

**JOURNAL**  
FÜR  
PRAKTISCHE  
**CHEMIE**

HERAUSGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**  
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**  
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

---

**JAHRGANG 1866.**

**DRITTER BAND.**

---

**LEIPZIG, 1866.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

**JOURNAL**

**FÜR**

**PRAKTISCHE**

**CHEMIE**

**HERAUSGEGEBEN**

**VON**

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

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

**UND**

**GUSTAV WERTHER,**

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

---

**NEUN UND NEUNZIGSTER BAND.**

---

**LEIPZIG, 1866.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

**BIBLIOTHÈQUE  
DE L'UNIVERSITÉ  
DE GAND**

# Inhalt

des neun und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

## Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber Grönhartin, einen wahrscheinlich mit der Taigusäure identischen Farbstoff. Von W. Stein . . . . .	1
II. Ueber Glutaminsäure . . . . .	6
III. Ueber die Dampfdichte und deren Anomalie . . . . .	7
IV. Mittheilungen von C. F. Schönbein. (Fortsetz. v. Bd. 98, p. 283 dies. Journ.)	
7. Ueber das Verhalten der flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette zum wasserfreien Sauerstoff . . . . .	11
8. Nachträgliche Angaben über den $\Theta$ -Gehalt des Bernsteins und einiger anderer Harze . . . . .	19
V. Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium. Von R. Hermann . . . . .	21
VI. Ueber die Verbindungen des Tantals . . . . .	33
VII. Ueber die Columbite und Tantalite . . . . .	40
VIII. Chemische Notizen. Von Franz Stolba in Prag.	
1. Kolbenputzer für quantitative Bestimmungen . . . . .	45
2. Bildung von kalihaltigem anderthalb-kohlensauren Natron . . . . .	46
3. Abscheidung von Rubidion aus Salpeter-Mutterlaugen . . . . .	49
4. Anwendung des Paraffins zu gewissen Krystallisationsversuchen . . . . .	53
5. Fällung des Nickels als Schwefelnickel . . . . .	53
6. Neue Darstellungsweise der schwefligen Säure . . . . .	54

## IX. Notizen.

1. Die Assimilation complexer stickstoffhaltiger Körper durch Pflanzen . . . . .	56
2. Bereitung des Aethylamins . . . . .	57
3. Bestimmung der Chlorsäure und chlorigen Säure . . . . .	58
4. Oxaminsaures Ammoniak . . . . .	58
5. Ueber phosphorsauren Kalk von Estramadura und über Apatitkrystalle von Jumilla, welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können . . . . .	59
6. Ueber die sogenannte Ueberschmelzung . . . . .	59
7. Ueber die natürliche und künstliche Bildung von krystallisirtem Kohlenstoff . . . . .	62
8. Schwefelsaures Kobaltoxyd mit 4 Aeq. Wasser . . . . .	63
9. Kainit und Kieserit von Stassfurt . . . . .	63
10. Lösungsmittel für Gold . . . . .	64

## Zweites Heft.

X. Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.	
1. Ueber die Constitution des Topases. Von G. Städeler . . . . .	65
2. Ueber die Zusammensetzung des Lievrits nebst Bemerkungen über die Formeln der Silicate. Von G. Städeler . . . . .	70
3. Ueber den Pennin. Von Dr. V. Wartha . . . . .	84
4. Ueber die Zusammensetzung des Wiserins. Von Dr. V. Wartha . . . . .	88
5. Ueber einige Bestandtheile des Emser Mineralwassers. Von Dr. V. Wartha . . . . .	90
6. Analyse der Mineralwässer Ober-Brunnen und Mühl-Brunnen von Ober-Salzbrunn in Schlesien. Von Dr. W. Valentiner . . . . .	91
XI. Ueber die Veränderungen des Eisenvitriols an der Luft. Von Dr. F. Muck . . . . .	103
XII. Ueber die Essigsäure. Von A. Geuther . . . . .	113
XIII. Notizen.	
1. Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch Colloidmembranen . . . . .	126
2. Analysen von Bronzen . . . . .	127

	Seite
3. Ein Kupfererz . . . . .	127
4. Limonit von Botallak . . . . .	127
5. Ueber einen schwarzen Spinell . . . . .	128
6. Die Darstellung von Acetylen . . . . .	128

### Drittes und viertes Heft.

XIV. Ueber einige Verbindungen und Derivate der Glyoxylsäure. Von H. Debus . . . . .	129
XV. Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols . . . . .	134
XVI. Einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols . . . . .	139
XVII. Untersuchungen über Isomalsäure. Von Dr. Hermann Kämmerer . . . . .	144
XVIII. Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich. Von Dr. V. Merz. (Fortsetz. von Bd. 99, 65.)	
7. Beiträge zur Kenntniss der Titansäure . . . . .	157
8. Ueber die Hydrate der Kieselsäure . . . . .	177
9. Ueber die Hydrate der Borsäure und ein Borsäuresulfat . . . . .	179
10. Ueber den angeblichen Jodgehalt der Luft und verschiedener Nahrungsmittel . . . . .	183
XIX. Ueber einige Harze. Von H. Hlasiwetz und L. Barth.	
1. Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali . . . . .	207
2. Künstliche Harzbildung . . . . .	211
3. Ueber die Eugensäure. Von H. Hlasiwetz und A. Grabowski . . . . .	222
4. Ueber das Umbelliferon. Von H. Hlasiwetz und A. Grabowski . . . . .	225
XX. Maassanalytische Bestimmung des Urans mittelst Chamaëleon. Von Ant. Belohoubek in Prag . . . . .	231
XXI. Beitrag zur spectralanalytischen Nachweisung der Alkalien. Von Ant. Belohoubek . . . . .	235
XXII. Mineralogische Mittheilungen. Von Dr. K. Haushofer.	
1. Glaukonitischer Kalkstein von Würzburg . . . . .	237
2. Ein neues, chloritähnliches Mineral von Bamberg . . . . .	239
3. Gymnit von Passau . . . . .	240
4. Ueber einige künstliche Silicate . . . . .	241

	Seite
<b>XXIII. Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der königlichen polytechnischen Schule in Dresden. Von Prof. Dr. H. Fleck.</b>	
1. Ueber gegossene schwefelsaure Thonerde . . . . .	243
2. Ueber Darstellung von reinem Quecksilbersublimat . . . . .	246
3. Ueber Zinnoberbildung auf nassem Wege . . . . .	247
<b>XXIV. Notizen.</b>	
1. Darstellung des Triäthylphosphinoxyds . . . . .	251
2. Ueber den Phosphorsäureäther . . . . .	252
3. Chlorbenzoyl und Bernsteinsäureäther . . . . .	252
4. Die Chlorverbindungen des Santonins . . . . .	253
5. Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche . . . . .	254
6. Botallackit . . . . .	255
7. Thionylechlorür . . . . .	255
8. Umwandlung des Chlorbenzoyls in Benzylalkohol . . . . .	256
9. Malaguti's Zinkoxyd-Ammoniak-Krystalle . . . . .	256

## Fünftes Heft.

<b>XXV. Ueber die Flüchtigkeit (Sublimation) einiger Körper in der Weissglühhitze. Von Dr. L. Elsner . . . . .</b>	<b>257</b>
<b>XXVI. Ueber das Verhalten einiger Mineralien und Gebirgsarten bei sehr hoher Temperatur. Von Dr. L. Elsner . . . . .</b>	<b>262</b>
<b>XXVII. Zur Kenntniss der Fluorverbindungen des Urans. Von Carrington Bolton . . . . .</b>	<b>269</b>
<b>XXVIII. Ueber Erbin- und Yttererde . . . . .</b>	<b>274</b>
<b>XXIX. Fortgesetzte Untersuchungen über Ilmenium und Aeschy- nit. Von R. Hermann . . . . .</b>	<b>279</b>
<b>XXX. Ueber die Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron und Kali. - Von R. Hermann . . . . .</b>	<b>290</b>
<b>XXXI. Beiträge zur Kenntniss und zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner in Würzburg . . . . .</b>	<b>294</b>
<b>XXXII. Chemisch-technische Mittheilungen aus dem technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums. Von Dr. P. Bolley.</b>	

	Seite
1. Zur Kenntniss der Krapp-Pigmente . . . . .	305
2. Ueber die vergleichungsweise Verseifbarkeit der starren und flüssigen Glyceride (des Palmitins, Stearins und Oleïns) . . . . .	325
3. Weinanalyse . . . . .	327
4. Notiz über die Chlormagnesia (unterchlorigsaure Bittererde) als Bleichmittel . . . . .	329
5. Ueber die Sauerstoffaufnahme der Zinnbleilegirungen	330
6. Ein gelber krystallinischer Farbstoff . . . . .	331
XXXIII. Ueber die Niederschläge in den Weinen . . . . .	332
XXXIV. Ueber Conservirung und Verbesserung der Weine . .	334

## Sechstes Heft.

XXXV. Mittheilungen aus der Chromometrié. Von Prof. A. Müller in Stockholm . . . . .	337
XXXVI. Die Nitrate des Eisens . . . . .	366
XXXVII. Danalit, ein neues Mineral aus der Familie des Granats	368
XXXVIII. Ueber das Verhalten der Chlorderivate des Benzols zu rauchender Salpetersäure. Von Dr. H. Vohl in Cöln	371
XXXIX. Synthese der Benzoë-, Toluyl-, Xylol- und Zimmtsäure	376
XL. Umwandlung des Xylols in Toluyl- und Terephtalsäure	378
XLI. Benylen, ein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe .	380
XLII. Darstellung des Trichlorbenzols . . . . .	381
XLIII. Notizen.	
1. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen . . . . .	383
2. Cookeyt, ein neues Mineral . . . . .	383

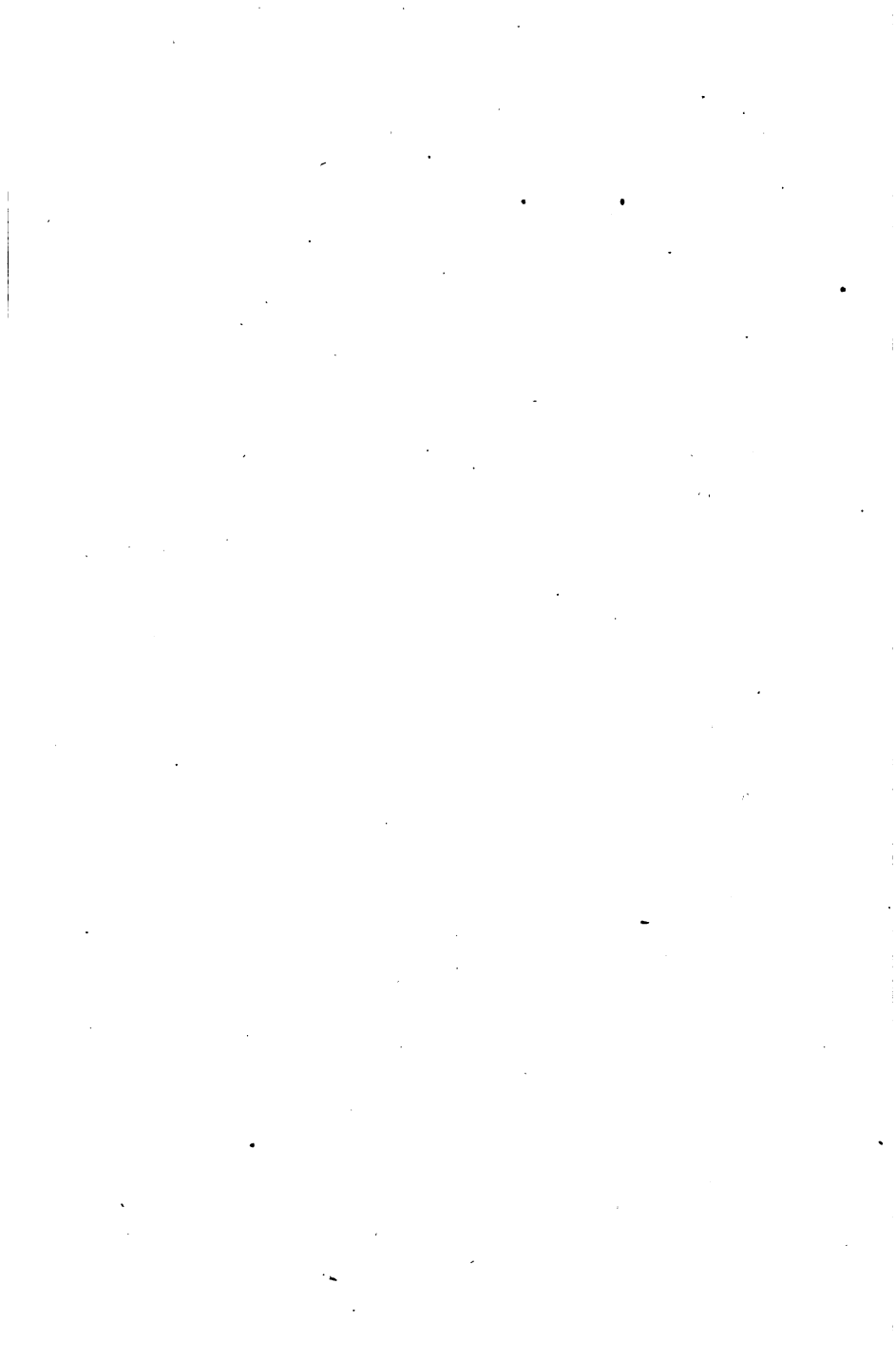


## Siebentes und achttes Heft.

	Seite
XLIV. Bildung von Anilinfarben aus Proteinkörpern. Von Dr. Otto E. Erdmann . . . . .	385
XLV. Chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten. Von Dr. A. C. Oudemans jun. . . . .	407
XLVI. Zersetzungsproducte des salpetrigsauren Amyläthers . . . . .	421
XLVII. Die Oxydationsproducte des Propions . . . . .	423
XLVIII. Ueber Azodinaphthyldiamin . . . . .	425
XLIX. Zur Kenntniss der Chrysamminsäure . . . . .	426
L. Ueber Nitroprusside . . . . .	429
LI. Eine Cyanverbindung des Grubengases . . . . .	430
LII. Ueber die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf mono- bromessigsäureäthyl. Von E. Sell und E. Lipp- mann . . . . .	431
LIII. Beitrag zur Kenntniss des Luteolin. Von Dr. Ferdi- nand Rochleder . . . . .	433
LIV. Ueber die Nitrobenzoësäuren . . . . .	436
LV. Untersuchungen über einige Bestandtheile des Roggen- saamens. Von H. Ritthausen . . . . .	439
LVI. Ueber die Glutaminsäure. Von H. Ritthausen . . . . .	454
LVII. Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers. Von H. Ritthausen . . . . .	462
LVIII. Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl . . . . .	463
LIX. Gebromte Crotonsäure . . . . .	464
LX. Ueber Carbousminsäure . . . . .	465
LXI. Die Kohlenwasserstoffe des rohen Benzols . . . . .	467
LXII. Ueber Derivate des Camphers. Von H. Baubigny . . . . .	468
LXIII. Notizen.	
1. Oxydation des Aethylamins . . . . .	471
2. Ueber ein Doppelsalz von selensaurem Cadmium- oxyd und selensaurem Kali. Von Bergrath Karl Ritter v. Hauer . . . . .	471
3. Keltische Antiquitäten . . . . .	472
4. Ueber die Harze . . . . .	473
5. Ueber Aethyl-Hexyläther . . . . .	474

	Seite
6. Ueber die Reduction des Stickoxyds durch metallisches Kupfer bei organischen Analysen . . . . .	474
7. Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe . . . . .	475
8. Oxydation der Radicale der zweiatomigen Alkohole durch übermangansaures Kali . . . . .	476
9. Bromcuminsäure . . . . .	477
10. Einige neue Verbindungen der Blausäure . . . . .	478
11. Einige Zersetzungsproducte des salpetrigsauren Amyloxyds . . . . .	479
12. Vorläufige Notiz über Phtalsäurealdehyd . . . . .	479
13. Oxydationsproducte von schwefelsaurem Aethylamin	480
Berichtigungen . . . . .	480
Register über die drei Bände des Jahrgangs 1866 . . . . .	481

---



## I.

# Ueber Grönhartin, einen wahrscheinlich mit der Taigusäure identischen Farbstoff.

Von

W. Stein.

Nach Dr. de Vry's Mittheilungen wird das Holz des Bebeerubaumes in England Greenheart genannt und es kommt unter dem gleichbedeutenden Namen Groenhart ein ähnliches Holz aus Surinam nach Holland. Dr. de Vry glaubte aus dem letzteren das Bebeerin darstellen zu können, erhielt jedoch statt dessen einen ganz verschiedenen Körper, welcher in prachtvoll goldfarbigen und glänzenden Krystallen krystallisirte und den er mir im vollkommen gereinigten Zustande zur weiteren Untersuchung übergab.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle hängen in auffälliger Weise aneinander (sind also elektrisch). Sie haben das Ansehen der Jodbleikrystalle; ihre Form ist jedoch ganz unregelmässig, während die aus Wasser erhaltenen deutlich als schiefe Prismen erkannt werden können. In kaltem Wasser scheint der Körper unlöslich, *längere* Zeit damit gekocht, färbt sich jedoch das Wasser braunroth und behält diese Färbung auch noch, nachdem durch mehrtägiges Stehen sich ein Theil des Gelösten in Krystallen abgeschieden hat; die erkaltete Lösung enthielt in einem solchen Falle 12 Substanz in 100000 Theilen Lösung. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, absoluter Alkohol und 80procentiger Weingeist lösen ihn mit Leichtigkeit; letzterer vorzüglich beim Kochen. Die Farbe der kalt bereiteten Lösungen ist goldgelb, die der koehend erhaltenen braunroth. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelbrother Farbe und scheint ihn beim Erwärmen und längerer Berührung etwas zu verändern. Salpetersäure

löst den Körper beim Erwärmen mit braunrother Farbe. Beim Kochen treten keine rothen Dämpfe auf. Die gekochte Lösung schied auf Zusatz von Wasser nach längerer Zeit einen gelblichen, körnig-krystallinischen Körper ab, der mit Chlorkalklösung gekocht, Chlorpikrin entwickelte. Aetznatron, Aetzkali, Aetzbaryt und Aetzammoniak färben die weingeistigen Lösungen und die Krystalle dunkelroth. Die ersteren bilden Verbindungen, welche aus der, überschüssiges Alkali enthaltenden Flüssigkeit in langen haarförmigen Krystallen auskrystallisiren; in Wasser und Alkohol sind sie jedoch leicht löslich. Die Natronverbindung fand ich selbst in einem Gemische von Aether und Alkohol, sowie in Aether allein löslich. Die Lösungen des Körpers reduciren nicht alkalische Kupferlösung weder an und für sich, noch nach längerem Kochen mit Salzsäure. Sie werden von Eisenchlorid blutroth, von essigsaurer Thonerde purpurn gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Mit Alaun und Weinstein, sowie mit Zinksalz gebeizte Wolle färbt sich in der kochend bereiteten wässerigen ebensowenig, wie in einer ammoniakalischen Lösung. Ebenso wie Thonerde färben essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd und Bleiessig; hierbei entstehen jedoch in kürzerer oder längerer Zeit ähnlich gefärbte Niederschläge. Chlorkalklösung und Eau de Javelle entfärben die weingeistige Lösung augenblicklich. Trocken oder in wässriger Lösung auf die Zunge gebracht, ist der Körper geschmacklos, die weingeistige Lösung schmeckt bitter. Durch Einwirkung von Luft und Licht tritt keine bemerkbare Veränderung der Krystalle ein. — Trocken erhitzt, schmilzt der Körper leicht und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch, verflüchtigt sich auch später, jedoch so, dass nur ein Theil in Krystallen sublimirt, während der Rest geschmolzen an den Wandungen des Gefässes hängt.

Hiernach hat dieser Körper mit der Taigusäure Arnaudon's (Compt. rend. t. 46, p. 1152) eine so grosse Aehnlichkeit, dass ich ihn damit für identisch halten möchte.

Nach dem Jahresberichte etc. von Kopp und Will 1858, S. 264 hat Arnaudon 70,9 p.C. Kohlenstoff, 5,9 p.C. Wasserstoff und 23,2 p.C. Sauerstoff darin gefunden. Ich habe

folgende Zahlen erhalten. Wasserverlust fand bei 100° nicht statt.

		In 100 Theilen	
		C	H
1.	0,1175 lieferten <i>Kohlensäure</i> 0,318; <i>Wasser</i> 0,051	74,764	4,927
2.	0,099 " " 0,2685; " 0,050	74,341	5,696
3.	0,1605 " " 0,441; " 0,077	74,937	5,468
4.	0,1715 " " 0,469; " 0,080	74,524	5,183
		im Mittel	74,641 5,318

Das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist in meinen Analysen dasselbe, wie in der von Arnaudon, nämlich nahe wie 1:4; aber der Kohlenstoffgehalt meiner Substanz ist grösser. Sie enthält offenbar weniger Wasser, was jedoch nicht ohne Weiteres erklärlich ist, da Arnaudon angiebt, dieselbe aus Alkohol oder Aether abgeschieden zu haben und Dr. de Vry's Substanz ebenfalls aus Alkohol krystallisirt war.

Eine Bromverbindung des Körpers lässt sich leicht darstellen, da das Brom schon in der Kälte auf ihn einwirkt, unter Bildung von Bromwasserstoff. Uebergiesst man ihn nämlich mit Wasser und setzt tropfenweise Brom hinzu, so verwandelt er sich sofort in eine orangefarbene zusammengebackene Masse, die sorgfältig zerrieben werden muss, um die gleichförmige Bromirung zu ermöglichen. Auch ist deutlich wahrzunehmen, dass die Menge der Substanz abnimmt, wenn Brom im Ueberschuss zugesetzt wird. Bei Anwendung von gesättigtem Bromwasser fand dagegen ein Zusammenbacken nicht statt und die Bromirung ist vollständig, wenn neu aufgegossenes Bromwasser nach längerer Berührung im bedeckten Gefässe nicht mehr entfärbt wird. In Wasser ist diese Verbindung kaum löslich, in Alkohol löst sie sich leicht; ebenso in Aetznatronlauge. Die letztere Lösung ist anfangs schmutzig roth, geht aber bald in gelbbraun, später in rothbraun und braunroth über, während an den Rändern (der Versuch wurde in einem Porcellanschälchen angestellt) eine röthliche Färbung bemerkbar ist. Da wo die Substanz noch nicht vollständig gelöst war, sah ich sie deutlich grün gefärbt. In der Wärme ist die Substanz, schon bei der Temperatur des Dampftrockenschrankes, zersetzbar, so dass eine Wasserbestimmung

nicht ausgeführt werden konnte und sie nur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse verwendet werden musste.

				In 100 Theilen				
				C	H			
1.	0,130	lieferten Kohlensäure	0,2025 ;	Wasser	0,042	42,482	3,589	
2.	0,090	"	"	0,141 ;	"	0,030	42,732	3,703
				im Mittel		42,607	3,696	

Beide Proben waren von zwei verschiedenen Bereitungen; beim Verbrennen befand sich im vorderen Theil der Röhre eine ca. 6" lange Silberdrahtspirale und es war die Substanz selbst im Schiffchen mit einer dicken Lage vollkommen getrockneten Silberoxyds überdeckt.

Die Brombestimmung erfolgte mit den auch zur Elementaranalyse benutzten Substanzen und die folgenden Nummern haben dieselbe Bedeutung, wie die vorangeführten.

				In 100 Theilen	
				Br	
1.	0,1925	lieferten Bromsilber	0,171	—	37,810
2a.	0,130	"	"	0,1105	— 36,154

Diese beiden Bestimmungen waren mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. In beiden Fällen war ein gentigender Ueberschuss an Silbersalz und Salpetersäure angewendet und die Erhitzung in einem Dampfbade so lange fortgesetzt worden, bis alle organische Substanz zerstört war. Beim Oeffnen der Röhren ging Nichts verloren und die saure Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt, auch längere Zeit stehen gelassen, ehe das Bromsilber abfiltrirt wurde.

				In 100 Theilen	
				Br	
2b.	0,90	lieferten Bromsilber	0,0785	—	37,111

Das Bromsilber war in diesem Falle durch Behandeln des Silberrückstandes auf dem Schiffchen mit Salpetersäure u. s. w. erhalten. Da nun die Elementaranalyse mit der der Substanz 1 übereinstimmt, so glaube ich, dass die in 2 b gefundene Brommenge ebenfalls als die richtige anzusehen ist und die unter 2 a ausgeschlossen werden muss; der mittlere Bromgehalt ist alsdann 37,460.

Um eine weitere Kenntniss von der Constitution des Groenhartin zu erlangen, wurde dasselbe während 8 Stunden in einem Kolben mit stehendem Kühler mit einer kochend gesättigten Barytlösung gekocht und das sich Verflüchtigende in einer kleinen Vorlage zur Prüfung gesammelt. In dieser war zuerst deutlich ein eigenthümlicher aromatischer Geruch zu bemerken, den auch Arnaudon bei ähnlicher Behandlung der Taigusäure bemerkt zu haben angiebt. Später trat ein an Photogen erinnernder Geruch auf und nach längerer Zeit war der des Acetylaldehyd zu erkennen. Das in der Vorlage befindliche Wasser reducirte auch salpetersaures Silber als metallischen Spiegel. In der barythaltigen Flüssigkeit des Kolbens, deren Farbe tief braunroth geworden war, liess sich Ameisensäure, aber keine Kleesäure in dem Niederschlage, welcher sich abgesetzt hatte, nachweisen. Der letztere bestand nur aus kohlensaurem Baryt. In einem besonderen Versuche wurde ermittelt, dass das zur Behandlung mit Baryt verwendete Groenhartin frei von Alkohol war. Die Zersetzung, welche das letztere erfahren hatte, war indessen keine vollständige, denn die mit der gebildeten Barytverbindung und der aus dieser erzeugten Kupferverbindung vorgenommenen Analysen lieferten Zahlen, welche mit denen der unveränderten Substanz nahe übereinstimmten. Die mit einer auf ähnliche Weise, wie die Kupferverbindung, dargestellten Bleiverbindung erhaltenen Zahlen waren indessen sehr abweichend, lassen sich aber aus einer Beimischung von Ameisensäure erklären. Weitergehende Versuche in dieser Richtung mussten wegen unzureichender Menge an Substanz unterbleiben; eine Formel für das Groenhartin liess sich daher nur aus der Bromverbindung ableiten.

