0	Fr. Grothe, Salzwedel.
Englische Wolle, 30r CC.	2,3	2,4	2,0	William Herz, Breadfort.
„ „ 30r X	2,5	2,5	2,4	William Herz, Breadfort.
Alpaka, weiss	3,1	2,6	2,8	Gerhardt und Hay, Leipzig.
Vicunna	1,9	1,3	1,7	Eduard Weber, Berlin.
Streichwolle, 6 Stck.	2,7	2,4	2,5	Hubert Alt, Montjoie.
„ 10 Stck.	1,9	2,1	2,0	Hermes u. Hey, Berlin.
Kammwolle, FF	1,6	1,8	1,8	Lesser, Berlin.

Man ersieht aus diesen Resultaten, wie sehr der Schwefelgehalt in den einzelnen Wollen schwankt. Als mittlerer Werth resultirt meinen Versuchen ein Schwefelgehalt von 2,31 p.C. Der Werth, den Chevreul fand, kommt demselben am nächsten, besonders wenn man die Bemerkung Schlossberger's*) berücksichtigt, dass Chevreul seinen Werth mit Hülfe der ungenauen Methode mit NO₅ gefunden habe, bei welcher sich bekanntlich etwas Unterschwefelsäure etc. bildet. Der Werth von Bibra's ist mir am unerklärlichsten, denn in keinem Falle, selbst bei den zartesten und feinsten Wollen konnte ich einen niedrigeren Werth des Schwefelgehaltes als 1,3 p.C. erhalten.

Im Allgemeinen scheint auch der Schwefelgehalt mit der Stärke und der Kräuselung der Wollhaare in einem Verhältniss zu stehen, und greift man weiter, so kann man diess Verhältniss an anderen Haaren weiter verfolgen.

Nach Feststellung des eigentlichen Schwefelgehaltes der betreffenden Wolle kann man bei Entschwefelungsversuchen schon von vornherein einen ziemlich sicheren Schluss machen auf den Grad der Entschwefelung. Aus den vorher angeführten Erörterungen, Versuchen und Untersuchun-

*) Schlossberger, Chemie der Gewebe etc. 281.

gen folgen über die sub. 1 aufgeworfene Frage die Antworten:

a) Die Entschwefelung der Wolle ist durch Alkalien möglich, jedoch ohne Aufgabe der Structurverhältnisse der Faser nur bis zu einem gewissen Punkte der Schwefelentziehung.

b) Vollständige Entschwefelung der Wolle ist nur möglich unter Anwendung von Aetzalkalien und durch vollständige Zerstörung der Fasern. Auch dann noch bleibt ein kleiner Schwefelanteil in dem Rückstande übrig.

Knüpfen wir daran gleich eine Beleuchtung der zweiten Frage: ob der Schwefel mit einem dem eigentlichen Hornkörper beigemengten Körper verbunden sei!

Wenn nach dem Vorhergehenden zur gänzlichen oder möglichst vollständigen Entschwefelung der Wolle die Zerstörung der Faser nöthig ist, so folgt wohl mit einiger Gewissheit daraus, dass dem eigentlichen Hornkörper Schwefel beiwohnt, während wieder ein anderer Theil des Schwefelgehaltes jener Frage gemäss einem dem eigentlichen Hornkörper nur beigemengten Körper zuzuschreiben ist. Es tritt nämlich bei den Untersuchungen die Erscheinung lebhaft ins Auge, dass ein Theil des Schwefels schon durch gelinde wirkende Agentien der Wolle entzogen wird, und diesen Theil schreibe ich auf Rechnung des beigegebenen fremden Körpers, während jener nicht durch die stärksten Agentien zu entfernende Schwefel dem eigentlichen Hornkörper innig verbunden sein wird.

Somit würde die zweite Frage nach beiden Seiten hin beantwortet sein.

Für die Annahme eines Schwefelanteils, der mit dem dem eigentlichen Hornkörper beigemengten Körper verbunden ist, spricht noch die Thatsache, dass eben so leicht, wie ein Antheil des Schwefels durch Agentien der Wolle entzogen werden kann, auch die Wolle ihr dargebotenen Schwefel aufnehmen kann. — Der dem eigentlichen Hornkörper beigemengte Körper, welcher den Schwefel bindet, scheint der Farbstoff der Wolle zu sein. Diess geht aus dem eigenthümlichen Verhalten desselben schwefliger Säure gegenüber hervor, indem, wie auch Leuchs und

Dr. Weber nach zahlreichen Versuchen behaupten, der Bleichprocess der Wolle mittelst schwefliger Säure darauf beruht, dass der Farbstoff der Wolle mit der schwefligen Säure farblose Verbindungen eingeht, — ferner daraus, dass die Nüance des Farbstoffs nach Behandlung der Wolle mit alkalischen Laugen z. B. mit Sodalösung viel schärfer auftritt als vorher, und dass solche Behandlung stets eine Schwefelentziehung zur Folge hat. Aus vielen Versuchen und Beobachtungen bei Gelegenheit, die praktische Operationen mir boten, wie auch bei solchen, die ich eigens zu dem vorliegenden Zwecke vornahm, fand ich folgende Resultate für die Aufnahmefähigkeit der Wolle gegen Schwefel.

Für die praktische Verwendung fand ich auf 100 Th. Wolle 5 Th. Schwefel als zur erforderlichen Bleichung genügend. Schwefelt man dann die Wolle noch weiter, so tritt in derselben allmählich eine grünlichgelbe Färbung auf und von dem Punkte an verbindet sich der Schwefel nicht mehr so innig mit der Faser, sondern hängt sich mechanisch daran. Indem ich in verschiedenen Stadien des Schwefelns Wolle auf Schwefelgehalt untersuchte, fand ich bei

a) Kammwolle nach 12 St.	2,5 S.
" "	18 " 2,6 S.
" "	24 " 2,68 S.
b) Streichwolle " 12 "	3,1 S.
" "	18 " 3,27 S.
" "	24 " 3,28 S.

Rechnet man für a den eigentlichen Schwefelgehalt nämlich 1,8 p.C. ab, so zeigt sich eine Zunahme des Schwefelgehaltes um 0,7; 0,8; 0,82. Subtrahirt man den Werth des eigenthümlichen Schwefelgehaltes der betreffenden Streichwolle b mit 2,6, so erhält man für die Aufnahme an Schwefel die Werthe 0,5; 0,67; 0,68.

Dieser durch den Schwefelungsprocess zugefügte Schwefel ist aber sehr leicht entfernbar, zum Theil schon durch Spülen in heissem, ja in kaltem Wasser, gänzlich durch Laugen.

Wie lose der durch das Schwefeln eingeführte Schwefel der Wolle verbunden ist, geht auch noch daraus hervor, dass bei solcher geschwefelten Wolle, wenn sie in feuchter

Luft hängt, sich Schwefelsäure zu bilden scheint und die Faser ihre Festigkeit nach einiger Zeit verliert. Besonders deutlich tritt das auf, wenn man gut geschwefeltes Wollgarn mit gefärbtem Garn zusammen in feuchter Luft aufhängt. Das gefärbte Garn verliert dann nach einiger Zeit an den Stellen, wo es mit dem geschwefelten in Berührung steht, seinen Farbton, und zwar erscheint dabei die Nüance oder Entfärbung, die man auch durch directe Befeuchtung des gefärbten Garnes mit schwefelsäurehaltendem Wasser erhalten kann.

Endlich komme ich noch auf einen Punkt zu sprechen, welcher mit in der Behauptung Chevreul's zu liegen scheint. Indem Chevreul nämlich sagt, dass der Schwefel in der Wolle, einem dem eigentlichen Hornkörper beige-mengten Körper verbunden sei, dass derselbe entfernbar sei ohne Structurveränderung der Faser selbst, drückt er dadurch aus, dass der Schwefel eine unnöthige Beimischung in der Wolle sei. Wenn schon oben wohl hinreichend gezeigt wurde, dass der Schwefel ohne Structuraufgabe der Faser nicht ganz aus derselben zu entfernen ist, so gewinnt bei Beachtung der Beizoperation der Schwefel eine eigenthümliche Bedeutung. Thatsache ist das, dass nach der Behandlung der Wolle in der Beizflüssigkeit, in der letzteren stets ein Theil der Beizbasis, an Schwefel gebunden, nachzuweisen ist, dass ausserdem nur ein sehr geringer Theil Beizbasis oder Beizsäure von der Faser selbst aufgenommen wird. Es liegt bei Betrachtung dieser Erscheinungen wohl der Gedanke nahe, dass die Wirkung der Beize theilweise auf Fortschaffung des lose gebundenen Schwefels in der Wolle beruhe. Der Schwefelgehalt der Wolle, hauptsächlich der losergebundene Schwefelgehalt kann in keiner Weise der Farbstoffaufnahme conveniren und wird in der Praxis auch stets durch dem Färben vorhergehendes Waschen in Seife, Lauge etc. factisch beseitigt, dann aber würde es andererseits sehr wunderbar sein, wenn die so sehr geringen Mengen von Basis oder Säure, welche in der Faser nach dem Beizen nachzuweisen sind, allein die Kraft der Färbung der Faser haben sollten, nach An-

wendung des Farbenbades. Vielmehr scheint die theilweise Entschwefelung der Faser eine Hauptaction der Beize zu sein.

LV.

Ueber Hexylverbindungen.

Von

Erlenmeyer und Wanklyn.

(Aus d. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Von d. Verf. mitgetheilt.)

Als wir gerade mit der ausführlichen Untersuchung des aus Mannit gewonnenen Hexyljodürs und seiner Derivate beschäftigt waren, kam uns eine Abhandlung von A. Würtz „über die Hydrate der Kohlenwasserstoffe“ zu Gesicht, welche es uns als zweckmässig erscheinen lässt, unsere bis hierher erhalten Resultate schon jetzt vor Beendigung unserer Arbeit zu veröffentlichen.

1) *Hexyljodür.*

Das unmittelbare Product*) der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit stellt nach der Reinigung von Jod eine olivengrüne Flüssigkeit dar, aus welcher sich bei längerem Stehen feste Krusten von brauner Farbe absetzen, die nur wenig an Alkohol abgeben. Die abgegossene Flüssigkeit hat ihre Farbe fast nicht geändert. Die Analyse

*) Die genauere Darstellungsweise des Hexyljodürs wurde am 7. März 1862 dem naturhist.-med. Verein zu Heidelberg mitgetheilt: „Es zeigte sich, dass man fast die theoretische Menge von Hexyljodür erhält, wenn man 24 Grm. Mannit (es ist nicht gut mehr anzuwenden, weil sonst theilweise Verkohlung eintritt) mit 300 C.C. Jodwasserstoffsäure von 126° Siedepunkt in einem raschen Kohlen säurestrom der Destillation unterwirft. Das Destillat, welches in etwa einer Stunde übergegangen ist, bildet zwei dunkle Schichten, von denen die untere aus rohem fast schwarz erscheinendem Hexyljodür besteht.“

dieses rohen mit geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten Jodürs ergab 35,01 Kohlenstoff statt 33,96 und 58,50 Jod statt 59,91.

Dasselbe wurde dann zu destilliren versucht. Es zeigte sich aber sogleich beim Erwärmen ehe Sieden eintrat, Zersetzung unter Entwicklung von Jod und Jodwasserstoff. Es wurde deshalb Wasser zugesetzt und in einem Salzbad von 110°, während ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet wurde, erhitzt. Das Destillat bestand aus Wasser und vollkommen farblosem Jodür. Bei einer zweiten Operation wurde die Reinigung in der Weise vorgenommen, dass durch das rohe Jodür in einer Retorte ein Strom von Wasserdampf hindurch geleitet wurde. Die Destillation verlief so weit rascher und mit geringerem Verlust. Das erhaltene Jodür wurde mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

Angewandte Substanz	0,4102		0,3878
		Kohlenstoff. Wasserstoff**).	Jod**).
Gefunden	34,03	6,19	59,87
Berechnet	33,96	6,13	59,91
	für die Formel $C_6H_{13}J$.		

Aus diesen Resultaten geht wohl unzweifelhaft hervor, dass das directe Product der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit die Zusammensetzung $C_6H_{13}J$ besitzt und ein homogener Körper ist, d. h. nicht ein Gemenge verschiedener Jodüre mit geringerem Kohlenstoffgehalt als C_6 darstellt.

Das *specifische Gewicht* dieses reinen Jodürs wurde bei 0° bezogen auf Wasser bei 4° = 1,4447, bei 50° = 1,3812 gefunden. Diess entspricht einem Ausdehnungscoëfficient für 50° von 0,0460 (ungefähr $\frac{1}{4}$ der Gase). Unsere früheren

*) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit chromsaurem Blei und doppelt-chromsaurem Kali mit vorgelegtem Kupfer ausgeführt.

***) Die Jodbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Jodür mit einer Lösung von Natriumalkoholat einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt, und dass nachdem Alkohol und die kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducte abdestillirt waren, aus dem Rückstand das Jod mit Silber auf gewöhnliche Weise gefällt und bestimmt wurde.

Angaben über das spezifische Gewicht in den Verhandlungen des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg sind die folgenden:

„Das spezifische Gewicht dieser stark lichtbrechenden Flüssigkeit wurde bei $0^{\circ} = 1,4396$ und bei $79^{\circ} = 1,3348$ gefunden.“

Der *Siedepunkt* wurde bei 763 Mm. Druck zu $167,5$ corrigirt gefunden. Während der Destillation trat eine schwache Färbung in Folge von geringer Zersetzung ein.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Zersetzbarkeit des Jodürs in höherer Temperatur zu haben, wurden 16,5 Grm. bei 165° im Oelbad in einem langsamen Strom von Kohlensäure erhitzt, bis noch 9,2 Grm. zurückgeblieben waren. Dieser Rückstand war von freiem Jod gefärbt, zeigte einen corrigirten Siedepunkt von 167° und ein spec. Gewicht von $1,4639$ bei 0° .

Ferner wurde eine kleine Menge von Hexyljodür in einem zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 230° erhitzt. Es wurde etwas Jod in Freiheit gesetzt, aber kein Gas gebildet und der mit saurem schwefligsauren Natron gereinigte Röhreninhalt schien fast unverändertes Jodür zu sein.

Unsere früheren den Siedepunkt betreffenden Angaben sind die folgenden:

„Die Flüssigkeit begann bei 158° zu destilliren, das Thermometer stieg auf 167° , und als das Destillationsgefäß trocken war, zeigte das Thermometer 170° .“

Bezüglich der *Löslichkeit* des Jodürs machten wir vorläufig folgende Erfahrungen: In Aether löst es sich in allen Verhältnissen, von absolutem Alkohol verlangt es mehr als sein gleiches Volum. Wenig Wasser verringert das Lösungsvermögen des Alkohol sehr bedeutend, so dass das Jodür in sehr verdünntem Alkohol fast unlöslich ist.

Chemisches Verhalten des Hexyljodürs.

Weingeistige Kalilösung. Die am meisten in die Augen springende Zersetzung des Jodürs, welche, wie wir schon bei unserer ersten Mittheilung über dasselbe angaben, mit der grössten Leichtigkeit stattfindet, ist die, welche es beim Behandeln mit weingeistiger Kalihydratlösung erleidet. Wenn

man Hexyljodür mit einer solchen Lösung nur kurze Zeit bei 100° in Berührung lässt, so wird es, wenn man eine zur Lösung hinreichende Menge von Alkohol angewendet hat, unter Abscheidung von Jodkalium in Hexylen zersetzt. Es scheinen hierbei noch verschiedene Nebenproducte aufzutreten, und wir sind im Augenblick mit der Bestimmung derselben bei Anwendung einer grösseren Menge von Jodür beschäftigt. Die Resultate, welche dabei erhalten werden, sollen später mitgetheilt werden. (Natriumalkoholat wirkt ebenso.)

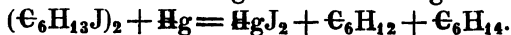
Bei einem Versuch wurden von 29 Grm. Jodür 5,5 Grm. trocknes Hexylen erhalten. Wenn bei der Zersetzung das Hexylen einziges Product wäre, so hätten 11,49 Grm. erhalten werden müssen.

Wasser. Ungefähr gleiche Volume Wasser und Hexyljodür wurden in zugeschmolzenem Rohr längere Zeit auf 190 bis 200° erhitzt. Die wässrige Flüssigkeit lieferte mit essigsäurem Blei einen bedeutenden Niederschlag von Jodblei, und die ölige Flüssigkeit zeigte sich bestehend aus Hexylen und noch unzersetztem Jodür.

Essigsäure. Fast absoluter Eisessig (4 Vol.) löste Hexyljodür (1 Vol.) zu einer vollständig homogenen Flüssigkeit auf; diese Lösung in zugeschmolzenem Rohr längere Zeit auf 160° erhitzt, erlitt keine bemerkbare Veränderung.

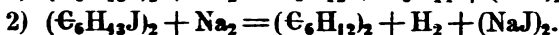
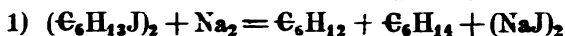
Essigsäures Blei. Zu einer Lösung des Hexyljodürs in Essigsäure wurde Bleizucker hinzugesetzt und in einer Retorte erhitzt. Es schied sich viel Jodblei aus, aber es bildete sich kein Essigäther. Das einzige bis jetzt bestimmt erkannte Product war Hexylen.

Quecksilber wirkt in einem zugeschmolzenen Rohr im Sonnenlicht sogleich auf Hexyljodür ein, es bildete sich viel Jodquecksilber und eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 70° siedete. Gas wurde nicht erzeugt. Die Reaction verlief wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Natrium schien schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Hexyljodür zu wirken, es bildete sich um das Metall eine blaue Kruste. Im Wasserbad in zugeschmolzenem Rohr erhitzt ging die Reaction weiter. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein brennbares Gas (wahrscheinlich Wasser-

stoff). Die vorhandene Flüssigkeit enthielt einen bei ungefähr 70° siedenden Theil und unzersetztes Jodür. Ein anderes Product wurde nicht nachgewiesen. Wahrscheinlich verliefen zwei Reactionen neben einander her:



Denn die Fraction 70° wurde nur zum Theil von Schwefelsäure aufgenommen und der unlösliche Theil zeigte unzweifelhaft den Geruch des Hexylhydrürs.

Oxalsaures Silber in lufttrocknem Zustand 1) *ohne Zusatz*: 7,5 Grm. und 9,2 Grm. reines Hexyljodür wurden im Wasserbad in zugeschmolzenem Rohr längere Zeit erhitzt. Es bildete sich Jodsilber. Die Flüssigkeit im Wasserbad destillirt, lieferte 1,1 Grm. Product vom Siedepunkt und Geruch des Hexylens, welches heftig auf Brom wirkte und von Schwefelsäure aufgenommen wurde, indem es Hexylalkohol lieferte. (Siehe unten bei Hexylen.) Der Rückstand in der Röhre wurde mit Wasser gemischt und über freier Flamme destillirt. Es ging anfangs mit den Wasserdämpfen noch etwas Hexylen über und zuletzt liess sich deutlich der Geruch des Alkohols erkennen. Es scheint sonach etwas oxalsaures Hexyläther gebildet worden zu sein. Es ist noch zu bemerken, dass die wässrige Flüssigkeit vor der Destillation eine stark saure Reaction zeigte und mit Chlorcalcium einen bedeutenden Niederschlag lieferte. 2) *Unter Zusatz von Wasser*. 20 Grm. rohes Jodür wurden mit 15 Grm. oxalsaurem Silber und etwas Wasser bei 100° erhitzt, es bildete sich Jodsilber und aus dem Destillat wurden 5 Grm. reines Hexylen und ein höher als dieses siedender Theil von dem Geruch des Alkohols gewonnen, aus dem Rückstand krystallisirte Oxalsäure. 3) *Unter Zusatz von Aether*. 12,5 Grm. rohes Jodür wurden mit 10 Grm. oxalsaurem Silber und 25 Grm. Aether im Wasserbade mit aufsteigendem Kühlrohr erhitzt. Es bildete sich sehr langsam Jodsilber und blieb sehr viel Hexyljodür unzersetzt. Im Destillat konnte mit Sicherheit nur Hexylen nachgewiesen werden. Es muss bemerkt werden, dass die beiden letzten Versuche früher angestellt wurden als der unter 1 angegebene.

Zink und Wasser. 28 Grm. reines Hexyljodür wurden mit vorher durch Schwefelsäure corrodirtem Zink und mit Wasser im zugeschmolzenem Rohr im Oelbad bei 160 bis 170° erhitzt. Das erhaltene Destillat roch stark nach Hexylen, es wurde mit Brom und hierauf mit saurem schwefligsauren Natron behandelt, gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbad destillirt. Die übergehende Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 69° und betrug 4,5 C.C. Ihr spec. Gewicht betrug bei 16° 0,6671.

Zink und Alkohol. In 2 zugeschmolzenen Röhren wurden je 28 Grm. reines Hexyljodür mit Alkohol und corrodirtem Zink mehrere Stunden im Wasserbad, erhitzt, das durch Wasser abgeschiedene Product aus beiden Röhren betrug 20,7 Grm. Es wurde aus einer Retorte mit aufsteigendem Hals und absteigender Kühlröhre bei in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer fractionirt und in 3 Portionen getrennt.

1) Unter 100° wurden 10 Grm. aufgefangen. Diese Fraction roch stark nach Hexylen.

2) Zwischen 100 und 170°.

3) Ueber 170° blieb in der Retorte zurück.

Von 2 wurde bei einer 2. Destillation noch ein grosser Theil unter 100° gewonnen. Ein geringer Theil ging zwischen 100 und 130° über und es blieb ein geringer Rückstand. Die Fraction 100—130° wurde zu 2 gegeben.

Die Fractionen unter 100° wurden mit Schwefelsäure behandelt, es blieben davon im Ganzen 8,7 Grm. unverbunden. Diese wurden mit Kali getrocknet und destillirt. Etwa 6,7 Grm. zeigten den Siedepunkt 68,5 bis 70° bei 754,3 Mm. Druck. Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali am Ende des Rohrs lieferte von 0,2736 Grm. Substanz:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Gefunden	82,21	16,12
Berechnet	83,72	16,28

für die Formel C_6H_{14} .

Die spec. Gewichtsbestimmung ergab 0,6645 bei 16,5°.

Nach der Analyse zu urtheilen, war das Hexylhydrür nicht rein (es enthielt wahrscheinlich noch etwas Jodür),

aber trotzdem fanden wir das spec. Gewicht geringer als Pelouze und Cahours, 0,669, und Schorlemmer 0,678 bei $15,5^{\circ}$ das spec. Gew. des aus Petroleum durch Fractionirung erhaltenen Hexylhydrürs angeben. Es ist in unserem Falle kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass das Hexylhydrür Amylhydrür beigemischt enthielt und dadurch das specifische Gewicht erniedrigt worden sei.