Geht man von der am nächsten liegenden Voraussetzung aus, dass 2 At. Brom in die Verbindung eingegangen sind, so entsprechen 42,607 Kohlenstoff der bromirten Substanz 30 Atomen. 44,641 Kohlenstoff der nicht bromirten Substanz sind demnach ebenfalls 30 At., woraus der Wasserstoff zu 13 At. und der Sauerstoff zu 6 At. sich berechnet. Die Formel ist demnach zu verdoppeln =  $C_{60}H_{26}O_{12}$ ; in 100 Theilen entsprechend C 74,6, H 5,3, O 20,1. Die Bromverbindung ist



alsdann  $C_{60} \left\{ \begin{array}{c} H_{22} \\ Br_4 \end{array} \right\} O_{12} \cdot 6HO$  oder  $C_{60}H_{28}O_{18} \cdot Br_4$  entsprechend in 100 Theilen C 42,2, H 3,3, O 16,9, Br 37,6.

Auf Arnaudon's Taigusäure würde die Formel  $C_{60}H_{30}O_{15}$ , welche in 100 Theilen verlangt C 70,6, H 5,9, O 23,5, am besten passen; ich glaube jedoch, dass sie nur ein Hydrat von de Vry's Grönhartin ist, vielleicht  $C_{60}H_{29}O_{15} = C_{60}H_{26}O_{12} \cdot 3HO = C 70,7, H 5,7, O 23,6$  in 100 Theilen. Auch will ich nicht unerwähnt lassen, dass das Grönhartin der Pipitzahoinsäure in den Eigenschaften nahe steht und, wenn die Formel von Weld (v. Liebig's Ann. d. Chem. u. Pharm. 95, 188) verdoppelt wird zu  $C_{60}H_{40}O_{12}$ , sich in der Zusammensetzung durch ein Minus von Wasserstoff von dieser unterscheidet.

## II.

### Ueber Glutaminsäure.

Herr Prof. Ritthausen übersandte mir vor einigen Tagen mehrere sehr kleine aber prächtig demantglänzende Krystalle, um sie einer Messung zu unterwerfen und theilte mir über die chemische Natur derselben vorläufig folgendes mit:

Der neue Körper, welcher sich beim Kochen des Klebers mit Schwefelsäure bildet, neben Tyrosin und Leucin, ist eine einbasische stickstoffhaltige Säure, deren Formel nach Analyse der freien Säure, des Baryt- und Kupfersalzes, ist,  $C_{10}H_9NO_8$ . Ich nenne sie *Glutaminsäure*, mit Rücksicht auf das Material aus dem sie gewonnen ist.

Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung langsam und schwierig in schönen glänzenden wohlausgebildeten Krystallen (wie Ihnen die übersendeten Exemplare beweisen werden), aus concentrirter oder übersättigter Lösung in starkglänzenden Blättern; leichter krystallisirt sie aus Lösung in etwa 30 p.C. Weingeist, in dem sie sich in beträchtlicher Menge bei Kochhitze auflöst. Weingeist von 75—80 p.C. nimmt selbst in der Kochhitze nur wenig auf.

Dieselbe schmeckt deutlich sauer, etwas adstringirend, erinnert aber im Nachgeschmack entfernt an concentrirten

Fleischextract. In wässriger Lösung zersetzt sie bei gewöhnlicher und höherer Temperatur leicht alle kohlen-sauren Salze unter sehr lebhafter Entwicklung von  $\text{CO}_2$ , mit den Basen meist leicht lösliche Salze bildend.

Bis jetzt konnte ich gut krystallisirende Salze nicht finden, das basische Cu-Salz bildet scheinbar unkrystallinische Körnchen und Knollen.

Mit der näheren Untersuchung der Säure bin ich beschäftigt.

Die Krystalle sind sehr verzerrte Rhomben-octaëder mit der geraden Endfläche; nur ein einziges Individuum war zur Hälfte regelrecht ausgebildet und gestattete bei der vortrefflichen Spiegelung der Flächen sichere Messung.

Das Axenverhältniss ist  $a : b : c = 0,8059 : 1 : 0,8521$ , wenn die Messungen von der Neigung der Octaëderflächen in der stumpfen Polkante ( $2A$ ) und in der Seitenkante ( $2C$ ) der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Bezeichnen wir mit  $c$  die gerade Endfläche, mit  $oo$  die beiden Octaëderflächen, welche in der stumpfen und mit  $oo'$  die, welche in der scharfen Polkante zusammenstossen, so stellt sich folgender Vergleich heraus :

	•	Ber.	
$o : o$ ( $2A$ )	$= 123^\circ 46'$		
	$2C = 112^\circ 44'$		
$o : o'$ ( $2B$ )	$= 93^\circ 20'$	$93^\circ 18'$	
$c : o$	$= 123^\circ 35'$	$123^\circ 38'$	Werther.

### III.

#### Ueber die Dampfdichte und deren Anomalie.

In den letzten Jahren sind die Beziehungen der Dampfdichte zu der wirklichen Constitution der in Gasgestalt befindlichen Körper von complexer Zusammensetzung häufig Gegenstand der Erörterung und des Versuchs gewesen, ohne dass man zu einer allgemein angenommenen endgültigen Entscheidung gelangt wäre. Und wiederum liegen neue Mittheilungen darüber von H. St. Cl. Deville (Compt. rend. t. 62, 1157) und Würtz (ibid. p. 1182) vor.

Deville hat noch einmal das Phosphorchlorid  $\text{PCl}_3$  zum Gegenstand von Versuchen gemacht, welches bekanntlich nach Cahours (s. dies. Journ. 91, 69) bei  $300^\circ$  und darüber 8 Vol. Dampf einnimmt. Die Tabelle Cahours' lehrt, dass die Dampfdichte desselben von  $182^\circ$  an bis  $300^\circ$  regelmässig von 5,076 bis 3,61 abnimmt. Daraus darf man schliessen, entweder dass das Phosphorchlorid wie die Kohlensäure, Schwefel etc. einen mit der Temperatur abnehmenden Ausdehnungscoefficient besitzt oder dass es sich jenseits seines Siedepunkts partiell in Chlorür und Chlor zerlegt und die Tension der getrennten Gase mit steigender Temperatur zunimmt bis sie bei  $300^\circ$  dem Gesamtdruck gleich ist. Diess wäre also ein Phänomen der Dissociation. Ganz ähnlich verhält sich nach Würtz das bromwasserstoffsäure Amylen.

Ob eine wirkliche Zersetzung des Phosphorchlorids in Chlorür und Chlor statt finde, hat der Vf. durch einen Versuch zu entscheiden unternommen. Zwei gleiche und parallel gestellte farblose Glasröhren wurden in einem Oelbade erhitzt, indem man die eine mit etwas Phosphorchlorid, die andere mit einem Gemisch gleicher Volumen Luft und Chlor füllte. Das eine nur wenig aus dem Oelbade herausragende Ende der Röhren wurde je mit einer planparallelen Glasplatte verschlossen, in welcher eine sehr feine Oeffnung für das Entweichen der Gase sich befand und durch welche man die Gase in einer dicken Schicht von 0,3—0,4 M. beobachten konnte. Es zeigte sich in der That, dass das Gas des Phosphorchlorids mit zunehmender Temperatur immer mehr und mehr die Farbe des mit Luft gemischten Chlors annahm und dass also eine Zersetzung desselben eintrat, vorausgesetzt nämlich, dass die Annahme von der Farblosigkeit des unzersetzten Phosphorchloridgases richtig ist. Diess zugegeben, so kann man also das Phosphorchlorid als 4volumig ansehen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Quecksilberjodid. Wenn man ganz reines Jodid in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es und verflüchtigt sich als farbloses Gas, welches zu brauner Flüssigkeit sich verdichtet. Fährt man aber fort die Retorte zu erhitzen, so entstehen an der Wand violette Dämpfe, die in der Mitte wieder verschwinden, indem das Jod und Queck-

silber dort, wo es weniger heiss ist, sich wieder verbinden. Bei derselben Temperatur zeigt ein Gemisch gleicher Volume Luft und Jod eine viel intensivere Färbung als das erhitzte Quecksilberjodid, woraus der Vf. die Dissociation, nicht die Zersetzung des letzteren erschliesst. Eben so verwendet er diese Thatsache zu Gunsten der von ihm behaupteten Annahme, dass der Salmiak 8 Volume Dampf einnimmt, da bei  $350^{\circ}$ , wenige Grade über seinem Siedepunkt, noch keine merkliche Zersetzung eintreten könne, und doch die Dampfdichte zwischen  $350^{\circ}$  und  $1040^{\circ}$  constant 8 Volume aufweist. Darum dürfe man auch nicht den Salmiak mit dem bromwasserstoffsäuren Amylen parallelisiren, denn dieses besitze in der Nähe seines Siedepunkts einen Intervall von  $40^{\circ}$  hindurch 4 Vol. Dampf.

Da das Quecksilberjodid 4 Vol., das Wasser, die Kohlensäure, Ammoniak etc. 2 oder nach Belieben 4 Vol. Dampf einnehmen, so dürfe man das Phänomen der Dissociation nicht ausschliesslich als Argument gegen die Existenz von 8volumiger Condensation der Elemente einer Verbindung anwenden.

Würtz knüpft an seine früheren Mittheilungen über die Dampfdichte des Bromwasserstoff-Amylens (Compt. rend. t. 60, 728) an und erwiedert auf Deville's Einwurf, „die variablen Dichten seien wohl Ausdruck des variablen Ausdehnungscoefficienten,“ dass er diess wohl theilweis zugebe, anderen Theils sie aber auf Rechnung einer Dissociation schreibe. Diese letztere beginne erst  $75^{\circ}$  über seinem Siedepunkt, d. h. bei  $185^{\circ}$  und von da falle die Dampfdichte sogleich von 5,12 auf 3,83 herab.

Das bei  $90^{\circ}$  siedende chlorwasserstoffsäure Amylen besitzt constante Dampfdichte und unveränderlichen Ausdehnungscoefficient für eine Ausdehnung von nahezu  $100^{\circ}$ , nämlich bei  $100^{\circ}$  3,66, bei  $193^{\circ}$  3,58 und diese Dichte entspricht 2 Vol. Bei  $360^{\circ}$  vermindert sich diess spec. Gew. um die Hälfte und diess ist unstreitig Folge der Zersetzung, denn es bleibt ein Rest von Chlorwasserstoff, der sich nicht so schnell wieder mit dem Amylen verbindet als es der Bromwasserstoff thut.

Das bei 130° siedende Jodwasserstoffamylen besitzt eine merklich unter der berechneten Zahl liegende Dampfdichte

	Ber.	
bei 143°	6,05	6,85 (= 2 Vol.)
„ 153,5°	5,97	
„ 168°	5,88	

Daraus schliesst der Vf., dass es ohne sich zu zersetzen nicht gasförmig werden kann. Die Condensation auf 2 Vol. als normal nimmt er an wegen der Analogie mit dem chlorwasserstoffsäuren Amylen und den jodwasserstoffsäuren Verbindungen des Propylens und Butylens. Für das letztere,  $C_4H_8.HJ$ , welches bei 118° siedet, fand de Luynes bei 241° die Dichte 6,517, welche 2 Vol. entspricht und als normale angesehen werden kann.

Das jodwasserstoffsäure Propylen,  $C_3H_6.HJ$ , bei 91° siedend, hat bei 115—116° die Dichte 5,97—5,88 (nach Gay-Lussac bestimmt); bei 251° 5,91 (nach Dumas bestimmt). Die Rechnung für 2 Vol. ergiebt 5,88.

Die Schlüsse des Vf.'s daraus sind folgende:

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen, welche mit denen des Ammoniaks und der Wasserstoffsäuren vergleichbar sind, folgen dem gewöhnlichen Gesetz der Dampfdichte. Wenn einige von ihnen anomale Dichten zeigen, so sind diese durch eine mehr oder weniger vollkommene Dissociation der Elemente ihrer Zusammensetzungsbestandtheile hervorgerufen.

Durch einen Versuch mit dem Bromwasserstoff und Amylen hat der Vf. die unterhalb 185° supponirte Vereinigung der jenseits dieser Temperatur dissociirten Bestandtheile erhärtet. Er liess Bromwasserstoff und Amylengas von 120—130° in ein auf dieselbe Temperatur erwärmtes Gefäss treten und beobachtete dabei eine in Folge der Verbindung auftretende Temperaturerhöhung von  $1\frac{1}{2}$ —6°, durchschnittlich 4—5°. Wenn die zusammentreffenden Dämpfe 215—225° besaßen, so stieg das Thermometer nur um höchstens 1,5°, gewöhnlich um 0,5°, weil in diesem Falle schon merkliche Dissociation eintrat oder einfacher ausgedrückt, weil bei dieser hohen Temperatur eine viel weniger voll-

ständige Verbindung zwischen den zusammenstossenden Gasen Platz griff. Indessen sind die Schwierigkeiten, zu sicherer Temperaturbeobachtung zu gelangen, nicht gering.

#### IV.

### Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

(Fortsetzung von Bd. 98, 283.)

#### VII.

### Ueber das Verhalten der flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette zum wasserfreien Sauerstoff.

Es ist von mir am Terpentinöle zuerst nachgewiesen worden, dass unter dem Einflusse des Lichts dieses Camphen mit dem Sauerstoff eine Verbindung eingeht, in welcher derselbe im  $\Theta$ -Zustande sich befindet und aus der er daher wieder auf andere Materien sich übertragen lässt. Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen zeigen nun, dass nicht nur die sämmtlichen Camphene wie überhaupt alle flüssigen Kohlenwasserstoffe, sondern auch die fetten Oele in gleicher Weise sich verhalten. Bevor ich jedoch in nähere Angaben über diese nicht unwichtige weil allgemeine Thatsache eintrete, erachte ich es für angemessen, das Verfahren anzugeben, durch welches die  $\Theta$ -Haltigkeit der genannten Materien eben so bequem als sicher sich nachweisen lässt.

Ungleich dem gebundenen  $\Theta$  verhält sich das mit irgend einer Substanz vergesellschaftete  $\Theta$  gleichgültig gegen das in Weingeist gelöste Guajak, wesshalb im Gegensatze zu den Ozoniden die Antozonide für sich allein dieses Harz nicht zu bläuen vermögen, während dagegen das gleiche gebundene  $\Theta$  unter dem Berührungseinflusse der Blutkörperchen ozonartig zu wirken, also die Guajakinctur zu bläuen vermag. Wie schon aus früheren Mittheilungen abzunehmen ist, macht das erwähnte Verhalten es möglich, selbst äusserst kleine Mengen Antozons in den obengenannten Flüssigkeiten nachzuweisen

und obwohl es noch andere sehr empfindliche Reagentien auf  $\Theta$  giebt, so muss ich doch nach meinen vielfältigen Erfahrungen die Guajaklösung in Verbindung mit Blutkörperchen vor allen übrigen Prüfungsmitteln zu dem besagten Zweck empfehlen.

Das Verfahren ist einfach so: zu etwa einem Gramme frisch bereiteter Guajaktinctur fügt man einige Tropfen der auf  $\Theta$  zu prüfenden Flüssigkeit nebst einigen Tropfen durch frische oder alte (getrocknetes Blut) Blutkörperchen stark gerötheten oder gebräunten Wassers. Schüttelt man nun in einem Probegläschen diese Flüssigkeiten zusammen, so wird, je nach dem Mehr- oder Mindergehalt der untersuchten Substanz an  $\Theta$ , rascher oder langsamer eine stärkere oder schwächere Bläuung des Gemischs eintreten, wobei es erwähntermassen völlig gleichgültig ist, ob das vorhandene  $\Theta$  an Wasser oder irgend eine organische Materie z. B. an Terpentinöl, Stein-, Lein- oder Olivenöl u. s. w. gebunden ist.

Setzt man in lufthaltigen Flaschen die flüssigen Kohlenwasserstoffe oder fetten Oele (trocknende und nicht trocknende) ohne Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so beladen sie sich alle, die einen rascher, die anderen langsamer mit Sauerstoff in der Weise, dass derselbe unter der Mitwirkung der Blutkörperchen auf das in Weingeist gelöste Guajak sich überführen lässt, wodurch diese Tinctur schon stark gebläut wird, wenn in der geprüften Flüssigkeit auch nur winzige Mengen von  $\Theta$  enthalten sind.

Wurden die von mir der Einwirkung der beleuchteten Luft ausgesetzten und selbstverständlich von  $\Theta$  vollkommen freien Kohlenwasserstoffe, fetten Oele u. s. w. häufig geschüttelt, so vermochten die meisten derselben die Guajaktinctur schon nach einer halben Stunde deutlichst, nach einigen Stunden in augenfälligster Weise und nach wenigen Tagen auf das Allertiefste zu bläuen, wie es sich von selbst versteht, dass dieselben Materien in entsprechender Weise auch die sonstigen  $\Theta$ -Reactionen hervorzubringen, z. B. unter Beisein von Eisenvitriollösung die Indigotinctur zu entbläuen vermochten.

Natürlich findet diese Sauerstoffaufnahme auch im zer-

streuten — obwohl merklich langsamer als im unmittelbaren Sonnenlichte statt, woher es kommt, dass die Camphene sowohl als auch die übrigen flüssigen Kohlenwasserstoffe und fetten Oele, welche einige Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, die besagte  $\Theta$ -Reaction mehr oder weniger stark zeigen. Im Besitze einer mehr als fünfzig Jahre alten Chemicaliensammlung habe ich darin in lufthaltigen Flaschen aufbewahrte flüssige Fette z. B. Olivenöl gefunden, welche alle als  $\Theta$ -haltig sich erwiesen, was natürlich auch mit solchen flüssigen Fetten u. s. w. der Fall ist welche noch nicht so lange mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden.

Kaum dürfte es nothwendig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass nicht die ganze Menge des unter den erwähnten Umständen von den besagten Flüssigkeiten aufgenommenen Sauerstoffs im übertragbaren oder  $\Theta$ -Zustande sich befindet. Es bringt nämlich ein Theil dieses Sauerstoffs auch wirkliche Oxydationswirkungen hervor, d. h. dient zur Bildung von Säuren, Harzen u. s. w., wie diess z. B. bei den fetten Oelen schon daraus erhellt, dass sie unter den erwähnten Umständen dick und zäh werden, wie auch die Fähigkeit erlangen, das Lakmuspapier zu röthen, welche saure Beschaffenheit ebenfalls die Kohlenwasserstoffe annehmen. Es lässt sich desshalb sagen, dass die Beladung der in Rede stehenden organischen Materien mit  $\Theta$  Hand in Hand gehe mit einer theilweisen wirklichen Oxydation derselben gerade so, wie bei der durch wasserhaltigen Sauerstoff bewerkstelligten langsamen Verbrennung des Phosphors und vieler Metalle die Bildung von Wasserstoffsperoxyd ( $\text{HO} + \Theta$ ) mit derjenigen von phosphoriger Säure oder Oxyden zusammen fällt. Da den voranstehenden Angaben gemäss die flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette mit dem Wasser die Fähigkeit theilen, antozonidische Verbindungen mit  $\Theta$  zu erzeugen, so giebt diese allgemeine Thatsache der Vermuthung Raum, dass dem gewöhnlichen Sauerstoffe gegenüber die besagten organischen Flüssigkeiten eine zweifache chemische Rolle spielen. Wird z. B. Phosphor oder Zink mit Wasser und neutralem Sauerstoff in Berührung gesetzt, so spaltet sich letzterer nach



meiner Annahme in  $\Theta$  und  $\Theta$ , einerseits in Folge der grossen Neigung des Wassers, mit  $\Theta$  zu antozonidischem Wasserstoff-superoxyd sich zu verbinden, andererseits der starken chemischen Affinität halber, welche der Phosphor oder das Zink gegen  $\Theta$  zeigt, um damit eine Säure oder ein Oxyd zu bilden. Kommt ein flüssiger Kohlenwasserstoff, ein fettes Oel u. s. w. mit beleuchtetem O in Berührung, so geht letzteres nach meinem Dafürhalten ebenfalls in seine beiden einander entgegengesetzt thätigen Modificationen auseinander, einmal weil die genannten Materien gleich dem Wasser ein starkes Bestreben haben, mit  $\Theta$  als solchem sich zu verbinden und dann weil erfahrungsgemäss die gleichen Materien gierigst  $\Theta$  aufnehmen, um damit Säuren u. s. w., d. h. Verbindungen zu bilden, in welchen der Sauerstoff nicht mehr im beweglichen Zustande sich befindet. Nach meinem Dafürhalten spielt daher eine Materie der erwähnten Art gegenüber dem neutralen Sauerstoff gleichzeitig sowohl die Rolle des Wassers als auch diejenige des Phosphors, Zinks u. s. w., durch welche gedoppelte Wirksamkeit erst die chemische Polarisation von O bewerkstelligt wird und in deren Folge dann die weiteren vorhin erwähnten chemischen Vorgänge stattfinden.

Nach dieser Betrachtungsweise würde somit die langsame Oxydation aller Materien auf die gleiche Weise erfolgen d. h. wäre die unerlässliche Bedingung für das Platzgreifen dieses chemischen Vorgangs das Vorausgehen der Spaltung des neutralen Sauerstoffs in seine beiden gegensätzlich thätigen Modificationen, zu welcher Entzweiung in vielen Fällen auch noch die Mitwirkung des Lichts erforderlich ist.

Was die fetten Oele betrifft, so haben meine Versuche dargethan, dass sie in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff zwar alle antozonidische Verbindungen zu bilden vermögen, es aber davon nur wenige gebe, welche bei Anwesenheit von Wasser auch  $\text{HO}_2$  erzeugen können, zu welchen letzteren Materien der Leberthran und das Crotonöl gehören, obwohl auch diese Flüssigkeiten eine verhältnissmässig nur spärliche Bildung des genannten Superoxyds veranlassen, doch immer aber noch eine solche, dass sie mittelst  $\text{SO}_3$ -

haltiger Chromsäurelösung und des Aethers sich nachweisen lässt.

Wenn früheren Angaben gemäss die flüssigen Kohlenwasserstoffe insgesamt das mit ihnen in Berührung gesetzte Wasser und O bestimmen zu  $\text{HO}_2$  zusammen zu treten, so beladen sie sich doch auch selbst mit  $\ominus$ , woraus erhellt, dass letzteres bei Gegenwart von Wasser zwischen dieser Flüssigkeit und dem Kohlenwasserstoff sich theilt in der Weise, dass gleichzeitig zwei antozonidische Verbindungen entstehen: ein Unorganisches und ein Organisches. Sauerstoffreies Terpentingöl z. B., im Lichte mit Wasser und atmosphärischer Luft geschüttelt, wird erwähntermasssen bald  $\ominus$ -haltig, während in dem bei diesem Versuch angewendeten Wasser gleichzeitig auch  $\text{HO}_2$  auftritt, wie man mit Hülfe der von mir anderwärts angegebenen Reagentien hievon leicht sich überzeugen kann.

Da das mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff oder Fette vergesellschaftete  $\ominus$  möglicher Weise auf Wasser sich übertragen liesse und hierdurch Wasserstoffsperoxyd gebildet werden könnte, so schüttelte ich, um zu sehen, ob diess wirklich der Fall sei, in völliger Dunkelheit eine Anzahl solcher mit  $\ominus$  reichlichst beladener Flüssigkeiten (z. B.  $\ominus$ -haltiges Terpentingöl) mit Wasser zusammen, ohne dass aber unter diesen Umständen Wasserstoffsperoxyd erzeugt worden wäre, woraus sich abnehmen lässt, dass  $\ominus$  an die besagten organischen Materien inniger als an das Wasser gebunden ist.

Ich will indessen hier nicht unbemerkt lassen, dass das mit einem organischen Antozonid z. B. mit demjenigen des Terpentingöls geschüttelte Wasser unter der Mitwirkung von Blutkörperchen die Guajaktinetur noch stark zu bläuen vermag, welche Reaction zwar auch dem Wasserstoffsperoxyde zukommt, in dem vorliegenden Falle aber von kleinen Mengen des in Wasser gelösten organischen Antozonids herrührt, wie daraus zu schliessen ist, dass solches Wasser mit  $\text{SO}_3$ -haltiger Chromsäurelösung weder sich selbst noch den damit geschüttelten Aether im Mindesten zu bläuen vermag, in welcher negativer Weise alle von mir bis jetzt untersuchten organischen Antozonide sich verhalten.

Aus den über diesen Gegenstand von mir bisher gemachten Angaben geht hervor, dass hinsichtlich ihres Verhaltens zum gewöhnlichen Sauerstoff es zwei Hauptgruppen organischer Materien giebt. Die Eine dieser Gruppen ist dadurch charakterisirt, dass die ihr zugehörigen Substanzen ohne Mithülfe des Wassers mit dem (beleuchteten) Sauerstoff  $\text{HO}_2$  erzeugen, wie diess der gewöhnliche Aether, die Alkohole des Methyls, Aethyls und Amyls nebst dem Aceton thun. Die andere Gruppe besteht aus Materien, welche unter den gleichen Umständen kein Wasserstoffsuperoxyd, wohl aber organische Antozonide zu bilden vermögen, welche Gruppe jedoch selbst wieder in zwei Abtheilungen zerfällt, von denen die eine dadurch gekennzeichnet ist, dass sie bei Gegenwart von Wasser die Bildung von  $\text{HO}_2$  veranlasst, während die der anderen Abtheilung angehörigen Materien diess nicht zu thun vermögen.

Zu der ersten Abtheilung der zweiten Gruppe sind zunächst alle die flüssigen Kohlenwasserstoffe verschiedenster Zusammensetzung wie auch manche sauerstoffhaltigen ätherischen Oele zu zählen, während die zweite Abtheilung aus den fetten Oelen sich zusammensetzt, von welchen nach meinen bisherigen Erfahrungen nur die Oelsäure, der Leberthran und das Crotonöl eine Ausnahme machen, indem sie wie bereits erwähnt eine spärliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu verursachen vermögen.

Es für möglich haltend, dass auch noch anderartige an Kohlen- und Wasserstoff reiche organische Materien wie z. B. die Harze unter geeigneten Umständen mit  $\ominus$  sich beladen, setzte ich die alkoholischen Lösungen mehrerer solcher Substanzen der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffs aus und fand, dass diese Vermuthung gegründet war. In dieser Hinsicht zeichnet sich ganz besonders die Lösung des gewöhnlichen Geigenharzes aus, welche schon nach mehrstündiger Beleuchtung und wiederholtem Schütteln mit atmosphärischer Luft als so  $\ominus$ -haltig sich erwies, dass sie unter Mitwirkung der Blutkörperchen die Guajakinctur auf das Tiefste zu bläuen vermochte, welche Reaction die gleiche Harzlösung vor der beschriebenen Behandlung selbstverständlich nicht hervor-

brachte. Auch die alkoholische Lösung des gewöhnlichen Kamphers verhielt sich in ähnlicher Weise, obwohl sie unter sonst gleichen Umständen langsamer als die Colophoniumlösung mit  $\Theta$  sich belud. Man könnte vielleicht glauben, dass die erwähnte Reaction von  $\text{HO}_2$  herrühre, welches der als Lösungsmittel dienende Weingeist mit dem beleuchteten Sauerstoff zu erzeugen vermag; da jedoch früheren Angaben gemäss diese  $\text{HO}_2$ -Bildung auch bei stärkster Beleuchtung und häufigstem Schütteln nur äusserst langsam erfolgt, während die besonnete Harzlösung erwähnetermaassen ziemlich rasch  $\Theta$ -haltig wird, so kann in dem vorliegenden Falle die Bläuung der Guajakinctur nicht von Wasserstoffsperoxyd verursacht, sondern muss dem  $\Theta$  zugeschrieben werden, welches unter den erwähnten Umständen mit dem Harze sich vergesellschaftet, zu welcher Annahme auch noch die Thatsache berechtigt, dass in einer Harzlösung, welche die Guajakinctur sofort auf das Tiefste zu bläuen vermag, mittelst Chromsäure kein Wasserstoffsperoxyd sich nachweisen lässt. Kaum dürfte daran zu zweifeln sein, dass weitere Untersuchungen zu dem Ergebniss führen werden, dass auch der Beladung der gelösten Harze mit  $\Theta$  eine theilweise wirkliche Oxydation dieser Materien zur Seite gehe, bewerkstelligt durch  $\Theta$ , ohne welches bekanntlich  $\Theta$  nie auftritt.

Die Thatsache, dass der im  $\Theta$ -Zustande befindliche Sauerstoff selbst mit sonst äusserst leicht oxydirbaren Materien zusammen bestehen kann, ohne auf dieselben oxydirend einzuwirken in Verbindung mit der weitem Thatsache, dass wohl die meisten Pflanzenharze abgeleiteten Ursprungs d. h. aus der Oxydation ätherischer Oele hervorgegangen sind, liess mich vermuthen, dass derartige Harze, falls sie nicht vorher erhitzt worden, von ihrer Entstehung her noch nachweisbare Spuren von dabei aufgetretenem  $\Theta$  enthalten dürften und wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird, verhält sich in der That die Sache auch so. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, prüfte ich zunächst altes in einer lufthaltigen Flasche syrupdick gewordenes Terpentinöl, und fand, dass dessen alkoholische Lösung unter der Mitwirkung von Blutkörperchen die Guajakinctur tief bläute. In gleicher Weise wurden

verschiedene Terpentinarten untersucht, welche im Laufe von fünfzig Jahren beinahe fest geworden waren, wobei sich ergab, dass auch diese Materien  $\Theta$  enthielten, sowie auch Tannenharz, welches noch keine Schmelzung erlitten hatte. Unter den weitem von mir untersuchten Pflanzenharzen zeichneten sich durch ihren  $\Theta$ -Gehalt der Mastix und Sandarac aus, deren alkoholische Lösungen noch eine ziemlich tiefe Bläuung der Blutkörperchen-haltigen Guajakinctur veranlassten und ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass diese Reaction nicht nur von den frischen, sondern auch von solchen Harzen hervor-gebracht wurde, welche wenigstens schon ein halbes Jahr-hundert alt waren, was augenfälligst beweist, dass  $\Theta$  als solches für unbestimmte Zeit neben den genannten harzigen Materien bestehen kann. Es scheint mir desshalb nicht un-möglich zu sein, dass selbst in fossilen Harzen, welche ohne Zweifel ähnlich den heutigen gebildet worden sind, noch nach-weisbare Spuren von  $\Theta$  sich vorfinden.

Die Thatsache, dass Sauerstoff, der in mehrfacher Be-ziehung sich als thätiger erweist, mit oxydirbaren organischen Materien längste Zeiträume hindurch in inniger Berührung stehen kann, ohne auf dieselben im Mindesten einen oxydiren-den Einfluss auszuüben, während umgekehrt diejenige Sauer-stoffmodification, welche ich mit dem Namen „Ozon“ belegt habe, kräftigst-oxydirend auf die gleichen Substanzen einwirkt, ich sage, diese Thatsache scheint mir einen der schlagendsten Beweise für die Richtigkeit der Annahme zu liefern, dass jener Sauerstoff in einem eigenthümlichen Zustande sich befinde, denn wäre dieses Element nicht verschiedener Modificationen fähig, wodurch seine Beziehungen, zu den oxydirbaren Materien verändert würden, so sehe ich wenigstens nicht ein, wesshalb derselbe gegenüber den gleichen Materien bald chemisch wirk-sam, bald völlig unthätig sich verhalten sollte.

Schliesslich kann ich nicht umhin, noch eine Bemerkung über den bekannten tiefblauen Wölsendorfer Flusspath beizu-bringen, von welchem meine fröhern Untersuchungen gezeigt haben, dass in ihm noch merkliche Mengen ungebundenen Sauerstoffs eingeschlossen sind, welcher ozonartig riecht, und mit Wasser unmittelbar zu  $\text{HO}_2$  zusammenzutreten vermag,

welche letztere Eigenschaft dem Ozon nicht zukommt. Es ist jener Sauerstoff diejenige Modification dieses Elementes, welche ich Antozon nenne und mit  $\Theta$  bezeichne. In der über diesen Gegenstand zu seiner Zeit von mir veröffentlichten Arbeit wurde bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass dieses  $\Theta$  in Folge der Oxydation einer organischen Materie aus O entstanden und mit dem gleichzeitig gebildeten blauen Farbstoff in das besagte Material eingeführt worden sei. Wie mir scheint sprechen auch die in der voranstehenden Mittheilung enthaltenen Angaben zu Gunsten der erwähnten Ansicht; denn darin gleichen Terpentin, Mastix, Sandarac u. s. w. dem Wölsendorfer Flussspathe, dass alle diese Substanzen  $\Theta$  enthalten und nur dadurch von einander sich unterscheiden, dass die harzigen Materien mit dem Antozon chemisch verbunden sind, während letzteres in dem besagten Flussspathe frei sich vorfindet.

---

### VIII.

#### Nachträgliche Angaben über den $\Theta$ -Gehalt des Bernsteins und einiger anderer Harze.

Es ist in der voranstehenden Mittheilung gezeigt worden, dass im Mastix und Sandarac noch nachweisbare Mengen Antozon d. h. solchen beweglichen Sauerstoffes vorhanden seien, welcher unter Beihülfe der Blutkörperchen auf das in Weingeist gelöste Guajak sich übertragen lässt, und es wurde an diese Thatsache die Vermuthung geknüpft, dass auch noch andere und selbst fossile Harze in Folge ihrer Bildungsweise  $\Theta$ -haltig sein dürften. Wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, haben die Ergebnisse der Versuche, welche ich seither mit den verschiedenen Copalarten (der ostindischen, afrikanischen und brasilianischen), dem Damaraharze und Bernstein angestellt, die erwähnte Vermuthung bestätigt.

Das von mir angewendete Verfahren, die genannten Materien auf  $\Theta$  zu prüfen, war Folgendes; es wurde in einem Probegläschen ein Grm. des möglichst fein gepulverten Harzes mit etwa fünf Grm. wasserfreien Weingeistes, der 1% Guajak

enthielt, einige Minuten lang zusammengesüttelt und dann einige Tropfen Blutkörperchen haltigen Wassers zugefügt, wobei es sich zeigte, dass alle die genannten Harze in kurzer Zeit die augenfälligste Bläuung des gelösten Guajaks verursachten.

Da das Tannen- (*Resina alba*) und Dammaraharz in Weingeist sich leicht lösen, während darin die Copale und der Bernstein nur aufquellen, so tritt bei dem erstern die blaue Färbung etwas rascher ein, als dieses bei dem letztern geschieht.

Was den Bernstein betrifft, so fand ich, dass die vollkommen durchsichtigen Stücke dieses fossilen Harzes die besagte  $\Theta$ -Reaction ungleich stärker hervorbringen, als diess die trüben und schmutzigen Stücke thun, obwohl die Bläuung etwas schwächer als diejenige ist, welche durch die Harze der Jetztwelt verursacht wird; indessen gilt auch von den letztern, dass die klaren Stücke reicher an  $\Theta$  sind als die trüben. Beifügen will ich noch, dass unter allen von mir untersuchten Harzen die *Resina alba* die Guajaktinctur am raschesten und tiefsten zu bläuen vermag und ihr in dieser Beziehung das Dammaraharz am Nächsten steht.

Da wir mit Bestimmtheit wissen, dass das Tannenharz aus dem Terpentinöl dadurch entsteht, dass auf letzteres der atmosphärische Sauerstoff oxydirend einwirkt und bei allen ähnlichen Oxydationen  $\Theta$  auftritt, so darf man aus der  $\Theta$ -Haltigkeit eines Harzes auch auf dessen abgeleiteten Ursprung schliessen und annehmen, dass es wie das Tannenharz entstanden sei. Man darf daher, wie ich glaube aus der  $\Theta$ -Haltigkeit des Bernsteins mit ziemlich grosser Sicherheit den Schluss ziehen, dass dieses fossile Harz seine Entstehung ebenfalls der langsamen durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydation eines ätherischen Oeles verdanke.

Da die Bildung des Bernsteines schon vor wie vielen Hunderttausend oder Millionen Jahren stattgefunden, so könnte man die  $\Theta$ -Haltigkeit dieses jedenfalls uralten Harzes eine chemisch paläontologische Thatsache nennen, welche übrigens in Betracht der chemischen Gleichgültigkeit dieser Sauerstoffmodification gegen sonst sehr oxydirbare Materien

für uns jetzt eben so wenig auffallend sein kann, als die Unversehrtheit zartester Insekten, welche wir in dem gleichen Harze eingeschlossen antreffen.

---

V.

Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über  
Niobium und Ilmenium.

Von

**R. Hermann.**

Seit meinen letzten Mittheilungen über die Metalle der Tantal-Gruppe sind wichtige Arbeiten von Marignac über denselben Gegenstand erschienen: Arch. des sciences phys. et naturelles. Jul. Août 1865, t. 23; Janv. 1866, t. 24; dies. Journ. 97, 449; Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, 49 etc.

Es freut mich, dass Marignac's Untersuchungen in vielen Punkten mit den Resultaten meiner Arbeiten übereinstimmen. Namentlich ist dadurch der langjährige Streit über den Tantalsäure-Gehalt vieler Columbite und der daraus erhaltenen Niobsäure, so wie über die Identität des Dianiums mit Niobium entschieden.

In anderen Punkten weichen aber Marignac's Ansichten gänzlich von den meinigen ab. Der Grund davon ist der, dass Marignac bei der Beurtheilung der stöchiometrischen Constitution der Niob-Verbindungen von einem ganz verschiedenen theoretischen Gesichtspunkte ausging, als ich. Marignac fand nämlich, dass die Krystalle von Kalium-Niobfluorür dieselbe Form wie Kalium-Titanfluorid und andere analoge Fluor-Verbindungen hatten, er schloss daher auch auf eine ähnliche stöchiometrische Constitution dieser Verbindungen und nahm desshalb auch an, dass das weisse Niobchlorür ein Oxychlorid sei. Aber diese Prämisse führt zu sehr sonderbaren Consequenzen. Man wird dadurch gezwungen anzunehmen, dass in einer Lösung von Niobsäure in Flussäure Nioboxyfluorid enthalten sei und dass sogar das metallische Niobium Sauerstoff enthalten müsse. Es sei mir daher erlaubt, Marignac's zahlreiche und werthvolle Beob-



achtungen von meinem Standpunkte aus einer Discussion zu unterwerfen, um dadurch eine bessere Uebereinstimmung in den Ansichten über die chemische Constitution der Niob-Verbindungen anzubahnen.

**1) Homöomorphie von Kalium-Niobfluorür und anderer Kalium-Metallfluoride.**

Meiner Ansicht nach legt Marignac ein zu grosses Gewicht auf die Gleichheit der Form von diesen Verbindungen. Wir kennen bereits eine grosse Anzahl von krystallisirten Körpern, die bei gleicher Form eine ganz verschiedene Constitution besitzen. Ein Fall der hier nahe liegt, ist die Gleichheit der Form von Columbit, Samarskit und Wolfram. Marignac giebt dem Columbite die Formel  $R\ddot{N}b$ ; Samarskit würde nach Marignac's Ansichten die Formel  $R_2\ddot{N}b$  erhalten und Wolfram hat die Formel  $R\ddot{W}$ .

Wo ist hier Gleichheit der stöchiometrischen Constitution bei gleicher Form? Und dergleichen Fälle giebt es eine Menge. Nur zu oft schon hat die Gleichheit der Form stöchiometrisch verschiedener Verbindungen die Chemiker irre geleitet. Wer glaubt z. B. jetzt noch daran, dass das Titaneisen nach der Formel  $\ddot{F}e + n\ddot{T}i$  zusammengesetzt sei? Allgemein nimmt man an, dass das Titaneisen aus  $\dot{F}e\ddot{T}i + n\ddot{F}e$  bestehe.

**2) Atom-Gewicht des Niobiums.**

In Betreff der Bestimmung des Atom-Gewichts des Niobiums sagt Marignac folgendes:

„Die Zahlen, welche H. Rose und Hermann für das Aequivalent des Niobiums fanden, sind nicht zuverlässig, weil ersterer ein mit Tantalchlorid vermishtes Niobchlorid, letzterer verschiedene, zum Theil complicirte Verbindungen von zweifelhafter Formel für die Ermittlung gewählt hatten. Dem Verfasser standen dagegen die sehr reinen, durch äussere Merkmale wohl charakterisirten Fluorsalze zu Gebote, deren Analyse unschwer anzustellen war und ein sicheres Resultat verhiess. Denn durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne und Wiederlösen in Wasser, erhielt man schwefelsaures Kali und Niobsäure, beide scharf bestimmbar.“

Dagegen muss ich bemerken, dass die Verbindungen, die ich zur Bestimmung des At.-Gew. des Niobiums wählte, für mich wenigstens, weder eine zweifelhafte Formel, noch eine complicirte Zusammensetzung hatten. Sie bestanden nämlich aus weissem Niobchlorttr =  $Nb_2Cl_3$  und aus einfach niobigsaurem Natron =  $NaNb$ . Das weisse Niobchlorttr enthielt 49,91 — 50,13 p.C. Chlor und hiernach betrug das At.-Gew. des Niobiums 663,95.

Das wasserfreie niobigsaure Natron enthielt 19,37; 19,63, 19,77, 19,30 p.C. Natron und daraus berechnet sich das At.-Gew. des Niobiums zu 656,50.

Als Mittelzahl dieser Versuche habe ich das At.-Gew. des Niobiums zu 660,0 angenommen.

Da aber Marignac einen so grossen Werth auf seine Bestimmung des At.-Gew. des Niobiums mittelst der Fluoride legt, so wollen wir sehen, welche Zahl das von Marignac untersuchte Kalium-Niobfluorttr giebt. Nur kann ich bei der Berechnung dieser Verbindung nicht Marignac's Formel zu Grunde legen, da dieselbe meiner Ansicht nach der Formel  $2KFl + Nb_2F_3 + 2H$  entspricht.

Marignac fand:

Niobium . . . . .	36,49
Kalium . . . . .	25,92
Fluor . . . . .	31,72
Wasser . . . . .	5,87
	<hr/>
	100,00

25,92 Kalium brauchen 12,39 Fluor; diese abgezogen von 31,72 Fluor bleiben 19,33 Fluor für 36,49 Niobium.

Da nun  $1\frac{1}{2}$  Aequivalente = 350,7 Theile Fluor einem Aequivalent Niobium entsprechen, so erhalten wir folgende Proportion:

$$19,33 : 36,49 = 350,7 : x.$$

Und hieraus  $x = 662,0$ .

Nach Marignac's Analyse des Kalium-Niobfluorttrs würde also das At.-Gew. des Niobiums 662,0 betragen, während ich dasselbe zu 660,0 fand. Beide Zahlen differiren aber so wenig, dass es unmöglich ist, durch Versuche zu entscheiden, welche die richtigere ist. Ich habe also gar keinen

Grund, meine At.-Zahl des Niobiums zu ändern. Wie konnte aber Marignac sagen, dass meine At.-Zahl des Niobiums unzuverlässig sei und dass ich zu ihrer Bestimmung Verbindungen von zweifelhafter Zusammensetzung gewählt hätte?

### 3) Zusammensetzung des Kalium-Niobfluorürs.

Marignac nimmt nur eine Art von Niobsäure an. Er giebt daher auch der im Columbite enthaltenen Säure die Formel  $\ddot{\text{N}}\text{b}$ , während ich annehme, dass in diesem Minerale niobige Säure ( $\ddot{\text{N}}\text{b}$ ) enthalten sei. Geht man von meiner Ansicht aus, so wird die Zusammensetzung des Kalium-Niobfluorürs eine ganz normale. Beim Lösen von  $\ddot{\text{N}}\text{b}$  in Fluss säure entsteht nämlich  $\text{Nb}_2\text{F}_3$  und nach Zusatz von Fluorkalium bilden sich Krystalle, welche die Zusammensetzung von  $2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{F}_3 + 2\text{H}$  haben. Diese Formel giebt:

		Ber.	Marignac
2Nb	1320,0	35,75	—
2K	977,6	26,48	25,92
5Fl	1169,0	31,66	31,72
2H	225,0	6,11	5,87
	<u>3691,6</u>	<u>100,00</u>	

Nach Marignac dagegen soll sich beim Lösen von  $\ddot{\text{N}}\text{b}$  in Fluss säure, nach Zusatz von Fluorkalium ein Salz abscheiden, welches nach der Formel  $2\text{KFl} + \text{NbO}_2\text{F}_3 + 2\text{H}$  zusammengesetzt sei und daher folgende Zahlen gebe:

		Ber.	Gef.
Nb	31,23	36,55	36,49
O	5,32		
K	—	25,91	25,92
Fl	—	31,56	31,72
H	—	5,98	5,87
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Dabei lässt sich aber nicht einsehen, wesshalb die Fluss säure der gelösten  $\ddot{\text{N}}\text{b}$  nur einen Theil Sauerstoff entzog und wesshalb dabei nicht  $\text{Nb}_2\text{F}_3$  entstand, sondern  $\text{Nb}_2\text{O}_2\text{F}_3$ ? Dass Marignac zu einer solchen Ansicht gezwungen war, beweist meiner Ansicht nach klar, dass die Säure des Columbites nicht nach der Formel  $\ddot{\text{N}}\text{b}$ , sondern nach der Formel  $\ddot{\text{N}}\text{b}$  zusammengesetzt sei.

## 4) Saures Kalium-Niobfluorür.

Marignac scheint auch gefühlt zu haben, dass der vorstehend erwähnte Umstand ein schwacher Punkt seiner Theorie der Zusammensetzung der Niob-Verbindungen sei, denn er bemühte sich in jenem Salze den Sauerstoff-Gehalt nachzuweisen. Er sagt nämlich:

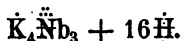
„Es kam darauf an, in dieser, bisher als einfaches Fluorür angesehenen Verbindung, den Sauerstoff-Gehalt nachzuweisen und diess gelang dem Verfasser, nach vielen fruchtlosen Versuchen, in folgender Weise: Wenn das als Unternioboxyfluorür-Kalium zu betrachtende Salz =  $2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{O}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$  mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde, so verwandelte es sich in ein wasserfreies Salz, welches beim Schmelzen mit Bleioxyd keinen Gewichtsverlust erlitt und daher die unzweifelhafte Zusammensetzung von  $2\text{KFl} + \text{NbFl}_5$  besass. Wenn aber dieses Salz in Wasser gelöst wurde, so bildete sich das ursprüngliche, sauerstoffhaltige Salz wieder und freie Fluorwasserstoffsäure.

Meiner Ansicht nach beweist letzterer Umstand klar, dass das vorstehend beschriebene wasserfreie Salz nichts weiter war als:  $2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{HFl}$ . Beim Lösen in Wasser nahm dasselbe wieder Wasser auf und verwandelte sich wieder in  $2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$  unter Freiwerden von  $2\text{HFl}$ .

Auffallend dabei ist nur, dass das saure Salz beim Schmelzen mit Bleioxyd keinen Verlust erlitt. Dabei sind nur 2 Fälle denkbar. Entweder ist die Verbindung von Kaliumniobfluorür mit Fluorwasserstoff so innig, dass sie selbst beim Schmelzen mit Bleioxyd nicht zersetzt wurde oder es fand bei der Beobachtung irgend ein Irrthum statt.

## 5) Krystallisirtes niobigsaures Kali.

Marignac erhielt dieses Salz in schönen Krystallen, als er niobige Säure mit überschüssigem kohlen-sauren Kali schmolz und krystallisiren liess. Da aber Marignac die Existenz der niobigen Säure läugnet, so schreibt er die Formel dieses Salzes:



Nach meiner Ansicht ist dieses Salz  $K_4Nb_3 + 16H$ .

Diese Formel giebt:

		Ber.	Marignac
4K	2355,2	26,12	25,32
3Nb	4860,0	53,91	53,88
16H	1800,0	19,97	19,20
	<u>9015,2</u>	<u>100,00</u>	<u>98,40</u>

Das früher von mir untersuchte niobigsaure Kali war durch Lösen von niobiger Säure in Kalihydrat und Fällen mit Alkohol bereitet worden. Es bildete ein schmieriges Salz, das zu festen Stücken austrocknete. Seine Zusammensetzung war  $K_2Nb_3 + 12H$ ; es enthielt also gerade halbsoviel Kali als das krystallisirte Salz.

#### 6) Weisses Niobchlorür.

Marignac hält diese Verbindung für ein Oxychlorid und schreibt seine Formel  $NbO_2Cl_3$ . Ich dagegen halte sie für Niobchlorür =  $Nb_2Cl_3$ .

Den Chlorgehalt dieser Verbindung fand Marignac nur wenig verschieden von meinen Angaben. Derselbe erhielt nämlich 49,4 p.C. Chlor, während ich 50,04 p.C. Chlor erhielt. Die Berechnung giebt:

		Ber.	Marignac	Nach meinen Versuchen
2Nb	1320,0	49,82		
3Cl	1329,84	50,18	49,40	50,04
	<u>2649,84</u>	<u>100,00</u>		

Von Marignac's Ansicht über die Zusammensetzung des weissen Niobchlorürs ausgehend, haben Deville und Troost interessante Versuche angestellt, um den Sauerstoff-Gehalt dieser Verbindungen nachzuweisen, die aber, meiner Meinung nach, gerade das Gegentheil von dem beweisen, was sie beweisen sollten.

Die genannten Gelehrten leiteten Dämpfe von weissem niobigen Chloride über erhitztes Magnesium. Dabei erhielten sie ausser Chlormagnesium und violetter Niobchlorür, eine metallische Substanz, welche das Magnesium überkleidete und in Hexaëdern krystallisirt war. Als diese Substanz durch Erhitzen an der Luft oxydirt wurde, nahm sie weniger Sauerstoff auf, als die Rechnung für  $Nb$  erforderte. Deville

und Troost schlossen aus diesem Umstande, dass diese metallische Substanz Sauerstoff enthalte und vermutheten, dass sie eine ähnliche Verbindung sei, wie Peligot's Uranyl.

Mir scheinen diese Versuche nichts anderes zu beweisen, als dass jene metallische Substanz reines Niobium war und dass sich dasselbe beim Erhitzen an der Luft in niobige Säure verwandelte, zu deren Bildung natürlich weniger Sauerstoff erforderlich war, als zu  $\ddot{N}b$ . Ein anderer Versuch der genannten Gelehrten spricht ebenfalls klar gegen Marignac's Theorie. Als sie nämlich dieselbe metallische Substanz unter Abschluss von Luft, in Chlorgas erhitzten, bildete sich weisses Chlortür. Wäre Marignac's Ansicht richtig, so hätte sich dabei gelbes Chlorid bilden müssen. Nur bei der sehr unwahrscheinlichen Annahme, dass jene metallische Substanz Sauerstoff enthielt, hätte sich weisses Oxychlorid bilden können. Diess heisst aber die Richtigkeit einer Hypothese durch eine andere Hypothese beweisen wollen.

### 7) Gelbes Niobchlorid.

Marignac fand in einem von Deville und Troost bereiteten gelben Niobchloride 65,28, 65,23 und 65,22 p.C. Chlor und nimmt an, dass das gelbe Niobchlorid nach der Formel  $NbCl_5$  zusammengesetzt sei. Nach meinem At.-Gew. des Niobiums berechnet, besteht das gelbe Chlorid aus  $NbCl_5$ . Diese Formel giebt:

		Ber.	Marignac
Nb	660,00	33,17	34,76
3Cl	1329,84	66,83	65,24
$\cdot NbCl_5$	1989,84	100,00	100,00

### 8) Dampfdichte von $Nb_2Cl_5$ und $NbCl_5$ .

Deville und Troost haben die Dampfdichte des weissen und gelben Niobchlorids bestimmt. Da die specifischen Gewichte der Dämpfe dieser Verbindungen nicht mit dem nach H. Rose's At.-Gew. des Niobiums berechneten spec. Gew. übereinstimmten, so schlossen sich die genannten Gelehrten den Ansichten Marignac's über die chemische Constitution dieser Chloride an. Geht man aber bei dieser Berechnung von meinem At.-Gew. des Niobs und meinen Ansichten über

die Zusammensetzung der Niobchloride aus, so verschwinden diese Differenzen bei dem gelben Niobchloride gänzlich und sind bei dem weissen Niobchloride nicht grösser, als sich bei so schwierigen Untersuchungen erwarten liess.

a) Dampfdichte von  $Nb_2Cl_3$ .