Wir brachten dieses noch nicht ganz reine Product mit Chlor zusammen, indem wir es zu einem Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und Salzsäure hinzufügten. Nach längerer Berührung destillirte es unverändert über. Ein gleiches Resultat wurde erhalten, als Jod in dem Hydrür aufgelöst und Chlor eingeleitet wurde. Nach dem Reinigen der in Wasser unlöslichen Flüssigkeit mit saurem schweflig-sauren Natron und Kalihydrat, Waschen und Trocknen über Chlorcalcium zeigte sich das spec. Gew. des Hydrürs.

Brom wirkte auf das Hydrür nur sehr langsam ein. Die braune Flüssigkeit veränderte ihre Farbe während mehrerer Tage im directen Sonnenlicht nicht bemerkbar, ebenso nicht beim Erhitzen auf 160° , als sie aber nach dem Erhitzen wieder dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, entfärbte sie sich. Beim Oeffnen des Rohrs entwickelten sich unter siedendähnlichem Aufwallen Ströme von Bromwasserstoff, die den grössten Theil des Products mit forttrissen.

Silberoxyd und Wasser. 195 Grm. rohes Hexyljodür wurden im Wasserbad mit der stöchiometrischen Menge in Wasser vertheiltem Silberoxyd längere Zeit erhitzt. Es hatte sich viel Jodsilber gebildet, aber das mit Wasser destillirte Product wurde von Neuem mit feuchtem Silberoxyd digerirt, wieder mit Wasser destillirt und dann mit kohlen-saurem Kali getrocknet und fractionirt.

Bei 70° trat Sieden ein, das Thermometer stieg allmählich über 170° .

Das Destillat wurde in 3 Fractionen getrennt.

- 1) Ein Drittel des Ganzen bestand aus Hexylen.
- 2) Eine weitere Fraction ging zwischen 137° und 170° über.
- 3) 13 Grm. destillirten über 170° und nahmen eine gelbe Färbung an.

Die zweite Fraction wurde über Nacht mit entwässertem Kupfervitriol zusammengestellt und fractionirt. Zwischen 138—150° ging die grösste Menge über, ein kleiner Theil zeigte höheren Siedepunkt. Die Fraction 138—150° wurde wieder mit Kupfervitriol zusammengestellt und nochmals destillirt. Ehe das Thermometer 138° erreicht hatte, gingen einige Tropfen über, welche getrennt aufgefangen wurden. Der Rest siedete beinahe constant bei 138 bis 142°. Nochmals fractionirt: derselbe Siedepunkt. Bei einer weiteren Destillation wurde der über 140° siedende Theil besonders gesammelt und der unter 140° destillirte Theil verwendet.

Das erhaltene Product wurde auf Jod geprüft, es enthielt eine deutlich nachweisbare Menge und die Analyse ergab 63,5 p.C. Kohlenstoff.

Um das Jod zu entfernen, wurde mit Kalihydrat digerirt und getrocknet.

Bei der Destillation ging zuerst Hexylen über. Der Rest zeigte einen Siedepunkt von 135—137°.

Die Analyse desselben ergab 67,28 p.C. Kohlenstoff. Das Product war noch jodhaltig. Es wurde desshalb nochmals mit feuchtem Silberoxyd längere Zeit digerirt, dann erhitzt, um das Hexylen wegzudampfen und nun mit Wasser destillirt, durch eine Glashahnbürette getrennt und über Kupfervitriol getrocknet. Bei der Destillation ging zuerst etwas Hexylen über. Es wurde dann bis über 130° erhitzt und jetzt erst die Vorlage gewechselt.

Der Rest zeigte einen constanten Siedepunkt von 136° bei 758 Mm. Druck und 60° Quecksilberfaden über dem Kork.

Die Analyse ergab nun:

	Angewandte Substanz.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
I.	0,1476 gefunden:	70,21	13,84
II.	0,2453 gefunden:	70,00	13,88
	berechnet:	70,59	13,73

Diese Resultate sprechen dafür, dass das erhaltene Product die Zusammensetzung von Hexylalkohol hat.

Spec. Gewichtsbestimmung ergab:

bei $0^{\circ} = 0,8327$

„ $16^{\circ} = 0,8209$

„ $99^{\circ} = 0,7482^*)$

(100 Vol. von 0° dehnen sich also auf 111,3 Vol. bei 100° aus.)

Die dritte Fraction, welche über 170° siedete, wurde von Neuem destillirt und in 2 Portionen aufgefangen, die erste zwischen 178 und 188° , die zweite zwischen 188 und 200° .

Bei einer Verbrennung der zweiten Portion wurden 60,82 p.C. Kohlenstoff und 11,22 Wasserstoff erhalten; die Flüssigkeit zeigte sich jodhaltig, es war also noch unzersetztes Hexyljodür darin. Sie wurde in einem Oelbad über 100° erhitzt und in einem Strom Kohlensäure ungefähr die Hälfte weggedampft. Der Rückstand begann bei 195° zu sieden. Eine Analyse desselben ergab 67,9 p.C. Kohlenstoff und 11,90 p.C. Wasserstoff. Auch diessmal konnte noch Jod darin nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde von Neuem in einem Strom Kohlensäure erhitzt, bis in den übergehenden Tropfen kein Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Die rückständige Flüssigkeit siedete jetzt zwischen 200 und 205° bei 752 Mm. Druck und 120° Quecksilberfaden ausserhalb des Korkes.

Die Analyse dieser Fraction, welche mit chromsaurem Blei und doppelt-chromsaurem Kali ausgeführt wurde, lieferte folgende Resultate:

	Angewandte Substanz.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
I.	0,1248 gefunden	76,01	14,07
II.	0,2455 „	75,99	13,42
	berechnet	77,42	13,98

für die Formel $C_{12}H_{26}O$.

Wenn auch die Resultate der beiden Analysen nicht vollkommen mit der Berechnung stimmen (wahrscheinlich war noch eine geringe Menge Jodür zugegen), so ist doch kein Zweifel, dass der Körper, welchen wir unter den Händen hatten, die Zusammensetzung von Hexyläther hat.

*) Bei dieser letzten Bestimmung ist für die Glasausdehnung keine Correctur vorgenommen.

(Der corrigirte Siedepunkt liegt zwischen 203,5 bis 208,5° bei 752 Mm. Druck.)

Um zu entscheiden, ob dieser Körper in der That der Aether $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ oder vielleicht ein Alkohol $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ (Lethal oder dessen Isomeres) ist, soll er mit Jod, Phosphor und Wasser in Jodür übergeführt werden.

Von besonderer Wichtigkeit schien uns noch das Verhalten des Hexyljodürs zu Brom zu sein.

Wir brachten zu 10,6 Grm. reinem Hexyljodür allmählich 6 Grm. Brom (für 1 Aeq. Jod $1\frac{1}{2}$ Aeq. Brom). Es trat sofort ein sehr heftiges Zischen und Spritzen ein und es schied sich eine beträchtliche Menge festes Jod ab.

Das erhaltene Product wurde mit saurem schwefligsauren Natron von Jod und Brom gereinigt, mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und sein spec. Gewicht ermittelt. Dieses ergab sich bei 11° auf Wasser von 4° als Einheit bezogen zu 1,375.

Aus dem Verlauf der Reaction und diesem spec. Gew. ersieht man, dass das erhaltene Product nicht $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ gewesen ist. Am wahrscheinlichsten war es $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ oder ein Gemenge dieses Bromürs mit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$, oder mit noch unzersetztem $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$.

Es wurde mit Wasser gemischt und in einem Kohlen säurestrom der grösste Theil davon abdestillirt. Das getrocknete Destillat ergab dann ein spec. Gewicht von 1,3010.

Die meisten in Vorstehendem mitgetheilten Versuche wurden vorläufig angestellt, um den besten Weg für die ausführliche Untersuchung ausfindig zu machen. Man sieht leicht, dass fast keine von den angestellten Reactionen glatt verläuft, sondern gewöhnlich dabei mehrere Processe nach verschiedenen Richtungen neben einander hergehen.

2) Hexylen.

Darstellungsweise des Hexylens wurde oben mitgetheilt. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, von ähnlichem Geruch wie Amylen und einem Siedepunkt, der zwischen 68 und 70° liegt. Die Dampfdichte wurde zu 2,88 und 2,97 statt 2,9022 gefunden. Mit Brom verbindet

es sich unter starkem Zischen und bildet eine schwere in Wasser untersinkende ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{12}Br_2$.

Für jetzt wollen wir von dem Hexylen nur einige Reactionen mittheilen, die uns von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein scheinen.

Hexylen und Schwefelsäure. 1) Wenn man Hexylen mit Schwefelsäure von 99,3 p.C. $-SO_4H_2$ -Gehalt mischt, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein. Das Gemisch erwärmt sich und ein Theil des Hexylens geräth ins Sieden. Die Mischung färbt sich rothbraun und entwickelt schweflige Säure. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine dicke-ölige Flüssigkeit abgeschieden, die wahrscheinlich Parahexylen ist.

2) Vermischt man 3 Vol. der Schwefelsäure von der genannten Stärke mit 1 Vol. Wasser und lässt erkalten, bringt dann zu 1 Vol. dieser Säure 1 Vol. Hexylen, so findet beim Schütteln allmähliche Verbindung statt. Es ist gut, die geringe Erwärmung, welche besonders eintritt, wenn man während der Reaction noch einige Tropfen Schwefelsäure hinzusetzt, durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser zu unterdrücken. Schweflige Säure wird nicht entwickelt und es tritt kaum eine gelbliche Färbung ein. Wenn man, sogleich nach der Vereinigung der beiden Substanzen, mit Wasser verdünnt, so scheidet sich auf der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit ab, welche nach dem Waschen und Trocknen über Kupfervitriol alle Eigenschaften des früher von uns aus dem Hexyljodür erhaltenen Alkohols zeigt*).

Sie siedet bei 137° unter 756 Mm. Druck. Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali ergab folgende Resultate:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,2513 Substanz gaben	69,63	13,67
berechnet	70,59	13,73

für die Formel $C_6H_{14}O$.

*) Man kann sich nach dieser Methode mit der allergrössten Leichtigkeit beliebige Mengen von Alkohol aus dem so leicht zu gewinnenden Hexylen darstellen.

Wenn man die wässrige Flüssigkeit, welche von dem Alkohol getrennt wurde, der Destillation unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen noch eine gewisse Menge Alkohol über. Sättigt man sie statt zu destilliren mit kohlen saurem Baryt, so erhält man eine Lösung, die viel Baryt enthält und beim Abdampfen auf dem Wasserbad neben etwas kohlen saurem und schwefel saurem Baryt ein Salz hinterlässt, welches in Weingeist von 95 p.C. besonders beim Erwärmen löslich ist und beim Glühen 45,4 p.C. schwefel sauren Baryt ergiebt.

Jodwasserstoff mit Hexylen. Wenn man überschüssige Jodwasserstofflösung von 126° Siedepunkt mit Hexylen in ein Rohr einschmilzt und im Oelbad längere Zeit bei 165 bis 170° erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit schwerer als Wasser. Sie begann bei 160° zu sieden, bei 165° ging die grösste Menge über, bei 169° war das Gefäss trocken (Barometerstand 753 Mm.). Dieses Verhalten stimmt vollständig überein mit dem des Hexyljodürs, welches durch Jodwasserstoff aus Mannit erzeugt wird, so dass man wohl mit ziemlicher Sicherheit darauf rechnen kann, dass sich die Identität der beiden Jodüre durch vollständige Uebereinstimmung in ihrem sonstigen Verhalten ergeben wird.

Bromwasserstoffsäure von 1,37 spec. Gewicht scheint sich sehr langsam mit Hexylen zu verbinden, wenigstens erhielten wir nur eine sehr geringe Menge einer Bromverbindung neben sehr viel unverändertem Hexylen.

3) Hexylalkohol.

Wie angegeben, haben wir den Hexylalkohol auf zwei verschiedenen Wegen erhalten, einmal, indem wir auf das Jodür wässriges Silberoxyd einwirken liessen (p. 433), dann aber in einfacherer Weise, indem wir Hexylen mit einer nicht ganz concentrirten Schwefelsäure mischten und dann mit Wasser verdünnten, beziehungsweise damit destillirten (p. 438). Früher wurde von Faget aus dem Weinfuselöl durch Fractionirung zwischen 148 und 154° eine Flüssigkeit erhalten, welche als Hexyl- oder Caproylalkohol bezeichnet wurde, und in neuerer Zeit haben Pelouze und Cahours aus Hexylhydrür, das sie in dem amerikani-

sehen Steinöl aufgefunden haben, einen Alkohol dargestellt, welcher nach der Beschreibung einen ganz anderen Siedepunkt (150°) wie unser Alkohol (137°) besitzt und im Geruch dem Amylalkohol sehr ähnlich sein soll, während unser Alkohol nicht entfernt wie Amylalkohol*), sondern angenehm obstartig riecht.

Unser Alkohol zeigte folgendes Verhalten: Mit *Natrium*, welches sich in dem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung löste, eine bei 100° butterartig weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse. *Brom* reagirte sehr heftig auf den Alkohol.

Schwefelsäure. 1) 0,600 Grm. des Alkohols wurden mit dem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat gemischt. Beide Flüssigkeiten waren vorher auf 0° abgekühlt, und die Mischung selbst wurde in Eiswasser eingesetzt. Es entstand eine dicke ölige, vollkommen homogene Flüssigkeit von kaum gelblicher Farbe. Nach und nach trübte sich dieselbe. Ueber Nacht hatte sich über der Schwefelsäure eine klare dickliche Flüssigkeit abgeschieden. Die ganze Masse wurde mit 10 Theilen Wasser verdünnt und das ölige Liquidum mit Wasser gewaschen und mit Kupfervitriol getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Olefins. Brom wirkte heftig darauf ein. Es war wahrscheinlich Parahexylen entstanden. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt; abgedampft hinterliess sie einen Rückstand von 0,016 Grm., der vollkommen in Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure löslich war. — 2) Wenn man die Reactionen in der Weise abändert, dass man statt der concentrirtesten Schwefelsäure wie bei dem Hexylen eine verdünntere, aus 3 Vol. 99,3proc. Säure und 1 Vol. Wasser bestehende anwendet und gleich nachdem sich der Alkohol zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit gemischt hat, mit Wasser verdünnt, so erhält man unter Ausscheidung einer gewissen Menge des Alkohols eine wässrige Flüssigkeit, aus der sich ein Barytsalz darstellen lässt, das identisch zu sein scheint

*) Vergl. *Proceed. roy. soc. Edinb.* 1861—62. IV, 567 u. d. *Journ. LXXXIX*, 359.

mit dem, welches bei der Einwirkung von Hexylen auf Schwefelsäure entsteht (p. 439).

Doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure wirkt auf den Alkohol in der Weise ein, dass sich eine angenehm obstartig aber zugleich durchdringend scharf riechende Flüssigkeit bildet.

Wir bemerken noch im Allgemeinen, dass das Hexyljodür sich ganz besonders dadurch auszeichnet, dass bei allen oder fast allen von uns angestellten Versuchen zweierlei Reactionen neben einander herlaufen, die einen liefern als Resultat immer Hexylen, die anderen verlaufen in analoger Weise wie bei den bis jetzt bekannten Alkoholjodüren. Ausserdem scheint sich ein Theil des Jodürs regelmässig der Reaction zu entziehen. Es kann desshalb keine Verwunderung erregen, dass die Reindarstellung und Ausbeutebestimmung der verschiedenen Producte, welche wir untersuchten, mit der grössten Schwierigkeit verbunden ist. Trotz sehr häufig wiederholter Fractionirung und vielfach in Anwendung gebrachter besonderer Methoden ist es uns nur sehr selten gelungen, absolut reine Producte zu erhalten.

Heidelberg den 1. Mai 1863.

(Fortsetzung folgt.)

LVI.

Notizen.

1) Vorläufige Notiz über ein neues Metall.

Von F. Reich und Th. Richter in Freiberg.

In dem hiesigen Hüttenlaboratorium waren zwei Erzsorten, die in der Hauptsache aus Schwefelkies, Arsenkies, Blende und etwas Bleiglanz bestanden, aber auch, neben erdigen Substanzen und Kieselsäure, Mangan, Kupfer und geringe Mengen von Zinn und Kadmium enthielten, — und welche vorher geröstet, daher von dem grössten Theile

ihres Schwefel- und Arsengehaltes befreit worden waren, — mit Chlorwasserstoffsäure gemengt, zur Trockne gebracht und destillirt worden. Das erhaltene unreine Chlorzink wurde, weil sich in mehreren Producten der hiesigen Hütten Thallium, wenn auch in sehr geringer Menge hatte auffinden lassen, mit dem Spectroskop untersucht. Es zeigte keine Thalliumlinie, dagegen eine *indigblaue* bisher unbekannte Linie. Nachdem es gelungen war, den vermutheten Stoff, wenn auch bisher nur in äusserst geringen Mengen, theils als Chlorid, theils als Oxydhydrat, theils als Metall darzustellen, erhielten wir, nach Befinden nach dem Anfeuchten mit Chlorwasserstoffsäure, im Spectroskop die blaue Linie so glänzend, scharf und ausdauernd, dass wir aus ihr auf ein bisher unbekanntes Metall, das wir *Indium* nennen möchten, zu schliessen nicht anstehen.

Die gedachte Linie hat eine merklich grössere Brechbarkeit als die blaue Linie des Strontiums, und ausserdem erscheint noch eine weit schwächere Linie von noch grösserer Brechbarkeit, welche die der blauen Linien des Kaliums fast, aber nicht ganz erreicht.

Von den chemischen Eigenschaften des Indiums können wir mit Sicherheit nur anführen, dass es aus der sauren Auflösung des Chlorids durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird;
 aus derselben Auflösung durch Ammoniak als Oxydhydrat ausfällt;
 als trocknes Chlorid die Feuchtigkeit begierig anzieht und zerläuft;
 auf Kohle als Oxyd mit Soda erhitzt sich zu bleigrauen Metallkugeln reducirt, welche ductil und sehr weich sind, und für sich wieder vor dem Löthrohre erhitzt einen gelblichen Beschlag geben, der durch Kobaltsolution bei neuer Erhitzung keine charakteristische Färbung annimmt.

2) Ueber die Erkennung der Alkohole.

Nach Berthelot (*Compt. rend. t. LVI, p. 870*) liefern seine in Gemeinschaft mit Péan de St. Gilles über die Bildung der Aether gemachten Untersuchungen ein Mittel, das Aequivalent eines Alkohols festzustellen und bis zu einem gewissen Grade seine Atomigkeit zu bestimmen.

Die Verf. haben gezeigt, dass sich die verschiedenen Alkohole mit den Säuren in beinahe bestimmten Verhältnissen vereinigen, die hauptsächlich von den Aequivalenten abhängig sind. Wenn man z. B. gleiche Aequivalente eines Alkohols und einer Säure auf einander einwirken lässt, so liegen die Grenzwerte für die Mengen der neutralisirten Säure im Allgemeinen zwischen 65 und 70 p.C. der angewendeten Säuremenge. Diess Resultat gilt sowohl für die ein- als für die mehratomigen Alkohole. Handelt es sich nun umgekehrt um die Bestimmung des Aequivalents eines Alkohols, so genügt es, auf 1 Aeq. der Säure verschiedene Gewichte dieses Alkohols einwirken zu lassen und zu untersuchen, welche Menge eine Neutralisation der Säure zwischen 65 und 70 p.C. bewirkt. Diess Gewicht würde das Aequivalent des Alkohols sein oder eine dem Aequivalent sehr naheliegende Zahl. Diese Methode ist also nicht zu einer absolut genauen Aequivalentbestimmung geeignet, sie macht es aber möglich, z. B. in dem Fall, wo es sich um 2 Formeln handelt, von denen die eine etwa das doppelte der anderen ist, die richtige zu wählen. Folgende Beispiele mögen diess näher erläutern:

Die Analyse des Glykols führt zur Formel $C_2H_3O_2$. Handelt es sich darum zu entscheiden, ob diese Formel oder die doppelte derselben $C_4H_6O_4$ die richtige ist, so erhitzt man 1 Aeq. Essigsäure = 60 mit 1 Gewichtsth. Glykol ($C_4H_6O_2 = 62$) auf 150° bis die Grenze der Sättigung eingetreten ist. Wenn nun 62 Th. Glykol 1 Aeq. ausdrücken, so fänden wir, dass 65—70 p.C. Säure, d. h. 40—42 Th. für 60 = 1 Aeq. gesättigt wurden, ist aber im Gegentheil 62 Th. = 2 Aeq. Glykol, so würden nahe 80 p.C. Säure gesättigt werden. Der Versuch giebt 68,8 p.C. d. h. 41,3 für 60 = 1 Aeq.

Die Analyse des Erythrits führt zu der rohen Formel $C_4H_5O_4$. Soll nun zwischen dieser, der doppelten $C_8H_{10}O_8$ oder der dreifachen Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ entschieden werden, so nehme man 1 Aeq. Essigsäure = 60 und z. B. 122 Gewichtsth. Erythrit, also eine der zweiten Formel entsprechende Menge. Ist die Sättigungsgrenze erreicht, so finden wir, dass 69 p.C. der angewendeten Säuremenge ätherificirt sind, eine Zahl, welche auf die Formel $C_8H_{10}O_8 = 1$ Aeq. Erythrit führt. Hätte man auf 60 Th. Säure das der Formel $C_4H_5O_4 = 61$ entsprechende Gewicht Alkohol reagiren lassen, so würde die Menge der gesättigten Säure viel geringer gefunden worden sein, im anderen Falle aber, bei Anwendung von 183 Th. Erythrit, entsprechend $C_{12}H_{15}O_{12}$ viel grösser, nahe 75 p.C. betragend.

Diese Prüfungsweise lässt sich im Allgemeinen auf die Alkohole anwenden, vorausgesetzt, dass sie nicht besondere Erscheinungen der Deshydratation oder Hydratation zeigen, welche das Gleichgewicht stören. Dieser Umstand findet z. B. bei den meisten Zuckerarten statt. Der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ geht in Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10}$ und die Glykose $C_{12}H_{12}O_{12}$ in Glykosan $C_{12}H_{10}O_{10}$ über, wenn sie sich mit Säuren verbinden. Umgekehrt gehen Mannitan und Glykosan in Mannit und Glykose über, sobald sie sich in Gegenwart von Wasser befinden. Abgesehen aber von dieser Ausnahme, in welcher durch specielle Erscheinungen die normalen Umstände des Gleichgewichts gestört werden, und welche sich von selbst erklären, liefert die beschriebene Methode eine Controle für das Aequivalent der Alkohole, die um so besser ist als sie sich auf eine Grundeigenschaft der Alkohole stützt.

3) Neue Methode, die Reinheit der Alkohole und Aether zu erkennen.