	Ber.	Gef.
		Deville und Troost
1 Vol. Niobiumdampf	7,2965	
3 „ Chlor	7,3209	
	$\frac{14,6174}{2} = 7,3087$	7,87—7,89

b) Dampfdichte von  $NbCl_3$ .

	Ber.	Gef.
		Deville und Troost
1 Vol. Niobiumdampf	7,2965	
6 „ Chlor	14,9383	
	$\frac{21,9383}{2} = 10,9691$	10,9

## 9) Zusammensetzung von Tantalit und Columbit.

Marignac nimmt an, dass auch die Tantalsäure nach der Formel  $\overset{\text{Ta}}{\text{Ta}}$  zusammengesetzt wäre und folgert diess aus dem Umstande, dass er ein Kalium-Tantalfluorid erhalten habe, in dem der Fluor-Gehalt des Tantalfluorids  $2\frac{1}{2}$  mal grösser war, als im Fluorkalium. Da sich aber die Fluoride der Metalle der Tantalgruppe mit sehr verschiedenen Mengen von Fluorkalium verbinden können, so dürfte obige Angabe wohl nicht entscheidend sein. Mit grösserer Sicherheit lassen sich Schlüsse über die stöchiometrische Constitution der Tantalsäure aus einer Vergleichung der Zusammensetzung der gesammten bisher bekannten Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe ableiten. Auf diesem Wege kam ich zu der Ueberzeugung, dass die Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff enthalte.

Was speciell den Tantalit anbelangt, so schwankt die Sauerstoff-Proportion, als Resultat aller zuverlässigeren Analysen, zwischen den Zahlen 1 : 4,48 und 1 : 4,89. Sie beträgt im Mittel 1 : 4,70, wesshalb ich annehme, dass sie 1 : 4,5 betrage und dass der Tantalit nach der Formel  $R_2\overset{\text{Ta}}{\text{Ta}}$  zusammengesetzt sei.

Der Tantalit ist auch nicht isomorph mit Columbit, wie Marignac annimmt. Das Axen-Verhältniss des Tantalits ist  $= 0,8171 : 1 : 0,6517$ ; während das Axen-Verhältniss des Columbites  $= 0,839 : 1 : 0,869$  ist. Beide Mineralien könnten daher auch nicht in Folge von Isomorphie zusammen krystallisiren. Dagegen konnten wohl regelmässige Verwachsungen entstehen, da der Columbit nach den Flächen  $\infty P \infty$ ,  $\infty P \infty$  und  $oP$  spaltbar ist und auch der Tantalit häufig in dieser Combination auftritt. Durch symmetrisches Zusammenlegen dieser Formen könnten krystallinische Massen entstehen, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $\bar{R}\bar{N}b + n\bar{R}_2\bar{T}a_3$  entsprechen würde und diess könnte wohl der Grund der schwankenden Zusammensetzung der Columbite sein, deren Sauerstoff-Propotion von  $\bar{R} : \bar{R}$  bekanntlich zwischen den Zahlen 1:3,0 und 1:4,0 gefunden wurde.

#### 10) Directer Beweis der Existenz der niobigen Säure.

Da Marignac die Existenz der niobigen Säure läugnet, so wollte ich diese Arbeit nicht beenden, ohne zuvor den Beweis ihrer Existenz geliefert zu haben.

Es wurde daher Schwefelniobium auf bekannte Weise durch Leiten von Dämpfen von Schwefelkohlenstoff über glühende niobige Säure, bereitet. Ein Theil dieses Schwefelniobiums wurde durch Erhitzen an der Luft oxydirt. Man erhielt dabei aus 100 Theilen Schwefelniobium 91,660 niobige Säure.

Ein anderer Theil desselben Schwefelniobiums wurde vorsichtig in ein schmelzendes Gemenge von Kalihydrat und Salpeter eingetragen, das Salz in Wasser gelöst und die niobige Säure durch Salpetersäure und Ammoniak gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab jetzt mit salpetersaurem Baryt einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dessen Gehalt an Schwefel berechnet wurde. Man erhielt auf diese Weise aus 100 Th. Schwefelniobium 26,01 Th. Schwefel. In 100 Th. Schwefelniobium waren mithin  $100 - 26,01 = 73,99$  Th. Niobium enthalten und diese gaben durch Oxydation 91,66 Th. niobige Säure. Hiernach besteht die niobige Säure aus :



Niobium . . . . .	80,72
Sauerstoff . . . . .	19,28
	<hr/>
	100,00

Die Berechnung giebt:

		Ber.	Gef.
2Nb	1320	81,48	80,72
3O	300	18,52	19,28
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1620	100,00	100,00

Nach Marignac's Theorie müsste aber bei diesem Versuche eine Säure entstehen, die nach seinem At.-Gew. berechnet, bestehen müsste aus:

		Ber.
1Nb	94	70,15
5O	40	29,85
	<hr/>	<hr/>
	134	100,00

### 11) Ueber die angebliche Nicht-Existenz des Ilmeniums.

Um die Nicht-Existenz des Ilmeniums zu beweisen, verwendete Marignac ein aus Säure aus Columbit bereitetes und vielmal umkrystallisiertes Kalium-Niobfluortr. Die aus diesem Salze bereitete Säure hatte ein spec. Gew. von 4,5 und sollte daher noch viel Ilmensäure enthalten. Bei der Behandlung dieser Säure nach meiner Vorschrift der Trennung der Ilmensäure von Niobsäure konnte Marignac aber keine Ilmensäure erhalten.

Dazu muss ich aber bemerken, dass meine Vorschrift Ilmensäure zu bereiten, eine ganz andere war. Gegen Marignac's Verfahren lassen sich verschiedene Einwürfe machen. Bei dem vielmaligen Umkrystallisiren konnte Kalium-Ilmenfluortr in Lösung geblieben sein, oder es konnten dabei Verbindungen von Ilmenium und Niobium entstehen, die auch nach der Zersetzung der Fluortüre mit Schwefelsäure, der Einwirkung schwacher Salzsäure widerstanden. Ich muss daher bitten, sich bei der Darstellung von Ilmensäure an meine Vorschrift zu halten und dabei vorzugsweise Säure aus Aeschynit zu verwenden. Dass aber auch die Säure aus Columbit, welche Marignac unter Händen hatte, Ilmensäure enthielt, folgt aus Marignac's eigenen Worten. Er sagt nämlich: „Als Kalium-Niobfluorid, dessen Analyse anfangs Zahlen zwischen 268 und 266 für das Niobäquivalent lieferte,

weiter umkrystallisirt wurde, verminderte sich in den späteren Antheilen jenes Aequivalent schnell bis auf 250 und es zeigte sich dieses letztere Salz verschieden von ersterem in seiner Löslichkeit und in der Eigenschaft, dass die bei der Zerlegung mittelst Schwefelsäure entstandene Säure sich merklich in dem schwefelsauren Kali löste und beim Verdampfen der letzteren sich ausschied. Diese Säure war weder Zinn-, noch Titan-, noch Wolframsäure, aber der Verf. weiss noch nichts Genaueres über sie.“

Nun diese Säure war sehr wahrscheinlich die von Marignac gesuchte Ilmensäure; denn das At.-Gew. des Ilmeniums ist etwas niedriger wie das des Niobiums und die Ilmensäure ist nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali nicht unbeträchtlich löslich in der sauren Flüssigkeit.

Dass die von mir untersuchte Ilmensäure keine Titansäure enthalten konnte, wie Marignac vermuthet, lehrt ein Blick auf meine Angaben über die Darstellung der Ilmensäure, in reinem Zustande, denn ich habe für alle Fälle vorgeschrieben, die Ilmensäure, nach der vorläufigen Scheidung von Tantalsäure und niobiger Säure, mit Natron zu verbinden und das Natronsalz durch Krystallisation zu reinigen. In diesem umkrystallisirten Natronsalze der Ilmensäure konnte unmöglich Titansäure enthalten sein.

Es war übrigens wichtig, auch die Verbindung von Fluorilmenium mit Fluorkalium kennen zu lernen, um dieselbe mit dem Kaliumniobfluorür, das durch Marignac's Untersuchungen so gut bekannt ist, vergleichen zu können. Ich habe daher diese Verbindung mit Ilmensäure aus Aeschynit dargestellt.

Man schmolz die Ilmensäure mit Kalihydrat, löste in Wasser und filtrirte.

Die klare Lösung wurde durch Salzsäure und Ammoniak gefällt, das Hydrat ausgewaschen, in Flussäure gelöst, mit ihrem Aequivalent Fluorkalium versetzt und krystallisirt.

Dabei setzten sich aus der sauren Flüssigkeit kleine, stark glänzende Krystalle ab. Dieselben bildeten, dem Ansehen nach, quadratische Prismen mit der Basis. Sie hatten daher ganz das Aussehen des Kalium-Niobfluorürs. Man

löste dieses Salz in kochendem Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte dieselbe zu einem, aus zarten Blättchen bestehenden Krystallbrei. Auf ein Filter gebracht und ausgepresst, blieb eine weisse, perlgänzende Salzmasse. Dieses Salz brauchte 31 Th. Wasser von 15° R. zu seiner Lösung.

Kalium-Niobfluorür löst sich nach Marnagnac in 12 bis 13 Th. und Kalium-Tantalfluorid in 151—157 Th. Wasser.

Die aus obigem Salze abgeschiedene Ilmensäure hatte ein spec. Gew. von 3,40. Sie löste sich in Salzsäure mit gelber Farbe und färbte die Flüsse gelb.

Beim Erhitzen bis 150° verlor obiges Salz 7,63 p.C. Wasser. Mit Schwefelsäure eingedampft, bildete sich eine klare gelbe Salzmasse. Nach der Zersetzung mit Wasser, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hatte, da die schwefelsaure Ilmensäure in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, blieben 53,17 p.C. Ilmensäure ungelöst. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit und starkem Glühen des Salzes, blieb schwefelsaures Kali, das 27,83 p.C. des Fluorids Kalium enthielt. Man erhielt also aus 100 Th. Kalium-Ilmenfluorid:

Ilmensäure . . . . .	33,17 = 22,75 JI
Kalium . . . . .	27,83
Wasser . . . . .	7,63

Marnagnac erhielt aus 100 Th. Kalium-Niobfluorür:

Niobige Säure . . . . .	44,76
Kalium . . . . .	25,92
Wasser . . . . .	5,87

Diese Zahlen beweisen klar, dass die Ilmensäure nicht identisch sein könne mit niobiger Säure; sie beweisen aber auch, dass der Aeschynit keine ilmenige Säure (JI), wie ich bisher vermuthete, enthalte, sondern dass diese Säure Ilmensäure (J) sei. Das eben untersuchte Salz war nämlich nach der Formel:



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
2Jl	1309,4	24,56	22,75
3K	1466,4	27,51	27,83
9Fl	2104,2	39,49	41,79
4H	450,0	8,44	7,63
	<hr/> 5330,0	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Der oben erwähnte Umstand, dass nämlich der Aeschynit Ilmensäure enthielt, macht eine Revision meiner Untersuchungen über Ilmenium nöthig, da ich dabei häufig Ilmensäure unter Händen hatte, während ich voraussetzte, dass es ilmenige Säure war. An eine Identität von Ilmenium und Niobium kann aber gar nicht gedacht werden, da beide Metalle und ihre Säuren so verschiedene spec. Gew. haben und sich gegen Säuren und Flüsse ganz verschieden verhalten.

---

## VI.

### Ueber die Verbindungen des Tantals.

Schon in seiner Abhandlung über Niobverbindungen (s. dies. Journ. 97, 449) hatte Marignac auf Grund der Analyse und des Isomorphismus des Tantalfluorkaliums mit dem Niobfluorkalium für das erstere die Formel  $TaF_5 + KF$  und folglich für die Tantsäure die Formel  $\overset{\cdot\cdot}{Ta}$  oder vielmehr  $Ta_2O_5$  angenommen. Um diese Aenderung gehörig zu rechtfertigen, hat der Vf. die hauptsächlichsten Verbindungen des Tantals von Neuem studirt und in ihnen die Bestätigung der früheren Annahme gefunden (Archiv. des scienc. de la Bibliothèque universelle. Juin 1866).

Als Material für die Darstellung der Verbindungen diente die bedeutende Menge von Tantsäure, welche aus den Columbiten als Nebenproduct abfiel (s. dies. Journ. 97, 461) und besonders lieferten sie die 1400 Grm. Columbit von Haddam, in denen 31,5 p.C. Tantsäure enthalten waren.

Das *Atomgewicht des Tantals* ermittelte der Vf. durch die Analyse des Tantalfluorkaliums und des Tantalfluorammoniums, zweier Salze, welche vermöge ihrer Eigenschaften und leichten Zersetzungsweise sich vortrefflich zu solcher Bestimmung eignen (s. unten). Die Zahl aus der Analyse des Kaliumsalzes ist 182,3, die aus der des Ammoniumsalzes 182, der Vf. nimmt daher als Atomgewicht des Tantals 182, wenn er der Tantsäure die Formel  $Ta_2O_5$  beilegte.

Die Methode der Bestimmung war folgende: die reinen

Doppelfluoride wurden mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und allmählich bis 400° erhitzt, wo die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden war. Dann kochte man mit Wasser aus, wobei eine körnig krystallinische Masse von schwefelsaurer Tantalsäure hinterblieb, die nachher durch starkes Glühen in Tantalsäure übergeführt wurde. Das Filtrat und die Waschwässer lieferten eingedampft schwefelsaures Kali, welches wie gewöhnlich geschmolzen und gewogen wurde. Auch bei der Behandlung des Ammoniumfluortantals blieb ein wenig schwefelsaures Kali zurück, aus welchem die beigemengte Quantität Kaliumtantalfuorid berechnet und abgezogen wurde. Es lieferten 100 Th. Tantalfuorkalium

	56,50 Tantalsäure und	44,37 neutrales Kalisulfat		
	56,75	" "	44,35	" "
•	56,55	" "	44,22	" "
	56,56	" "	44,24	" "
	<u>Mittel 56,59</u>		<u>44,29</u>	

Es gaben 100 Th. Tantalfuorammonium nach Abzug des beigemengten Kaliumsalzes

	63,08 Tantalsäure
	63,24 "
	63,27 "
	63,42 "
	<u>Mittel 63,25</u>

Wenn man H. Rose's Analysen des Tantalchlorids, welche im Chlorgehalt zwischen 48,14 und 51,65 schwanken, zu Grunde legt und das von ihm für die Tantalsäure mit der Formel  $Ta$  angenommene Atomgewicht auf die Formel  $Ta_2O_5$  umrechnet, so erhält man die Zahl 172, was erklärlich ist, wenn man erwägt, dass Rose's Tantalchlorid unzweifelhaft mit Niobchlorid gemischt war.

Die *Tantalsäure* hat nach dem Vf. die Zusammensetzung

	Atom	in 100 Th.
2Ta	364	81,98
5O	80	18,02
	<u>444</u>	<u>100,00</u>

Ihr spec. Gew. war 7,60—7,64, wenn sie mit schwefel-

saurem Kali und 8,01, wenn sie mit schwefelsaurem Ammoniak geglüht worden (H. Rose 7,03—8,25).

Es ist wahrscheinlich, dass auch die Tantalsäure, wie Zinn-, Wolframsäure u. a. in verschiedenen Modificationen existirt und mehre Reihen Salze giebt, deren Unterscheidung jedoch noch grosse Schwierigkeit darbietet.

Aber zweierlei Arten lassen sich schon jetzt hervorheben: die einbasige Säure  $Ta_2O_5$ , deren Salze  $\dot{R}Ta_2O_5$  sind und wozu die Tantalite und die unlöslichen Kali- und Natronsalze gehören und die vierbasige Säure  $(Ta_2O_5)_3$ , deren Salze die Zusammensetzung  $\dot{R}_4(Ta_2O_5)_3$  besitzen (s. unten). Die Lösungen der letzteren zersetzen sich leicht und liefern dabei die ersteren.

#### Die Kalisalze.

Die zahlreichen unlöslichen Kalisalze, welche H. Rose analysirt hatte, sind meist Producte einer mehr oder weniger fortgeschrittenen Zersetzung und nur drei verdienen besondere Beachtung: das sogenannte basische mit dem Sauerstoffverhältniss von Base und Säure = 1 : 1, das neutrale, dem Rose das Verhältniss von 1 : 4 zutheilt und das saure, welches Rose für ein Gemenge hielt.

Das *basische* Salz erhielt Rose nicht isolirt, sondern in Verbindung mit 5 Aeq. kohlensaurem Kali in verwirrten Krystallen. Nach des Vfs. Ansicht von der Zusammensetzung der Tantalsäure würde dieses Salz die Formel  $Ta_2O_5,5K_2O$  besitzen. Aber er leugnet seine Existenz, denn er hat oft die Lösungen von dem Schmelzproduct der Tantalsäure mit kohlensaurem Kali krystallisiren lassen und stets die beiden Salze successive krystallisirt erhalten, Rose hat daher ein Gemenge beider analysirt.

Das *neutrale* Salz, welches H. Rose durch Schmelzen der Tantalsäure mit Kalihydrat und Waschen mit Alkohol bereitete und für seine Formel einen beträchtlichen Kalitüberschuss enthielt, würde in dieser Gestalt sehr nahe einem niobsauren Salze entsprechen, welches der Vf. unter analogen Bedingungen erhielt und früher beschrieben hat. Es würde nämlich der vierbasigen Tantalsäure zugehören, die die Zusammensetzung  $4K_2O,3Ta_2O_5 + 16H_2O$  besitzen.

	Ber.	H. Rose fand	
Tantalsäure . . . . .	65,70	66,34	65,36
Kali . . . . .	19,42	20,97	20,07
Wasser . . . . .	14,88		

Das saure Salz, bereitet durch Glühen des vorigen mit kohlen-saurem Ammoniak und Auswaschen mit Wasser, hat nach Rose das Sauerstoffverhältniss 1 : 5, ist also  $K_2\Theta, Ta_2\Theta_5$ .

Diese Thatsachen schon stützten des Vfs. Ansicht für die Zusammensetzung der Tantalsäure und noch mehr der Umstand, dass er das eben angeführte neutrale Salz, der vierbasigen Säure in Krystallen gewann, welche dem des niobsauren isomorph sind. Folgendermaassen gelang die Darstellung. Man schmolz Tantalsäure mit ihrem 2—3fachen Gewicht Kalihydrat im Silbertiegel, löste die Schmelze in kaltem Wasser und concentrirte die Lösung im Vacuo. Dann erhielt man zuerst schöne schiefe Prismen des tantalsauren Kalis, die sich in mässig warmem Wasser völlig auflösten und im Vacuo wieder anschossen, hernach krystallisirte aus der Mutterlauge kohlen-saures Kali. Die Krystalle hatten die obige Zusammensetzung, nämlich

		Ber.	
$3Ta_2\Theta_5$	65,60	65,73	66,73
$4K_2\Theta$	19,53	18,85	18,84
$16H_2\Theta$			14,43

Sie zersetzen sich bei  $100^\circ$  in saures Salz und freies Kali, welches Kohlensäure anzieht und ebenso ist es mit ihrer Lösung, wenn sie gekocht wird oder an freier Luft eindampft. Sonst sind sie durchsichtig, glänzend und gut luftbeständig. Glüht man sie lange und bestimmt das nachher ausgezogene Kali durch Titirung, so beträgt letzteres genau  $\frac{1}{4}$  der vorhandenen Menge und das unlöslich hinterbliebene Tantalat hat also die Zusammensetzung  $K_2\Theta, Ta_2\Theta_5$ , welche Rose im Glühproduct mit kohlen-saurem Ammoniak fand. Man sieht also, dass der Zusatz des letztern gar nicht nöthig ist.

#### Die Natronsalze.

Auch hier nehmen unter den vielen von H. Rose beschriebenen Salzen nur zwei gut charakterisirte die Aufmerksamkeit in Anspruch.

Das neutrale Salz, erhielt Rose auf zweierlei Art,

krystallisirt, anscheinend identisch im Ansehen, aber etwas verschieden in der Zusammensetzung. Die eine Bereitungsweise bestand im Schmelzen der Säure mit Ueberschuss von Aetznatron, Auslaugen mit Wasser, wodurch der Ueberschuss des Natrons weggenommen wird und Auflösen des Rückstandes in Wasser, Filtriren und Einkochen der Lösung nicht zu lange Zeit hindurch. Beim Erkalten erhielt er hexagonale Tafeln, in denen der Sauerstoff der Base zu dem der Säure = 1 : 4 sich verhielt.

Aber jedesmal, wenn eine Lösung tantalsauren Natrons mit Aetznatron vermischt wird fällt ein Salz in hexagonalen Tafeln zu Boden, welches mehr Natron enthält. Rose's 7 Analysen von solchem Product weisen stets ein Sauerstoffverhältniss der Base zur Säure = 4 : 15 auf und desshalb betrachtete Rose darin das normale Salz  $\text{NaTa}_2$  gemengt mit freiem Natron, obwohl das Salz stets völlig ausgewaschen war und nachher nicht mit Säuren aufbrauste. Der Vf. hält dafür, dass dieses Salz das einzige reine Product ist und genau dem oben beschriebenen tantalsauren und niobsauren Kali in seiner Zusammensetzung entspricht, während das erstere mit dem Sauerstoffverhältniss 1 : 4 ein Gemenge dieses letztern mit etwas saurem Salz ist. In der That giebt ja schon Rose an, dass eine Lösung von tantalsaurem Natron selbst mit Ueberschuss von Aetznatron nicht verdampft werden kann, ohne dass sich ein Pulver unlöslichen sauren Tantalats abscheide.

Die Analysen von Rose führen zu der Formel  $4\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3\text{Ta}_2\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$ , die des Vfs. zur Formel  $4\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3\text{Ta}_2\text{O}_5 + 25\text{H}_2\text{O}$

	Rose			Marignac	Ber.	
Tantalsäure	65,44	64,72	65,32	65,35	65,16	65,61
Natron	13,26	12,43	12,65	12,31	12,71	12,22
Wasser					24 Aeq. 22,13	25 Aeq. 22,17

Rose's Krystalle waren im Vacuo, die des Vfs. an der Luft getrocknet. Dieselben sind Combinationen eines Dihexaëders mit der geraden Endfläche.

Das saure Natronsalz bildet sich nach Rose unter verschiedenen Umständen, z. B. wenn das vorige geglüht oder mit Wasser behandelt wird, oder wenn Tantalsäure mit kohlen-



saurem Natron geschmolzen und mit Wasser ausgewaschen wird. Es hat die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\Theta, \text{Ta}_2\Theta_5$

Die *Fluotantalate*.

Sie sind zum Theil schon von Berzelius und Rose untersucht, wiewohl unvollständig. Ob auch Oxyfluortüre existiren ist noch nicht ausgemacht.

Das *Kaliumsalz*,  $2\text{KF}, \text{TaF}_5$ , bildet feine Nadeln, die mit dem entsprechenden Fluoniobat isomorph sind und sich viel weniger in kaltem als in heissem Wasser lösen. Sie verlieren bei  $100^\circ$  nichts an Gewicht und erleiden auch keine Zersetzung. Bei fortgesetztem Lösen in reinem Wasser giebt das Salz einen beträchtlichen Niederschlag und in der Mutterlauge bleiben das ursprüngliche Salz und saures Fluorkalium.

Die Analysen von Berzelius stimmen mit denen des Vf. überein und ebenso die von Rose im Kaliumgehalt, nicht aber in der daraus gewonnenen Tantalsäure, welche einen Gehalt an Niobsäure verräth.

	Ber.	Berzelius	H. Rose	Maignac
Ta	46,31	—	—	—
2K	19,85	19,54	20,60	—
7F	33,84	—	—	33,42
$\frac{1}{2}\text{Ta}_2\Theta_5$	56,48	56,99	53,18	56,59
$\text{K}_2\Theta\text{S}\Theta_3$	44,27	—	—	44,29

Durch fortgesetztes Kochen mit reinem Wasser kann das Tantalfluorkalium ganz in ein unlösliches Salz von der Formel  $2(2\text{KF}, \text{TaF}_5) + \text{Ta}_2\Theta_5$  umgewandelt werden. Dieses Salz bietet das beste Mittel dar, um einen Gehalt an Tantal in dem Kalium-Nioboxyfluorid zu erkennen.

Die *Natriumsalze*.

Das *normale Fluorid*,  $2\text{NaF}, \text{TaF}_5 + \text{H}_2\Theta$ , erhält man aus einer Lösung des tantalsäuren Natrons in Flusssäure, nachdem zuerst einige körnige Massen sich abgeschieden haben, in durchsichtigen rhombischen Krystallen, die ihr Wasser schon unter  $100^\circ$  verlieren und nicht ganz unzersetzt aus der Lösung in Wasser wieder erhalten werden können.

Die körnigen Massen, die sich bei dem Verdampfen der Lösung des tantalsäuren Natrons in Flusssäure zuerst abscheiden, hat schon H. Rose untersucht und darin eine Beimengung von freiem Fluornatrium angenommen. Der Vf. aber, dessen Ana-

lysen mit denen H. Rose's gut übereinstimmen, betrachtet das Salz als ein homogenes von der Zusammensetzung  $3\text{NaF}, \text{TaF}_5$ .