Es ist bekannt, dass uns gegenwärtig nach der sorgfältigsten Reinigung der Alkohole und Aether durch Destillation und Austrocknung in den meisten Fällen eine Controle für ihre Reinheit fehlt. Berthelot theilt aus

seinen Untersuchungen folgende hierauf bezügliche Thatsachen mit (*Compt. rend. t. LVI, p. 871*).

1) Ein zusammengesetzter Aether muss bekanntlich, wenn er rein ist, durch ein Alkali zersetzt werden können und dabei eine äquivalente Menge dieses Alkalis sättigen. Diess gestattet, wie der Verf. vor 10 Jahren schon gefunden hat, die Analyse der Alkohole und Aether auf alkalimetrischem Wege vorzunehmen mittelst einer titrirten Barytlösung.

2) Die Anwendung dieser Flüssigkeit macht es möglich, selbst sehr kleine Mengen eines zusammengesetzten Aethers in einem Alkohol oder in einem einfachen Aether zu erkennen und zu bestimmen; vorausgesetzt, dass diese Körper nicht selbst von Alkalien verändert werden. Man erhitzt zu dem Zwecke 10 C.C. einer titrirten Barytlösung mit einem bekannten Gewicht des zu untersuchenden Körpers während 100 Stunden auf 100°. War der Alkohol rein, wie es z. B. in der Regel gewöhnlicher Alkohol ist, so hat sich der Titer nicht geändert, dagegen findet man z. B. bei Amylalkohol, dass dieser fast immer kleine Mengen zusammengesetzter Aether enthält; dasselbe gilt vom gewöhnlichen Aether, selbst nach der Digestion mit Kalkmilch.

Das Glykol, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt und bei bestimmtem Siedepunkt rectificirt, zeigte sich ganz besonders unrein. Der Verf. hat darin bis zu 22 p.C. verbundene Essigsäure gefunden, was 40 p.C. einfach-essigsaurem Glykol entspricht. Diese Thatsache hat gewiss zu vielfachen Irrthümern Veranlassung gegeben.

Um die Gegenwart eines neutralen Aethers in einem Alkohol zu erkennen, ohne ihn zu bestimmen, genügt es, diesen Alkohol mit dem doppelten Volumen Wasser während 20 Stunden auf 150° zu erhitzen. Der neutrale Aether wandelt sich zum grössten Theil in Säure um.

3) Die Gegenwart einer freien Säure in einem Alkohol oder in einem Aether ist natürlich mit Baryt sehr leicht zu bestimmen. Die Ameisenäther z. B. sind immer sauer, sie zersetzen sich aber ausnahmsweise so rasch, dass die genaue Bestimmung der freien Säuremenge nicht ausführ-

bar ist. Andere Aether dagegen eignen sich zur **genauen** Bestimmung der darin enthaltenen freien Säure sehr gut.

4) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem neutralen Aether kann erkannt werden durch Erhitzen dieser Aether auf 150° während 20—30 Stunden; das Wasser zersetzt dabei eine fast äquivalente Menge des Aethers in Säure und Alkohol. Man bestimmt alsdann die Menge der Säure mit Barytlösung. Nimmt man z. B. zu diesem Versuch Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode gereinigt ist, so zeigt sich, dass derselbe hartnäckig 1 p.C. Wasser enthält, das ihm sehr schwer zu entziehen ist.

5) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem Alkohol kann erkannt werden, indem man diesen Alkohol mit einem völlig wasserfreien zusammengesetzten Aether mischt und während 20—30 Stunden auf 150° erhitzt. War der Alkohol wasserfrei, so darf die Mischung nachher nicht sauer sein.

6) Die Gegenwart einer kleinen Menge Alkohol in einem neutralen und wasserfreien Aether z. B. in Essigäther kann erkannt werden durch Erhitzen dieses Aethers mit einem bekannten Gewicht sehr reiner Essigsäure. Je weniger dieser Aether Alkohol enthält, je weniger wird sich der Titer der Säure vermindern.

4) Trennung der Magnesia von Kali und Natron.

Alvaro Reynoso (*Compt. rend. t. LVI, p. 873*) wendet hierzu phosphorsaures Ammoniak oder Phosphorsäure an und entfernt den Ueberschuss der Phosphorsäure in Form von phosphorsaurem Zinnoxid. (Vergl. Bestimmung der Phosphorsäure in dies. Journ. LXXXVI, 27.)

Ein Gemenge von Kalk, Magnesia, Kali und Natron wird mit Salzsäure, oder wenn es möglich ist, nur mit Salpetersäure angesäuert, durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak der Kalk ausgefällt, aus dem Filtrat durch phosphorsaures Ammoniak oder Phosphorsäure die Magnesia abgeschieden, dann die Flüssigkeit abgedampft und zur

Vertreibung der Ammoniaksalze geglüht. Kali und Natron bleiben nun als phosphorsaure Salze zurück, wenn man nur Salpetersäure angewendet hatte, war aber Salzsäure vorhanden, so wiederholt man zur völligen Vertreibung derselben das Glühen unter Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure 2—3 Mal. Der Glührückstand wird darauf mit einem grossen Ueberschuss von Zinn und Salpetersäure in einen Ballon gebracht und auf solche Weise alle Phosphorsäure entfernt. Im Filtrat werden die Alkalien bestimmt. Der Verf. wägt dieselben im kaustischen oder im kohlen-sauren Zustande und wandelt sie dann in Chlorür oder Sulfat um (!).

5) Ueber einige vom Aceton abstammende Ulmin-substanzen.

Nach E. Hardy (*Compt. rend. t. LVI, p. 874*) zersetzt sich ein Gemenge von Chloroform und Aceton in Gegenwart von Natrium sehr rasch unter Entwicklung einer bedeutenden Menge Gas und Zurücklassung einer braunen unkrystallisirbaren mit Kochsalz gemengten Substanz.

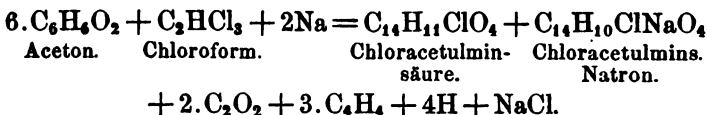
Die Gase enthalten Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd.

Die festen braunen Substanzen sind löslich in Alkohol und scheiden sich daraus beim Abdampfen als schwarze glänzende Masse ab, die in Aether lösliche und unlösliche Körper enthält.

Die in Aether löslichen Substanzen enthalten ausser Nebenproducten einen braunen klebrigen Körper, der sich wie eine chlorirte Säure verhält, die ihren Eigenschaften und ihrer Abstammung wegen *Chloracetylminsäure* genannt werden mag.

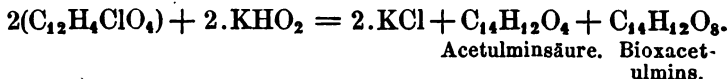
Die in Aether unlöslichen Substanzen geben mit Wasser ausgezogen chloracetylminsaures Natron, während eine in Alkohol lösliche Substanz zurückbleibt, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Chloracetylminsäure hat und damit isomer ist.

Die Reaction kann, abgesehen von secundären Producten, durch die Gleichung ausgedrückt werden:



Die *Chloracetulminsäure* bildet zwei Modificationen, die eine ist in Alkohol und Aether löslich, die andere darin unlöslich. Dieselbe Verschiedenheit zeigt sich auch in ihren Derivaten.

Mit Kali gekocht erleiden diese Säuren die gleiche Umwandlung, sie spalten sich in Acetulminsäure und in Bioxacetulminsäure:



Die Lösung enthält beide Säuren als Natronsalz und Schwefelsäure fällt sie daraus in Form eines voluminösen Niederschlags. Aus diesen zieht Aether unter Gelbfärbung die Acetulminsäure aus, während Alkohol die Bioxacetulminsäure löst. Beide Lösungen geben beim Verdampfen die freien Säuren.

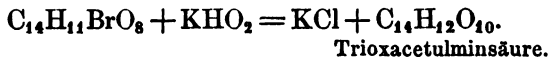
Die *Acetulminsäure* ist ein braunes Pulver und giebt durch Austausch von 1, 2, 3 Aeq. H gegen Cl, Br, NO₄ folgende Derivate:

Acetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4.$
Chloracetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}_4.$
Bibromacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4.$
Chloronitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}(\text{NO}_4)\text{O}_4.$
Bibromonitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_2(\text{NO}_4)\text{O}_4.$
Bromobinitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}(\text{NO}_4)_2\text{O}_4.$

Die *Bioxacetulminsäure* ist einbasisch und giebt folgende Derivate:

Bioxyacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8.$
Silbersalz	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgO}_8.$
Kalisalz	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{KO}_8.$
Bioxybromacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_8.$
Bioxynitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{NO}_4)\text{O}_8.$

Kocht man Bioxybromacetulminsäure mit Kalilösung, so entsteht *trioxacetulminsäures* Kali, aus welchem Schwefelsäure die *trioxacetulminsäure* abscheidet.



LVII.

Ueber die Zusammensetzung des Apophyllit.

Von

Professor **A. Kennigott** in Zürich.

Bekanntlich hatte Berzelius für den Apophyllit die Formel

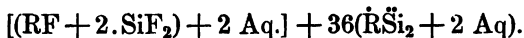


aufgestellt, den geringen Fluorgehalt desselben, welchen er selbst zuerst auffand, dabei ausser Acht lassend. Bemerkenswerth musste es erscheinen, dass für das Kali eine andere Silicatformel aufgestellt wurde, als für das Kalkerdesilicat, während sonst bei gleichatomigen Basen die Silicate mit gleichem Sauerstoffverhältniss vorgezogen werden. Allerdings musste das Verhältniss des Kali zur Kalkerde hervorgehoben werden, wenn alle Apophyllite dasselbe zeigen, die Formel aber erschien trotzdem auffallend.

Die später bekannt gewordenen Analysen veranlassten C. Rammelsberg (dessen Handbuch der Mineralchemie, S. 506) die Formel



aufzustellen und wenn der Fluorgehalt berücksichtigt wird, die Formel



Die Analysen, aus welchen dieses Resultat gezogen wurde, sind nachfolgende:

- 1) des Apophyllit von der Discoë Insel, Grönland; a) C. Gmelin, b) Stromeyer,
- 2) Faröer; Berzelius,
- 3) Utö, Schweden; a) Berzelius, b) Rammelsberg,
- 4) Andreasberg, Harz; Rammelsberg,
- 5) Radauthal, Harz; Derselbe,
- 6) Fassathal; Stromeyer,
- 7) Oberer See; a) Cliff-mine, Jackson, b) Smith,
- 8) Fundy-Bai, Neu-Schottland; Reakirt.

	1.		2.	3.		4.
	a.	b.		a.	b.	
Fluor	—	—	1,12	1,54	0,74	1,18
Kieselsäure	53,90	51,85	52,38	52,13	52,29	51,33
Kalkerde	25,00	25,22	24,98	24,71		25,86
Kali	6,13	5,30	5,37	5,27		4,90
Wasser	15,70	16,90	16,20	16,20		(16,73)
	100,73	99,27	100,05	99,85		100,00
	5.		6.	7.		8.
				a.	b.	
Fluor	0,46	—	—	0,91	0,96	1,71
Kieselsäure	52,69	51,86	51,89	51,89	52,08	52,60
Kalkerde	25,52	25,20	25,60	25,30	24,88	24,88
Kali	4,75	5,13	5,07	4,93	5,14	5,14
Wasser	16,73	16,04	16,00	15,92	16,67	16,67
	100,15	98,23	99,47	90,10	101,00	

Abgesehen vom Fluor ist nach C. Rammelsberg der Sauerstoff der beiden Basen, der Säure und des Wassers in den Analysen, worin jenes Element bestimmt wurde = 1 : 3,7 : 1,9, in denen Berzelius's allein = 1 : 3,9 : 2,0, so dass, in Erwägung eines kaum vermeidlichen Säureverlustes in fluorhaltigen Silicaten bei deren Analyse, das Verhältniss wohl als 1 : 4 : 2 genommen werden darf. Kali und Kalkerde stehen in dem mittleren Verhältniss 1 : 7,6, wofür 1 : 8 gesetzt wurde.

Bei kleinen Zahlen fällt es nicht auf, wenn für 1 : 3,7 : 1,9 das Verhältniss 1 : 4 : 2 gewählt wird, da aber hier wegen des bestimmten Verhältnisses des Kali zur Kalkerde ein besonderes Gewicht auf 9 Aequivalente Basis zu legen ist, so fällt es auf, wenn anstatt 9 : 33,3 : 17,1 das Verhältniss 9 : 36 : 18 genommen wird und es würde sich der dadurch hervorgehende Unterschied sehr erheblich herausstellen, wenn man aus der gegebenen Formel die Procente der Bestandtheile berechnen wollte.

Da nun die Apophyllite der verschiedenen Fundorte bei der Einfachheit der Bestandtheile und der Zusammensetzung zeigen, dass das Kali nicht als stellvertretender Bestandtheil der Kalkerde anzusehen ist, so glaubte ich, müsse es möglich sein, herauszufinden, ob dasselbe, wie Berzelius annahm, eine andere Silicatformel erfordere. Ich berechnete zu diesem Zwecke die oben angegebenen Analysen in der Weise um, dass der Kalkerdegehalt über-

all als gleich gross gesetzt wurde, und wenn man sie dann nach dem Kaligehalt ordnet, so ergeben sie folgende Reihe:

	Kalkerde	Kali	Kieselsäure	Wasser
1a.	28	6,866	60,368	17,624
2.	„	5,979	58,711	18,159
3a.	„	5,972	59,071	18,357
1b.	„	5,884	57,565	18,763
8.	„	5,785	59,196	18,769
9.	„	5,707	57,891	17,603
6.	„	5,700	57,622	17,821
7a.	„	5,545	56,754	17,500
7b.	„	5,456	57,638	17,619
4.	„	5,306	55,578	18,115
5.	„	5,212	57,810	18,356

und nach der Berechnung der Aequivalente

1a.	10 $\dot{C}a$	1,455 \dot{K}	20,123 $\dot{S}i$	19,582 \dot{H}
2.	„	1,267	19,570	20,177
3a.	„	1,265	19,690	20,397
1b.	„	1,246	19,188	20,848
8.	„	1,225	19,732	20,854
9.	„	1,209	19,297	19,559
6.	„	1,208	19,207	19,801
7a.	„	1,175	18,918	19,444
7b.	„	1,156	19,213	19,577
4.	„	1,124	18,526	20,128
5.	„	1,104	19,270	20,395

Hieraus ersieht man zunächst, dass Kali und Kalkerde in der That in einem bestimmten Verhältnisse stehen und dass, wenn auch im Allgemeinen ein Schwanken beobachtet wird, dasselbe in solchen engen Grenzen Statt findet, aus denen man mit Recht ein mittleres Verhältniss als festes aufstellen kann, 1 \dot{K} auf 8 $\dot{C}a$, wie es Berzelius und Rammelsberg in ihren Formeln annahmen, während es zwischen 9,06 $\dot{C}a$ und 6,88 $\dot{C}a$ auf 1 \dot{K} schwankt.

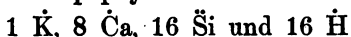
Aus den Zahlen ersieht man ferner, dass der Gehalt an Kieselsäure nicht mit dem Kaligehalt zusammengeht, denn wäre, wie Berzelius annahm, ein Kalisilicat mit doppelt so viel Kieselsäure vorhanden, als das Kalkersilicat hat, so müsste die ganze Reihe der Analysen einen steteren Zusammenhang des Kieselsäuregehaltes mit dem Kali zeigen.

Berechnet man noch, da offenbar 8 Ca und 1 K im Apophyllit enthalten sind, obige Zahlen auf 9 R um, so ergeben sie:

1.a	9 R	15,81 Si	15,38 H
2.	"	15,63	16,13
3.a	"	15,73	16,29
1.b	"	15,36	16,68
8.	"	15,82	16,72
9.	"	15,49	15,70
6.	"	15,42	15,89
7.a	"	15,24	15,66
7.b	"	15,50	15,88
4.	"	14,99	16,28
5.	"	15,62	16,55

Hieraus ersieht man, dass auf 9 R durchschnittlich 15,51 Si kommen und dass dabei nur Schwankungen zwischen 14,99 und 15,82 Statt finden, was wohl hinreichend zeigt, dass man den Kieselsäuregehalt nicht auf 18 Si erhöhen könne. Der Wassergehalt giebt im Mittel 16,10 H auf 9 R , während die Schwankungen zwischen 15,38 und 16,72 liegen, was bei dem Wassergehalt und bei den sonstigen Differenzen jedenfalls gering ist.

Wir würden also auf diesem Wege zu dem Schlusse gelangen, dass der Apophyllit



enthält, wenn wir den Gehalt an Kieselsäure auf 16 erhöhen; würden wir dagegen 15 Si setzen, so hätten wir die in der von Berzelius gegebenen Formel enthaltenen Verhältnisse.

Welche Formel man aufstellen könne, wollen wir vor der Hand ausser Acht lassen, und nochmals auf die einzelnen bis jetzt bekannten Analysen zurückgehen, welche nachfolgende sind:

- 1) des Apophyllit von Utö in Schweden nach V. Rose (Gehlen's J. V, 44);
- 2) desselben nach Chr. Gmelin (K. Vet. Acad. H. 1816, 171);
- 3) desselben nach Berzelius (Schweig. J. XXIII, 284);

- 4) desselben nach C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralch. 505);
- 5) des von der Disco Insel bei Grönland nach Chr. Gmelin (K. Vet. Acad. H. 1816, 171);
- 6) desselben nach Stromeyer (Untersuch. 286).
- 7) des aus dem Fassathal in Tyrol nach demselben (Untersuch. 286);
- 8) des von Faröe nach Berzelius (Schweigg. J. XXIII, 284);
- 9) und 10) des von Andreasberg am Harz nach C. Rammelsberg (dessen II. Suppl. 17);
- 11) desselben nach Stölting (Berg- und Hüttenmänn. Ztg. XX, 267);
- 12) des aus dem Radauthale am Harz nach C. Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXVII, 236; Handbuch d. Mineralch. 505);
- 13) und 14) des aus der Cliff-Mine in Michigan am oberen See nach Jackson (Liebig und Kopp Jahresber. 1850, 733);
- 15) vom Oberen See in Nordamerika nach J. L. Smith (Sill. Amer. J. XVIII, 380);
- 16) und 17) des von der Fundy-Bai in Neu Schottland nach Reakirt (dies. Journ. LX, 273);
- 18) und 19) des von Pyterlax in Finnland nach W. Beck (Verh. d. min. Ges. zu Petersburg 1862, 92).

	Kalkerde.	Kali.	Kieselsäure.	Wasser.	
1.	24,5	8,0	52,0	15,0	
2.	23,46	5,22	54,64	16,86	
3.	24,71	5,27	52,13	16,20	0,82 HF
4.	—	—	52,29	—	0,74 F
5.	25,00	6,13	53,90	15,70	—
6.	25,22	5,31	51,86	16,91	—
7.	25,20	5,14	51,86	16,04	—
8.	24,28	5,37	52,38	16,20	0,64 HF
9.	25,86	4,90	51,33	—	1,28 F
10.	24,52	—	50,20	—	1,09
11.	25,02	5,10	51,73	15,73	—
12.	25,52	4,75	52,89	16,73	0,46
13.	24,58	4,95	52,70	16,00	0,90
14.	26,33	5,19	51,60	16,00	0,94
15.	25,30	4,93	52,08	15,92	0,96

	Kalkerde.	Kali.	Kieselsäure.	Wasser.	
16.	24,99	5,14	52,51	16,67	1,79 F
17.	24,77	5,14	52,69	16,67	1,63
18.	24,79	5,38	52,06	16,51	0,84
19.	25,20	6,12	52,19	16,44	—

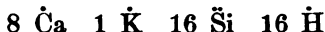
Bei den geringen Differenzen, welche diese zahlreichen Analysen des Apophyllit zeigen, ist man mit Recht veranlasst, das Mittel derselben, mit Ausschluss der ersten zu nehmen und erhält hiernach

Kalkerde	Kali	Kieselsäure	Wasser
25,03	5,25	52,27	16,31

und die Berechnung der Aequivalente giebt

8,94 $\dot{C}a$	1,10 \dot{K}	17,42 $\dot{S}i$	18,12 \dot{H} oder
8 $\dot{C}a$	0,98 \dot{K}	15,60 $\dot{S}i$	16,21 \dot{H}

was mit den bereits oben erhaltenen Zahlen



übereinstimmt. Da nun der Fluorgehalt hierbei bis jetzt unberücksichtigt blieb und derselbe bis gegen 2 p.C. gefunden wurde, das Fluor doch in Verbindung gebracht werden muss und das bestimmte Verhältniss des Kali einen Fingerzeig giebt, dass seine Verbindungsweise eine bestimmte sein müsse, so glaube ich, dass man für die Zusammensetzung des Apophyllit die Formel



aufstellen könne. Diese ergibt für denselben in Procenten

24,72 Kalkerde
52,97 Kieselsäure
15,89 Wasser
6,42 Fluorkalium

oder wenn das Fluor des Fluorkalium getrennt angegeben wird, dafür aber das Kalium als Kali

24,72 Kalkerde
5,21 Kali
52,97 Kieselsäure
15,89 Wasser
2,09 Fluor

Wenn man anstatt obiger Formel $8(\dot{C}a\dot{S}i + \dot{H}_2\dot{S}i) + KF$ oder $8(\dot{C}a\dot{S}i_2 + 2\dot{H}) + KF$ schreiben will, so ändert diess an

dem Verhältniss nichts, welches mir unbedingt das richtige zu sein scheint, weil es dem Fluor Rechnung trägt und dem bestimmten Gehalte an Kali eine Stellung giebt, durch welche seine bestimmte Menge gerechtfertigt erscheint.

Was schliesslich den von Sartorius v. Waltershausen (dess. vulk. Gesteine in Sicilien und Island 297) aufgestellten *Xylochlor* betrifft, so ist derselbe auch ein Apophyllit, worin neben Kalkerde etwas Eisenoxydul und Magnesia, neben dem Kalium etwas Natrium stellvertretend vorkommt. Das Mittel zweier Analysen ergab nach demselben

52,070	Kieselsäure (17,02)
20,574	Kalkerde (7,35)
3,403	Eisenoxydul (0,96)
0,326	Magnesia (0,16)
3,766	Kali (0,80)
0,553	Natron (0,18)
17,136	Wasser u. Kohlensäure
1,540	Thonerde (0,30)

Die in Klammern gestellten Zahlen, welche die berechneten Aequivalente angeben, zeigen, abgesehen vom Wasser, welches zugleich mit etwas Kohlensäure zusammen angegeben wurde, dass sie dem Apophyllit entsprechen, indem auf

17,02 Si 8,47 Ca (mit etwas Fe und Mg)

0,98 K (mit etwas Na)

kommen und wenn man die Thonerde mit dem geringen Ueberschuss an Kieselsäure in Verbindung bringt, so ist die geringe Differenz so unerheblich, dass man unbedingt das Mineral für Apophyllit ansprechen kann, wobei auch die Kohlensäure mit dem geringen Mehr an Kalkerde ausgeglichen wird.

LVIII.

Beiträge zur Mineralchemie.

Von

Dr. J. Fikenscher in Bayreuth.

I

Ueber den Euphotit vom Genfer See.

Diese schöne Varietät des Gabbro, die an dem Ufer des Genfer Sees in Geschieben und grösseren Findlingsblöcken vorkommt, wird aus einem grosskörnigen Gemenge von *Saussurit* und grünem Diallag oder *Smaragdit* zusammengesetzt. Der *Saussurit* wurde zuerst von Th. Saussure*), dann von Klaproth**) untersucht, die Differenzen beider Analysen sind aber zu gross um dabei an eine Gleichheit des untersuchten *Materialies* denken zu können.

Eine von Herrn Dr. Krantz in Bonn erhaltene Probe dieses Gabbro gab mir Gelegenheit zur Untersuchung des *Saussurit* und des *Smaragdit*.

1) Der *Saussurit*, als vorwaltender Gemengtheil, bildet derbe, dichte Aggregate, deren krystallinisch-feinkörnige Textur nur mittelst starker Loupe erkennbar ist, dem blossen Auge erscheint er dicht. Er ist von graulich- bis bläulich-weisser Farbe, nur stellenweise zeigt er dunklere Adern und Flecke. Der Bruch ist uneben bis splittrig, dabei ist er zähe und äusserst schwierig zersprengbar.

Die Bruchflächen zeigen krystallinischen Schimmer von starkglänzenden mikroskopischen Spaltungsflächen die man unter der Loupe bei auffallendem Sonnenlichte erkennt; an dünnen Kanten und in feinen Splittern durchscheinend. Die Härte ist = 6. Das specifische Gewicht bestimmte ich an reinen Stücken von Hirsekorngrösse zu 3,227. Vor dem Löthrohre schmelzen feine Splitter schwierig zu einem weissen

*) Journ. d. Min. XIX, 205.

**) Beiträge IV, 271.

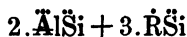
trüben Glase. Als feines Pulver wird er vor und nach dem Glühen durch Digestion mit heissen Säuren nur wenig angegriffen. Der Glühverlust wurde durch halbstündiges Glühen in intensivem Kohlenfeuer bestimmt.

Das Mineral wurde nach dem Aufschliessen durch kohlen-saures Natron-Kali und Flussäure nach bekannter Methode analysirt. Als Mittel beider Analysen erhielt ich:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	45,34		23,98
Thonerde	30,28		14,14
Eisenoxydul	1,37	0,30	} 6,89
Kalk	13,87	3,96	
Magnesia	3,88	1,55	
Natron	4,23	1,08	
Glühverlust	0,71		
	<u>99,68</u>		

Nimmt man den Sauerstoff der Thonerde = 3, so er-giebt sich das Verhältniss von $\text{Si} : \text{Al} : \text{R}$ wie 5,08 : 3 : 1,46, oder wie 10 : 6 : 3. Der *Saussurit* kann demnach als eine Verbindung von 2 At. *drittelkieselsaurer Thonerde* und 3 At. *einfach-kieselsaurem Kalk* betrachtet werden.

Bei Vergleichung dieser gefundenen Mengen mit denen der Analyse *Saussure's* ergibt sich für den Kieselsäure- und Thonerdegehalt eine fast genaue Uebereinstimmung, während nur bei den isomorphen einatomigen Basen eine Abweichung stattfindet. Auch der von *Bou langer**) analysirte *Saussurit* vom Mont Genève, und der von *Hunt****) untersuchte aus dem Gabbro des Monte Rosa stimmen in ihrer Zusammensetzung mit demselben überein, und geben das gleiche Sauerstoffverhältniss der einatomigen Basen zur Thonerde und Kieselsäure wie 3 : 6 : 10. Die Zusammen-setzung der *Saussurite* vom Genfer See, vom Mont Genève und vom Monte Rosa ist übereinstimmend, und wird durch die Formel:



ausgedrückt.

Der *Saussurit* wird von mehreren Mineralogen für eine Varietät des Labrador oder des Zoisit gehalten. Von

*) Pogg. Ann. XXXVI, 479.

**) Dies. Journ. LXXX, 334.

ersterem unterscheidet er sich durch seine abweichende Zusammensetzung, beträchtlich höheres specifisches Gewicht, Löthrohrverhalten und Unlöslichkeit in Säuren, von letzterem ausser der abweichenden Zusammensetzung noch durch sein Verhalten gegen Säuren — ein Gelatiniren mit diesen, nach dem Glühen, wie bei dem Zoisite, findet bei dem Saussurite nicht statt. Der *Saussurit* ist als eine wohlcharakterisirte, selbstständige Mineralspecies zu betrachten.

2) Der *Smaragdit* ist in unregelmässig begrenzten Aggregaten vereinzelt in dem Saussurite eingewachsen. Die kurzsäulenförmigen blättrigen Aggregate, von gras- bis apfelgrüner Farbe, spalten nicht so vollkommen nach den beiden Diagonalfächen des Augitprisma, wie der Diallag, sondern zeigen zwei Spaltungsrichtungen, die sich unter einem Winkel von 124° schneiden; er besitzt mithin die Spaltbarkeit der Hornblende und kann als eine Varietät des *Uralit* betrachtet werden. Die Spaltungsflächen zeigen perlmutterartigen Seidenglanz und ein fasriges Ansehen. Der Strich ist blass-grünlichgrau, dünne Blättchen sind durchscheinend. Die Härte ist = 4; das specifische Gewicht = 3,100. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu gelblichgrüner emailartiger Kugel, die Flamme zeigt starken Natrongehalt an. In Borax leicht löslich ohne Brausen zu klarer Perle, das Glas ist heiss gelb, kalt bouteillengrün. In Phosphorsalz löslich unter Abscheiden eines Kieselskeletts, die Perle ist heiss gelb, kalt grasgrün, bei grösserem Zusatze opalisirt die Perle unter der Abkühlung. In Soda löslich unter Aufbrausen zu einer geflossenen gelbbraunen Kugel. Im Glaskölbchen geglüht giebt er kein Wasser, dasselbe entweicht erst bei einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Glases übersteigt.

Der Smaragdit wurde nach dem Aufschliessen durch kohlen-saures Natron-Kali und Flussäure analysirt. Als Mittel beider Analysen ergab sich:

	Sauerstoffgehalt.		
Kieselsäure	52,34	27,68)	
Thonerde	3,72	1,73)	2,27
Chromoxyd	0,60	0,25)	
Eisenoxydul	7,39	1,64	
Kalk	14,88	4,25)	
Magnesia	16,43	6,57)	1
Natron	2,21	0,57)	
Glühverlust	1,16		
	98,73		

Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure (Thonerde, Chromoxyd) beträgt hier mehr als das Bisilicat der Augitformel erfordert; auch durch niedrigeren Kalkgehalt unterscheidet sich dieser Smaragdit von der Augitmischung der Diallage, er nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Amphibol und erinnert an den von Kudernatsch analysirten *Uralit* vom Baltymsee.

Als accessorische Gemengtheile enthält dieser Euphotit vereinzelt eingewachsen feinfasrigen asbestartigen Tremolith und kleine, sehr scharf ausgebildete Kryställchen von blutrothem Granat, in der bekannten Form des Rhombendodecaëders mit Abstumpfung der tetragonalen Ecken durch die Flächen des Hexaëders.

II.

Glagerit von Bergnersreuth.

In dem Glimmerschiefergebiete des Fichtelgebirges zu Bergnersreuth bei Wunsiedel findet sich ein dem Halloisite ähnliches Mineral, welches wegen seiner milchblauen Farbe von Breithaupt*) *Glagerit* genannt wurde; über dessen chemische Zusammensetzung aber bisher ausser einer von Plattner**) gelieferten qualitativen Untersuchung nichts näheres bekannt war.

Dieser *Glagerit* kommt hier auf Brauneisenerzgängen in derben, knolligen, grösseren und kleineren Massen vor, die vorwaltend aus *erdigem Glagerit* gebildet werden, dem *dichter*,

*) Handb. d. Mineralogie, 2. Bd., p. 357.

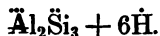
**) A. a. O.

*compact*er Glagerit in derben stumpfeckigen Körnern eingesprengt erscheint.

1) Der *erdige Glagerit* besitzt eine fast rein schneeweisse Farbe, nur einzelne Stellen zeigen sich durch Eisenoxydhydrat schwach gelblich gefärbt. Der Bruch ist uneben bis feinkörnig, geht jedoch stellenweise in den kleinsmuschigen über, die Bruchflächen sind matt. Das Mineral ist völlig opak, fühlt sich kaum merklich fettig an, wird aber durch Befühlen fettiger und erhält dabei schwachen Glanz. Der Strich ist milde und schwach glänzend; die Härte = 1; das spezifische Gewicht bestimmte ich für das lufttrockene Mineral = 2,355. Im Wasser bleibt das Mineral unverändert; durch Austrocknen im Luftbade findet ein Gewichtsverlust von 7,5 p.C. statt, der aus Wasser besteht, das jedoch bei längerem Stehen an feuchter Luft vollständig wieder aufgenommen wird. Das Mineral wird von heisser concentrirter Salz- und Schwefelsäure nur unvollständig zersetzt, wobei die Kieselsäure als schleimiges Pulver abgeschieden wird. Im Glaskölbchen geglüht tritt zuerst eine Schwärzung ein, die aber bei fortgesetztem Glühen wieder verschwindet, das Mineral giebt hierbei Wasser unter Ausstossung eines empyreumatischen Geruches. Vor dem Löthrohr ist der Glagerit unschmelzbar und giebt mit Borax und Phosphorsalz klare, farblose Gläser. Der Glühverlust wurde durch halbstündiges Glühen im Kohlenfeuer bestimmt. Mittelst Aufschliessen durch kohlen-saures Natronkali wurde für den *erdigen Glagerit* folgende Zusammensetzung gefunden:

	Sauerstoff.	
Kieselsäure	37,12	19,63
Thonerde	41,27	19,28
Wasser	21,16	18,81
	<hr/>	<hr/>
	99,55	

Es verhält sich hier der Sauerstoff von $\text{Si} : \text{Al} : \text{H}$ wie 1,01 : 1 : 0,97 oder wie 6 : 6 : 6. Aus diesem Sauerstoffverhältniss ergibt sich die Formel für den *erdigen Glagerit*:



Der *erdige Glagerit* ist sonach *halbkieselsaure Thonerde* mit 6 At. Wasser.

2) Der *dichte Glagerit* ist theils in unregelmässig begrenzten Körnern, theils in feinen gewundenen Adern mit dem erdigen Glagerit innig vermengt. Er besitzt eine blass bläulich- bis graulichweisse Farbe und zeigt bei einem flächmüschligen Bruche ein opalartiges Ansehen; die Bruchflächen sind schwach fettglänzend. Pellucid im mittleren Grade; bei längerem Liegen an trockner Zimmerluft verliert er an der Eigenschaft des Durchscheinens und wird nach und nach ganz undurchsichtig. Er ist ziemlich spröde, klebt stark an feuchter Lippe und wird im Wasser, welches er lebhaft einsaugt, durchscheinender. Die Härte ist = 2,5; das specifische Gewicht lufttrockner Stückchen = 2,331. Durch Austrocknen im Luftbade bei 100° C. verliert er 6,02 p.C. Wasser, wobei er matt und undurchsichtig wird. Vor dem Löthrohr verhält er sich ganz so wie der erdige Glagerit. Durch heisse Säuren wird das feinste Mineralpulver nur unvollständig zersetzt.

Das mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossene lufttrockene Mineral gab folgende Zusammensetzung:

	Sauerstoff.		
Kieselsäure	42,85	22,66	4,02
Thonerde	36,14	16,88	3
Wasser	20,54	18,26	3,24
	99,53		

Die Formel für den dichten Glagerit



differirt von der des erdigen Glagerit; gleichwohl ist mit Rücksicht der gegenseitigen innigen Verwachsung und der beobachteten Uebergänge des dichten Minerals in das erdige anzunehmen, dass beide nur als Varietäten derselben Species gelten können, und der dichte Glagerit als ein mit Kiesel *imprägnirter* erdiger Glagerit zu betrachten ist.

III.

Weisses Steinmark aus dem Melaphyr-Mandelstein von Zwickau.

Am Ausgange der Cainsdorfer Schlucht bei Zwickau steht am rechten Thalgehänge grüner Melaphyr-Mandelstein

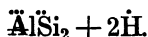
in hohen Felsmassen an. Die Ausfüllungsmasse der Blasenräume besteht hier vorwaltend aus Kalkspath und Dellestit, dazwischen treten aber auch Blasenräume auf, die von weissem Steinmark erfüllt werden, welches als *festes* und als *zerreibliches* Steinmark ausgebildet ist.

1) Das *zerreibliche Steinmark* findet sich in Blasenräumen sehr verschiedener Grösse, von Hirsekorn bis Bohnengrösse und zuweilen noch darüber. Diese Mandeln lassen sich leicht und ohne zu zerbröckeln aus der Grundmasse auslösen, und sind theils frei von fremdartigen Beimengungen, theils von einer mehr oder minder starken Rinde von Dellestit oder Chalcedon überzogen, nach innen aber sind sie völlig rein. Die Farbe geht von schneeweiss ins Gelbliche bis in lichtfleischroth über. Der Bruch ist uneben und die Bruchflächen zeigen sich matt; eine krystallinische Textur lässt sich weder mittelst der Loupe noch unter dem Mikroskope erkennen. Das Mineral zerbröckelt zwischen den Fingern und färbt dabei ab, an feuchter Lippe klebt es schwach und saugt Wasser unter Austreibung vieler Luftblasen auf, wird aber dabei nicht plastisch. Die Härte ist = 0,5 — 1; das specifische Gewicht = 2,544. Durch Säuren findet eine nur unvollständige Zersetzung statt.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten und mittelst kohlen saurem Natron-Kali aufgeschlossenen Minerals gab:

	Sauerstoff.	
Kieselsäure	45,82	24,23
Thonerde	39,42	18,61
Wasser	14,26	12,69
	99,50	

Der Sauerstoff von $\ddot{S}i$: $\ddot{A}l$: H verhält sich wie 4 : 3 : 2; dieses Steinmark ist demnach zweidrittelkieselsaure Thonerde mit 2 At. Wasser nach der Formel des Kaolin:



2) *Festes Steinmark*. Dieses Steinmark findet sich in verwittertem Melaphyr zunächst der Königin-Marienhütte bei Cainsdorf. Die Mandeln liegen hier lose in einer 8—10 Fuss mächtigen Schicht rothbrauner, mulmig-thoniger Erde, die auf festem aber auch zum Theil der Verwitterung unterworfenen Melaphyr aufliegt.

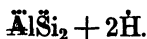
Die Grösse dieser Mandeln ist durchschnittlich bedeutender als jener des zerreiblichen Steinmarkes, aussen sind sie zuweilen mit einer dünnen Schale von Chalcedon umgeben, nach innen aber sind sie völlig homogen und durch keine Beimengung irgend einer fremden Mineralsubstanz verunreinigt.

Die Farbe schwankt zwischen rein weiss, graulich bis gelblichweiss; der Bruch ist uneben ins Splittrige und die Bruchflächen schwach schimmernd. Mittelst starker Loupe lässt sich eine krystallinisch feinkörnige Structur erkennen. An dünnen Kanten schwach durchscheinend. Die Mandeln sind fest und zähe, dabei aber milde; an feuchter Lippe nur schwach klebend. Bei Eintauchen in Wasser ist weder ein Entweichen von Luftblasen, noch ein Einsaugen desselben zu beobachten; die Stückchen bleiben ganz unverändert. Die Härte ist = 1,5—2; das specifische Gewicht = 2,600. Im Glaskölbchen giebt das Mineral Wasser, die Stückchen brennen sich hart ohne Schwärzung. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; mit den Flüssen werden klare, farblose Gläser erhalten.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	46,20	24,43	4
Thonerde	39,72	18,56	3
Wasser	13,80	12,26	2
	<hr/>		
	99,72		

Dieses Sauerstoffverhältniss führt zu derselben Formel des vorhergehenden zerreiblichen Steinmarkes und stimmt mit der des Kaolin überein:



Die Untersuchung beider Varietäten des Steinmarkes aus dem Melaphyr ergiebt für dieselben eine gleiche Zusammensetzung, die zugleich mit der Normalmischung des Kaolin übereinstimmt, so dass man füglich dieses Steinmark als zu Stein erhärteten Kaolin betrachten kann.

LIX.

Ueber die Thorerde und deren Verbindungen.

Die Versuche über die Thorerde, welche J. J. Chydenius (Pogg. Ann. CXIX, 43 im Auszug aus *kemisk undersökning* etc.) angestellt hat, umfassen das Metall, die Erde und viele ihrer Salze. Wir geben die wesentlichen Resultate derselben in gedrängter Zusammenstellung.

Unter den bekannten Mineralien, welche Thorerde enthalten, hat der Verf. den Orangit zur Darstellung des Untersuchungsmaterials benutzt. Er fand das spec. Gew. desselben in 7 Versuchen zwischen 4,888 und 5,205 und setzt es mit Zurechnung der früheren Angaben im Mittel auf 5,112. Trotz der Abweichungen in äusseren Eigenschaften und im specifischen Gewicht ist der Verf. der Ueberzeugung, dass der Orangit identisch sei mit dem Thorit, dessen spec. Gew. er nach alten und neuen Bestimmungen = 4,514 setzt.

Die Zusammensetzung des Orangits fand der Verf. in 100 Th.:

Si	17,76
Th	73,80
Ca	1,08
Pb	1,18
H	6,45

Um die *Thorerde* aus dem Orangit zu gewinnen, zersetzte der Verf. denselben mittelst Salzsäure, schied wie gewöhnlich die Kieselsäure, im Filtrat durch Schwefelwasserstoff das Bleioxyd ab und fällte die Erde durch Ammoniak. Gereinigt wurde sie durch Auflösen in Salzsäure, nahezu Neutralisation mit Ammoniak und Hinzufügung einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Das hierbei ausgeschiedene Doppelsalz löste man in Wasser mit etwas Säure und fällte es durch Ammoniak, wiederholte aber

diese Operation. Eben so vortheilhaft kann man die fast neutrale Lösung mit Oxalsäure fällen und das Thorerdeoxalat glühen.

Die wasserfreie Thorerde ist eine graugelbe Masse, die bekanntlich (s. dies. Journ. LXXXI, 207) in quadratischen Krystallen zu erhalten ist. Sie hat ein spec. Gew. = 9,077—9,20 (nach Mosander 9,523) und löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure nahe bei deren Siedepunkt nach längerer Erhitzung völlig auf. Das Hydrat dagegen löst sich leicht in den meisten Säuren, ausgenommen Fluorwasserstoff-, Molybdän- und Oxalsäure. Ihre Auflösungen werden, wenn keine Wein- oder Citronensäure anwesend ist, durch die Alkalien und kohlen sauren Baryt gefällt und die Erde löst sich nicht im Ueberschuss der Alkalien, wohl aber leicht in kohlen sauren Alkalien. Das Hydrat hält beim Auswaschen kein Kali oder Natron zurück. Aus schwach sauren Lösungen fällen bekanntlich Kalisulfat und Oxalsäure die Erde vollständig. Der durch schwefelsaures Kali in der Wärme entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder auf, wenn die Flüssigkeit weder zu verdünnt noch zu concentrirt ist. — Kaliumeisencyanür giebt einen weissen Niederschlag.

Unterschweifigsaures Natron fällt in der Wärme aus neutralen oder schwach sauren Thorerdesalzlösungen ein Gemenge von unterschweifigsaurer Thorerde und Schwefel, aber nicht ganz vollständig, auch selbst wenn gekocht wird. Mittelst dieser Eigenschaft lässt sich die Thorerde vom Ceroxydul trennen.

Von Titan-, Niob- und Unterniobsäure lässt sich Thorerde durch Oxalsäure scheiden.

Unter den Salzen der Thorerde hat der Verf. folgende untersucht:

1) Sauerstoffsalze.

Kohlensaure Thorerde bildet sich, wenn das in Wasser vertheilte Hydrat, welches schon aus der Luft Kohlensäure anzieht, mit einem Strom dieser Säure längere Zeit behandelt, oder wenn Chlorthorium mit nicht überschüssigem

kohlensauren Natron gefällt wird. Das Salz enthält 81,33 bis 82,33 p.C. Thorerde, ist also $\text{Th}_4\text{C} + 4\text{H}$.

Schwefelsaure Thorerde krystallisirt zwischen 10 und 15° in durchscheinenden monoklinischen Prismen [krystallographische Bestimmung im Original], welche an der Luft etwas verwittern und sich träge in Wasser lösen. Sie bestehen aus $2(\text{ThS}) + 9\text{H}$ und verlieren bei 100° $\frac{1}{3}$ ihres Wassers. Ihre Lösung in Wasser giebt beim Kochen einen flockig wolligen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst, beim Abdampfen in 25° Wärme keine Krystalle, sondern eine Salzmasse von $\text{ThS} + 2\text{H}$. Das wasserfreie Salz löst sich zischend in Wasser.

Das beim Kochen der Auflösung sich abscheidende Salz ist bald aus $(\text{ThS})_2 + 3\text{H}$, bald aus $\text{ThS} + \text{H}$ (nach Berzelius aus $\text{ThS} + 2\text{H}$) zusammengesetzt und verliert sein letztes Wasser erst jenseits 232°.

Das *Doppelsulfat mit Kali* liess sich nicht in deutlichen Krystallen gewinnen. Es hat unter den gewöhnlichen Umständen bereitet die ihm von Berzelius ertheilte Zusammensetzung $\text{K}_2\text{S} + \text{ThS} + \text{H}$; aber wenn festes Kalisulfat bei 70° in einer Lösung des Thorerdesulfats digerirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Lösung in heissem Wasser wieder abscheiden gelassen wird, so bestehen die feinen Krystalle aus $2.\text{K}_2\text{S} + \text{ThS} + \text{H}$.

Chromsaure Thorerde bildet ein gelbes undeutlich krystallinisches Salz, $\text{ThCr} + 4\text{H}$, sowohl wenn das Hydrat in Chromsäure gelöst, als wenn Chlorthorium mit Chromsäure eingedampft wird. Seine Auflösung bleibt beim Kochen klar.