	Ber.	H. Rose		Marignac	
Ta	45,16	44,25	44,41	—	
3Na	17,12	16,58	17,86	—	
8F	37,72	—	—	37,83	
$\frac{1}{2}\text{Ta}_2\Theta_5$	55,09	—	—	54,27	55,50
$\frac{3}{2}\text{Na}_2\Theta\text{S}\Theta_3$	52,85	—	—	52,89	

Das *Ammoniumsalz*,  $2\text{NH}_4\text{F}, \text{TaF}_5$ , krystallisirt in abgestumpften Quadratoctaëdern, die bei  $100^\circ$  in der ersten Stunde ihren Glanz bewahren und keinen Gewichtsverlust erleiden, mit der Zeit aber an Gewicht verlieren und sich zersetzen. Schnell erhitzt decrepitiren sie stark. Ihre Zusammensetzung in 100 Th. ist.

	Ber.	Gef.
Ta	51,85	—
$\text{NH}_4$	10,26	10,41
F	37,89	37,12
$\frac{1}{2}\text{Ta}_2\Theta_5$	63,25	63,25

Das Salz ist unverändert in Wasser löslich, aber bei langem Lösen scheidet sich ein pulveriger Niederschlag aus.

Das *Zinksalz*, bereitet durch Zusatz von Zinkoxyd zu einer Lösung von Tantalsäure in überschüssiger Flusssäure, krystallisirt bei langsamem Verdampfen in trockner Luft in rhomboidalen Blättern, die sehr zerfliesslich sind und in trockner Luft getrocknet die Zusammensetzung  $2\text{ZnF}, \text{TaF}_5 + 7\text{H}_2\Theta$  haben, wobei jedoch die Angabe des Wassergehalts keinen Werth besitzt. Es ist dies Salz leicht durch etwas unlösliches Pulver verunreinigt, das sich beim Wiederlösen und Umkrystallisiren besonders reichlich bildet.

Das *Kupfersalz*,  $2\text{CuF}, \text{TaF}_5 + 4\text{H}_2\Theta$ , wie das vorige dargestellt, ist ebenfalls sehr leicht löslich und wird nur selten in schönen grossen durchsichtigen blauen Krystallen gewonnen, die schnell deliquesiren und bei  $100^\circ$  nicht alles Wasser und schon einen Theil des Fluors verlieren.

Das *braune Tantaloxyd*, welches nach Berzelius 3,5 bis 4,2 p.C. Sauerstoff beim Rösten aufnimmt und in Tantalsäure übergeht, ist demnach aus  $\text{Ta}\Theta_2$  zusammengesetzt. Dieses erfordert zur Umwandlung in Tantalsäure 3,74 p.C. Sauerstoff.

Das *Schwefeltantal*. Unter den verschiedenen Verbindungen, die Rose zwischen Schwefel und Tantal erhielt, scheint eine von constanter Zusammensetzung zu sein, diejenige nämlich, welche man durch Erhitzen von Tantalsäure in Schwefelkohlenstoffgas bei sehr hoher Temperatur erhält. Die Zahlen, welche Berzelius, Rose und Hermann für die Zusammensetzung derselben angeben, führen darauf, dass sie die dem braunen Oxyd entsprechende Verbindung  $TaS_2$  sei.

Das *Tantalchlorür* muss die Formel  $TaCl_5$  bekommen, demnach ist seine procentige Zusammensetzung

Ta 50,63

Cl 49,37

und es muss in Tantalsäure umgewandelt 61,75 p.C. derselben liefern.

Die Analysen H. Rose's schwankten im Chlorgehalt zwischen 48,14 und 51,65 und im Tantalsäuregehalt zwischen 54,69 und 61,52.

Die Dampfdichte 10,9, welche Deville fand, steht so weit unter der berechneten für die Formel  $TaCl_5$ , welche 12,42 ist, und über derjenigen für die Formel  $TaCl_2$ , welche 9,66 ist, dass man kaum daran zweifeln kann, Deville habe ebensowohl für seine Dampfdichtebestimmung, wie Rose für seine Analysen ein niobhaltiges Tantalchlorür benutzt.

## VII.

### Ueber die Columbite und Tantalite.

In einer zweiten Abhandlung\*) über die Tantalmetalle, welche speciell obigen Titel führt, giebt Blomstrand (*om tantalmetallerna*. Lund 1866) zunächst eine kritische Uebersicht über die neuesten Resultate der Forschung betreffend diesen Gegenstand. Er erklärt sich ganz einverstanden mit Marniac's Annahme der fünfatomigen Natur des Niobs, woraus sich auch die gleiche des Tantals ergibt, besonders weil sich dann seine eigne ungewöhnliche Formel, die er für das Oxychlorid fand,  $Nb_4Cl_5O_3$ , in die einfache  $NbCl_3O_2$  umwandelt und überdies die analytischen gefundenen Zahlen weit besser mit den

\*) 1. Abhandlung siehe 97, 37 dies. Journ.

berechneten übereinstimmen, und weil auch die natürlich vorkommenden Mineralien eine ungezwungene einfache Zusammensetzung bekommen. Demgemäss bilden Tantal und Niob eine natürliche selbständige Gruppe 5atomiger Elemente, die ganz nahe den 4atomigen Zinn, Titan und Silicium steht. Die nahe Beziehung lehrt der Isomorphismus des Nioboxyfluorids  $\text{NbO}_2\text{F}_3$  mit dem Titan- und Zinnfluorid  $\text{TiF}_4$  und  $\text{SnF}_4$ , wenn auch des Vfs. Ansicht nicht die ist, wie Marignac's, dass man  $\text{O}_2$  als 1 Atom ( $\Theta$ ) eines Metalloids ansehen müsse, welches 1 At. Fluor als isomorphes Element zu ersetzen vermag.

Ueber Hermann's neueste Arbeiten (s. dies. Journ. 95, 65), in denen das schon mehrmals aufgegebene Ilmenium mit protensartiger Gestalt wieder auftaucht, spricht sich der Vf. dahin aus, dass sie nur Verwirrung und keine Aufklärung in die Kenntnisse von den Tantalmetallen gebracht haben. Die Atomgewichte und die Zusammensetzungen der verschiedenen untersuchten Verbindungen haben keinen Werth weil Hermann mit Gemengen von Tantal- und Niobsäure arbeitete und häufig auch noch Eisenoxyd und Titansäure unter seinen Präparaten sich befunden haben müssen.

Ursprünglich hatte der Vf. die Absicht, die einzelnen Individuen der beiden natürlichen Gruppen, in welche die tantal- und niobhaltigen Mineralien zerfallen, genauer zu untersuchen, einerseits nämlich die Ferro-Tantalate und Niobate, wie Tantalit und Columbit, andererseits die Yttrotantalate und Niobate, wie Yttrotantal, Fergusonit, Samarskit, Euxenit, Tyrit etc., welche den allmählichen Uebergang zu den schliesslich niobfreien Zirkonsilicaten (Wöhlerit, Eudialyt, Katapleit etc.) bilden. Indessen theils die Mühseligkeit und der Zeitaufwand, die unzuverlässigen analytischen Trennungsmethoden, die noch zu unvollständige Bekanntschaft mit einigen in den Yttrotantalaten (abgerechnet die Tantalsäuren) vorkommenden Körpern haben den Vf. bewogen, sich mit der bis jetzt abgeschlossenen Untersuchung der Ferrotantalate zu begnügen und die hierbei gewonnenen Beobachtungsergebnisse werden im Folgenden mitgetheilt.

Was die Zersetzung der in Rede stehenden Mineralien anbetrifft, so fand der Vf. keine bessere Methode als die von

Berzelius angewandte mittelst sauren Kalisulfats oder wo Alkalien zu bestimmen waren, wie in den Yttrotantalaten, mittelst sauren Ammoniumsulfats. Im letztern Fall ist besondere Vorsicht nöthig, damit sich nicht in der mit Wasser behandelten Schmelze Tantalsäure zu ansehnlichem Betrag mit auflöse.

Zur Beseitigung der Zinn- und Wolframsäure ist ebenfalls der Vf. wieder zu Berzelius' Methode zurückgekehrt, mit Schwefelammonium wiederholt zu behandeln. Denn er beobachtete, dass Rose's Verfahren, mit Soda und Schwefel zu schmelzen, nicht immer gute Resultate lieferte: bei zu starker Hitze bildete sich niobsaures Kali und ging mit den Sulfosalzen des Zinns und Wolframs in Lösung, bei zu schwacher Hitze blieb die Einwirkung unvollständig. Um andererseits Wolframverlust zu verhüten, muss man die nach Ausfällung der Schwefelmetalle durch Salpetersäure resultirende saure Lösung bis zur Trockne abdampfen. Ob Molybdän ein gleichzeitiger Bestandtheil der Mineralien war, liess sich wegen Mangels an sicherer Trennungsmethode nicht ermitteln. Wolfram und Zinn trennt der Vf. durch Chlorammonium in der Lösung ihrer Kalisalze.

Die nicht selten in geringer Menge anwesende Zirkonerde wurde aus der Schmelze mit saurem Kalisulfat nach vorgängiger Behandlung mit Schwefelammon durch wiederholtes Lösen mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus der eisenhaltigen Lösung mittelst unterschwefligsauren Natrons oder wie gewöhnlich mittelst Weinsäure und Schwefelammonium getrennt.

Ein genaues Verfahren zur Scheidung der Niob- und Titansäure hat der Verfasser nicht ermitteln können, er bemerkt nur, dass die letztere in dem weissen Rauch enthalten ist, welcher bei der Darstellung der Chloride entweicht und dass sie nur in einigen Yttroniobaten in nennenswerther Menge enthalten ist.

Eisen, Mangan und Magnesia wurden auf gewöhnliche Weise bestimmt und der geringe Bleigehalt fand sich in der Fällung durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung.

Zur Ermittlung der Tantal- und Niobsäure schlug der

Vf. einen umständlichen indirecten Weg ein, indem er die sorgfältig gereinigten Säuren in Chloride überführte, durch Analyse des gelben Chlorids das Aequivalent des darin enthaltenen Metallgemisches bestimmte und auf Grund der Kenntniss der in dem gelben und weissen Chlorid und dem unangegriffenen Rückstand enthaltenen Säuremengen im Stande war, die Totalmenge der Tantal- und Niobsäure zu berechnen, ausgehend von der Voraussetzung, dass das weisse Chlorid reines Niob enthält und dass das vom Chlor Angegriffene gleiche Zusammensetzung wie der Rückstand hat. Dass diese Bestimmung ihre sehr misslichen Seiten hat, verhehlt sich der Vf. nicht, doch gaben immer zwei an demselben Säuregemisch angestellte Proben recht nahe übereinstimmende Zahlen, und darum hält der Vf. die Methode für annähernd richtig, glaubt aber, dass Marignac's Verfahren, welches er damals nicht kannte, zuverlässiger ist.

Der Vf. hat schon früher bemerkt, dass die gemeinsame Formel für Columbite und Tantalite  $R_2R_5$  oder nach Marignac  $\ddot{R}\ddot{R}$  sei, d. h. der Sauerstoffgehalt der Säure verhält sich zu dem der Base = 5 : 1. Diess ergibt sich auch, wenn man selbst die älteren Analysen unter Anwendung der rectificirten Atomgewichte Nb = 37,6 oder 94 und Ta = 69,2 oder 173 \*) umrechnet.

Von den eigentlichen Tantaliten hat der Vf. nur zwei untersucht: a) von Björkboda und b) von Tamela, ohne die abgeschiedenen Säuren auf einen Gehalt an Niob zu prüfen. Beide entsprechen dem Sauerstoffverhältniss 5 : 1 in Säure zu Base.

	a.	b.
Tantalsäure . . .	81,46	84,05
Zinnsäure . . .	1,99	0,81
Wolframsäure . .	0,27	—
Zirkonsäure . . .	0,26	—
Eisenoxydul . . .	13,03	14,47
Manganoxydul . .	2,29	0,27
Talkerde . . . .	0,19	0,08
Kalkerde . . . .	0,35	—

\*) Dieses Atomgewicht ist bekanntlich nach Marignac's neuesten Versuchen nicht richtig. Es muss 182,0 sein. D. Red.

Die älteren Columbitanalysen sind nicht im Stande Aufschluss über die wirkliche Zusammensetzung zu geben. Die neueren des Vf.s., in denen nach obiger Art eine Ermittlung der Tantal- neben der Niobsäure unternommen wurde, führen zu dem Ergebniss, dass die Columbite gleiche Formel wie die Tantalite besitzen. Es wurden analysirt: a) Columbit von Grönland, braunes Pulver mit 5,395 spec. Gew.; b) von Hadam, spec. Gew. 6,151, Pulver eines grossen Krystallfragments, schwarz; c) von Bodenmais,  $\alpha$ ) undeutlich ausgebildete glänzende Tafeln mit 5,75 spec. Gew.,  $\beta$ ) unregelmässige matt grauschwarze Krystallbruchstücke von 6,26 spec. Gew.

	a.	b.	c.	
			$\alpha$ .	$\beta$ .
Nb	77,97	51,53	56,43	48,87
Ta	—	28,55	22,79	30,58
W	0,13	0,76	1,07	0,91
Sn	0,73	0,34	0,58	
Zn	0,13	0,34	0,28	—
Fe	17,33	13,54	15,82	15,70
Mn	3,28	4,55	2,39	2,95
Mg	0,23	0,42	0,40	0,14
Ca	Spur	—	—	—
Pb	0,12	—	—	—
H	—	0,16	0,35	0,40
	<hr/> 99,92	<hr/> 100,19	<hr/> 100,11	<hr/> 99,55

Es ist in vorstehenden Analysen der Sauerstoffgehalt der Basen zu dem der Säuren

in a = 4,68 : 23,49 = 1 : 5,02; also  $\text{Fe}_2\text{Nb}_5$  oder  $\text{Fe}\ddot{\text{N}}\text{b}$

in b = 4,19 : 21,05 = 1 : 5,03; also  $3(\text{Fe}_2\text{Nb}_5) + \text{Fe}_2\text{Ta}_5$   
oder  $3\text{Fe}\ddot{\text{N}}\text{b} + \text{Fe}\ddot{\text{T}}\text{a}$

in c  $\alpha$  = 4,21 : 21,53 = 1 : 5,11; also  $4(\text{Fe}_2\text{Nb}_5) + \text{Fe}_2\text{Ta}_5$   
oder  $4\text{Fe}\ddot{\text{N}}\text{b} + \text{Fe}\ddot{\text{T}}\text{a}$

$\beta$  = 4,20 : 20,55 = 1 : 4,89.

Man darf wohl nicht bezweifeln, dass die Columbite auch noch mehr Tantalsäure enthalten und sich somit den eigentlichen Tantaliten nähern können. Und somit kann man nicht mehr zwischen den beiden Mineralien einen scharfen Unterschied machen. Schliesslich bemerkt der Vf., dass er in einem gelben Yttrotantalit etwa 16 p.C. Niobsäure und in dem Fergusonit von Ytterby etwa 5 p.C. Tantalsäure fand.

## VIII.

## Chemische Notizen.

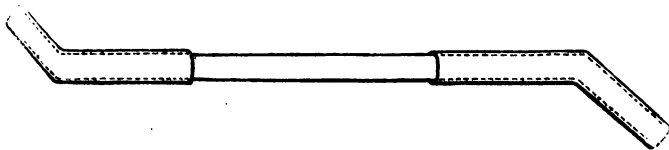
Von

Franz Stolba in Prag.

## 1) Kolbenputzer für quantitative Bestimmungen.

Es kommt bei quantitativen Bestimmungen häufig vor, dass manche im Digestivkölbchen behandelten Stoffe hartnäckig am Glase haften und sich nur schwierig ablösen lassen, wodurch man Verluste erleidet.

Verschiedene Versuche dem Uebelstande abzuhelpen, führten zur Construction eines Kolbenputzers, welcher in diesen und ähnlichen Fällen die besten Dienste leistet, und auch noch zu anderen Zwecken mannigfach gebraucht werden kann.



Wie die beiliegende Zeichnung ergibt, besteht das primitive Werkzeug aus einem etwa 4 Mm. starken massiven Glasstabe, der an beiden Enden passend gebogen ist.

Der eine gebogene Arm ist nahezu 2 Cm. lang, der andere etwa 3, und beträgt der Neigungswinkel ungefähr 130 Grade.

Es ist deswegen gut, zwei ungleich lange Arme anzubringen, damit man je nach Bedarf, den Putzer in Kolben mit enger oder weiter Oeffnung einsetzen könne.

Über jeden Arm ist ein Stück eines eng anliegenden Cautchouc-Röhrchens von bester Qualität geschoben, welches etwa 2 Mm. über das Ende des Glasstabes hinübergreift und je nach Bedarf mehr oder weniger verschoben werden kann.

Die Anwendung dieses Kolbenputzers ist an sich klar. Man kann mittelst desselben allenthalben ins Innere des Kolbens gelangen, wobei man am besten in denselben etwas Wasser gießt und den Kolbenputzer vertical auf und nieder



bewegt, wodurch auch sehr fest anhaftende Theilchen abgelöst werden.

Unter Umständen ist es zweckmässig, die Arme passend zu krümmen. Die etwa am Cautchouc-Röhrchen anhaftenden Stoffe lassen sich mittelst Wasser leicht abspülen.

Dieses einfache Werkzeug leistet demnach nicht allein bei Analysen gute Dienste, sondern es kann auch in anderen Fällen vortheilhaft gebraucht werden.

So dient es zum Putzen der Glaskolben, Probirröhrchen und Flaschen, welche letztere selbst sehr enghalsig sein können.

Ferner kann man es gebrauchen zum Sammeln von in Porcellanschalen befindlichen Stoffen, z. B. Krystalle, Niederschläge, Fette u. s. w., da man vermöge der passenden Neigung der Arme eine grössere Fläche auf einmal bestreichen kann. Hierbei ist es von besonderem Vortheil, dass der Cautchouc seiner Natur zu Folge, von den gewöhnlich vorkommenden Stoffen minder angegriffen wird, wie etwa Pflanzenfaser, Borsten u. dgl.

Für den praktischen Gebrauch ist es zweckmässig, eine Anzahl solcher Kolbenputzer von verschiedenen Dimensionen, namentlich was die Länge der Arme anbelangt, bereit zu halten.

Noch passender als Glas dürfte sich wohl das Horn oder auch Hartcautchouc verwenden lassen, weil alsdann die Zerbrechlichkeit wegfällt.

## 2) Bildung von kalihaltigem anderthalb-kohlensauren Natron.

Wenn man eine gesättigte Auflösung von kohlensaurem Natronkali in der gewöhnlichen Sommertemperatur stehen lässt, so bemerkt man, dass selbe selbst im Laufe einiger Tage nicht krystallisiren will, während sie doch an einem kalten Orte oder durch künstliche Abkühlung Krystalle des bekannten Doppelsalzes absetzt.

Lässt man die dem Zutritte der Luft frei ausgesetzte Flüssigkeit, am besten in flachen Gefässen mit grosser Oberfläche, wochenlang stehen, so bemerkt man, dass sich zunächst am Rande der Flüssigkeit zarte seideglänzende Krystallnadeln bilden, denen im Falle der Anwendung unreiner

Materialien Krystalle von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali-Natron beigemeugt sind.

Die bemerkten Krystallnadeln bilden gewöhnlich strahlen- und büschelförmige Häufchen, welche sehr häufig von einem Punkte central auslaufen und alsdann an Wawellit und Mesotyp erinnern.

Die aus grösseren Massen der Lösung langsam gebildeten Krystalle bilden Säulen, welche bis 3 Cm. lang, bis 2 Cm. breit und  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Mm. dick sein können. Die Krystalle gehören dem monoklinischen Krystallsysteme an, der Querschnitt ist rhomboëdrisch, die Spitze wird von der basischen Endfläche und einer Hemipyramide begrenzt. Die 2 breiteren Seitenflächen sind fein gestreift, die 2 schmälere sind ziemlich glatt.

Sehr oft sind mehrere Krystalle in der Linksrichtung zusammengewachsen, wodurch die Krystalle einen linsenförmigen Querschnitt erhalten.

Das Salz schmeckt ähnlich aber milder als Soda, erhitzt wird es unter Beibehaltung der Form milchweiss und entwickelt *neben Wasserdampf auch Kohlensäure*.

In der Glühhitze schmilzt es etwas schwerer als kohlen-saures Natronkali, aber leichter als Soda.

Da die Bildung des Salzes zuerst an unreinen Materialien studirt wurde, und es auch nicht gelang, dasselbe frei von den mechanisch anhängenden Salzen abzuscheiden, so musste ein durch schwefelsaures Natronkali (bekanntlich  $3\text{KO},\text{SO}_3 + \text{NaO},\text{SO}_3$ ) und Chlorkalium verunreinigtes Material analysirt werden, um die Zusammensetzung kennen zu lernen.

Die vollständige Analyse ergab bei 3 Proben, die sich aus verschiedenen Flüssigkeiten und zu verschiedener Zeit während der Monate Juni, Juli, August gebildet hatten, folgende Resultate:

Natron . . . . .	28,91 p.C.	32,60 p.C.	27,70 p.C.
Kali . . . . .	5,52 "	8,20 "	5,44 "
Kohlensäure . . . . .	33,05 "	37,50 "	32,25 "
Wasser . . . . .	17,20 "	19,40 "	13,60 "
Schwefelsaures Natronkali .	10,82 "	1,49 "	17,66 "
Chlorkalium . . . . .	4,50 "	0,35 "	0,35 "
Unlösliches . . . . .	— "	0,46 "	3,00 "
Summa	100,00 p.C.	100,00 p.C.	100,00 p.C.

Des Vergleichs wegen sei hier auch die procentische Zusammensetzung der Salze nach Abzug der mechanisch unreinigenden Stoffe zusammengestellt:

Natron . . . . .	34,14 p.C.	33,37 p.C.	35,07 p.C.
Kali . . . . .	6,52 "	8,39 "	6,89 "
Kohlensäure . . . . .	39,03 "	38,38 "	40,83 "
Wasser . . . . .	20,31 "	19,86 "	17,21 "
Summa	100,00 p.C.	100,00 p.C.	100,00 p.C.

Berechnet man unter der Voraussetzung, dass in diesem Salze ein Theil des Natrons durch Kali ersetzt sei, die Formel desselben, indem man die entsprechenden Antheile durch die Aequivalentgewichte dividirt, so erhält man folgende Quotienten:

$$\begin{array}{r} \text{für Na} \quad 1,101 \\ \text{„ Ka} \quad 0,138 \quad \text{CO}_2 \quad \text{HO} \\ \hline 1,239 : 1,774 : 2,256 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1,07 \qquad \qquad \qquad 1,131 \\ 0,17 \qquad \qquad \qquad 0,146 \\ \hline 1,24 : 1,74 : 2,20 \qquad \qquad 1,277 : 1,856 : 1,912 \end{array}$$

oder durch das Kleinste dividirt

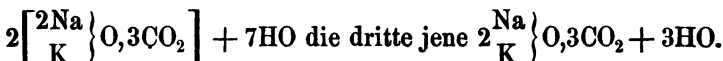
$$\begin{array}{l} 1 : 1,43 : 1,82 \quad 1 : 1,4 : 1,77 \quad 1 : 1,45 : 1,49 \text{ oder} \\ 2 : 2,86 : 3,64 \quad 2 : 2,8 : 3,54 \quad 2 : 2,90 : 2,98 \end{array}$$

wofür ich setze

$$2 : 3 : 3,5 \qquad 2 : 3 : 3,5 \qquad 2 : 3 : 3$$

Wenn ich in diesen Verhältnisszahlen statt 2,86 und 2,8 die Zahl 3 setze, so halte ich mich hierzu deswegen berechtigt, weil es in Folge der Entstehung des Salzes aus einer Auflösung der neutralen Carbonate durch Anziehung von Kohlensäure immerhin wahrscheinlich ist, dass es kleine Mengen von neutralen Carbonaten vielleicht in Form von Mutterlauge eingeschlossen enthalten kann.

Hiernach besitzen die 2 ersten Proben die Formel:



Die Bildung des Salzes erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass die Lösung an der Luft allmählich Kohlensäure absorbirt, indem das hygroskopische kohlensaure Kali ein schnelles Eintrocknen der ganzen Salzmasse verhindert. Eben

darin liegt ein günstiger Umstand für die Entstehung grösserer Krystalle.

Indem ich mir noch weitere Mittheilungen über die Eigenschaften des *reinen* Salzes vorbehalte, kann ich nicht unerwähnt lassen, dass es nicht ohne Interesse wäre, das natürliche anderthalb kohlen saure Natron auf einen etwaigen Kaligehalt zu untersuchen, da in dieser Beziehung keine Bestimmungen vorliegen und die meisten natürlichen Natronsalze eine *constante* und wie ich nach einer neuen Methode gefunden, mitunter sehr merkliche Menge Kali enthalten.

Ebenso wäre es zu versuchen, was für ein Product sich ergibt, falls man das kohlen saure Kali durch die entsprechenden Rubidion- oder Caesion-Verbindungen ersetzen würde.

### 3) Abscheidung von Rubidion aus Salpeter-Mutterlauge.

Im Besitz einer bedeutenden Masse von Salpetermutterlauge, welche in Folge der Anwendung von Stassfurter Chlorkalium ziemlich viel Rubidion enthielt, versuchte ich letzteres auf eine leichte und bequeme Art abzuscheiden.

Die braunrothe, schwere und fast wie Oel dicke Mutterlauge besteht im Wesentlichen aus den Chloriden, Bromiden, Nitraten, Nitriten, Sulfaten und Carbonaten der Metalle Magnesium, Natrium, Kalium, Calcium und Rubidium, sie reagirt alkalisch und mit Säuren versetzt entwickelt sie unter Bildung eines sehr dicken zähen Schaumes Dämpfe von Untersalpetersäure und Brom.

Der Rubidium-Gehalt liess sich in der Lauge mittelst des Spectralapparates geradezu nicht nachweisen, sehr leicht aber in den durch Zusatz von Weingeist und Kieselflussssäure abgeschiedenen Kieselfluormetallen.

Diese vorbereitende Fällung der Kieselfluormetalle rührt von dem Privatassistenten Herrn Belohoubek in Prag her, und leistet selbe auch nach meinen Erfahrungen ausgezeichnete Dienste.

Versuche, das Rubidion in der Form von Rubidionalaun abzuscheiden, der bekanntlich sehr schwerlöslich ist, lieferten zur *Winterszeit* recht befriedigende Resultate. Alsdann schied die vorher mit Schwefelsäure angesäuerte Mutterlauge, mit

einer genügenden Menge einer heiss gesättigten Alaunlösung versetzt und umgerührt, beim Erkalten Alaun ab, aus welchem sich durch wiederholte Krystallisation in bekannter Art reiner Rubidionalaun abscheiden liess.

Diess Verhalten dürfte alle Beachtung verdienen, da es leicht ausführbar und billig ist, allein es verlangt Winterszeit oder künstliche Abkühlung. Versuchte man nämlich, was an grossen Massen erprobt wurde, in warmer Jahreszeit in gleicher Art vorzugehen, so erhielt man selbst beim Eindampfen der Flüssigkeit keinen Alaun, sondern eine zumeist aus schwefelsaurer Magnesia bestehende Salzmasse.

Es wurden nun geprüft ob sich das Rubidion nicht vortheilhaft, mittelst Kieselflussssäure abscheiden liesse. Versetzt man nämlich die vorher mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Mutterlauge mit Kieselflussssäure, so scheiden sich die Kieselfluorverbindungen von Kalium, Rubidium und Natrium ab und das meiste Rubidium folgt dem Niederschlage, da es ein wenig löslicher ist als das entsprechende Kalisalz.

Da inzwischen die Mutterlauge noch immer sehr viel Kalisalze und noch mehr Natronsalze enthält, so besitzt man einen Niederschlag der nur zum kleinsten Theile aus Kieselfluorrubidium besteht, und dessen weitere Bearbeitung aus diesem Grunde nur unter besonderen Umständen vortheilhaft ist.

Ich kehrte deshalb zur ältesten Methode, der Anwendung von Platinchlorid zurück. Offenbar würde es vortheilhaft sein die Methode so auszuarbeiten, dass man mit kleinen Mengen Platinchlorid nach und nach viel Mutterlauge verarbeiten könnte und diess ist durch das folgende combinirte Verfahren gelungen.

Die Mutterlauge wurde im Freien mit so viel Salzsäure versetzt, dass eine deutlich saure Reaction eintrat.

Es entstand hierbei ein zäher hoch steigender Schaum, aus welchem Grunde es sich nothwendig erwies die betreffenden Gefässe nur etwa zu  $\frac{3}{4}$  zu füllen und auch fleissig umzurühren.

Da dieser Schaum nur sehr langsam zusammensinkt, und wegen seiner Zähigkeit etwaige Niederschläge theilweise einschliesst, so wurde es für nothwendig befunden für die

nächstfolgende Operation der Art angesäuerte und abgestandene Mutterlauge bereit zu halten.

Eine entsprechende Menge derselben wurde alsdann mit soviel Platinchlorid versetzt, dass eine reichliche gelbe Fällung der Doppelchloride eintrat, wobei fortwährend fleissig umgerührt wurde.

Diese Fällung liess ich unter zeitweiligem Rühren etwa 12 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung, worauf der Niederschlag ruhig absetzen gelassen wurde.

War die Flüssigkeit frei vom Schaum, so konnte sie leicht von dem Bodensatze abgegossen werden.

Um das in demselben gelöste Platin zu gewinnen, wurde sie mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, welcher das Platin als Sulfid abschied.

Dieser Niederschlag, der wegen der Mutterlauge noch kleinere Mengen anderer Sulfide enthielt, setzte sich nach ruhigem Stehen sehr gut ab, er wurde nach dem Abgiessen der oberen Flüssigkeit am Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet bei Luftzutritt geglüht und hierauf in bekannter Art in Platinchlorid übergeführt.

Der aus Kalium- und Rubidium-Platinchlorid bestehende Bodensatz wurde durch mit Decantation verbundenen Waschen mit wenig Wasser etwas ausgesüsst und hierauf in eine Porzellanschale gebracht, in welcher starke Kieselflussssäure im Kochen erhalten wurde.

Hierzu ist eine solche von mindestens 6 p.C. Säuregehalt anzuwenden.

Die Kieselflussssäure zersetzt das Kaliumplatinchlorid beim Erhitzen ziemlich rasch, das Rubidiumplatinchlorid greift sie jedoch zu Folge seiner grösseren Schwerlöslichkeit viel langsamer an.

Das Sieden wurde etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde unterhalten, wonach, falls sich während etwa 5 Minuten die Flüssigkeit nicht intensiver färben wollte, selbe vom Feuer gestellt und nach dem Absetzen des Bodensatzes von demselben in ein Cylinderglas vorsichtig abgegossen wurde.

Der Rückstand wurde wieder mit der gleichen Menge

Kieselflusssäure übergossen, gekocht u. s. w. bis der Bodensatz nunmehr entweder völlig weiss geworden war oder was zweckmässiger ist, nur wenig gelbes Rubidiumplatinchlorid enthielt.

Die im Cylinderglas vereinigten Flüssigkeiten wurden nach dem Erkalten von dem Bodensatz abgegossen, und da sie neben Platinchlorid nur Kieselflusssäure nebst kleinen Mengen Kieselfluormetalle enthalten, was eher nützt als schadet, zum Ausfällen einer neuen aber nunmehr etwas kleineren Menge Mutterlauge verwendet, wobei in ganz gleicher Art verfahren wurde wie vorher.

Sämmtliche durch Kieselflusssäure in der erwähnten Art erhaltenen Abscheidungen wurden vereinigt und getrocknet.

Die getrocknete Masse wurde schliesslich in einer geräumigen Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angemacht und erhitzt, schliesslich bis zum Glühen und Verjagen der freien Säure. Der Rückstand enthielt schwefelsaures Kali und Rubidion neben etwas Platin.

Das Wasser nahm die löslichen Sulfate auf, welche Lösung in bekannter Art mittelst Alaun auf reinen Rubidionalaun verarbeitet wurde.

Um aus dem erhaltenen Rubidionalaun das Rubidion abzuscheiden, bediene ich mich abermals der Kieselflusssäure. Die gesättigte warme reine Lösung des Rubidionalauns wird mit wässriger Kieselflusssäure gefällt und der Rest des Kieselfluorrubidiums aus dem Filtrate durch vorsichtigen Zusatz kleiner Mengen Weingeistes abgeschieden.

Aus dem so erhaltenen ausgewaschenen Kieselfluorrubidium erhielt man durch Glühen mit Salmiak Chlorrybidium, durch Erhitzen mit Schwefelsäure schwefelsaures Rubidion.

Es wurde bei dem wiederholten Umkrystallisiren des im gleichen Maasse immer rubidionreicheren Alaungemenges wiederholt beobachtet, dass diese Alaune sehr leicht übersättigte Salzlösungen liefern, welche tagelang ruhig stehen konnten, ohne Alaun abzusetzen, aber durch ein Salzkörnchen desselben sogleich zum Krystallisiren gebracht wurden.

Ferner lieferten diese rubidionreichen Alaungemenge

bei freiwilliger Verdunstung äusserst schöne völlig wasserklare Krystalle von ausgezeichnetem Diamantglanz mit sehr schön entwickelten Combinationsflächen.

#### 4) Anwendung des Paraffins zu gewissen Krystallisationsversuchen.

Wenn es sich darum handelt, solche Stoffe freiwillig krystallisiren zu lassen, welche wie viele Fluoride und Kieselfluoride Glas und Porzellan angreifen, so ist man häufig wegen des Materials des Krystallisationsgefässes in Verlegenheit. Allerdings lassen sich zu solchen Versuchen Platin- und Silberschalen verwenden, allein gerade diese werden am häufigsten gebraucht. In derartigen Fällen mache ich gewöhnlich von Paraffin Gebrauch, womit ich kleine Bechergläser innen sehr gut überziehe.

Zu dem Behufe wird das Glasgefäss aufs Sorgfältigste getrocknet, und man schmilzt darin eine genügende Menge Paraffin.

Dasselbe wird darin fast zum Kochen erhitzt, dann der Art umgeschwenkt, dass das Innere allenthalben mit Paraffin in Berührung kommt, wonach man den Ueberschuss ausgiesst.

Ein solcher Ueberzug haftet sehr gut und man erhält durch freiwillige Verdunstung an der Luft oder erforderlichen Falles unter dem Exsiccator, darin die schönsten vollkommen ausgebildeten Krystalle, namentlich wenn solche zeitweilig gewendet werden.

Es ist hierbei von Vortheil, dass der Krystall an seiner Unterlage ihrer Natur zufolge nicht im Geringsten haftet.

Eine andere nützliche Anwendung des Paraffins besteht ferner darin, dass man mittelst desselben zersprungene Schalen etc. von dem verschiedensten Materiale zu Krystallisationsversuchen gebrauchen kann, indem man selbe je nach Bedarf theilweise oder ganz mit Paraffin überzieht.

#### 5) Fällung des Nickels als Schwefelnickel.

Diese Fällung verlangt bekanntlich viele Vorsicht, da es namentlich bei Anwesenheit von freiem Ammon oder beim Gebrauch gelben Schwefelammoniums leicht vorkommt, dass



das Filtrat nickelhaltig und demnach bräunlich gefärbt erscheint.

Es lässt sich jedoch auch bei Gegenwart dieser Stoffe das Nickel ganz vollständig fällen, wenn man in dieser Art verfährt.

Man fällt die Nickellösung unbekümmert um die Anwesenheit freien Ammons mit Schwefelammonium, farblosem oder gelbem, filtrirt und wäscht den Niederschlag in üblicher Art aus.

Zu dem braunen nickelhaltigen Filtrate fügt man einige wenige Tropfen einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und schüttelt tüchtig um.

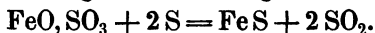
Das gefällte Quecksilbersulfür reisst das Schwefelnickel zu Boden und die Lösung ist nunmehr nickelfrei. Der Niederschlag wird am Filter gesammelt, getrocknet und sammt dem zuerst erhaltenen, wegen des Quecksilbergehaltes an einem passenden Orte geröstet etc.

Wie einleuchtend ändert dieser Zusatz an der weiteren Manipulation nichts Wesentliches und bedingt auch keine merkliche Complicirung der Methode.

### 6) Neue Darstellungsweise der schwefligen Säure.

Wenngewisse wasserfreie Sulfate, wie Eisenvitriol, Kupfervitriol, Bleivitriol etc. mit Schwefelpulver gemengt werden, und das Gemenge erhitzt wird, so entwickelt sich ein ruhiger Gasstrom von schwefliger Säure, während der Rückstand neben dem gebildeten Schwefelmetall etwas unzerlegt gebliebenes Sulfat enthalten kann, wenn nicht genug Schwefel einwirken konnte.

Der stattfindende chemische Process lässt sich beim Eisenvitriol durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diese Gleichung zeigt, dass man bei diesem Verfahren eine relativ bedeutende Menge schwefliger Säure erhält; auch bietet sie ein Mittel, das Mengenverhältniss der zu nehmenden Gemengtheile festzusetzen.

Will man nach diesem Verfahren schweflige Säure darstellen, so ist es am vortheilhaftesten, unter den verwendbaren Sulfaten nur den Eisenvitriol auszuwählen.

Es ist nicht sowohl die Wohlfeilheit dieses Salzes, welches eine solche Auswahl rechtfertigt, als vielmehr der Umstand, dass man hernach ein werthvolles, ja viel werthvolleres Nebenproduct erhält, als die angewandten Materialien selbst sind, nämlich feinzerteiltes Schwefeleisen, welches man zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff gebrauchen kann.

Die practische Ausführung gestaltet sich wie folgt:

Der käufliche Eisenvitriol wird entwässert, was durch anfänglich mässiges, hernach stark gesteigertes Erhitzen erfolgt. Man gebraucht hierzu am besten eine Eisenpfanne oder Eisenschale, erwärmt anfänglich langsam und gelinde, bis das anfänglich geschmolzene Salz einzutrocknen beginnt, wonach man eine zur vollständigen Entwässerung hinreichende Hitze giebt und zu feinem Pulver zerreibt. Dieses wird mit Schwefelpulver in dem Verhältnisse gemengt, dass auf einen Theil Schwefel  $2\frac{4}{10}$  Theile entwässerten Eisenvitriols kommen.

Dies Gemenge lässt sich in wohlverschlossenen und am besten verbundenen Gläsern beliebig lange aufheben.

Aus diesem Gemenge kann man die schweflige Säure in Retorten oder Glaskolben entwickeln.

Man bringt in die Retorte oder den Glaskolben eine etwa 1 Zoll hohe Schicht des Gemenges und erhitzt entweder mittelst der Lampe oder mittelst Kohlenfeuer, in welchem letzterem Falle die Schicht viel höher sein kann.

Es ist *wesentlich*, *weite Gasleitungsrohren* anzuwenden, weil sich stets etwas Schwefeldampf mit entwickelt, welcher vom Gasstrom fortgerissen, enge Röhren verstopfen könnte. Wenn man das Gas absorbiren lässt, ist diese Beimengung nicht störend; sollte es jedoch der Fall sein, so leitet man das Gas durch eine weite Röhre, worin sich locker gestellte Bäuschchen von Baumwolle befinden, die den Schwefel zurückhalten. Die erhaltene schweflige Säure ist, abgesehen von der wie erwähnt leicht zu beseitigenden Beimengung des Schwefeldampfes, sehr rein.

Man erhitzt so lange, als sich noch Gas entwickelt, und giebt zum Schluss starke Hitze. Das Gas beginnt sich schon bald nach dem Erhitzen zu entwickeln und man sieht, wie

sich das Gemenge nach oben fortschreitend schwärzt, schliesslich ist es völlig schwarz.

Man lässt nach geschlossener Entwicklung den Rückstand in der Retorte erkalten, denn schüttet man ihn noch heiss aus, so verglimmt er ganz oder zum Theil, da er sehr pyrophorisch ist. Alsdann entsteht ein rothes Pulver, welches sich zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases nicht weiter gebrauchen lässt. — Der erkaltete pulverförmige Rückstand wird in gut geschlossenen Geräthen aufgehoben und ist ein sehr gutes Mittel zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases.

In ganz gleicher Art kann man auch entwässerten *Kupfervitriol* zur Entwicklung der schwefligen Säure nehmen und zwar auf 1 Theil Schwefel 3 Theile Kupfervitriol. Die Entwicklung geht noch leichter von statten als beim Eisenvitriol; allein sie ist nicht so vortheilhaft, da das rückständige Schwefelkupfer keine vortheilhafte Verwendung zulässt.

Wurde schliesslich nicht bis zum Glühen erhitzt, so besteht der schön indigblaue Rückstand aus Einfachschwefelkupfer, welches man demnach in dieser Art darstellen kann.

---

## IX.

### Notizen.

#### 1) Die Assimilation complexer stickstoffhaltiger Körper durch Pflanzen

hat S. W. Johnson (Sill. Amer. Journ. 21, Jan. 1866) experimentell geprüft, indem er Maiskörner in einem aus geglühten und gewaschenen Granitsand (700 Grm.), Gyps (0,25 Grm.), Heuasche (2 Grm.) und Knochenasche (2,75 Grm.) bereiteten Boden wachsen liess und zwar theils ohne weiteren Zusatz, theils mit Harnsäure, theils mit Hippursäure, theils mit salzsaurem Guanin bestreute, so dass der Stickstoffgehalt jedes dieser Düngemittel 0,140 Grm. betrug. Dass Harnstoff direct von den Pflanzen aufgenommen wird, hatten schon die früheren Versuche Cameron's und Hampe's gelehrt.

Das Resultat war, dass die ohne weiteren Zusatz wachsenden Pflanzen sehr kümmerlich waren und keine Blütenorgane ansetzten, während die gedüngten 12—14 Zoll hoch wurden und besonders die Pistillorgane (angeblich am stickstoffreichsten) entwickelten. Am besten gediehen die mit Harnsäure gedüngten, deren Gewichtszunahme an bei 100<sup>o</sup> getrockneter Materie verglichen, mit dem Saamen mehr als das zehnfache betrug, während diess bei den mit Hippursäure und salzsaurem Guanin gedüngten nur das fünffache ausmachte.

Daraus schliesst der Vf., dass die aus der Zersetzung der Proteinsubstanzen stammenden Amide so gut wie Ammoniaksalze und Nitrate des directen Uebergangs in die Pflanzen fähig sind und zur Erzeugung des Eiweisses etc. dienen. Cameron schloss aus seinen Versuchen, dass die im Thierharn vorhandenen Amide ohne vorherige Fäulniss für die Düngung verwerthbar sind.

Ob die Harnsäure, Hippursäure etc. im Boden unter Ammoniakbildung sich zersetzen, hat der Vf. nicht untersucht, er schliesst es aber daraus, dass der weit weniger beständige Harnstoff sich nicht zersetzt.

## 2) Bereitung des Aethylamins.

Für die Darstellung grosser Mengen Aethylamins in reinem Zustande geben A. Wanklyn und E. Chapman folgende Vorschrift (Proceed. Roy. Soc. 15, No. 85, p. 218).

Man digerire gleiche Volumina Jodäthyls, starken Alkohols und wässerigen Ammoniaks unter fortdauerndem Schütteln einige Zeit bei 80<sup>o</sup> C., koche den Ueberschuss des Ammoniaks weg und destillire dann mit Kalihydrat die Basen ab. Letztere fängt man in verdünnter Schwefelsäure auf, so dass die Lösung kaum sauer reagirt, verdampft die Lösung zum dicken Syrup, zieht diesen mit starkem Alkohol aus, filtrirt und destillirt die alkoholische Lösung mit nur so viel Kalihydrat, als nöthig ist, um  $\frac{9}{10}$  der vorhandenen Basen in Freiheit zu setzen. Dann geht nur Aethylamin nebst Alkohol und Wasser über, das Ammoniak ist als Sulfat im Alkohol unlöslich geblieben und das Di- und Triäthylamin bleiben in der

Retorte als Sulfate zurück, da sie durch Kalilauge weniger leicht zersetzt werden als das Aethylaminsalz.

Genauere experimentelle Verfolgung des Processes mit Analysen hat den Vf. die Bürgschaft gewährt, dass auf die beschriebene Weise in der That reines Aethylamin resultirte.

### 3) Bestimmung der Chlorsäure und chlorigen Säure.

Da die Ueberchlorsäure durch salpetrige Säure nicht verändert wird, die Chlorsäure, unterchlorige und chlorige Säure dagegen sofort, indem die Chlorsäure zunächst in chlorige zerfällt und diese sammt der unterchlorigen Säure Chlorwasserstoff liefert, so hat Toussaint darauf eine Bestimmung der chlorigen und Chlorsäure begründet, während man unterchlorige Säure bekanntlich jodometrisch ermittelt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 114).

Als Zersetzungsmittel wendet der Vf. salpetrigsaure Bleioxydlösung an, die er aus dem basischen Salze durch Einleiten von Kohlensäure bereitete und in gut verschlossenem ganz angefüllten Gefäss ziemlich lange unzersetzt aufbewahren konnte.

Die Bestimmung geschieht so: man versetzt die zu untersuchende chlorsaure oder chlorigsaure Flüssigkeit kalt mit etwas Ueberschuss des sehr verdünnten salpetrigsauren Bleies, dann mit Salpetersäure und fällt entweder das Chlor als Chlorsilber, oder ermittelt es titirend durch Höllesteinlösung.

Auch kann die Lösung des salpetrigsauren Bleies auf eine Lösung von bestimmtem Gehalt von chlorsaurem Kali titirt werden, indem man die letztere mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt, mit Salpetersäure stark ansäuert und im heissen Wasserbad die Bleilösung aus der Bürette zusetzt, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht.

Natürlich kann man auch salpetrige Säure mittelst chlorsauren Kalis titrometrisch bestimmen, hierzu ist aber Vorsicht nöthig.

### 4) Oxaminsaures Ammoniak

erhielt de Coppet (Ann. d. Chem. u. Pharm 137, 105) beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von

Oxaläther, die abgekühlt wurde. Gewöhnlich wird angegeben, dass hierbei sich der Aether der Oxaminsäure bilden soll, aber die Thatsache des Vfs. steht fest und ist auch nicht schwer erklärlich, wenn man die vorgängige Bildung von oxaminsaurem Aethyl annimmt.

Das oxaminsaure Ammoniak scheidet sich erst nach längerem Stehen in schönen glänzenden sternförmig gruppirten

Prismen aus  $\Theta \left\{ \begin{array}{l} \Theta_2\Theta_4, \\ H \\ H \\ NH_4 \end{array} \right.$  die sich in kaltem Wasser und Wein-  
geist wenig lösen.

5) Ueber phosphorsauren Kalk von Estramadura und über Apatitkrystalle von Jumilla, welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können.

Die von R. de Luna (s. dies. Journ. 97, 446) beschriebenen reichen Lager von Kalkphosphat in Estramadura könnten nach einer neueren Mittheilung des Vfs. (Compt. rend. t. 63, p. 220), da sie bis 60 p.C. dreibasisch phosphorsauren Kalk enthalten, mit grossem Vortheil zur Gewinnung eines billigen Kalkphosphats benutzt werden, wenn das in der Nähe liegende Almaden durch eine Eisenbahn mit den Lagern verbunden würde, weil man alsdann die dort in grossen Massen auftretende schweflige Säure zur Verarbeitung anwenden könnte.

Ferner legte der Vf. der Akademie Apatitkrystalle von Jumilla vor, die nicht weniger als 1,75 p.C.; Cer, Lanthan und Didym enthalten und desshalb ein vorzügliches Material für Gewinnung dieser Metalle sind. Dieser Apatit wird gegenwärtig von einer englischen Compagnie für die Landwirthschaft verarbeitet.

In diesem fossilen Phosphat fand sich ein Stück, welches ganz das Ansehen des Gelenk-Kopfes eines Schenkels hat.

6) Ueber die sogenannte Ueberschmelzung.

Durch seine Versuche über die Uebersättigung von Salzlösungen hat D. Gernez bekanntlich gezeigt (s. dies. Journ.

96, 60) dass dieselben nur dann krystallisiren, wenn sie mit einem Fragment der gelösten oder einer damit isomorphen Substanz berührt werden.

Neuerdings hat der Vf. (Compt. rend. t. 63, p. 217) auch die Erscheinungen der Ueberschmelzung zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und ist dabei zu ähnlichen Resultaten gelangt. Als Versuchsobjecte dienten Phosphor, Schwefel, krystallisirbare Essigsäure, Naphtalin, Schwefelsäure, Anisöl und Phenylsäure.

Der *Phosphor* schmilzt bei  $44^{\circ}$ , lässt man ihn aber unter einer Wasserschicht in einer mit Wasser umgebenen Röhre erkalten, so bleibt er weit unter dieser Temperatur noch flüssig. Es ist dabei nicht nothwendig, wie man bisher annahm, Erschütterung zu vermeiden. Der Vf. hat Phosphor in einer Röhre eingeschlossen und nachdem er im Wasserbad geschmolzen und die Temperatur unter  $44^{\circ}$  gesunken war, mehr als Tausendmal erschüttert, ohne dass er fest geworden wäre; es gelingt dieser Versuch bis  $32^{\circ}$ , unter dieser Temperatur wird er aber bei einigem Erschüttern fest.

Befindet sich der Phosphor in einer offenen Röhre, so kann man, während er flüssig ist, bei  $35^{\circ}$  z. B. irgend einen Körper von gleicher Temperatur in denselben tauchen, ohne dass er fest wird. Auch rother Phosphor eignet sich zu diesem Versuch. Berührt man aber den geschmolzenen Phosphor mit einem Stückchen von gewöhnlichem Phosphor oder mit einem Stäbchen, das nur mit Phosphor in Berührung gewesen ist, so beginnt das Festwerden sogleich an der berührten Stelle und verbreitet sich von da aus in der ganzen Masse unter Entwicklung von Wärme, so dass das Thermometer  $44^{\circ}$  zeigt.

Hiernach könnte man glauben, der Phosphor verhielte sich in gewissen Temperaturgränzen ähnlich wie eine übersättigte Glaubersalzlösung, es zeigt sich aber zwischen beiden doch ein Unterschied. Während die Glaubersalzlösung nur durch Berührung mit einem Fragment Glaubersalz oder einer damit isomorphen Substanz fest wird, kann der Phosphor auch dadurch zum Erstarren gebracht werden, dass man im Innern des flüssigen Phosphors zwei Körper aneinander reibt oder mit einem Stäbchen an den Wänden des Gefässes reibt. Das

Festwerden beginnt an der geriebenen Stelle und verbreitet sich augenblicklich durch die ganze Masse. Diese mechanische Wirkung zeigt sich ebenso gut, wenn der reibende Körper in der Flüssigkeit erwärmt worden ist und mit ihr erkaltet. Der Vf. hat Glasstückchen mit Phosphor in einer Röhre eingeschmolzen und trotz deren Gegenwart die Ueberschmelzung beobachtet, sobald man aber die Röhre erschüttert, erstarrt der Phosphor augenblicklich. Es gelingt diess ebenso leicht bei  $43^{\circ}$  als auch noch bei  $32^{\circ}$ .

In diesem Falle muss man also wohl das Erstarren einer unbekanntenen Ursache zuschreiben. In den überschmolzenen Körpern müssen die Moleküle in geringerer Entfernung von einander sein, als diess im festen Zustand der Fall ist; ein Sinken der Temperatur, wobei sich die Moleküle sehr wenig nähern, genügt alsdann, um das Festwerden zu veranlassen. Wenn nun zwei feste Körper in einer Flüssigkeit aneinander gerieben werden, so kann man wohl annehmen, dass die rasch dazwischen kommenden Theilchen eine genügende Pressung oder vielmehr Annäherung der Moleküle erleiden und dadurch das Erstarren hervorgerufen wird. Dass dieselbe Ursache bei übersättigten Salzlösungen keine Krystallisation hervorruft, kann seinen Grund darin haben, dass das im Wasser gelöste Salz sich in einem beständigeren Gleichgewichtszustand befindet.