Molybdänsaure Thorerde schlägt sich bei Vermischen des Chlorthoriums mit molybdänsaurem Ammoniak als weisser flockiger Niederschlag zu Boden, der in Salzsäure sich löst und von Natron nicht völlig zersetzt wird.

Oxalsaure Thorerde, $\text{ThO} + \text{H}$, ist in Wasser ganz unlöslich und kaum in Oxalsäure oder verdünnten Mineralsäuren löslich.

Acetonsäure Thorerde, im Vacuo verdunstet, bildet tafelförmige Krystalle, die an der Luft verwittern. Sie scheinen 2 At. Wasser zu enthalten und bestehen bei 100° aus ThC_2HO_2 . Der Wasserverlust bei 100° war 9,77 p.C.

Essigsäure Thorerde entsteht, wenn Thorerdehydrat in nicht zu concentrirter Essigsäure gelöst oder wenn Chlorthorium mit Essigsäure behandelt wird. Die feinen nadel-förmigen Krystalle sind unlöslich in Wasser, kaum löslich in verdünnter Essigsäure und bestehen bei 100° aus $\text{ThC}_4\text{H}_2\text{O}_2$.

Weinsäure Thorerde fällt aus neutralen Thorerdesalzlösungen durch Weinsäure gallertartig, beim Verdunsten des Filtrats als weisses Pulver. Beide scheinen das basische Salz aus 3 At. Erde und 2 At. Säure (einbasiger) zu sein, ersteres wasserfrei, letzteres mit 1 At. Wasser verbunden.

Cyrenensäure Thorerde gleicht der vorigen, enthält aber anscheinend das neutrale Salz mit 6 At. Wasser.

Das *salpetersaure* Salz krystallisirt nicht.

2) Haloidsalze.

Chlorthorium ist aus wässriger Lösung nicht krystallisirbar, beim Erhitzen der trocknen Salzmasse hinterbleibt Thorerde. Durch Glühen der mit Kohle gemengten Thorerde im Chlorstrom erhält man ein theils krystallisirtes, theils pulvriges weisses Sublimat, welches erst jenseits 440° C. flüchtig ist, schnell Feuchtigkeit anzieht und unter Erhitzung in Wasser sich löst. Die Krystalle scheinen rhombische Prismen zu sein und bestehen aus ThCl .

Das *Doppelsalz mit Salmiak*, welches beim Eindampfen des Chlorürs mit Chlorammonium und Erhitzen (wie hoch?) der trocknen Salzmasse in Chlorwasserstoffgas entsteht, bildet eine gesinterte in Wasser lösliche Masse, die im Vacuo getrocknet aus $2.\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ThCl} + 4\text{H}$ besteht und bei 100° 3 At. Wasser verliert.

Das *Fluorthorium* scheidet sich bei Zusatz von Flusssäure zu Chlorthoriumlösung gallertartig und vollständig ab, verwandelt sich aber bald in ein weisses Pulver. Es

ist unlöslich in Wasser und Flusssäure, besteht aus $\text{ThF} + 2\text{H}$ und verliert sein Wasser bei 200° noch nicht vollständig. Mit Fluorkalium bildet es ein in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches bei 100° aus $\text{KF} + 2.\text{ThF} + 4\text{H}$ besteht und durch Kochen frisch gefällten Thorerdehydrats mit einer concentrirten Lösung sauren Fluorkaliums und Fluorwasserstoffsäure zu bereiten ist. Ein anderes Doppelsalz $\text{KF} + 4.\text{ThF} + \text{H}$ bildet sich beim Vermischen einer sauren Lösung von Thorerde in Salzsäure mit saurem Fluorkalium, und noch ein anderes $2.\text{KF} + 7.\text{ThF} + 3\text{H}$, wenn statt des sauren neutrales Fluorkalium angewendet wird.

Das *Jodthorium* ist nicht gut krystallisirbar und bräunt sich am Licht.

Das *Aequivalent* der Thorerde, welches der Verf. aus den Analysen des Sulfats, Kalidoppelsulfats, Acetats, Oxalats und Formiats ermittelt hat, stellt sich nahezu mit dem Berzelius'schen (67,5) gleich und der Verf. setzt es = 67,16, also das Aequivalent des Metalls = 59,16 ($\text{H} = 1$). Aber die erhaltenen Zahlen sind in den einzelnen Versuchsreihen sehr abweichend, so ergab sich aus der schwefelsauren Thorerde im Mittel aus 4 Bestimmungen 67,35 mit den Schwankungen 66,33—68,03, aus der essigsäuren Thorerde mit den Extremen 67,06 und 68,40, aus dem ameisensauren Salz 68,45, aus dem Oxalat 65,85. Trotz dessen hat sie der Verf. alle verwendet zur Berechnung des Mittels. Die Acten über das Aequivalent des Thoriums sind somit noch nicht geschlossen.

In dem Nachlass Mosander's fand sich ein wenig „schwefelsaure Thorerde aus Euxenit“ vor, welche rein war. Der Verf. hat aber aus dem Euxenit von Arendal keine Thorerde zu gewinnen vermocht und vermuthet desshalb, dass Mosander entweder eine Varietät des Euxenits oder ein anderes dem Euxenit ähnliches Mineral benutzt hat.

Das Metall *Thorium* stellte der Verf. aus Chlorthorium mittelst Natrium oder Kalium dar und erhielt es als dunkelgraues Pulver von 7,657—7,795 spec. Gew. Dasselbe verbrennt an der Luft mit starkem Glanz, zersetzt Wasser nicht und wird von Schwefelsäure nur in der Wärme ge-

löst. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, in Chlorwasserstoffsäure um so schwerer, je dichter es ist.

Von den anderen Verbindungen hat der Verf. noch das Schwefelmetall und das Stickstoffthorium untersucht.

Schwefelthorium wurde durch starkes Glühen von Thorerde in einem Gasgemenge von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff bereitet. Es ist schwarz, gerieben grau und metallglänzend und geht beim Glühen an der Luft in Thorerde über. In Chlorwasserstoffsäure ist es unveränderlich, von Salpetersäure nur schwer angreifbar; in Königswasser löst es sich vollständig auf. Mit schmelzendem Kalihydrat zersetzt es sich in Schwefelkalium und Thorerde, mit Chlor in Chlorthorium, welches sublimirt. Sein spec. Gew. ist = 8,29, seine Zusammensetzung ThS , denn es hinterliess 88,44 und 79,09 (soll wohl heissen 89,09) Thorerde. Die Rechnung verlangt 89,35 p.C.

In Wasserstoff geglüht verliert es keinen Schwefel.

Wendet man bei der Darstellung des Schwefelmetalls schwächere Glühhitze an, so bildet sich anscheinend das Oxysulfuret $\text{ThS} + 2\text{Th}$, welches beim Rüsten 84,14, 84,12, 84,60 p.C. Thorerde hinterliess. [Hier muss ein Irrthum obwalten; die Formel $\text{ThS} + 2\text{Th}$ hinterlässt beim Glühen 96,18 p.C. Thorerde. D. Red.]

Stickstoffthorium oder Thoriumamid scheint ein kleiner Gemengentheil des Präparates zu sein, welches beim Glühen von Thorerde oder Chlorthorium in Ammoniak oder von Ammonium-Thoriumchlorid in Chlorwasserstoff, bis kein Salmiak mehr entweicht, sich bildet. Es ist ein weisses lockeres Pulver, das mit Wasser gewaschen beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und überwiegend aus Thorerde besteht.

LX.

Ueber einige basische Kupfersalze

hat F. Field (Phil. Mag. Vol. 24. No. 159. p. 123) einige neue Analysen mitgetheilt.

1) *Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd*. — Die Analysen dieses basischen Salzes, welche von Zeit zu Zeit von Chemikern veröffentlicht worden sind, sind nicht sonderlich übereinstimmend, indem der Kupferoxydgehalt in einzelnen Fällen bis zu einer Differenz von 3 p.C. variirt, so dass die Formel zwischen $4.\text{CuO}, \text{SO}_2, 4.\text{HO}$ und $4.\text{CuO}, \text{SO}_2, 3.\text{HO}$ zu liegen scheint.

Das Mineral Brochantit kann sicherlich als 4fach-basisches Salz mit 4 Atomen Wasser angesehen werden. Die Analyse von Berthier, welcher eine Probe aus Mexiko analysirt, und eine von Field ausgeführte Analyse einer Probe aus Andacollo in Chile stimmen gut überein.

	Mexiko.	Chile.
Kupferoxyd	66,20	66,94
Schwefelsäure	16,60	16,59
Wasser	17,20	16,47
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Das spezifische Gewicht der chilenischen Probe fand Field zu 3,81.

Das künstliche Salz von dieser Zusammensetzung erhielt Field, indem er eine kleine Quantität kaustischen Kalis zu einem grossen Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd fügte und einige Zeit kochte. Die Substanz wurde viele Tage lang gewaschen, bis sich im Filtrat keine Spur von Schwefelsäure und Kupferoxyd mehr entdecken liess.

Das grüne Pulver wurde bei 212° F. getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor.

Resultate der Analyse:

CuO (Cu = 31,7)	67,51
SO ₂	16,98
HO (durch Differenz)	<hr/> 15,51
	<hr/> 100,00

Diess führt zu der Formel:



welche folgende Zahlen involvirt:

4. CuO	67,63
SO ₃	17,94
4. HO	15,33
	100,00

Das Kupferoxyd wurde nach 2 Methoden bestimmt:

1) Durch Auflösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure, Fällen mit Kalilauge u. s. w., und 2) durch Erhitzen des Salzes zur Weissgluth in einem Platintiegel, wobei der Rückstand keine Spur Schwefelsäure enthielt.

Wendet man statt des kaustischen Kalis eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk an (indem das schwefelsaure Kupferoxyd im Ueberschuss vorhanden ist), so besteht der grüne Niederschlag gänzlich aus Oxychlorid, meistens von der Formel $3. \text{CuO}, \text{CuCl}, 4. \text{HO}$, bisweilen (abhängig von der Länge der Zeit, während welcher man kocht) von der Formel $3. \text{CuO}, \text{CuCl}, 6. \text{HO}$. Diess ist in so fern von einigem Interesse, als das natürliche Oxychlorid (Atakamit), welches in der Regel 4 At. Wasser enthält, bisweilen mit 5 At. gefunden wird; und Berthier analysirte vor vielen Jahren eine Probe aus Cobija (Bolivia), welche 6 At. enthielt.

Die von Field dargestellte künstliche Verbindung stimmt in ihrer Zusammensetzung mit der von Berthier analysirten sehr gut überein.

	Natürlich.	Künstlich.	Berechnet.
3. CuO	50,00	49,85	49,56
CuCl	28,25	28,02	28,01
6. HO	21,75	22,13	22,43
	100,00	100,00	100,00

Wenn unterchlorigsaures Natron statt des unterchlorigsauren Kalks angewendet wird, so fällt dieselbe Verbindung (Kupferoxychlorid) nieder; wenn man aber bei der Darstellung des unterchlorigsauren Natrons das Alkali nicht vollkommen sättigt, so enthält der Niederschlag, wie zu erwarten, beide basische Salze.

2) *Kupferoxychlorid.* — Die Niederschläge, die entweder durch die kaustischen Alkalien oder durch die unterchlor-

rigsauren Salze der Alkalien (bei Ueberschuss von Kupfersalz) hervorgebracht werden, scheinen unter den meisten Umständen identisch zu sein, nämlich $\text{CuCl}, 3.\text{CuO}, 4.\text{HO}$; aber es scheinen auch noch andere Oxychloride zu existiren; Gladstone erhielt gelegentlich die Verbindung $2.\text{CuO}, \text{CuCl}, \text{HO}$.

3) *Basisch-salpetersaures Kupferoxyd*, ($4.\text{CuONO}_5, 3.\text{HO}$) oder ($\text{CuONO}_5, 3.\text{CuOHO}$), w nach Graham ($3.\text{CuO}, \text{NO}_5, \text{HO}$). Diese basische Verbindung erlangt man entweder durch Erhitzen des gewöhnlichen salpetersauren Kupferoxyds oder durch theilweise Zersetzung seiner Lösung durch die kautischen Alkalien. Wenn unterchlorigsaure Salze zu salpetersaurem Kupferoxyd gefügt werden, so besteht der Niederschlag ganz aus Oxychlorid.

Field gelang es vor einigen Jahren, schöne Krystalle dieser basischen Verbindung zu erhalten, indem er das salpetersaure Salz mehrere Wochen einer ganz mässigen Hitze aussetzte. Die resultirende Masse zeigte aus einander gebrochen im Innern eine Masse glänzender Prismen von bläulichgrüner Farbe, vollkommen unlöslich in Wasser. Die Analyse lieferte 66,48 p.C. Kupferoxyd, übereinstimmend mit den Formeln von Gerhardt und Gladstone.

	Berechnet.	Gefunden.
4. CuO	66,22	66,48
NO ₅	22,51	
3. HO	11,27	
	100,00	

Fassen wir Alles zusammen, so ergibt sich:

Kali zu überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd gefügt, erzeugt die Verbindung:



Unterchlorigsaures Alkali giebt unter diesen Umständen:



und unter gewissen Umständen:

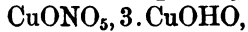


Kali zu Kupferchlorid gefügt, giebt:

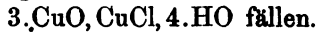


und die nämliche Verbindung entsteht auch auf Zusatz eines unterchlorigsauren Alkalis,

Kali zu salpetersaurem Kupferoxyd gefügt erzeugt:



während unterchlorigsaure Alkalien



Ueberschüssiges Kali in der Kälte zu einem löslichen Kupfersalze gefügt erzeugt das blaue Kupferoxydhydrat, welches bei 120° F. sich etwas schwärzt und bei 212° F. alles Wasser verliert.

LXI.

Ueber das Spectrum der Chlorchromsäure.

Von

F. Gottschalk und **E. Drechsel.**

(Hierzu Tafel I, Fig. 1.)

Die gelbrothen Dämpfe der Chlorchromsäure, CrClO_2 , ertheilen der nichtleuchtenden Gasflamme eine eigenthümliche blassviolette Färbung, ähnlich der Kaliflamme, aber viel blässer. Um das Spectrum derselben zu untersuchen wurde mittelst eines Gasometers atmosphärische Luft oder besser Sauerstoffgas über die in einer Kugelhöhre sich befindende Substanz geleitet und so eine stetige Verdampfung derselben bewirkt. Der Dampf trat aus dem in eine feine Spitze ausgezogenen Ende der Kugelhöhre in eins der Luftlöcher eines Bunsen'schen Brenners. Die Flamme strahlte jetzt in einem ziemlich intensiven, blass violetten Lichte. Das schöne Spectrum der Flamme ist in der Zeichnung Taf. I, Fig. 1 unter *C* abgebildet. Mittelst eines Steinheil'schen Apparates im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann, für welchen, wie auf der beigegebenen Zeichnung in *a*, wo sich die Lage einiger besonders charakteristischer Linien angeben findet, angedeutet ist, wenn der linke Rand von $\text{Na}\alpha = 100$ ist, $\text{K}\alpha = 71$, $\text{K}\beta = 190$, $\text{Li}\alpha = 83,5$

$\text{Sr}\delta = 148,6$, $\text{Tl} = 116$, $\text{Rb}\beta$ u. $\alpha = 176$ und 177 , ergaben sich:

I. drei violette Linien, $\alpha = 172-172,5$, $\beta = 170,3-171$,
 $\gamma = 169,5-170$;

II. acht grüne Linien in drei Gruppen, nämlich

1. $\delta = 120,5-121$, $\mu = 119-119,8$, $\nu = 117-118$,

2. $\iota = 114,5-115,5$, $\kappa = 112,5-113,5$, $\xi = 110,3-111,3$,

3. $\epsilon = 108-108,8$, $\lambda = 106,3-107$;

III. eine gelbe Linie $\zeta = 101,8-102,3$;

IV. drei orange Linien $\eta = 95,3-96$, $\omicron = 93,3-94,3$
 $\pi = 91,6-92,6$;

V. zwei rothe Linien $\vartheta = 88-89,3$ und $\rho = 81,3-82,5$

Zur näheren Charakterisirung des Chlorchromsäurespectrums ist noch Folgendes zu erwähnen. In Bezug auf die Helligkeit der einzelnen Linien sind vier Grade zu unterscheiden. Helligkeit ersten Grades zeigen die Linien α , β , γ , δ , Helligkeit zweiten Grades ϵ , ζ , η , ϑ , dritten Grades ι , κ , λ , und vierten Grades μ , ν , ξ , \omicron , π , ρ . Von dem Streifen Grün δ auf $120,5-121$ erstreckt sich bis in die Nähe der dreifach violetten Linie α , β , γ , etwa bis 165 , ein aus dem Grünen ins Blaue und Violette übergehender Schein, wie er in der Zeichnung durch Schraffiren versinnlicht ist. Die violetten Linien liegen ganz isolirt im Dunkeln, und über sie hinaus sieht man weder Streifen, noch eigenthümliches Spectrallicht. Die grünen Linien bilden drei Gruppen, nämlich die beiden dreifachen δ , μ , ν , und ι , κ , ξ , und die zweifache ϵ , λ ; bei schwachem Dampfströme erscheint jede dieser Gruppen als einfach breiter Streifen. Ebenso verhält es sich mit den violetten Streifen, welche bei schwachem Dampfstrom einfach, bei etwas stärkern aber dreifach erscheinen. Die 8 grünen Linien sind besonders interessant wegen ihrer verschiedenen Intensität. Die erste Gruppe wird gebildet von der hellsten Linie des Spectrums, von δ und von zwei anderen, μ und ν , deren Helligkeit vierten Grades ist; dann folgt die zweite Gruppe, bestehend aus zwei Linien (dritten Grades, ι und κ und einer vierten ξ , und zuletzt die dritte, bestehend aus ϵ zweiten und λ dritten Grades. Zwischen ζ und λ und η und ξ ist für das erstere ein aus dem Gelben ins Grüne, für das zweite ein aus dem

Orange ins Gelbe übergehender Schein vorhanden. Bei stärkerem Dampfströme tauchen neben der schönen orange Linie η noch zwei Linien vierten Grades σ , π in derselben Farbe auf. Vom linken Rande der rothen Linie δ erstreckt sich ein rother Schein bis etwa 84,3, dann folgt ein schwarzer Zwischenraum und dem aufmerksamen Auge erscheint bei längerem Beobachten noch eine zweite rothe Linie ρ von nur geringer Intensität auf 81,3—82,5.

Bei Anwendung von Sauerstoff erschienen die Streifen deutlicher als bei atmosphärischer Luft. Leitet man ersten in starkem Ströme über die Chlorchromsäure, so dass von den stetig sich folgenden kleinen Explosionen des Gases und des Sauerstoffs sich ein eigenthümliches Rauschen der Flamme vernehmen lässt, und ausserdem ein starker Dampfstrom in dieselbe gelangt, so wird das Spectrum so intensiv leuchtend, dass das Auge den Glanz der Streifen und des ausser ihnen noch vorhandenen oben erwähnten eigenthümlichen Spectrallichtes kaum zu ertragen vermag. Besonders schön ist in diesem Falle der dreifach-violette Streifen α , β , γ ; β und γ stehen näher bei einander als α , wie auch aus der Zeichnung und aus obigen Zahlenangaben ersichtlich ist. Bei Betrachtung dieses schönen dreifachen Streifens wird man unwillkürlich an die schöne violette Doppellinie α , β des Rubidiums erinnert, und es scheint interessant, die Lage derselben mit der des Chlorchromsäurestreifens α , β , γ zu vergleichen. Für den von uns benutzten Apparat des Herrn Prof. Erdmann liegt nach oben angeführten Daten $R\beta\alpha$ und β auf 177 und 176 der Salleron'schen Scala, die violette α der Chlorchromsäure aber auf 172. Es ist also der violette Antheil der Chlorchromsäureflamme nur unbedeutend weniger brechbar als das violette Licht der Rubidiumflamme.

Weder Chlor, für sich in die Flamme geleitet, noch Chromchlorid- und Chlorturverbindungen, auf einem Platinrührhütchen geglüht, gaben mit Bunsen'scher Flamme eigenthümliche Spectren, und ist daher die Chlorchromsäure ihrer leichten Verdampfbarkeit halber die geeignetste Chromverbindung zur Beobachtung des diesem Elemente eigenthümlichen Spectrums. Das in dieser Verbindung vor-

handene Chrom verbrennt in der Flamme zu Chromoxyd, es beschlägt Platin in dieselbe gehalten mit einem grünen Anfluge.

Wird eine genügende Menge Chlorchromsäure in einem Probirröhrchen zum Sieden gebracht und dasselbe vor den Spalt des Spectralapparates gehalten, so verschwindet, mit Ausnahme eines schmalen Streifens Roth, sämmtliches Spectrallicht einer leuchtenden Flamme, indem es von den tiefrothen Dämpfen absorbirt wird.

LXII.

Ueber das Cäsium.

(Hierzu Taf. I, Fig. 2.)

Mit Bezug auf die kürzlich von Allen und Johnson veröffentlichte Arbeit über das Aequivalent des Cäsiums (s. dies. Journ. LXXXIX, 154) theilt R. Bunsen (Pogg. Ann. CXIX, 1) weitere Versuche über das Aequivalent des Cäsiums und Berichtigung der Annahme Allen's und Johnson's über Lage und Zahl der Spectrallinien des Cäsiums mit.

Der Verf. war nicht in der Lage, wie die amerikanischen Gelehrten, über grössere Mengen Cäsiumchlorids verfügen zu können. Seine ganze Ausbeute aus 30000 Pfd. Dürkheimer Soolwasser betrug nur $1\frac{1}{2}$ Grm. reines Chlorcäsium und das aus $\frac{1}{2}$ Pfund Chlorrubidium aus Lepidolith abgefallene ungefähr eben so viel. Mit diesen Mengen hat der Verf. die Bereitung eines völlig reinen Cäsiumpräparates auf eine andere Art als Allen und Johnson (s. dies. Journ. LXXXVIII, 82) vorgenommen. Sich stützend auf die Eigenschaft des neutralen weinsauren Cäsiums, welches sehr leicht an der Luft zerfliesst, während die sauren Tartrate des Rubidiums und Cäsiums luftbeständig sind, stellte der Verf. aus einem Gemenge von bekanntem Rubidium- und Cäsiumgehalt die kohlen-sauren Salze dar, setzte dazu ein wenig mehr Weinsäure als nöthig war,

um das Cäsium gerade in neutrales und das Rubidium in saures Tartrat zu verwandeln, dampfte zur Trockne und überliess auf einem mit Papierfilterchen versehenen Trichter die Salze einer feuchten Luft. Das abtropfende weinsaure Cäsiumoxyd wurde in Chlorid verwandelt und bedurfte einer reinigenden Behandlung mit Platinchlorid, da es Kali und Lithion aus der Weinsäure aufgenommen hatte. Nachdem diese vollbracht, gaben die Producte der 4., 5. und 6. Reinigung bei der Analyse unter sich hinreichend übereinstimmende, mit denen der amerikanischen Chemiker nahe zusammenfallende Zahlen, aus denen das *Aequivalent des Cäsiums* = 133,0 abgeleitet werden kann. [Allen und Johnson fanden 133,03, Bunsen 132,99].