Der *Schwefel* bleibt bei  $100^{\circ}$  im Zustand der Ueberschmelzung, indem man die Röhre mit dem geschmolzenen Schwefel in kochendes Wasser taucht. Berührung mit den verschiedensten Körpern von derselben Temperatur bewirken kein Festwerden. Man erwärmt den Körper leicht auf dieselbe Temperatur wie den Schwefel, indem man auf letzteren eine Schicht in seinem Krystallwasser geschmolzenen Chlorcalciums giesst und in diese den Körper einige Zeit eintaucht. Dagegen tritt Erstarren bei Berührung mit einem Stückchen Schwefel oder beim Reiben zweier Körper in der Flüssigkeit ein.

*Naphtalin* und *Schwefelsäure* zeigen dieselben Erscheinungen, aber in weniger weiten Gränzen der Temperatur.

*Krystallisirbare Essigsäure* bleibt leicht zwischen  $3$  und  $16^{\circ}$ ,



das *Anisöl* zwischen 1 und 14° flüssig. Man kann diese Versuche daher leicht im Winter ohne besonderen Apparat anstellen.

Ausser diesen Substanzen, von welchen die Ueberschmelzungsfähigkeit schon durch andere Forscher nachgewiesen wurde, hat der Vf. auch an der *Phenylsäure* diese Eigenschaft beobachtet. Dieselbe bleibt zwischen 16 und 35° flüssig und eignet sich sogar am besten zu Versuchen über diese Erscheinung. Es kann daran sehr leicht, entgegen der herrschenden Ansicht, gezeigt werden, dass die longitudinalen oder transversalen Schwingungen, wie sie im Innern der überschmolzenen Körper stattfinden, die Erstarrung nicht hervorrufen können.

Ob gewisse übersättigte Salzlösungen einen ähnlichen unbeständigen Gleichgewichtszustand zeigen als diess bei den Molekülen der überschmolzenen Körper der Fall ist, will der Vf. durch weitere Versuche noch feststellen. Die bis jetzt in dieser Hinsicht geprüften Flüssigkeiten zeigen nichts Aehnliches; sie blieben selbst flüssig, wenn man Glastropfen in ihren Innern zersprengte. Nur bei einem gewissen Grad der Concentration schieden einige an Wasser ärmeres Salz als das gelöste ab, aber ohne dass die Lösung dadurch aufhörte übersättigt zu sein.

### 7) Ueber die natürliche und künstliche Bildung von krystallisirtem Kohlenstoff.

Lionnet theilt über Versuche, krystallisirten Kohlenstoff darzustellen, die er schon im Jahre 1846 und 1847 gemacht hat, Folgendes mit (*Compt. rend. t. 63, p. 213*).

Man wickelt auf eine lange, dünne Gold- oder Platinplatte ein dünnes Zinnblatt so auf, dass die Zinnfläche beinahe gleich ist der freigebliebenen Platinoberfläche. Die entstandene Spirale taucht man in Schwefelkohlenstoff. Letzterer wird unter dem Einfluss des schwachen elektrischen Stroms zersetzt, der Schwefel verbindet sich mit dem Zinn und der Kohlenstoff setzt sich in Krystallen am Boden des Gefässes ab. Die langsame Abscheidung des Kohlenstoffs scheint eine Bedingung für das Auftreten desselben im krystallinischen Zustand zu sein. Der Vf. ist der

Ansicht, dass der Diamant in der Natur auf dieselbe Weise entstanden sei.

### 8) Schwefelsaures Kobaltoxydul mit 4 Aeq. Wasser.

Dieses Salz bildet nach Fröhde's (Arch. der Pharm. Juli u. Aug. 1866) Analyse den pfirsichblüthenfarbenen Niederschlag, welcher beim allmählichen Eingiessen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul in Schwefelsäurehydrat entsteht. Nach dem Trocknen auf einer Thonplatte gab derselbe beim Glühen

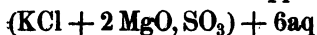
		Ber.
CoO,SO <sub>3</sub>	67,57	68,28
4HO	32,43	31,72
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

### 9) Kainit und Kieserit von Stassfurt.

Der Kainit ist ein neues kalihaltiges Salz von Leopoldshall, dem anhaltinischen Theil des Stassfurter Salzwerks. Es bildet eine feinkörnige Masse von gelblicher oder grauer Farbe, wird an trockner Luft nicht feucht, verwittert aber über Schwefelsäure und löst sich leicht in Wasser. Eine gelbe Abänderung gab bei der Analyse

Chlor . . . . .	14,52
Kalium . . . . .	13,54
Natrium . . . . .	1,30
Schwefelsäure . . . .	32,98
Magnesia . . . . .	16,49
Wasser . . . . .	<u>21,66</u>
	99,83

Der Kainit ist mithin ein neues Doppelsalz



worin ein kleiner Theil des Chlorkaliums durch Chlornatrium vertreten ist. Die graue Abänderung enthält Steinsalz eingewachsen.

Löst man Kainit in Wasser auf so krystallisirt zuerst das bekannte Doppelsalz  $(KO, SO_3 + MgO, SO_3) + 6aq$  heraus, welches von Sacchi aus Efflorescenzen vesuvischer Lava erhalten und Pikromerit genannt worden ist und welches Hermann aus Mutterlauge der Schönebecker Soole schon vor langer Zeit dargestellt hat. Dann schießt Bittersalz an und

in der Mutterlauge bleibt Chlormagnesium und Chlorkalium. Auch durch Alkohol kann man das Kali-Magnesiasulfat aus der Auflösung des Kainits fällen.

Was den Kieserit betrifft so macht der sehr verschiedene Wassergehalt es nicht unwahrscheinlich, dass er ursprünglich wasserfrei ist. Bernoulli fand 1 At., Reichardt etwas mehr als 3 At. Wasser und Proben, die Rammelsberg untersuchen liess, führten zu der Zusammensetzung  $2\text{MgO}, \text{SO}_3 + 3\text{aq.}$  ( $18\frac{1}{3}$  p.C. Wasser). (Rammelsberg in d. Zeitsch. d. deutsch. geol. Gesellsch., daraus Arch. der Pharm. Jul. u. Aug. 1866).

#### 10) Als Lösungsmittel für Gold

lassen sich nach Nicklès (Compt. rend. t. 62, 755) die von ihm früher beschriebenen Aetherverbindungen der Metallbichloride oder Bibromide (s. dies. Journ. 97, 445) verwenden, wobei eine Reduction derselben zu unlöslichem Chlorür oder Bromür eintritt. Die erhaltene Lösung zersetzt sich beim Erhitzen der Art, dass das Gold in einer fest haftenden Schicht an den Wandungen des Gefässes sich absetzt, mit Eisenoxydsalz giebt sie den charakteristischen Goldniederschlag, ebenso mit Zinnchlorür statt des Cassius'schen Purpurs. Ausser den oben angeführten Chloriden und Bromiden besitzt noch eine Reihe anderer Chlor- und Bromverbindungen die Eigenschaft Gold zu lösen, nämlich diejenigen, welche sich leicht reduciren, wie z. B. die den Sesquioxyden des Mangans, Nickels und Kobalts entsprechenden Verbindungen. Die Gegenwart des Aethers hierbei ist nicht nöthig. Während Chlor und Brom sich direct mit dem Gold verbinden können, muss beim Lösen des letzteren in Jod ein Umweg eingeschlagen werden und hier empfiehlt sich besonders ein den obigen Verbindungen entsprechendes ätherisches Bijodid, welches das Metall rasch löst. Dasselbe thut Jodwasserstoffsäure, in der ein Metall gelöst ist, dessen entsprechendes Jodid weniger beständig ist als sein Jodür, ja selbst Jodwasserstoffsäure mit Aether gemischt, löst Gold. Leitet man z. B. in Aether, in welchem sich einige Goldblättchen befinden, Jodwasserstoffsäure, so lösen sich die Blättchen leicht.

## X.

## Mittheilungen

aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

(April 1866.)

## I. Ueber die Constitution des Topases.

Von

G. Städeler.

Der Topas gehört zu den Mineralien, über deren Constitution sehr abweichende Ansichten ausgesprochen worden sind. Während man Anfangs den Fluorgehalt desselben ganz übersah oder ihn doch nur sehr gering fand, zeigten spätere Untersuchungen, dass dieses Element einen sehr wesentlichen Bestandtheil ausmacht. Forchhammer fand im brasilianischen Topas (nach der Berechnung von Rammelsberg) 18,40 p.C. Fluor, im Topas von Trumbull 18,42 p.C., in dem von Finbo 18,88 p.C. und im Pyknit sogar 19,62 p.C.

Neue sorgfältige Analysen des Topases von verschiedenen Fundorten, verdanken wir Rammelsberg\*), durch welche zuerst mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde, dass der Pyknit in seiner Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Topas übereinstimmt. Aus seinen Analysen berechnete Rammelsberg die Formel:



die mit Ausnahme des Fluors mit den durch Analyse gefundenen Werthen genügend übereinstimmt. Der Formel gemäss würde der Fluorgehalt des Topases 17,5 p.C. betragen, während er sich nach den Analysen von Rammelsberg und von Forchhammer wesentlich höher herausstellt. Nur im Topas von Brasilien und von Trumbull fand Rammelsberg nur 16,12 p.C. Diesen Bestimmungen stehen aber die von Forchhammer gegenüber, welcher in ersterem 18,40, in letzterem 18,42 p.C. Fluor nachgewiesen hat. — Ueberhaupt gehören die Methoden, welche wir zur Bestimmung des Fluors besitzen, noch immer

\*) Monatsber. der Berl. Akad. 1865; dies. Journ. 96, 7.

zu den mangelhaftesten und Rammelsberg selbst führt an, dass die Bestimmung des Fluors, trotz aller Mühe und Sorgfalt nicht so scharf ausfalle, als die Bestimmung anderer Elemente. Sicher ist aber kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass die Fluorbestimmung zu hoch ausfallen könne; der Fehler fällt im Gegentheil immer auf die andere Seite und ganz besonders bei solchen Körpern, die wir durch Glühen mit kohlen-saurem Kali oder Natron aufschliessen müssen. Forchhammer spricht sich sogar entschieden dahin aus, dass es unmöglich sei, dem Topas durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien alles Fluor zu entziehen. Diese Annahme lässt sich bezweifeln; richtig ist es aber, dass man beim Aufschliessen mit kohlen-sauren Alkalien nicht die ganze Menge des Fluors erhält, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Erhitzt man reines Fluornatrium im bedeckten Platin-tiegel über einer gewöhnlichen Gaslampe, so findet keine Gewichtsabnahme statt, auch nicht bei mässiger Hitze des Gebläses; beim Oeffnen des Tiegels tritt aber sofort Verminderung des Gewichtes ein; 0,7556 Grm. Fluornatrium verloren in 5 Minuten 2,5 p.C. an Gewicht. Wiederholt man den Versuch mit Fluorkalium, so werden die Verluste beträchtlich grösser, 1,9026 Grm. Fluorkalium verloren im offenen Tiegel nach 15 Minuten im Gasgebläse 9 p.C. — Fluorkalium und Fluornatrium verhalten sich also auch in dieser Hinsicht ganz so, wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

Bei der Aufschliessung des Topases durch Zusammen-schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien entwickelt sich nun Kohlensäure, also ein Gasstrom aus der glühend schmelzenden Masse und es sind daher alle Umstände vorhanden, eine Verdampfung des Fluormetalls und somit einen Verlust an Fluor herbeizuführen. Wir müssen deshalb die höchsten Fluorbestimmungen, welche wir besitzen, als solche betrachten, welche der Wahrheit am nächsten kommen, und es kann somit der Topas nicht weniger als 19,62 p.C. Fluor enthalten.

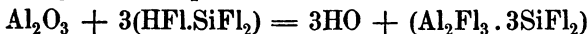
Nehmen wir zur Berechnung der Formel das Mittel der sämtlichen von Rammelsberg ausgeführten und sehr gut übereinstimmenden Analysen des Topases und führen dabei die obige Fluormenge ein, so gelangen wir zu dem sehr ein-

fachen Aequivalentverhältniss:  $\text{SiAl}_2\text{FIO}_4$ , wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

		Ber.	Gef.
1 Aeq. Silicium . . .	14	15,17	15,56
2 „ Aluminium . . .	27,3	29,58	29,96
1 „ Fluor . . . . .	19	20,58	19,62
4 „ Sauerstoff . . .	32	34,67	34,86
	92,3	100,00	100,00

Eine ebenso gentgende Uebereinstimmung mit der Rechnung zeigen auch Forchhammer's Analysen. Der Siliciumgehalt wurde von ihm nicht in allen Fällen direct bestimmt; die Aluminiumbestimmung gab für den Topas von Brasilien 29,19, von Finbo 29,34 und von Trumbull 29,77, also im Mittel 29,43 p.C. — Ich glaube dass man an der Richtigkeit des aufgefundenen Aequivalentverhältnisses nicht zweifeln kann.

Da der Topas ebenso wie alle Fluorkieselmetalle beim Erhitzen unter Entwicklung von Fluorkiesel zersetzt wird, so liegt es nahe, eine Aluminiumverbindung der Fluorkieselsäure im Topas anzunehmen, indess kann diese nicht die von Rammelsberg angenommene Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{F}_3 \cdot \text{SiF}_2$  haben. Ich glaube nicht, dass ein solches Salz existirt, denn wird aller Sauerstoff der Thonerde durch das Fluor der Fluorkieselsäure ersetzt, so muss eine Verbindung mit 3 Aeq. Fluorsilicium resultiren:

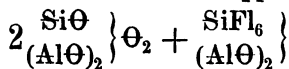


Bei Annahme eines solchen Kieselfluoraluminums im Topas lässt sich aber aus den Analysen keine annehmbare Formel berechnen.

Da die Fluorkieselsäure, wenn wir  $\text{Si} = 14$  setzen, 3 Aeq. Fluor enthält, so müssen wir, um zu einer Formel zu gelangen, zunächst das oben entwickelte Aequivalentverhältniss im Topas verdreifachen, also:  $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{F}_3\text{O}_{12}$ , und es ergibt sich daraus ungezwungen die Formel:



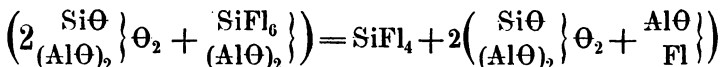
oder typisch und bei Einführung der Atomgewichte ( $\Theta = 16$ ,  $\text{Si} = 28$ ), wobei sich die Formel verdoppelt:



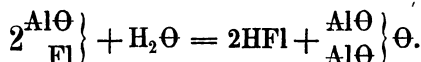
Der Topas ist also ein Doppelsalz von Fluorkieselalu-

minyl mit kieselsaurer Thonerde; in beiden Gliedern der Formel tritt das Aluminy (AlΘ) als einatomiges Radical auf, den Wasserstoff in der Fluorkieselwasserstoffsäure und im Kieselsäurehydrat Atom für Atom vertretend.

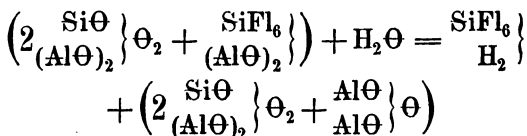
Wir wissen vom Fluorkieselkalium und andern Fluorkieselverbindungen, dass sie bei Glühhitze die ganze Menge des Siliciums in der Form von Fluorsilicium verlieren, während Fluormetalle zurückbleiben. Wird der Topas beim Glühen in entsprechender Weise zersetzt, so müsste der Rückstand eine Verbindung oder ein Gemenge von kieselsaurer Thonerde und Fluoraluminy sein:



Dieser Gleichung entspricht ein Glühverlust von 18,8 p.C. Wir wissen aber aus den Versuchen von Forchhammer, Deville und Rammelsberg, dass die Gewichtsabnahme wesentlich grösser ist, dass sie bei der Hitze des Porzellanofens durchschnittlich 23 p.C. beträgt, und diese weitere Gewichtsabnahme kann nur daher rühren, dass das Fluoraluminy durch Wasserdampf unter Fluorwasserstoffentwicklung in Thonerde verwandelt wird:



Fassen wir diese beiden Zersetzungsgleichungen zusammen, so erhalten wir die Gleichung:



Bei der Zersetzung entweicht also nicht reines Fluorkieselgas, wie man bisher annahm, sondern Fluorkieselwasserstoff oder doch Fluorkiesel und Fluorwasserstoff in dem Verhältniss, wie sie diese Säure bilden. Der nach dieser Gleichung eintretende Glühverlust würde 22,9 p.C. betragen, während Deville durchschnittlich einen Verlust von 23 p.C., Forchhammer beim brasilianischen Topas 23,03 p.C. und Rammelsberg beim Topas von Finbo 22,98 p.C. beobachtete.

Diese Uebereinstimmung ist so vollständig, dass an der Richtigkeit der aufgestellten Gleichung nicht gezweifelt werden kann \*).

Es ergibt sich nun hieraus, dass die Fluorbestimmungen, welche man früher aus dem Glühverluste berechnet hat, nicht richtig sein können. Als man den Verlust für Fluorkiesel ansah, wurden 73,08 p.C. desselben als Fluor in Rechnung gebracht, während wenn unter Wasseraufnahme Fluorkieselswasserstoff sich entwickelt, 89,9 p.C. des Verlustes als Fluor in Rechnung gebracht werden müssen. — Demgemäss leiten sich aus den gefundenen Glühverlusten folgende Fluorgehalte ab:

	Glüh- verlust	p.C. Fluor
Topas von Trumbull (Forchhammer)	23,535	= 21,16
„ „ Brasilien	23,03	= 20,71
„ „ Finbo	24,80	= 22,29
„ „ „ (Rammelsberg)	22,98	= 20,66
„ „ Sachsen	20,73	= 18,64
„ „ „ (Deville)	23,00	= 20,68
	<hr/>	
	Mittel 20,68	

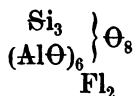
Nach dieser Mittelzahl, die aus genügend übereinstimmenden Versuchen abgeleitet ist, enthält der Topas 20,68 p.C. Fluor, und führen wir diese Zahl in die Analysen von Rammelsberg ein, was gewiss gerechtfertigt erscheint, da ich nachgewiesen habe, dass alle früheren Fluorbestimmungen ein zu niedriges Resultat geben mussten, so ergibt sich folgende Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung bei Annahme der von mir aufgestellten Topasformel:

	Ber.	Schnecken- stein	Schlacken- wald	Pyknit	Sibirien	Brasilien	Trumbull
Silicium .	15,17	15,65	15,57	15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium	29,58	30,08	29,94	29,72	29,94	30,53	29,43
Fluor . .	20,58	20,68	20,68	20,68	20,68	20,68	20,68
Sauerstoff .	34,67	33,59	33,81	34,07	33,72	33,05	34,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

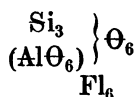
\*) Beim Topas von Brasilien und einigen anderen hat Rammelsberg geringere Gewichtsverluste beobachtet, aber er konnte dann im Rückstande Fluor nachweisen, die Zersetzung war also nicht vollständig. Diess erklärt sich einfach daraus, dass Rammelsberg Topase in Bruchstücken und selbst in Krystallen anwandte, in welchem Falle die feuchten Flammengase auf den Kern der Krystalle nicht einwirken konnten.



Beiläufig will ich noch erwähnen, dass unlängst auch von Schiff\*) eine Formel für den Topas berechnet worden ist, wobei er von einem hypothetischen Kieselsäurehydrat von der Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{H}_8\Theta_{10}$  ausgeht, in welchem 6 At. Wasserstoff durch Aluminyl und 2 At.  $\text{H}\Theta$  durch Fluor vertreten sein sollen:



Führt man diese Formel auf gewöhnliche Aequivalentenverhältnisse zurück, so erhält man den Ausdruck:  $\text{Si}_6\text{Al}_{12}\text{Fl}_2\text{O}_{28}$ , und es berechnet sich daraus der Fluorgehalt zu 7,45 p.C. Durch diese Formel kann natürlich die Zusammensetzung des Topases nicht ausgedrückt werden. Will man eine ähnliche der Zusammensetzung entsprechende Formel schreiben, so erhält man:



Man sieht aber, dass diese Formel durch 3 theilbar und dass kein Grund vorhanden ist, diese Theilung nicht vorzunehmen. Wir haben dann:



Nach der letzten Formel wäre der Topas neutrale kiesel-saure Thonerde (Cyanit), worin das zweiatomige sauerstoff-haltige Radical:  $\text{Si}\Theta$ , durch ein zweiatomiges fluorhaltiges Radical:  $\text{Si}\text{Fl}_2$  ersetzt ist.

## II. Ueber die Zusammensetzung des Lievrits nebst Bemerkungen über die Formeln der Silicate.

von

G. Städeler.

Die Analysen des Lievrits, welche wir gegenwärtig besitzen, zeigen zu wenig Uebereinstimmung, als dass sich eine

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplem. IV, S. 33.

Formel daraus ableiten liesse. Rammelsberg hat sich deshalb in seinem vortrefflichen Handbuch der Mineralchemie auch darauf beschränkt, nur einige Aequivalentverhältnisse zu berechnen und überlässt es weiteren Untersuchungen, die Formel des Lievrits festzustellen. Da ich durch Herrn Dr. Krantz in Bonn mit sehr gutem und reichlichem Material versehen wurde, so sah ich mich veranlasst, diese Untersuchung auszuführen.

Der Lievrit war von Elba und bildete stängliche krystalinische Massen, die mit einem rostfarbenen Pulver überzogen waren, das sich durch Waschen und Reiben leicht entfernen liess. Nach Entfernung des pulverigen Ueberzuges zeigte sich stellenweise eine röthliche, fest haftende Kruste, offenbar nichts anderes, als durch Verwitterung entstandenes Eisenoxyd, das auch die häufig vorkommenden feinen Querrisse der Krystalle auskleidete. Die von dieser Verunreinigung befreiten Stücke des Lievrits waren rein schwarz und glänzend, gaben beim Zerreiben ein schwarzes Pulver und hatten 4,023 specifisches Gewicht.

Der Lievrit kann auf 150° erhitzt werden, ohne die geringste Gewichtsabnahme zu zeigen; bis zum Glühen erhitzt, entwickelt er Wasser, aber es bedarf einer starken Glühhitze, um den ganzen Wassergehalt auszutreiben. Zur Wasserbestimmung wurden 5—10 Grm. des gepulverten Minerals in einem trockenen Luft- oder Sauerstoffstrome anhaltend geglüht und das entweichende Wasser aufgefangen und gewogen. Bei 6 Versuchen wurden folgende Wassermengen erhalten:

2,48 2,45 2,50 2,43 2,36 2,15 p.C.

Der Lievrit enthält also eine ansehnliche Menge Wasser, das man bisher ganz übersehen oder doch bei Berechnung der Formel als unwesentlich betrachtet hat.

Zur Kieselsäurebestimmung wurde das Mineral mit Salzsäure aufgeschlossen, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Salzsäure und Wasser ausgezogen.

Aus dem Filtrat wurde das Eisen, nachdem es durch Einleiten von Chlor vollständig oxydirt war, durch Zusatz von essigsaurem Natron und Kochen gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Mangan und Kalk, die durch Schwe-

felammonium und Oxalsäure gefällt und als Manganoxyduloxyd und kohlenaurer Kalk gewogen wurden.

Die Gesammtmenge des Eisens (nebst einer Spur Thonerde) wurde als Oxyd gewogen. Das Eisenoxydul lässt sich sehr scharf mit Chamäleon bestimmen, da der Lievrit durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 2 Vol. Wasser) sehr rasch unter Zurücklassung vollkommen weisser Kieselsäure aufgeschlossen wird.

Aus 7 sehr gut übereinstimmenden Analysen, die theils von mir selbst, theils von meinen Schülern ausgeführt worden sind, berechnet sich, wenn die kleine Menge Manganoxydul, die durchschnittlich 1 p.C. beträgt, dem Eisenoxydul zugezählt wird, folgendes Aequivalentverhältniss der Bestandtheile:



In der folgenden Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ist unter III. das Mittel von 4 gut übereinstimmenden Analysen derselben Substanz angeführt zu jeder der übrigen Analysen wurde anderes Material benutzt.

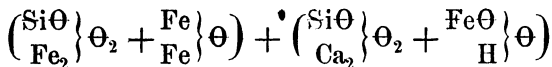
		Ber.	I.	II.	III.	IV.
4 Aeq. Kieselsäure . . .	120	29,34	29,28	29,46	29,20	29,42
1 „ Eisenoxyd . . .	80	19,56	20,32	21,45	20,74	
4 „ Eisenoxydul *)	144	35,21	35,13	34,91	35,15	35,36
2 „ Kalk . . .	56	13,69	13,21	12,23	12,90	
1 „ Wasser . . .	9	2,20	2,48	2,45	2,36	
		409	100,00	100,42	100,50	100,35

Der Eisenoxydgehalt ist durchweg etwas höher gefunden, als die Rechnung verlangt. Diess spricht aber nicht gegen, sondern für die Richtigkeit des berechneten Aequivalentverhältnisses, da es bei aller Sorgfalt kaum möglich ist, das durch Verwittern auf der Oberfläche und in den zahlreichen Rissen der Krystalle entstandene Eisenoxyd vollständig von der zu analysirenden Substanz zu trennen.

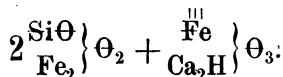
Da das Wasser des Lievrit's erst in hoher Temperatur ausgetrieben wird, so dürfen wir dasselbe als sogenanntes basisches Wasser ansehen. Addiren wir es den übrigen Basen zu, so ergibt sich dasselbe Verhältniss zwischen Basen und

\*) Es wurden gefunden bei I 34,21 Fe und 0,92 Mn, bei II 33,97 Fe und 0,94 Mn, bei III 33,90 Fe und 1,24 Mn, bei IV 34,40 Fe und 0,96 Mn.