Die frühere Angabe, dass das Chlorcäsium an feuchter Luft deliquescirt, hält der Verf. auch für das spectroscopisch völlig reinste Präparat aufrecht gegen den Widerspruch Allen's und Johnson's und glaubt, dass die Letzteren trotz ihrer deutlichen Angabe „feuchte Atmosphäre“ dennoch die Prüfung nicht in einer wirklich feuchten Luft vorgenommen haben.

Was die Bemerkung der amerikanischen Gelehrten betrifft, dass sie 7 Linien im Spectrum mehr auffanden, als Bunsen-Kirchhoff, so verweist der Verf. auf seine und Kirchhoff's nachdrücklich hervorgehobene Vorerinnerung, dass in ihren Tafeln *nur* die Linien aufgenommen seien, welche die schärfste Charakteristik des Metalls abgeben. In Bezug auf die Lage der Spectrallinien ist eine Abweichung vorhanden. Der Verf. hat auf Grund der Angaben der Herren Allen und Johnson, nach welchen in ihrem Spectroskop die Natriumlinie bei 100 und die blaue Strontiumlinie bei 156 lag, eine Reduction auf die Tafel von Fresenius (Zeitschr. 1862. Heft 1, Fig. 2) vorgenommen und dann völlige Uebereinstimmung mit den seinigen und Kirchhoff's gefunden. Als Berichtigung seiner und Kirchhoff's Tafeln fügt der Verf. hinzu, dass im Spectrum des Cäsiums durch Verschulden der lithographischen Anstalt 3 Linien gezeichnet sind, welche gar nicht im Cäsium-spectrum vorkommen.

Die von A. und J. mit XV bezeichnete Linie fällt nicht mit Fraunhofer's E zusammen, sondern es ist die Linie XVI.

Schliesslich giebt der Verf. eine Methode an, mittelst deren die Ablesungen verschiedener Spectroskope vergleichbar zu machen sind. „Um ähnlichen Irrungen, wie sie in der vorliegenden Mittheilung besprochen sind, vorzubeugen“, sagt der Verf., „und die numerische Vergleichung verschiedener Spectralangaben zu erleichtern, geben wir in Taf. I (vergl. Taf. I, Fig. 2 zu diesem Bande) die graphische Darstellung der ursprünglichen bei Einstellung des Prismas auf das Minimum der Ablenkung erhaltenen Beobachtungen, denen die in unserem früheren chromolithographischen Spectren in reducirtem Maasse verzeichneten Leitlinien entnommen sind. Die Ordinaten der Contouren der kleinen geschwärzten Flächen, auf die Scale, als Abscissenlinie bezogen, stellen die Lichtstärke der einzelnen Linien in ihrer charakteristischen Abstufung dar und beziehen sich auf eine Spaltbreite und Flammentemperatur, bei der die feine helle Linie auf der breiten Linie *Ca* anfängt scharf und deutlich erkennbar zu werden. Es betrug diese Spaltbreite den vierzigsten Theil des Zwischenraumes zwischen der Natriumlinie und der Lithiumlinie α . Die continuirlichen Spectren, welche einige Stoffe geben, sind der Deutlichkeit wegen besonders gezeichnet und auf den oberen Rand der Scale als Abscissenlinie bezogen. Um diese Tafel, welche sich auf die Scale unseres Spectralapparats bezieht, für die Scale irgend eines anderen Instruments, das wir der Kürze wegen mit *B* bezeichnen wollen, brauchbar zu machen, genügt es einfach, sich eines reducirten Maasstabes zu bedienen, den man an die einzelnen Spectren legt und statt der auf der Tafel befindlichen Scale zur Ablesung benutzt. Zur Herstellung dieses Maasstabes dienen die zu unterst der Spectrentafel I, Fig. 2 gezeichneten Striche, welche die auf unsere Scale bezogene Entfernung der Linien *Ka* α , *Li* α , *Na*, *Tl*, *Sr* δ , *Rb* α und *Ka* β darstellen. Die Ablesung dieser Linien bezieht sich auf denjenigen Rand derselben, welcher bei Veränderung der Spaltbreite fest bleibt. Man liest an der Scale des Instruments *B* die Lage dieser Linien ab und

schreibt an jede derselben die ihr zugehörige abgelesene Zahl. Dadurch erhält man eine Reihe fixirter Scalenwerthe des für das Instrument *B* herzustellenen Maasstabes, und diesen selbst, wenn man die zwischen jenen fixirten Scalenwerthen liegenden Scalentheile interpolirt und aufträgt. In diesen mit numerirten Zehner- und Fünferstrichen versehenen, auf ein Lineal übertragenen Maasstab wird nur die Natronlinie eingezeichnet. Legt man dann den Maasstab an irgend eines der Spectren so an, dass seine Natronlinie auf der Taf. I, Fig. 2 bei 50 coincidirt, so giebt derselbe die Lage aller Linien für die photographische Scale des Instruments *B* richtig an. Ist man durch dieses Hülfsmittel über die Lage einer fraglichen Linie orientirt, so kann man sich dann noch leicht mittelst des Spaltprismas über die völlige Identität derselben vergewissern.“

LXIII.

Ueber den Isomorphismus des Arsens Antimons und Wismuths.

Als Vervollständigung zu den früheren Mittheilungen von Nicklès über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. LXXIX, 14, LXXXV, 253 und LXXXVII, 235) entnehmen wir einer Monographie des Verf. (*sur les relations d'isomorphisme, qui existent entre les métaux du groupe de l'azote. Nancy 1862*) die Beschreibung einer Anzahl Doppelsalze, welche aus dem Haloidsalz eines Alkalimetalls und einem solchen von Wismuth oder Antimon bestehen und zwar letztere entweder in Gestalt von Bromür oder Jodür oder Jodochlorür oder Jodobromür.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Doppelsalze sind folgende: ihre Farbe wechselt zwischen Gelb und Schwarz durch alle Mitteltöne; die schwarzen enthalten einen Ueberschuss von Jod, nach dessen Entfernung ein lebhaftes Roth eintritt, und sind ausgezeichnet durch die Entwicklung

hemiedrischer Flächen ihrer Krystalle. Sie enthalten alle Krystallwasser, zersetzen sich aber mit Wasser in Oxyhaloidsalze. In der Wärme zerlegen sie sich und mit kohlen-sauren Alkalien ebenfalls. Einige von ihnen lösen sich in absolutem Alkohol oder Eisessig, andere nur in gesättigten Lösungen eines alkalischen Chlorürs, Bromürs oder Jodürs.

Sie zerfallen in drei Gruppen, von denen die erste aus $H_3M + 2(HM') + 5\dot{H}$, die zweite aus $H_3M + HM' + 4\dot{H}$, die dritte aus $H_3M + HM' + 2\dot{H}$ besteht; die erste krystallisirt rhombisch (einaxig), die zweite quadratisch, die dritte schief rhombisch. In den obigen Formeln bezeichnet H das Halogen, M Wismuth oder Antimon und M' das Alkalimetall.

Ammonium-Wismuth-Bromür, $BiBr_3 + 2(NH_4Br) + 5\dot{H}$, erhält man auf mehrfache Art, hauptsächlich durch directe Vereinigung der beiden Bromüre mittelst Schmelzen und Behandlung mit einem seiner Lösungsmittel; durch Erhitzen des Bromwismuth-Aethers mit Bromammonium und Krystallisiren aus Alkohol oder Eisessig; und durch Erhitzen von Bromwismuth, Bromammonium und Alkohol unter Druck. Die Krystalle dieses Salzes sind urangelb, dichroitisch und je nach dem verschiedenen Lösungsmittel, aus dem sie sich absetzen, ungleich entwickelt.

Ammonium-Wismuth-Chlorobromür, $Bi, 2.NH_4(ClBr)_5 + 5\dot{H}$, bildet sich bei Behandlung einer gesättigten Salmiaklösung mit Brom und gepulvertem Wismuth. Die zerfliesslichen etwas dichroitischen Krystalle haben dieselbe Form wie die vorige Verbindung und verhalten sich eben so gegen Wasser, womit sie sich in Oxychlorür und Oxybromür zerlegen.

Kalium- und Ammonium-Antimonjodür, welchem Schiffer die Formel $3.KJ + 2.SbJ_3 + 6\dot{H}$ und $3.NH_4J + 2.SbJ_3 + 6\dot{H}$ ertheilt hat, zählt wegen der Isomorphie mit den vorigen Salzen der Verf. zu dieser Gruppe und giebt ihnen daher die Formeln $2.KJ + SbJ_3 + 5\dot{H}$, resp. $2.NH_4J + SbJ_3 + 5\dot{H}$. Man bereitet diese Salze auf dieselbe Weise wie das vorige und wendet als Lösungsmittel gewöhnlichen Alkohol an.

Ammonium-Antimonjodür, $\text{NH}_4\text{J} + \text{SbJ}_3 + 4\text{H}$, scheidet sich ab, wenn eine gesättigte Salmiaklösung mit Jod und gepulvertem Antimon behandelt wird. Erst bei weiterer Verdampfung der Mutterlaugen bildet sich das Ammonium-Antimonchlorür. Die rothen Krystalle gehören dem quadratischen System an und zersetzen sich mit Wasser augenblicklich, sie neigen dazu, einen kleinen Ueberschuss von Jod einzuschliessen und dann gewisse hemiedrische Flächen anzunehmen. Für die medicinische Anwendung des Jods und Antimons empfiehlt der Verf. diese Verbindung statt des einfachen Antimonjodürs.

Wenn man bei der Bereitungsweise dieses Salzes neben Antimon gleichzeitig Wismuth anwendet oder die Mutterlauge des vorigen Salzes mit der des Ammonium-Wismuthjodürs vermischt, so bilden sich schwarze quadratische Krystalle eines Salzes, in welchem Wismuth und Antimon als isomorphe Bestandtheile vorhanden sind: $\text{NH}_4\text{J} + (\text{SbBi})\text{J}_3 + 4\text{H}$. Diese geben ein rothes Pulver und werden durch Schwefelwasserstoff sofort geschwärzt.

Natrium-Wismuthjodür, $\text{NaJ} + \text{BiJ}_3 + 2\text{H}$, scheidet sich aus einer mit Jod und Wismuth behandelten gesättigten Kochsalzlösung nach Monaten in grossen monoklinischen bräunlichschwarzen Prismen von der Gestalt des Rohrzuckers aus. An der Luft überziehen sich die Krystalle mit einer grauen Haut, zerrieben geben sie ein rothes Pulver, welches bei 100° schwarz und an feuchter Luft wieder roth wird.

Ammonium-Wismuthjodür, $\text{NH}_4\text{J} + \text{BiJ}_3 + 2\text{H}$, auf analoge Art wie das vorige Salz bereitet, bildet schwarze glänzende Nadeln, welche mit Wasser ein braunes Pulver geben, während die anderen Jodwismuthsalze ein gelbes oder weisses Oxyjodür liefern. Es bildet sich auch in einer mit Jod und Wismuth behandelten alkoholischen Lösung von Jodammonium, aber die Krystalle haben dann ein etwas anderes Aussehen in ihrer Form. Ueberhaupt sind die Krystalle dieser Verbindung nie so deutlich ausgebildet als die der Natriumverbindung und dasselbe gilt von der folgenden.

Kalium-Wismuthjodür, $\text{KJ} + \text{BiJ}_3 + 2\text{H}$, wird auf die entsprechende Art wie die vorigen Doppelsalze gewonnen und gleicht ihnen in vielen Beziehungen, an seinen Krystallen finden sich jedoch Flächen, welche die beiden vorigen nicht besitzen.

Auch unter diesen Salzen kann in die Natriumverbindung das Antimon als isomorpher Bestandtheil neben Wismuth eintreten, und man erhält kleine bestimmbare Krystalle $\text{NaJ} + (\text{BiSb})\text{J}_3 + 2\text{H}$ von brauner Farbe. Und auch Arsen kann neben Antimon und Wismuth eintreten.

Ausser den genannten in drei Gruppen zerfallenden Salzen hat der Verf. noch einige andere gewonnen:

Kalium-Antimonjodür, $\text{KJ} + \text{SbJ}_3 + 3\text{H}$, in schönen braunrothen rhomboidalen Prismen, die ein rothes Pulver zerrieben geben. Sie entstehen bei der Behandlung von Jodkaliumlösung mit Jod und Antimon und scheiden sich erst nach Monaten aus. Bei Anwendung eines Jodüberschusses erhält man schwarze vierseitige Tafeln mit 81,46 p.C. Jodgehalt und von anscheinend sehr complicirter Zusammensetzung, welche allmählich Jod abdunsten lassen und dann 73,7 p.C. Jod enthalten, eine Menge, welche sich sowohl der Formel $\text{KJ} + \text{SbJ}_3 + 3\text{H}$ als auch der von Schaeffer (Pogg. Ann. CIX, 612) für die rechtwinkligen schwarzen Blätter gegebenen $3.\text{KJ} + 2.\text{SbJ}_3 + 6\text{H}$ anpasst.

Eine Verbindung $3(\text{KJ} + \text{SbJ}_3) + \text{H}$ entsteht, wenn Jodkalium und Antimon mit absolutem Alkohol übergossen, und Jod eingetragen wird. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in rothen Prismen aus, die schnell trübe werden. [Sollte das Salz nicht vielmehr wasserfrei sein, da der Wasserverlust des über Schwefelsäure getrockneten Salzes nur 0,424 p.C. betrug? D. Red.]

Ammonium-Wismuthbromür, $\text{NH}_4\text{Br} + \text{BiBr}_3 + 5\text{H}$, scheidet sich aus einer Lösung von Bromammonium in Bromwismuthäther beim Erkalten in gelben Nadeln aus; es entsteht auch stets als Nebenproduct bei der Bereitung des ähnlichen Salzes mit 2 Atomen Alkalibromür (s. oben) und findet sich neben diesem abgesetzt. Es zersetzt sich durch Wasser und macht den Alkohol milchig.

Wenn Jodwismuth mit Bromammonium behandelt wird, so setzt die Lösung einen gelatinösen braunen Niederschlag ab, und die gelbe Flüssigkeit liefert dann schöne rothe Krystalle, welche Brom und Jod neben Wismuth und Ammonium enthalten und aus $(\text{NH}_4, \text{Bi}), (\text{BrJ})_4 + 5\text{H}$ bestehen.

LXIV.

Ueber den festen Arsenwasserstoff.

Die Angaben über die Entstehungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung des festen Arsenwasserstoffs sind so abweichend, dass Dr. Wiederhold neue Untersuchungen darüber anzustellen sich bewogen fühlte (Pogg. Ann. CXVIII, 615).

Was die Entstehung anlangt, so bestätigt der Verf. die Angabe Soubeiran's, dass der durch Chlor aus gasförmigem Arsenwasserstoff abgeschiedene Körper nichts anderes als metallisches Arsen ist, aber das Zersetzungsproduct dieses Gases durch Luft, Salpetersäure oder Stickoxyd ein Gemenge von Arsen und festem Arsenwasserstoff. Ueber die Eigenschaften des letzteren weiss man nur wenig mehr, als was Magnus erforschte, dass er sich beim Erhitzen in seine Bestandtheile zerlege.

Da die bisherigen Darstellungsmethoden nur höchst geringe Ausbeute gaben, hat der Verf. nach verschiedenen anderen gesucht und ist dabei stehen geblieben, eine Legirung von 1 Th. Arsen und 5 Th. Zink mit Salzsäure von mittlerer Concentration zu behandeln. Die Legirung wird aus reinen Metallen in zugedektem Tiegel zusammengesmolzen und dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde im Windofen erhitzt, hierauf in kaltes Wasser granulirt.

Beim Eintragen der Granalien in Salzsäure beginnt heftige Gasentwicklung von Arsenwasserstoff und Wasserstoff, die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth, schliesslich braun und nach beendigter Reaction sammelt sich der

festen Arsenwasserstoff als rothbraunes Pulver am Boden des Gefässes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Nochmalige Behandlung mit Salzsäure und Waschen mit Wasser reinigt das Präparat bis auf einen kleinen Kohlegehalt, welcher selbst dem mehrmals sublimirten Arsen anhängt.

Die Analyse wurde folgendermaassen angestellt: man zerlegte die bei 100° getrocknete Substanz durch Erhitzen in einer Glasröhre und fing das entweichende Wasserstoffgas über Quecksilber auf, indem die Gasleitungsröhre in der nicht völlig mit Quecksilber gefüllten Messröhre oberhalb des Quecksilbers ausmündete und die Zunahme des Luftvolums nach der beendigten Zersetzung wurde als Wasserstoff in Rechnung gebracht. Das in der Verbrennungsröhre zurückbleibende Arsen wurde gelöst und der etwa hierbei sich vorfindende unlösliche Antheil fremder Substanzen in Abzug gebracht.

Drei übereinstimmende Analysen ergaben eine Zusammensetzung, welche zunächst der Formel As_2H entspricht, nämlich:

		Berechnet.
As	99,516	99,332
H	0,484	0,668

Dass der Wasserstoffgehalt zu gering ausgefallen ist, setzt der Verf. sowohl auf Rechnung einer theilweisen Verflüchtigung entweder des festen Arsenwasserstoffs oder eines Arsensuboxyds in Gestalt eines gelblichen Rauchs, als auch auf Rechnung einer Verdichtung von etwas Wasserstoff durch das äusserst fein vertheilte zurückbleibende Arsen.

Die Eigenschaften des festen Arsenhydrürs sind folgende: Es ist ein sehr voluminöses und specifisch leichtes rothbraunes Pulver vom Ansehen des Bleisuperoxyds, welches ursprünglich vielleicht gelb ist, aber durch das Licht sich dunkel färbt. In Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und amerikanischem Erdöl ist es unlöslich. Verbindungen mit anderen Körpern geht es nicht ein. Ob es sich unzersetzt beim Erhitzen verflüchtigt, ist zweifelhaft, aber wahrscheinlich. Bei 200° zerlegt es sich in seine Bestandtheile.

An der Luft angezündet verglimmt es mit gelber Flamme wie Zunder und hinterlässt arsenige Säure, Arsen und eine Kleinigkeit schwarzer Substanz, welche der Verf. für eine noch unbekannte Oxydationsstufe des Arsens ansieht. In reinem Sauerstoff verbrennt das Arsenhydrür mit blauweisser Flamme zu arseniger Säure und der vorerwähnten schwarzen Substanz.

Mit rauchender Salpetersäure oxydirt sich das Arsenhydrür unter Lichtentwicklung zu arseniger und Arsensäure, mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. schon in der Kälte ruhig. Andere verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. In erwärmter starker Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, in Königswasser unter Bildung von arseniger und Arsensäure; ebenso in Chlorwasser, unterchloriger Säure und deren Alkalisalzen.

In kochendem Wasser tritt nach längerer Zeit eine geringe Oxydation ein, indem arsenige Säure sich löst.

In Chlor-, Brom- und Jodgas zersetzt sich Arsenhydrür mit Feuerscheinung.

Wässrige Alkalien veranlassen allmähliche Zerlegung, schon in der Kälte, wobei Arsensäure sich bildet:

Auf den thierischen Organismus scheint das feste Arsenwasserstoff von schädlicher Einwirkung, wenigstens bemerkte der Verf., dass mit der Luft in die Nase eingeogene feine Theilchen eine Entzündung der Schleimhaut und Aufschwellung der unteren Nasenpartie veranlassten.

LXV.

Ueber eine neue Bildungsweise der Aldehyde.

Von

Dr. E. Carstanjen,

Assistent im Sonnenschein'schen Laboratorium in Berlin.

Die bisher bekannten Bildungsweisen der Aldehyde: Durch Oxydation der Alkohole, durch trockne Destillation der Salze der Fettsäurenreihe, durch Destillation dieser Salze mit ameisensaurem Kalk oder Baryt, durch wasserentziehende Mittel aus den Glykolen, durch trockne Destillation eiweissartiger Körper, haben bis jetzt nicht ausgereicht, eine vollständige homologe Reihe dieser interessanten Verbindungen aufzustellen, während andererseits die Schwierigkeit der Isolirung der bei manchen der vorerwähnten Prozesse gleichzeitig auftretenden Aldehyde ein Hinderniss war, genügend reines Material zu erhalten, um gründliche Untersuchungen über das Verhalten der einzelnen Aldehyde anstellen zu können.

Ich habe neuerdings gefunden, dass die Aldehyde, wie es scheint ganz allgemein, durch directe Oxydation der stickstoffhaltigen Basen der Alkoholradicale erhalten werden können, und glaube, dass die Darstellungsweise Gelegenheit geben wird, sowohl die Reihe der homologen Glieder der Aldehydgruppe zu vervollständigen, als auch einzelne noch wenig erforschte Aldehyde genauer zu untersuchen.

Uebergiesst man krystallisirtes übermangansaures Kali mit wässrigem Aethylamin, so geht die Anfangs violette Farbe der Lösung zuerst in grün über, sehr bald aber, und namentlich beim Schütteln, erwärmt sich die Masse heftig, färbt sich unter Aufschäumen intensiv braun und entwickelt den charakteristischen, stechenden Geruch nach Acetaldehyd. Leitet man das sich entwickelnde Gas in eine ammoniakalische Silberlösung, so scheidet sich sofort metallisches Silber aus, welches, wie gewöhnlich bei der Reduction

durch ein Aldehyd, die Wände des Gefässes mit einem schönen Metallspiegel überzieht. Zur genaueren Constatirung des Factums der Aldehydbildung wurden folgende Versuche vorgenommen:

Das aus übermangansaurem Kali und Aethylamin entwickelte Gas wurde durch ein Uförmiges Rohr geleitet, welches durch eine Kältemischung auf -20° abgekühlt war. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde der weitere Process durch mässiges Erwärmen des die Mischung enthaltenden Kölbchens unterstützt. In dem Uförmigen Rohr hatte sich eine ziemliche Menge Flüssigkeit angesammelt, die deutlich den stechenden Aldehydgeruch zeigte. Dieselbe wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengestellt und dann aus dem Wasserbade rectificirt, während die stark abgekühlte Vorlage völlig mit Ammoniak gesättigten Aether enthielt. Es schieden sich in derselben sehr bald weisse Krystalle ab, die mit Leichtigkeit als reines Aldehydammoniak erkannt werden konnten. Die Krystalle hatten den bekannten terpentinarartigen Geruch, verflüchtigten sich in der Wärme quantitativ und gaben beim Erhitzen mit SO_2 vom Neuen Aldehyd. Ein zweiter Theil des ursprünglich übergegangenen wässrigen Aldehyds gab mit sauren schwefligsauren Alkalien die bekannte Doppelverbindung. Als das ursprüngliche Destillat mit KO zur Trockne verdampft und mit arseniger Säure erhitzt wurde, trat der widerliche Kakodylgestank deutlich auf.

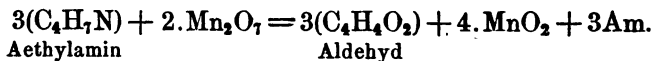
Nachdem so die Identität des Productes der Destillation von KO , Mn_2O_7 und Aethylamin mit dem auf andere Weise dargestellten Acetaldehyd constatirt war, versuchte ich zunächst zu entscheiden, ob sich aus Methylamin durch ein analoges Verfahren, das dem Holzgeist entsprechende Aldehyd, dessen Existenz bisher noch nicht constatirt ist, darstellen lassen würde. Das Methylamin stellte ich nach dem Verfahren von Hofmann dar, indem ich Jodmethyl in zugeschmolzenen Glasröhren auf Ammoniakflüssigkeit wirken liess und die Base aus ihrer Jodverbindung durch Destillation mit Kalilauge abschied. Leider gelang es mir auf diese Weise nicht, das Methylamin völlig frei von Dimethylamin und Trimethylamin zu erhalten. Mit der er-

haltenen, wie gesagt, nicht völlig reinen Basis wurde Wasser in der Kälte gesättigt und diese Flüssigkeit zum Versuche verwendet.

Die Einwirkung der Lösung auf das krystallisirte übermangansaure Kali war eben so heftig, wie beim Aethylamin. Die Uebermangansäure wurde rasch und unter erheblicher Wärmeentwicklung zersetzt, während sich ein stechend riechendes Gas entwickelte. Der Geruch desselben war dem des Acetaldehyds ähnlich, aber nicht völlig gleich, er zeigte vielmehr eine ganz charakteristische Eigenthümlichkeit, und erinnerte ausser an Aldehyd gleichzeitig an Ozon. In ammoniakalische Silberlösung geleitet, reducirte das Gas noch schneller wie das aus Aethylamin entwickelte Silber, ebenso bildete das Destillat von Methylamin mit übermangansaurem Kali, auf die vorhin beschriebene Weise behandelt eine krystallinische Doppelverbindung mit Ammoniak. Der Unreiheit des angewendeten Methylamins wegen unterbrach ich hier den Versuch, um aus Cyansäure-Methyläther zuerst vollkommen reines Methylamin darzustellen.

Ein Versuch, den ich mit käuflichen aus Häringslake gewonnenen Trimethylamin anstellte, gab Resultate, die es mir wahrscheinlich erscheinen lassen, dass sich bei der Oxydation eine dem Propylaldehyd identische oder isomere Verbindung gebildet habe, ich werde den Versuch mit reinem, aus Tetramethylammonium dargestellten Trimethylamin wiederholen und seiner Zeit darüber berichten.

Der chemische Vorgang bei der Oxydation der Alkoholbasen wird vielleicht durch folgende Gleichung ausgedrückt:



oder allgemein: Die Ammoniakbase spaltet sich in einen Kohlenwasserstoff und Ammoniak, von denen ersterer sich mit 2O zu einem Aldehyd vereinigt. Die von Mitscherlich zuerst ausgesprochene Ansicht, die Ammoniakbasen seien eben zusammengesetzt aus einem Kohlenwasserstoff und Ammoniak, dürfte durch die vorhin beschriebene Zersetzung derselben eine nicht unwesentliche Stütze erhalten.

Die vorhin erwähnten vorläufigen Versuche mit Trimethylamin scheinen zu zeigen, dass auch bei den Imid- und Nitrilbasen eine ähnliche Zersetzung durch Uebermangansäure hervorgerufen werden kann, wie es scheint lagern sich sogar die Kohlenwasserstoffatome zusammen, und wäre dann damit die Möglichkeit der Bildung einer ausserordentlich grossen Reihe von Aldehyden gegeben.

Ich bin damit beschäftigt, diesen Gegenstand zu untersuchen, und hoffe in nicht zu langer Zeit die erlangten Resultate mittheilen zu können. Auch die Ammoniumbasen von der Form $(C_nH_{n+1})_4N$ scheinen unter gewissen Umständen einer ähnlichen Zersetzung fähig zu sein. Herr Alex. Classen aus Aachen, der sich im Sonnenschein'schen Laboratorium mit Darstellung und Untersuchung einiger noch unbekannter Salze des Tetraäthylammoniumoxyds beschäftigt, und hierbei namentlich Verbindungen der Base mit oxydirenden Säuren, wie CrO_3 , Mn_2O_7 , WO_3 , MoO_3 etc. gewählt hat, glaubt unter den Producten der trocknen Destillation des zweifach-chromsauren Tetraäthylammoniumoxyds auch Essigsäure bemerkt zu haben, deren Anwesenheit sich durch einen, weiter als bis zum Aldehyd fortgeschrittenen Oxydationsprocess sehr wohl erklären liesse.

Ob ausser der Uebermangansäure auch andere oxydirende Agentien die Ueberführung der Ammoniakbasen in Aldehyde bewirken, habe ich erst zum Theil bestimmen können. Freie Chromsäure wirkt auf wässriges Aethylamin selbst beim Kochen nicht ein, ob diess aber bei höherem Druck, z. B. in zugeschmolzenen Glasröhren, geschieht, bleibt zu untersuchen. Ebenso beabsichtige ich das Verhalten von HO_2 gegen Ammoniakbasen zu prüfen.

Die Bildungsweise der Aldehyde aus den Alkoholbasen scheint übrigens nicht vereinzelt dazustehen, es sind wenigstens schon früher, bei der Oxydation natürlicher Alkaloide, Erscheinungen beobachtet, die, nach meiner Ansicht, grosse Analogie mit den vorhin beschriebenen zeigen. Dahin zu rechnen sind zum Beispiel die sehr interessanten von Wöhler und Blyth beobachteten Umänderungen, die das Narcotin durch oxydirende Agentien erleidet. Bei Einwirkung

von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder von Platinchlorid im Ueberschuss, oder von starker Salpetersäure, entsteht aus dem Narcotin ein einfacher zusammengesetztes aber stärkeres Alkaloid, das Cotharmin $C_{26}H_{15}NO_8$, während sich gleichzeitig noch zwei Körper bilden, von denen der eine schon früher als ein wirkliches Aldehyd, das Opianaldehyd (Opianylwasserstoff), der andere als die ihm zugehörige Säure die Opiansäure aufgefasst worden ist. Dem Narcotin wird die Formel $C_{42}H_{21}NO_{14}$ beigelegt, wäre nun der Bildungsprocess des Opianaldehyds aus dem Narcotin der von mir beschriebenen Bildungsweise der Aldehyde aus den Alkoholbasen ganz analog, d. h. träte einfach ein Atom NH_3 aus und $2O$ in die Verbindung ein, so erhielten wir die Gleichung:



Nach Anderson besitzt das Opianaldehyd die Formel: $C_{20}H_{10}O_8$. Man sieht die Zusammensetzungsdifferenz zwischen $C_{21}H_9O_8$ und $C_{20}H_{10}O_8$ ist nicht allzubedeutend und es wäre immerhin der Mühe werth, die bei dem hohen Aequivalent prekären Analysen des Narcotin und des Opianaldehyd genau zu wiederholen, um zu entscheiden, ob hier nicht eine völlige Uebereinstimmung mit der Bildung der Aldehyde aus den Alkoholbasen zu erzielen wäre.

Jedenfalls ist also schon früher die Bildung eines Aldehyds und der zugehörigen Säure durch directe Oxydation einer Stickstoff haltenden Basis nachgewiesen.

Blyth hat ferner nachgewiesen, dass das Coniin, welches schon deshalb eine gewisse Aehnlichkeit mit den Alkoholbasen besitzt, weil es sich als eine Imidbase, als Dibutyrylamin auffassen lässt, bei der Behandlung mit oxydirenden Substanzen in Buttersäure übergeht. Ebenso bildet sich aus dem Caffein durch Oxydation eine Säure, die Amalinsäure. Verschiedene andere stickstoffhaltige Alkaloide, die mit Oxydationsmitteln noch wenig untersuchte saure Körper bilden, können ebenfalls noch hierher gezogen werden.

Ob auch die dem Anilin homologen stickstoffhaltigen Basen durch Oxydation ähnliche Veränderungen erleiden, bleibt zu untersuchen, am passendsten würde man dabei als

Ausgangspunkt das Toluidin wählen, welches, wenn die Zersetzung eine analoge wäre, in Bittermandelöl, das Aldehyd der Benzoësäure übergehen müsste.

Berlin im Juli 1863.

LXVI.

Ueber Paracarthamin.

Von

W. Stein.

Wie ich schon früher mitgetheilt habe, lässt sich aus dem Melin sowohl als aus dem Meletin, wenn man deren weingeistige Lösung mit Natriumamalgam unter Zusatz von Salzsäure behandelt, ein rother Körper darstellen, dem ich vorläufig den Namen *Paracarthamin* gegeben habe. Es ist mit Schwierigkeiten verbunden, diesen Körper rein zu erhalten, theils weil er sich unter dem Einflusse der Luft verändert, theils weil der Zeitpunkt, bei welchem die Umwandlung des Melins und Meletins vollständig ist, sich nicht sicher erkennen lässt.

Nach der früher von mir mit einer kleinen Menge ausgeführten Analyse, fand ich darin C 55,206, H 5,867 und O 38,927. Verhältniss von H : O = 1 : 6,6. In neuerer Zeit habe ich dasselbe von einer anderen Bereitung über Schwefelsäure getrocknet, durch meinen Assistenten, Herrn Kleckl, analysiren lassen, und dieser fand in:

- 1) 0,1395 Substanz: Asche 0,0055, CO₂ 0,2735, HO 0,0695.
- 2) 0,1511 Substanz: Asche 0,0055, CO₂ 0,294, HO 0,0755.

In 100 Theilen der aschenfreien Substanz von:

	1.	2.
C	55,52	55,04
H	5,76	5,90
O	38,72	39,06

Verhältniss von H : O = 1 : 6,7 und 1 : 6,6.

Dieser Körper war also ohne Zweifel identisch mit dem von mir früher untersuchten. Berechnet man aus den Mittelwerthen der drei Analysen eine Formel, um die stattgefundenen Veränderung übersehen zu können, so lässt sich

$$\begin{array}{r} \text{C } 40 = 55,5 \\ \text{H } 24 = 5,5 \\ \text{O } 21 = 38,8 \end{array}$$

annehmen, welche zeigt, dass 2 Atome Meletin 7 At. Wasserstoff und 3 At. Wasser aufgenommen haben.

Indessen kann in die Verbindung noch mehr Wasserstoff eingehen, ohne dass die wesentlichen Eigenschaften des Körpers auffallend verändert würden. Denn ich habe in anderen Versuchen Producte erhalten, die

	1.	2.
C	63,1	64,5
H	7,4	8,2
O	29,5	27,3

enthielten. Nach 1. kann man die Formel

$$\begin{array}{r} \text{C } 20 = 63,2 \\ \text{H } 14 = 7,2 \\ \text{O } 7 = 29,6 \end{array}$$

berechnen, welche erkennen lässt, dass zu 1 At. Meletin nicht bloß 5 At. Wasserstoff hinzugesetzt, sondern auch noch 2 At. Sauerstoff hinweggenommen worden sind.

Dass aber das Paracarthamin durch den Sauerstoff der Luft veränderlich ist, beweisen mir die Analysen von diesem Körper, den ich durch Abdampfen einer Lösung erhalten hatte, die längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war:

1) Wurde durch salzsaurem Alkohol hochorange gefärbt, löste sich aber beim Kochen mit gelber Farbe. Durch Kalilösung wurde es nicht mehr grün gefärbt. Ich erhielt bei der Analyse:

$$\text{C } 50,248, \text{ H } 5,117, \text{ O } 44,635.$$

2) Löste sich in salzsaurem Alkohol mit braunrother Farbe und wurde durch Alkali noch grün, nicht aber durch Bleiessig.

Die Analyse ergab:

$$\text{C } 57,246, \text{ H } 4,290 \text{ und } \text{O } 38,364.$$

Die Formel für

	1.	und	2.
C	20 = 50,0		20 = 57,4
H	12 = 5,0		9 = 4,3
O	13 = 44,0		10 = 38,3

d. h. die beiden Körper unterscheiden sich nur durch den Wassergehalt und enthalten noch 1 Atom Wasserstoff mehr als das Meletin.

Diese Zusammensetzung liesse sich allerdings auch unter der Annahme erklären, dass das Meletin noch nicht vollständig in Paracarthamin verwandelt gewesen sei. Ich glaube aber diese Annahme nicht machen zu dürfen, weil ich in anderen Fällen von unvollkommener Hydrogenisirung im Stande war durch Wasser unvollständig verändertes Meletin abzuscheiden, was mir bei den angeführten Versuchen nicht gelang.

Ueber das Morin und einige andere im Gelbholz enthaltene Stoffe.

Dass das Morin zur Meletingruppe gehöre, habe ich, nach dessen Zusammensetzung, schon früher vermuthet. Unterdessen hat Hlasiwetz gefunden, dass dasselbe durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung dieselben Producte liefere, wie Meletin, und ich habe mich überzeugt, dass es durch dasselbe Reagens in saurer Lösung gerade so wie Meletin in Paracarthamin übergeführt wird. Es scheint mir hiernach nun nicht mehr zweifelhaft, dass dasselbe als ein wasserreicheres Meletin zu betrachten ist. Zur weiteren Bestätigung dessen können auch noch die folgenden, wenn auch noch nicht abgeschlossenen Beobachtungen dienen, welche ich über einige im Gelbholze enthaltene Stoffe gemacht habe.

Ich zog Gelbholz mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur aus und erhielt so einen bräunlichgelb gefärbten Auszug. Diesen versetzte ich mit einer geringen Menge von Bleizuckerlösung. Der Niederschlag von schmutziggelber Farbe wurde auf Zusatz von freier Essigsäure zur Flüssigkeit nach und nach braun. Den braunen vor der Hand nicht weiter berücksichtigten Niederschlag

filtrirte ich ab und fügte dem nun rein gelbem, sauren Filtrate Bleiessig in geringer Menge zu. Hierdurch erhielt ich einen schönen grünen Niederschlag, der durch Säuren roth wurde, also die Eigenschaften des Paracarthamins zeigte.

0,1755 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten PbO 0,0445, CO₂ 0,2305, HO 0,057.

Diess beträgt für 100 Theile:

		in der organ. Substanz.
C	42,7	57,2
H	4,7	6,3
O	27,3	36,5
PbO	25,3	—
		H : O = 1 : 6

Diese Zusammensetzung zeigt nur einen etwas grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt als der des Paracarthamins und Carthamins ist.

Dem vor dem grünen Niederschlage erhaltenen schön gelb gefärbten Filtrate setzte ich grössere Mengen von Bleiessig zu und erhielt nun einen rein gelben Niederschlag der beim Auswaschen sich oberflächlich grün färbte.

1) 0,333 bei 100° getrocknet und im Sauerstoffstrome verbrannt ergaben:

0,227 Bleioxyd, 0,239 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

2) 0,300. 0,200 Bleioxyd, 0,211 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

100 Theile enthielten sonach von

	1.	2.
Bleioxyd	68,1	66,6
Kohlenstoff	19,1	19,0
Wasserstoff	1,3	1,4
Sauerstoff	11,0	13,0

Diese Analysen deuten wie auch die Veränderung der Farbe darauf hin, dass der Niederschlag an der Luft verändert wird und ungleichförmig verändert war. Wasserstoff und Sauerstoff stehen aber in einem solchen Verhältnisse, dass es wohl erlaubt ist, anzunehmen, dieser Körper gehöre zur Melingruppe.

Das letzte, durch Abfiltriren des gelben Niederschlags erhaltene Filtrat war farblos und lieferte auf Zusatz von Aetzammoniak einen weissen Niederschlag. Beim Auswaschen und Trocknen färbte sich dieser etwas gelblich. Durch Schwefelwasserstoff-Weingeist zersetzt erhielt ich nach Verdunsten des Weingeistes einen bräunlichen Rückstand, der bis auf Weniges in Aether löslich war. Die ätherische Lösung lieferte deutliche, dendritisch-gruppirte Krystalle, die augenscheinlich farblos, durch einen braunen amorphen Körper verunreinigt waren. Der Geschmack dieser Krystalle war stark süß mit einem bitterlichen Beigeschmack, und da sie in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, ihre Lösung aber durch Bleiessig gefällt wird, so nehme ich an, dass sie nichts Anderes als Phloroglucin sein werden.

Eine ausführlichere Beschreibung werde ich jedoch erst dann bringen können, wenn es mir gelungen ist, hinreichende Mengen reinen Materials darzustellen und zu untersuchen.

Vorläufig glaube ich, dass diese Beobachtungen weiter fortgesetzt zu interessanten Aufschlüssen führen können. Denn es liegt nahe, anzunehmen, dass die Substanz des gelben Bleiniederschlags eine besondere Art von Melin, die Grundsubstanz ist, welche, wahrscheinlich durch ein Ferment gespalten, einerseits das Morin, andererseits Phloroglucin und den wasserstoffreicheren Paracarthamin ähnlichen Stoff liefert.

Ueber die rothen und blauen Blütenfarbstoffe.

Eine grosse Anzahl rother Blüten, welche ich untersucht habe, ebenso der rothe Fleck in der Blüthe von *Aesculus hippocastanum* und die rothe Blüthe von *Aesculus Pavia* werden durch weingeistige Natronlösung grün gefärbt.

In den beiden letzten Fällen scheint es mir kaum zweifelhaft, dass die rothe Farbe von der Gegenwart des Paracarthamins herrührt. Denn das Vorkommen des Melins in der Rosskastanienblüthe ist von Rochleder nachgewiesen und bei der Blüthe von *Aesculus Pavia* kann man das Entstehen des rothen Farbstoffs aus dem gelben deut-

lich verfolgen. Diese Blüthe ist nämlich, wenn sie aus der Knospe hervorbricht, gelb, und wird nach und nach erst roth.

In den meisten rothen Blüthen, welche ich geprüft habe, scheint aber der rothe Farbstoff Paracarthamin zu sein. Obgleich sie nämlich durch alkalische Flüssigkeit grün gefärbt werden, so verhalten sie sich doch gegen essigsäure Thonerde, essigsäure Magnesia und essigsäures Manganoxydul verschieden von Paracarthamin. Sie werden dadurch blau, während letzteres auch dadurch grün wird.

Der rothe Farbstoff dieser Blüthen scheint jedoch derselbe Körper zu sein, welcher sich auch in den blauen befindet. Die von mir untersuchten blauen Blüthen, insbesondere die von *Hyacinthus botryoides* und von *Centaurea Cyanus* werden durch salzsauren Alkohol roth und die rothe Farbe geht durch Alkalien in Grün, durch essigsäure Thonerde, sowie die beiden anderen genannten essigsäuren Salze, ja selbst durch kohlenensäure Magnesia und dreibasisch-phosphorsauren Kalk in Blau über. Mit einem Worte, das Grün entsteht durch starke, das Blau durch schwache Basen. Man kann sogar Uebergänge von Roth zu Blau, als Violett und Malvenfarbe hervorrufen durch unvollständige Sättigung mit den genannten Basen. Ich schliesse daraus, dass der blaue Farbstoff nichts Anderes ist, als die salzartige Verbindung des rothen und zwar mit Rücksicht auf die grossen Mengen von Kalk, welche ich in der Asche der *Flores Cyani* gefunden habe, als die Kalkverbindung.

Bemerkenswerth erscheint es, dass in dieser Asche grosse Mengen von Phosphorsäure enthalten sind und in den Blüthen ein Körper vorhanden ist, der in seinen Eigenschaften mit dem Pectin übereinstimmt.

Ich habe versucht, den Farbstoff theils an Bleioxyd, theils an Thonerde gebunden zu untersuchen. Die analytischen Resultate weichen aber von einander so sehr ab, dass es überflüssig wäre, sie hier anzuführen. Ich hoffe indessen, dass es mir durch fortgesetzte Versuche gelingen wird, die Zusammensetzung desselben festzustellen.

LXVII.

Notizen.

1) Erkennung des Pikrotoxins.

Unter den bisher bekannten Reactionen des Pikrotoxins ist keine, welche diesen Stoff leicht erkenntlich machte. J. W. Langley hat ein Erkennungsmerkmal aufgefunden, welches noch $\frac{1}{5000}$ Grm. auffinden lassen soll. (Sill. Am. Journ. (2) XXXIV, No. 100, p. 109).

Wenn man trocknes Pikrotoxin mit etwa dem 3fachen Salpéter verreibt, mit Schwefelsäure durchfeuchtet und hierauf mit sehr starker Natronlauge im Ueberschuss übergiesst, so färbt sich die Masse ziegelroth und auch das was in Lösung geht. Die Farbe ist jedoch nicht dauernd, sondern verschwindet allmählich. Der Verf. meint, dass dieselbe nur von einer höchst geringen Beimischung eines stickstoffhaltigen Körpers veranlasst werde, der freilich jedem auf gewöhnliche Art dargestellten Pikrotoxin anhafte, indessen doch durch wiederholtes Lösen in Kali und Wiederausfällen mit Säure beseitigt werden könne. Ein so behandeltes Pikrotoxin giebt die genannte Reaction nicht mehr, besitzt aber alle Eigenschaften des Pikrotoxin.

Wenn das Pikrotoxin ein verfälschender Gemengtheil von Bier oder dergleichen ist, so lässt es sich am leichtesten daraus gewinnen, wenn die Lösung angesäuert und mit Aether geschüttelt wird. Das Pikrotoxin geht in den Aether, während das etwa auch vorhandene Strychnin in der Lösung bleibt. Umgekehrt wird eine alkalische Lösung, die beide Bitterstoffe enthält, mit Aether geschüttelt, so löst sich das Strychnin und das Pikrotoxin bleibt, anscheinend an Kali gebunden, in der wässerigen Lösung.

Es ist am zweckmässigsten, das in einer vergifteten Mischung zu suchende Pikrotoxin aus der angesäuerten Lösung mit Aether auszuziehen, den Aether zu verdunsten und auf einer Uhrschale die obige Probe zu machen.

2) Trennung des Strychnins vom Morphin.

Seit einiger Zeit haben englische Chemiker mancherlei Mittheilungen über die Erkennung des Strychnins neben Morphin gemacht, weil bekanntlich die negativen Resultate der Experten in dem Palmer'schen Vergiftungsprocess auf Rechnung des gleichzeitig muthmasslich in der Leiche anwesenden Morphiums gesetzt wurden.

In der That maskirt eine etwas grössere Quantität Morphin die Reaction des Strychnins auf Kalibichromat und Schwefelsäure, wenn auch R. P. Thomas (*Chem. News. No. 133, V, p. 342*) das Gegentheil behauptet. Es ist von demselben Chemiker später (*Ibid. No. 134, V, p. 352*) um sich gegen Irrthum zu schützen, vorgeschlagen, eine Trennung der beiden Alkaloide theils durch Kalilauge, welche Morphinum löst, Strychnin nicht, theils durch Chloroform, welches Strychnin löst, Morphinum dagegen nicht, zu bewerkstelligen. Aber da diese Lösungsmittel nicht absolut scharf wirken, so scheint die von E. D. Rodgers (*Chem. News. No. 135, VI, p. 15*) vorgeschlagene Scheidungsmethode mittelst Benzins am zuverlässigsten. Darin soll sich Strychnin sehr leicht, Morphin aber gar nicht lösen.

Die Streitfrage über die Anwendbarkeit des Nitroprussidnatriums als feines Reagens für Strychnin, welche mehrfach zwischen Horsley und Rodgers ventilirt worden, scheint noch nicht zu Ende geführt. Horsley behauptet ebenso hartnäckig die Vortrefflichkeit jenes Reagens, als Rodgers sie absolut läugnet. Die jüngste Modification, welche Horsley empfiehlt, nämlich den durch Nitroprussidnatrium in Strychninlösungen hervorgebrachten gelblichen Niederschlag unter Zusatz von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure zu behandeln, da die Verbindung erst nach vorgängiger Oxydation die entscheidende Reaction mit Schwefelsäure gebe, scheint aber darauf hinzudeuten, dass in der That das Nitroprussidnatrium indifferent ist, denn bekanntlich entsteht die Reaction mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auch allein. Schliesslich bekennt auch Horsley (*Chem. News No. 138, VI, p. 56.*), dass sein Nitroprussidnatrium eine ziemliche Quantität Ferridcyanalium enthalten habe

was bekanntlich die purpurfarbige Reaction ebenso wie Kalibichromat hervorbringt. Er urgirt aber nichts destoweniger die Nothwendigkeit des Nitroprussids für die Feinheit der Reaction, in so fern dadurch noch 100000 Grm. Strychnin, durch Schwefelsäure und Braunstein aber nur 10000, durch Kalibichromat nur $\frac{1}{3000}$ entdeckbar sei. Diess ist aber eine durchaus individuelle Ansicht, denn Rodgers erinnert daran (*Ibid.* No. 139, p. 70), das mittelst Schwefelsäure und Kali-Bichromats von Christison 15000, von Redwood 20000, von de Vry 80000, von Herapath 50000, von Jenking und ihm selbst 100000 Grain Strychnin nachgewiesen wurde.

[Ich muss gestehen, dass ich Horsley's Angaben durchaus nicht bestätigt gefunden habe. Es giebt Nitroprussidnatrium weder mit Strychninsalzlösungen einen Niederschlag, noch entsteht auch eine Reaction wenn eine solche Lösung, die beide Salze enthält, zur Trockne gedampft und mit Schwefelsäure behandelt wird W.]

3) Ueber das Triäthylamin.

Ueber diese Base hat C. Lea (*Sillim. Am. Journ.* (2) XXXIV, No. 100, p. 66) weitere Versuche angestellt, die wir auszüglich mittheilen.

Der Weg der Darstellung ist zunächst derselbe, den der Verf. früher einschlug (s. dies. Journ. LXXXVI, 176) und weicht nur darin von letzterem ab, dass nicht sofort aus dem Product von der einmaligen Einwirkung des Salpeteräthers und Ammoniaks die Basen abgeschieden und von einander getrennt wurden, sondern dass vielmehr erst eine Anreicherung an Triäthylamin herbeigeführt und danach erst die Scheidung bewerkstelligt wurde. Diese Anreicherung geschah in folgender Weise: Das Product von der ersten Einwirkung des Ammoniaks auf Salpeteräther sättigte man mit Salpetersäure, dampfte ein und destillirte die mit Alkohol übergossene teigige Masse nach Zusatz von festem Aetznatron. Die Destillationsproducte fing man in einem Gemisch von 3 Vol. Salpeteräther und 2 Vol. abso-

litem Weingeist auf, erhitzte dieses in zugeschmolzenen Röhren bis etwa 90° C. mehrere Stunden lang und verfuhr dann wie früher zur Abscheidung der Basen. Diese bestehen dann aus etwa $\frac{2}{3}$ Biäthylamin und $\frac{1}{3}$ Triäthylamin mit sehr wenig Aethylamin. Ihre Trennung bewerkstelligt sich leicht so: aus der mit Pikrinsäure neutralisirten Lösung trennt sich eine ölige schwere Schicht, welche aus pikrinsaurem Biäthylamin besteht, ab und die Pikrate des Aethylamins und Triäthylamins scheiden sich zuvor in gelben Nadeln aus. Letztere zersetzt man wieder und die freien Basen scheidet man in wässriger Lösung von einander durch Aether. Das Aethylamin wird nämlich von Aether so wenig aufgenommen, dass letzteres nur Triäthylamin auszieht, und wenn man aus dem mit Aether geschüttelten Wasser und aus der in Aether gelösten Base die Platindoppelsalze dargestellt, so entspricht das aus ersterem nur dem Aethylamin (39,02 Platin) und das letztere nur dem Triäthylamin (32,13 Platin).

Eigenschaften. Das Triäthylamin ist ölig, leichter als Wasser (?), riecht angenehmer aromatisch als Aethylamin und Biäthylamin, löst sich nicht reichlich in Wasser, reducirt Gold aus seinen Salzen, verbindet sich aber mit Chromsäure unzerlegt. Es fällt folgende Salzlösungen

<i>weiss</i>		<i>braun</i>	
Zirkonerdesulfat	} unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels,	Silbernitrat	
Beryllerdesulfat		Antimonchlorür	
Cadmiumsulfat		Eisenaalaun	
Zinkoxydsulfat		Manganoxydulsulfat	
Magnesiasulfat		<i>grün</i>	
Bleizucker		(bläulich) Kobaltchlorür	
Zinnchlorür		(graulich) Chromalaun	
Cerchlorür		<i>blau</i>	
Ceroxyduloxynitrat		} löslich im Ueber- schuss	Kupfervitriol, unlöslich im Fällungsmittel
Zinnchlorid			
Alaun			

gelb

(weisslich) Quecksilbernitrat, Molybdänchlorür
(bräunlich) Molybdänchlorid

Gold. Der Niederschlag wird schnell schwarz, in dünnen Schichten bläulich grün, und löst sich in Salzsäure unter Abscheidung von braunem Goldpulver. Es tritt also zunächst Reduction zu Oxydul ein und diese ist von Entwickelung von Aldehyd begleitet.

Nicht gefällt werden Platinchlorür und Platinchlorid, Palladiumchlorür und Ruthensesquichlorür im Beginn, bald aber scheidet sich aus letzterem ein schwarzer Niederschlag aus.

Die bezeichnendsten Reactionen sind die mit Gold und Kupfer, durch welche allein das Triäthylamin vom Ammoniak, Aethylamin, Biäthylamin und Methylamin sich unterscheidet.

Das *salzsaure Triäthylamin* krystallisirt leicht in schönen weissen federartigen Blättchen, die völlig luftbeständig sind und an einer Kerzenflamme sich entzündend mit fast grünlicher Flamme verbrennen. Auf Platinblech erhitzt verschwinden sie ohne kohligen Rückstand.

Das *schwefelsaure Triäthylamin* ist ungemein leicht in Alkohol und Wasser löslich und verbrennt auf Platinblech mit kaum leuchtender Flamme und gelbem Funkensprühen. Es ist schwer in undeutlichen Krystallen zu erhalten.

Das *salpetersaure Salz* scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu krystallisiren.

Ob das Sulfat isomorphe Doppelsalze mit Zinkoxydsulfat u. s. w. giebt, ist unbestimmt.

4) Reines Aetznatron als Handelswaare.

Das Union-Alkali-Werk in St. Helens (Lancashire) fabricirt jetzt nach Dr. Ph. Pauli (*Chem. News V, No. 134 p. 351*) ein käufliches Aetznatron, welches sich durch seine grosse Reinheit auszeichnet. Man bereitet es folgendermassen.

Einige Tonnen käufliches unreines Aetznatron, welches viel Wasser, Thonerde und sonstige Unreinheiten enthält, werden in gusseisernen Kesseln geschmolzen, wobei das eingemengte kohlen-saure Natron und die meisten andern Salze auf der Oberfläche schwimmen und als Schaum abgezogen

werden. Die geschmolzene Masse erhält man eine Nacht hindurch in Rothgluth und lässt sie dann abfließen, worauf sie erkaltet eine harte brüchige Masse, reines Natronhydrat mit nur einer Spur kohlen-sauren Natrons bildet. Alle Thonerde, Eisenoxyd und Kalk sind davon entfernt und finden sich an den Wänden des Eisenkessels in blumenkohlähnlichen Krystallmassen, die aus Thonerdesilicat, Kalk, Chlor-natrium und schwefelsaurem Natron bestehen.

Schmilzt man das reine Natronhydrat im Platintiegel mit reiner Thonerde, so schwimmt diese ungelöst darin, aber wenn die erkaltete Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich die Thonerde völlig auf. Eisenoxyd bleibt ungelöst. Kalk löst sich in schmelzendem Natron reichlich, scheidet sich aber bei Zusatz von Wasser wieder vollständig aus.

5) Einwirkung der Salpetersäure auf phosphorsaure Magnesia.

Bekanntlich ist bei der Bestimmung der Magnesia oder Phosphorsäure das völlige Weissbrennen der pyrophosphorsauren Magnesia schwierig zu erreichen und man sucht diesen Uebelstand durch Salpetersäure abzuhefen. D. Campbell warnt indessen vor dieser Aufbesserung (Phil. Mag. XXIV, No. 162, p. 380), weil er die Erfahrung gemacht habe, dass dabei sich etwas Magnesiasalz verflüchtigt. Er giebt als Beleg für diese Annahme einige Versuche, in denen er pyrophosphorsaure Magnesia in Salpetersäure gelöst und in offener Schaalē Temperaturen von 160° bis 290° C. ausgesetzt hatte und dabei Gewichtszunahmen von 8—1 p.C. beobachtete (was ganz in der Ordnung ist). Wurde die bei den verschiedenen Temperaturen bis zu constantem Gewicht gebrachte Masse plötzlich stark erhitzt, so trat ein Gewichtsverlust von 15 bis 9 p.C. ein, mehr als die reine pyrophosphorsaure Magnesia hätte erleiden müssen, wenn man sie als feuerbeständig betrachtet. Dabei stellte sich heraus, dass erst in Roth- oder Weissgluth die Salpetersäure völlig ausgetrieben werden konnte.

6) Bei Einwirkung von Schwefel auf gewisse organische Substanzen

erhält man nach Brion (*Compt. rend. t. LVI, p. 876*) geschwefelte Producte unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Zu den Versuchen wurde Schwefel mit gewöhnlichem Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol und krystallisirbarer Essigsäure gekocht, wobei bald eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff eintrat, wie die Reaction durch Bleilösung und die vollständige Absorption durch Kalilösung zeigte.

Die Bildung einer geringen Menge eines geschwefelten Products begünstigt die Auflösung des Schwefels und es entstehen beim Erkalten zahlreiche Krystallnadeln; die Reaction, anfangs wohl ein wenig rascher ist immer sehr langsam.

750 C.C. absoluter Alkohol 360 Stunden mit Schwefel gekocht gaben beim Destilliren nur sehr wenig Rückstand als das Thermometer 80° C. zeigte. Wasserfreies Schwefelnatrium zeigte kein viel günstigeres Resultat obwohl es eine reichlichere Entwicklung von Schwefelwasserstoff bewirkte. Aehnlich verhielten sich Amyl- und Methylalkohol, welche jedoch ein wenig leichter als gewöhnlicher Alkohol angegriffen werden.

Lässt man die Dämpfe der Flüssigkeit über Schwefel gehen, der nahe bis zum Siedepunkt erhitzt ist, oder besser macht man den Versuch in geschlossenen Gefäßen, so entstehen reichlichere Mengen geschwefelter Producte, deren Siedepunkt aber allmählich bis über 200° steigt und es entweichen trotz verlängerter Operation immer beträchtliche Mengen der Flüssigkeit, wesshalb es unmöglich war durch dieses Mittel bestimmte Verbindungen zu erhalten.

Mit den Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Naphta, amerikanisches Steinöl, Terpentinöl erhält man durch einfaches Kochen eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Auch Naphtalin und Paraffin werden bei einer Temperatur, die unter ihrem Destillationspunkte liegt, von Schwefel angegriffen, das letztere ganz besonders energisch. Leider aber sind die entstehenden festen Producte, obwohl in vielen Mitteln löslich, nicht krystallisirbar. Terpentinöl giebt Producte, welche bei 360° noch nicht vollständig überdestilliren.

Die Kohlenwasserstoffe, welche Pelouze und Cohours im amerikanischen Steinöl entdeckt haben geben geschwefelte Verbindungen deren Trennung wie es scheint leicht ist. Der Verf. wird später darüber ausführlich berichten.

7) Ueber den Stahl.

Durch eine Reihe Versuche hat H. Caron den Einfluss des Mangans auf gewisse Eigenschaften des Eisens zu erforschen gesucht (*Compt. rend. t. LVI, 828*) und daraus die Resultate gewonnen

1) dass der Phosphorgehalt des Eisens durch Mangan nicht entfernt wird

2) dass der Schwefel- und Siliciumgehalt desselben bei gleichzeitigem Affiniren (Feinen) bis auf geringe Mengen abgeschieden werden können.

Die vortheilhafte Einwirkung des Mangans auf solches Gusseisen, welches nachher zu Stahl verarbeitet werden soll, ist längst bekannt, aber man hat noch nicht erforscht, aus welchen Gründen, obwohl mancherlei Conjecturen darüber aufgestellt sind. Der Verf. hat nun seine Versuche folgendermassen angestellt:

Es wurde Gusseisen mittelst recht reiner Holzkohlen dargestellt, welches nur Spuren von Silicium enthielt. Von diesem Gusseisen wurden 3 Theile gemacht, einer davon mit Phosphoreisen, der zweite mit Schwefeleisen, der dritte mit Kieseisen umgeschmolzen. Jeden schmolz man nachher wieder für sich, dann mit Zusatz von Mangan und endlich mit Zusatz von Eisenoxyd allein und mit Eisenoxyd nebst Mangan. Das zu den Versuchen dienende metallische Mangan enthielt 1 p.C. Eisen, 5,5 p.C. Kohle und 0,5 p.C. Silicium.

Das phosphorhaltige Eisen enthielt 0,83 p.C. Phosphor und eine Probe davon wurde für sich, eine gleich schwere mit 6 p.C. Mangan umgeschmolzen, indem das Metall eine Stunde in Fluss blieb. Die Resultate waren:

	Zusammens. in 100 Th.	
	Phosphor.	Mangan.
1) für sich umgeschmolzen	0,82	—
2) mit Mangan	0,80	4,58
1) nochmals umgeschmolzen	0,79	
2) " "	0,78	3,74
1) zum dritten Mal geschmolzen	0,78	
2) " " " "	0,76	1,62
3) das ursprüngliche Phosphoreisen mit 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,76	
4) das ursprüngliche Phosphoreisen mit 10 p.C. Eisenoxyd und 6 p.C. Mangan geschmolzen	0,74	1,57

Das *schwefelhaltige* Eisen wurde auf dieselbe Weise wie das vorige behandelt. Es enthielt ursprünglich 1,15 p.C. Schwefel.

	Schwefel.	Mangan.
1) für sich umgeschmolzen	1,14	
2) mit 6 p.C. Mangan umgeschmolzen	1,15	3,92
1) zum 2. mal geschmolzen	1,05	
2) " "	0,10	2,81
1) " 3. "	0,96	
2) " "	0,08	1,73
3) das ursprüngliche Gusstück mit 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	1,08	
4) das ursprüngliche Gusstück mit 6 p.C. Mangan und 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,07	1,22

Das *Siliciumeisen* von 0,99 p.C. Siliciumgehalt verhält sich so:

	Silicium.	Mangan.
1) für sich geschmolzen	0,88	
2) mit 6 p.C. Mangan geschmolzen	1,30	4,77
1) zum 2. mal geschmolzen	0,80	
2) " "	1,66	2,98

	Silicium.	Mangan.
3) das ursprüngliche Siliciumeisen mit 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,61	
4) das ursprüngliche Siliciumeisen mit 6 p.C. Mangan und 10 p.C. Eisen- oxyd geschmolzen	0,37	2,52
3) umgeschmolzen mit 10 p.C. Eisenoxyd	0,52	
4) " " " " " "	0,18	1,10

Die Zunahme an Silicium in No. 1 und 2 stammt theils aus dem Mangan, theils aus dem Tiegel, dessen Kieselsäure durch Mangan leicht reducirt wird.

Die für das Eisen vortheilhafte Wirkung des Mangans scheint sich nach dem Verf. auf zweifache Weise zu erklären.

1) entfernt das Mangan den schädlichen Schwefel- und Siliciumgehalt, namentlich wenn das Eisen gefeint wird

2) bindet es diejenige Kohle, welche als Graphit sich ausscheiden würde, chemisch und gestattet nachmals eine leichte Umwandlung des Eisens in Stahl. Wenn man zu einem graphitreichen Gusseisen eine hinreichende Menge Mangan setzt, so erhält man ein weisses Gusstück, dessen Kohlenstoffgehalt fast ganz chemisch gebunden ist.

Es genügt eine geringe Menge Mangan, um jene Wirkung auszuüben und es ist im Gegentheil schädlich, wenn der Stahl mehr als $\frac{5}{1000}$ dieses Metalls enthält, denn dann wird er hart und brüchig. Der angemessene Mangangehalt des Stahls macht auch diejenigen Stahlsorten schweisbar, die es vorher nicht waren.

Die Praxis der Schmiedemeister, gewöhnliches Gusseisen und manganhaltiges mit einander zu affiniren, ist daher wohlbegründet und es würde vortheilhaft sein, die manganhaltigen Eisensteine so zu verhütten, dass die Gusswaare einen möglichst grossen Mangangehalt bekommt.

8) Der Meteorstein von Chassigny,

welcher am 3. Oct. 1815 bei Chassigny nahe der Stadt Langres fiel und schon 1816 von Vauquelin untersucht

wurde ist von A. Damour (*Compt. rend. t. LV, p. 591*) abermals analysirt worden, und es hat sich dabei die von Damour nach Vauquelin's Analyse vermuthete Aehnlichkeit zwischen diesem Meteoriten und dem Peridot bestätigt.

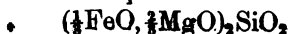
Der erwähnte Meteorit unterscheidet sich von anderen durch seine strohgelbe Farbe, unter der Loupe sieht man dass derselbe aus zahllosen rundlichen kleinen Körpern besteht die Glasglanz zeigen und in welche einzelne schwarze Körner eingewachsen sind. Er ritzt Glas schwierig in Folge seiner körnigen Beschaffenheit und zerfällt leicht bei schwachem Druck. Dichte 3,57. Er enthält weder Nickel, noch metallisches Eisen und ist nicht magnetisch, dagegen wirkt die dünne schwarze Rinde, womit er überzogen ist auf den Magnet, ein Umstand der zeigt, dass bei der Entzündung und oberflächlichen Schmelzung des Meteoriten das Eisenoxydul in Oxyduloxyd übergegangen ist. Vor dem Löthrohr schmilzt derselbe schwierig zu einer schwarzen magnetischen Schlacke und giebt mit Borax die Eisen-, mit Phosphorsalz die Kieselsäurereaction.

Salpetersäure löst denselben schon in der Kälte unter Zurücklassung kleiner schwarzer Körner (chromhaltiges Eisen) mit einigen grauen unangegriffenen Theilen die ganz das Aussehen von Pyroxen haben. Der unlösliche Rückstand beträgt kaum 4 p.C., die Lösung erstarrt beim Eindampfen zur Gallerte.

Der Verf. hat den Meteoriten nach H. Deville's Methode der Analyse von Silicaten analysirt und folgende Zahlen gefunden:

	Sauerstoff. Verhältn. Vauquelin fand:				
Kieselsäure	0,3530		0,1833	1	0,3390
Magnesia	0,3176	0,1248	0,1851	1	0,3200
Eisenoxydul	0,2670	0,0593			0,3100
Manganoxydul	0,0045	0,0010			—
Chromoxyd	0,0075				0,0200
Kali	0,0066				—
Chromhaltiges Eisen, Pyroxen	0,0377				—
	<hr/>				<hr/>
	0,9939				0,9890

Diesen Werthen entspricht die Formel:



d. i. die Zusammensetzung des unter dem Namen *Hyalo-*

siderit bekannten arsenhaltigen Epidots, der sich vom Olivin, welcher so häufig in Meteoriten vorkommt nur durch einen etwas grösseren Gehalt an Eisenoxydul unterscheidet, das bekanntlich isomorph mit Magnesia ist.

9) Doppelsalze von Quecksilberchlorid und Salmiak.

Als J. D. Holmes eine Lösung von Quecksilberchlorid, welche der Rückstand von der Bereitung des Chlorcyans war und darum etwas Cyanquecksilber enthielt, mit Salzsäure eindampfte, schied sich, nachdem eine ansehnliche Menge Sublimat auskrystallisirt war, ein Doppelsalz in röhrenförmigen Krystallen aus (Chem. News V, No. 134, p. 351). Dieses hatte die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $9.HgCl + NH_4Cl$. Durch Zusammenmischung von 25 Theilen Quecksilberchlorid und 1 Theil Salmiak liess sich dasselbe auch direct aus salzsaurer Lösung gewinnen. Die Krystalle gehören einem schiefrhombischen System an, haben 3,06 sp. Gew. und zersetzen sich mit Wasser, wenn dieses keine Salzsäure enthält. Durch Kali wird diese Lösung gelb gefällt, ohne selbst beim Kochen Ammoniak zu entwickeln und mit Platinchlorid giebt sie einen gelben Niederschlag.

Setzt man einen Ueberschuss von Salzsäure zu der Lösung dieses Doppelsalzes, so scheiden sich lange Nadeln aus, $3.HgCl + NH_4Cl + 4H$, welche luftbeständig und sehr leicht in Wasser löslich sind.

Verdampft man die Lösung von 3 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Salmiak, so wird sie beim Erkalten fast fest, aber die kleinen nadelförmigen Krystalle lösen sich bei der geringsten Temperaturerhöhung wieder auf. Sie bestehen bei 100° getrocknet aus $3.HgCl + NH_4Cl$ und ihr Wassergehalt schwankt zwischen 2,53 und 5,02 p.C.