Säure, wie wir es im Olivin und im Fayalit finden, denen überhaupt der Liewrit nahe steht. Auf 1 Aeq. Kieselsäure (Si) sind 2 Aeq. Base vorhanden. Betrachten wir solche Salze als basische, so ist der Liewrit ein Doppelsalz von basisch kieselsaurem Eisenoxydul mit basisch kieselsaurem Eisenoxyd-Kalk nach folgender Formel:



oder in vereinfachter Form:



Es ist aber auffallend, dass diess Verhältniss zwischen Base und Säure so häufig bei den Silicaten wiedergefunden wird, und dass auch ein entsprechend zusammengesetzter

Aether existirt:  $\left( \begin{array}{c} \text{Si} \\ 4\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right) \Theta_4$  oder  $\left( \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ 4\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right) \Theta_3$ , den man doch

nicht wohl als eine basische Verbindung betrachten kann. Abstrahirt man von den vielen unreinen und häufig sehr ungenügend untersuchten Substanzen, die man als besondere Mineralspecies anzuführen pflegt, so kommt nur eine Silicatgruppe in noch grösserer Ausdehnung vor, die welcher der Wollastonit angehört, und auch dieser Gruppe schliesst sich ein Aether an, der dem gewöhnlichen kohlen-sauren Aethyl

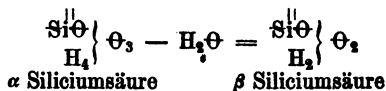
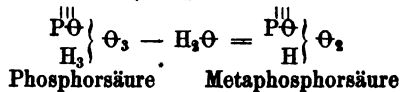
proportional zusammengesetzt ist:  $\left( \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ 2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right) \Theta_2$ . Durch all-

mähliche Wasseranziehung entsteht daraus das entsprechend zusammengesetzte Hydrat  $\left( \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \Theta_2$ , während ein Hydrat, das

dem ersten Aether entspricht, in fester Form nicht zu existiren scheint. — Nun wissen wir aber, dass 2 sehr auffallend verschiedene Modificationen der Kieselsäure vorhanden sind, eine lösliche und eine unlösliche, und da das dem zweiten Aether entsprechende Kieselsäurehydrat nicht löslich ist, so liegt die Ansicht nahe, dass die lösliche Kieselsäuremodification, die wir als  $\alpha$  Siliciumsäure bezeichnen können, ein dem ersten Aether entsprechendes Hydrat mit 4 At. Wasserstoff sei.

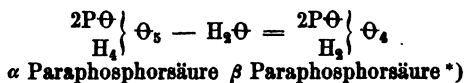
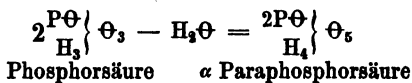
Die beiden Hauptmodificationen der Kieselsäure würden

dann in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Phosphorsäure und Metaphosphorsäure.



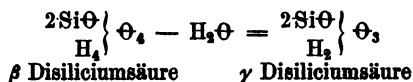
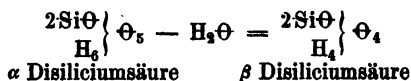
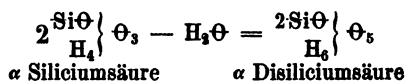
Ueberblickt man die grosse Reihe der Silicate, so erkennt man leicht, dass sich die Analogie zwischen den Phosphorsäure- und Kieselsäuremodificationen noch weiter erstreckt.

In gleicher Weise, wie sich von der Phosphorsäure die Paraphosphorsäuren ableiten:



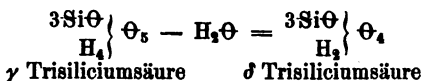
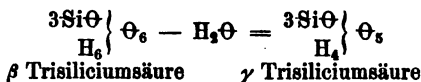
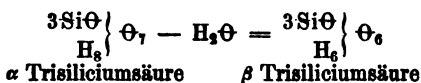
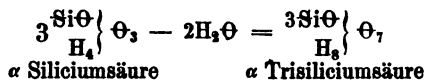
so leitet sich von der Siliciumsäure eine Reihe von Polysiliciumsäuren ab, auf die bereits Würtz und Weltzien die Aufmerksamkeit gelenkt haben.

Durch Aneinanderlagerung von 2 Kieselsäuremolekülen entstehen unter Austritt von Wasser folgende Disiliciumsäuren:



\*) Die  $\alpha$  Paraphosphorsäure ist die sogenannte zweibasische Phosphorsäure (Para- oder Pyrophosphorsäure). — Die  $\beta$  Paraphosphorsäure hat dieselbe proc. Zusammensetzung, wie die Metaphosphorsäure; aber nur bei Annahme dieser polymeren Modification dürften die auffallend verschiedenen Eigenschaften der metaphosphorsauren Salze zu erklären sein. Ich erinnere nur an das lösliche und unlösliche metaphosphorsaure Natron. Das lösliche Salz könnte man als metaphosphorsaures, das unlösliche als  $\beta$  paraphosphorsaures Natron bezeichnen.

Auf gleiche Weise entstehen aus 3 Kieselsäuremolekülen folgende Trisiliciumsäuren :



$\beta$  Disiliciumsäure und  $\beta$  Trisiliciumsäure sind polymere Formen der  $\beta$  Siliciumsäure; wir finden sie unter den Silicaten, wenn auch eben nicht häufig vertreten. Die  $\gamma$  Disiliciumsäure ist das gewöhnliche lufttrockene Kieselsäurehydrat;

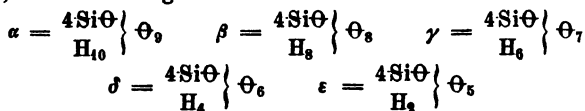
auch der zugehörige Aether:  $2 \begin{matrix} \text{Si}\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \Theta_3 \right.$  ist bekannt und Salze davon kommen häufig im Mineralreich vor.

Nach der Beobachtung von Dr. V. Merz\*) giebt die  $\gamma$  Disiliciumsäure sehr leicht Wasser ab. Stellt man sie lange Zeit über Schwefelsäure oder erwärmt man sie auf 60°, so verwandelt sie sich in  $\delta$  Trisiliciumsäure:  $3 \begin{matrix} \text{Si}\Theta \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \Theta_4 \right.$ , bei 90 bis 100° in Tetrasiliciumsäure  $4 \begin{matrix} \text{Si}\Theta \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \Theta_5 \right.$  und in noch höherer Temperatur schliesslich in Oktosiliciumsäure:  $8 \begin{matrix} \text{Si}\Theta \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \Theta_9 \right.$ , die bei 250—270° unverändert bleibt und bei Glühhitze in Anhydrid übergeht.

Von diesen beiden letzten Polysiliciumsäuren scheint nur noch die Tetrasiliciumsäure, wiewohl selten in Silicaten vorzukommen. Es dürfte ausreichen nur die eine, durch die Formel bezeichnete Tetrasiliciumsäure anzunehmen\*\*).

\*) Dessen Inaugural-Dissertation. Zürich, 1864.

\*\*) Die vollständige Reihe der Tetrasiliciumsäuren wäre folgende:



Bei Annahme dieser Kieselsäuremodifikationen würde der Lievrit ein Salz der  $\alpha$  Siliciumsäure sein. — Bei der folgenden Zusammenstellung einiger wichtiger Mineralien ist die Wahl so getroffen, dass die Zahl der Beispiele einen ungefähren Anhaltspunkt für die Häufigkeit der betreffenden Kieselsäuremodifikationen in den Silicaten giebt. Man erkennt leicht, dass die den kieselsauren Aethern entsprechend zusammengesetzten Silicate die sind, welche am häufigsten in der Natur vorkommen.



Olivin . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ (\text{MgFe})_4 \end{array} \right\} \Theta_3$
Monticellit' . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca}_2\text{Mg}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$
Phenakit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Be}_4 \end{array} \right\} \Theta_3$
Fayalit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Fe}_4 \end{array} \right\} \Theta_3$
Tephroit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Mn}_4 \end{array} \right\} \Theta_3$
Knebelit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Fe}_2\text{Mn}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$
Willemit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Zn}_4 \end{array} \right\} \Theta_3$
Kieselzinkerz . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Zn}_4 \end{array} \right\} \Theta_3 + 2\text{aq.}$
Cerit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Ce}_4 \end{array} \right\} \Theta_3 + 2\text{aq.}$
Chloritoid . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Fe}_2(\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\} \Theta_3 + 2\text{aq.}$
Euklas . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Be}_2(\text{Al}\Theta)\text{H} \end{array} \right\} \Theta_3$
Lievrit . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Fe}_4 \end{array} \right\} \Theta_3 + \left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca}_2(\text{Fe}\Theta)\text{H} \end{array} \right\} \Theta_3$
Pennin . . . . .	$\left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_4 \end{array} \right\} \Theta_3 + \left. \begin{array}{c} \text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_3(\text{Al}\Theta) \end{array} \right\} \Theta_3 + 6\text{aq.}$

$\beta$  Siliciumsäure:  $\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \Theta_3$

Wollastonit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca}_2 \end{array} \right\} \Theta_3$
Enstatit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_2 \end{array} \right\} \Theta_3$
Grunerit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Fe}_2 \end{array} \right\} \Theta_3$
Diopsid . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca. Mg} \end{array} \right\} \Theta_3$
Kälkeisenaugit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca. Fe} \end{array} \right\} \Theta_3$
Anorthit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Ca(Al}\Theta) \end{array} \right\} \Theta_3$
Nephelin . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Na(Al}\Theta) \end{array} \right\} \Theta_3$
Cyanit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ (\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\} \Theta_3$
Dioplas . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Cu}_2 \end{array} \right\} \Theta_3 + 2\text{aq.}$
Kieselkupfer . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ \text{Cu}_2 \end{array} \right\} \Theta_3 + 4\text{aq.}$
Topas . . . . .	$2 \left. \begin{array}{l} \text{Si}\Theta \\ (\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\} \Theta_3 + \left. \begin{array}{l} \text{SiFl}_6 \\ (\text{Al}\Theta)_2 \end{array} \right\}$

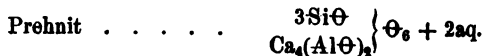
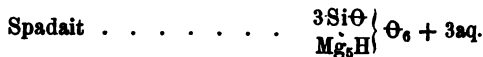
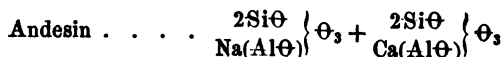
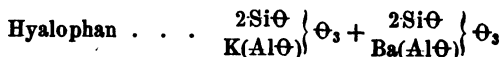
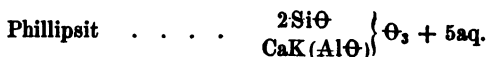
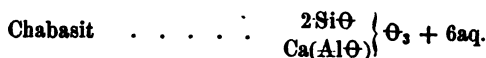
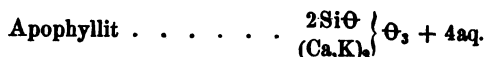
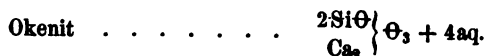
$\alpha$  Disiliciumsäure:  $\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \Theta_5$

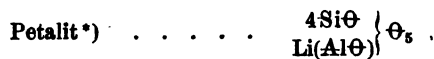
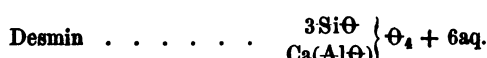
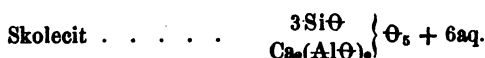
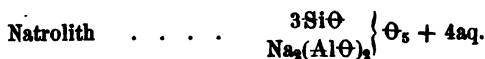
Serpentin . . . . .	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_6 \end{array} \right\} \Theta_5 + 4\text{aq.}$
Gymnit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_5\text{H} \end{array} \right\} \Theta_5 + 6\text{aq.}$

$\beta$  Disiliciumsäure:  $\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \Theta_4$

Tremolit . . . . .	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_3\text{Ca} \end{array} \right\} \Theta_4$
Talk, Speckstein . . . . .	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{Mg}_3\text{H} \end{array} \right\} \Theta_4$
Gismondin . . . . .	$\left. \begin{array}{l} 2\text{Si}\Theta \\ \text{CaK(Al}\Theta)_2 \end{array} \right\} \Theta_4 + 8\text{aq.}$







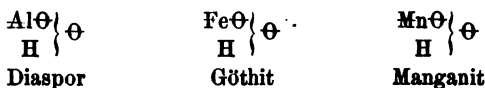
Ich habe in dem Vorstehenden den Wassergehalt der Silicate in Aequivalenten angegeben (aq. = HO = 9), man sieht übrigens, dass in der Regel eine paare Zahl von Wasseräquivalenten vorkommt, die sich also auf Wassermoleküle reduciren lässt. Für die Radicale der Monoxyde sind die Aequivalentgewichte auch als Atomgewichte angenommen worden. Die Zahl der angeführten Minerale hätte ich leicht

\*) Nach Analysen von Arfvedson, Smith und Brush.

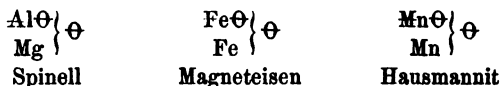
bedeutend vermehren können, es schien mir aber die getroffene Auswahl auszureichen, um darzuthun, dass die von mir vorgeschlagene Formulirung leicht durchführbar ist. Bei unbefangener Beurtheilung wird jeder zugeben, dass die mitgetheilten Formeln übersichtlicher sind, als die gegenwärtig in der Mineralchemie gebräuchlichen, auch glaube ich, dass sie leichter bei den Mineralogen Eingang finden werden als die von Würtz und Weltzien entwickelten Silicatformeln. — Die Formeln empfehlen sich schon desshalb, weil sie der Willkür weniger Spielraum lassen, namentlich bei Vertheilung der Säure zwischen Monoxyden und Sesquioxyden. Diess wird besonders erreicht durch Einführung der Radicale der Sesquioxyde in die Formeln. Diese Radicale (Aluminyl  $Al\Theta$ , Ferryl  $Fe\Theta$ , Manganyl  $Mn\Theta$ , Uranyl  $Ur\Theta$  etc.) substituiren in den Säurehydraten den Wasserstoff auf gleiche Weise wie die Radicale der Monoxyde; auch bemerkt man bei Vergleichung von Mineralanalysen nicht selten solche Beziehungen zwischen Sesquioxyden und Monoxyden (besonders Magnesia und Eisenoxydul), dass eine gegenseitige Vertretung wahrscheinlich wird. Bekanntlich hat Peligot schon vor 25 Jahren auf die Existenz von sauerstoffhaltigen Radicalen in den Sesquioxyden aufmerksam gemacht, aber die von ihm ausgesprochene Ansicht wurde von Berzelius sehr scharf und ungünstig kritisiert und sie fand desshalb nicht die Anerkennung, die sie verdient. Die Sesquioxyde haben sämmtlich die Eigenschaft, sich mit Monoxyden verbinden zu können, besitzen also sämmtlich saure Eigenschaften, während die basischen Eigenschaften immer nur gering sind und mitunter ganz fehlen. Es verdient also der saure Charakter zunächst berücksichtigt zu werden, und ebensowohl wie man in den sauerstoffhaltigen Säuren sauerstoffhaltige Radicale annimmt, muss diess auch bei den Sesquioxyden geschehen.

Die am gewöhnlichsten vorkommenden Hydrate der Sesquioxyde sind die, welche der Formel  $R_2O_3 \cdot HO$  entsprechend zusammengesetzt sind; ihre typische Formel ist:  $\left. \begin{array}{c} R \\ H \end{array} \right\} \Theta_2$  oder bei Einführung des sauerstoffhaltigen Radicals:  $\left. \begin{array}{c} R\Theta \\ H \end{array} \right\} \Theta$ .

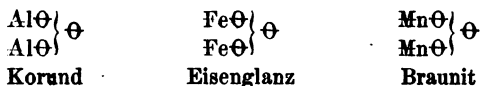
Es gehören dahin:



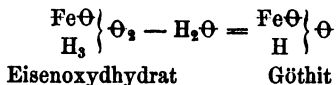
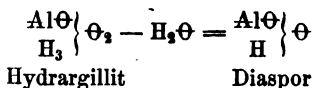
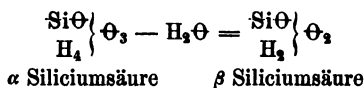
Wird der typische Wasserstoff dieser Hydrate durch Radicale der Monoxyde vertreten, so erhalten wir die Formeln der Spinelle und Oxyduloxyde:



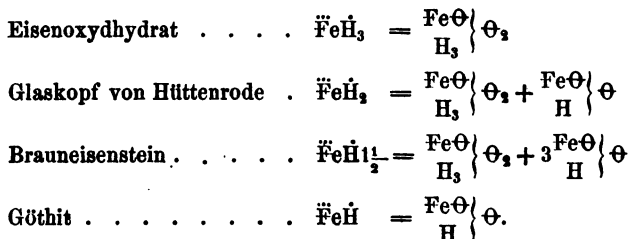
Oder wird der Wasserstoff durch Radicale der Sesquioxyde substituirt, so resultiren die Formeln der wasserfreien Oxyde:



Ausser der ersten Reihe von Hydraten können die Sesquioxyde noch eine zweite Hauptreihe bilden:  $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO} = \frac{\text{R}}{\text{H}_3} \left\{ \Theta_3 \right.$  oder  $\frac{\text{R}\Theta}{\text{H}_3} \left\{ \Theta_2 \right.$  und diese Reihen stehen in demselben Verhältniss zu einander, wie die  $\alpha$  und  $\beta$  Siliciumsäure:



In der Regel sind die höheren Hydrate sehr unbeständig und verwandeln sich leicht in intermediäre Hydrate, für die man besondere typische Formeln aufstellen kann, die man aber der besseren Uebersichtlichkeit wegen wohl zweckmässiger als Verbindungen der beiden Haupthydrate betrachtet. Vom Eisenoxyd kennen wir z. B. folgende Hydratreihe:

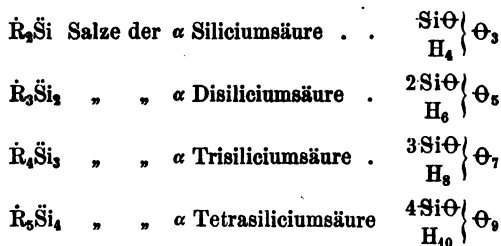


Die vorstehenden Beispiele zeigen, dass die Formeln der Sesquioxyde, ihrer Hydrate und der Verbindungen, in welchen sie als Säuren auftreten, bei Annahme sauerstoffhaltiger Radicale sehr übersichtlich geschrieben werden können. — Dass die sauerstoffhaltigen Radicale nicht hinderlich sind, um auch für solche Verbindungen übersichtliche Formeln zu schreiben, in welchen die Sesquioxyde als Basen auftreten, ergibt sich, wie ich glaube, genügend aus den mitgetheilten Silicatformeln.

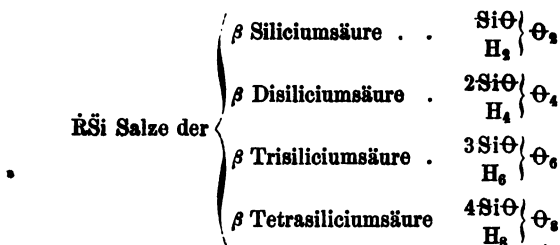
Wegen der grossen Zahl von Silicaten dürfte es zweckmässig sein, die alte Eintheilung in neutrale, basische und saure vorläufig beizubehalten, in welchem Falle die Silicate als neutral zu betrachten wären, welche dem einfachsten Aequivalentverhältniss:  $\text{R}\ddot{\text{S}}\text{i}$  entsprechend zusammengesetzt sind.

Um die Umformung der gewöhnlichen Aequivalentformeln in typische zu erleichtern, gebe ich in dem Folgenden eine Zusammenstellung der einfachsten Aequivalentverhältnisse zwischen Base und Säure mit den daraus zu entwickelnden typischen Formeln, wobei auch auf die verschiedenen Formen der Tetrasiliciumsäure Rücksicht genommen ist. Mit R sind sowohl die Radicale der Monoxyde (R), als auch die der Sesquioxyde ( $\text{R}_2\text{O}_2$ ) bezeichnet.

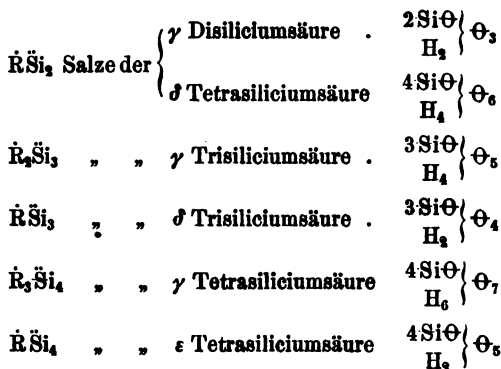
#### 1) *Basische Silicate.*



2) *Neutrale Silicate.*



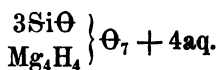
3) *Saure Silicate.*



Andere Aequivalentverhältnisse, als die angeführten, dürften wohl nicht vorkommen. Soweit ich die Sache gegenwärtig übersehen kann, scheint mir sogar die Annahme der verschiedenen Formen der Tetrasiliciumsäure überflüssig zu sein, die letzte Form ( $\epsilon$ ) dürfte genügen, in welchem Falle sich die Zahl der Formeln sehr vermindert. Ebenfalls würde sich die Uebersicht vereinfachen, wenn man die neutralen Silicate sämmtlich auf die  $\beta$  Siliciumsäure zurückführte; die Formeln der Silicate, welche von den  $\beta$  Polysiliciumsäuren abstammen, müssten dann in der Form von Doppelsalzen geschrieben werden.

Eine wichtige Frage ist noch die, welche Rolle das Wasser in den wasserhaltigen Silicaten spielt, ob es nur oder wieviel davon als Krystallwasser zu betrachten ist, was natürlich einen bedeutenden Einfluss auf die Formel hat. Der Meer-schaum verliert z. B. sehr leicht die Hälfte seines Wassergehaltes, während der Rest ziemlich fest gebunden ist. Betrachtet

man diesen Rest als Constitutionswasser, so ist der Meer-  
schaum ein Salz der  $\alpha$  Trisiliciumsäure und erhält die Formel



Um über solche Fragen mit einiger Sicherheit entscheiden zu können, ist es mindestens nothwendig, dass bei einer grösseren Zahl von wasserhaltigen Silicaten Bestimmungen der Temperaturen vorgenommen werden, bei welchem sie ihr Wasser verlieren; gegenwärtig fehlen noch alle Anhaltspunkte.

### III. Ueber den Pennin.

Von

**Dr. V. Wartha,**

Assistent am analytischen Laboratorium in Zürich.

Der von mir untersuchte Pennin stammt vom Findelgletscher bei Zermatt. Bekanntlich enthält derselbe fast immer Einschlüsse, zarte Nadeln mit rhombischem Querschnitt, oft in grosser Menge, und die Abweichungen, welche die Penninanalysen zeigen, dürften wohl hauptsächlich von dieser Verunreinigung herrühren. Es war mir desshalb sehr erwünscht, von Herrn Prof. Kennigott neben einem sehr reinen Pennin auch einen solchen zu erhalten, der von jenen prismatischen Krystallen so reichlich durchwachsen war, dass es mir un-  
schwer gelang, das für eine Analyse nöthige Material daraus zu gewinnen.

Zur Analyse wurden die Krystalle durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die Bestandtheile nach bekannten Methoden getrennt. Es wurden erhalten:

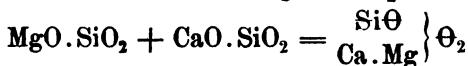
Kieselsäure . . . . .	54,00
Thonerde . . . . .	0,53
Eisenoxydul . . . . .	2,74
Magnesia . . . . .	17,72
Kalkerde . . . . .	25,36
Glühverlust . . . . .	0,45
	100,80

Thonerdegehalt und Glühverlust rühren augenscheinlich von einer geringen Beimengung von Pennin her. Berechnet

man die Menge desselben von dem Thonerdegehalt ausgehend und bei Zugrundelegung der später anzuführenden Penninanalysen, so beträgt dieselbe 3,48 p.C. und nach Abzug der Bestandtheile dieser Beimengung ergibt sich für das reine Mineral die Zusammensetzung:

		Sauerstoffgehalt
Kieselsäure . . .	54,30	28,96 = 4
Eisenoxydul . . .	2,63	7,38 = 1
Magnesia . . . .	17,04	
Kalk . . . . .	26,03	7,46 = 1
	100,00	

Diess ist die Zusammensetzung des Diopsids:



Eine kleine Menge Magnesia ist darin durch Eisenoxydul vertreten.

Den Pennin habe ich zweimal analysirt. In der einen Probe waren weder Einschlüsse zu bemerken, noch ergab sich bei der Analyse die Gegenwart von Kalk. In der zweiten Probe war eine sehr kleine Menge Kalk nachweisbar, was auf eine geringe Verunreinigung durch Diopsid hinzudeuten scheint. Beide Proben verloren bei 170—180° nicht an Gewicht. Dagegen trat bei voller und anhaltender Glühhitze einer guten Gaslampe grössere Gewichtsabnahme ein, als man bisher am Pennin beobachtet hat. Im Mittel von 5 sehr gut übereinstimmenden Versuchen wurden 14,07 p.C. Wasser erhalten. Das Wasser reagierte sauer durch etwas Kieselfluorwasserstoff. Durch vorsichtiges Zusammenschmelzen des Minerals mit kohlen-saurem Natron, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Prüfen der wässerigen Lösung, liess sich aber keine Spur von Fluor nachweisen.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde der fein gepulverte Pennin durch Erhitzen mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser aufgeschlossen, hierauf die Kieselsäure abgeschieden, das Eisen oxydirt und sammt der Thonerde mit Ammoniak bei Siedhitze gefällt. Um den von der Flüssigkeit abfiltrirten Niederschlag vollständig von den alkalischen Erden zu befreien, wurde er noch feucht in Salzsäure gelöst und, nach Abstumpfung der freien Säure durch



Natron, anhaltend mit essigsauerm Natron gekocht, worauf der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Die beiden Filtrate wurden vereinigt und zur Fällung von Kalk und Magnesia zunächst mit oxalsauerm Ammoniak, dann mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt. Zur Bestimmung von Thonerde und Eisen wurde der durch Kochen mit essigsauerm Natron erhaltene Niederschlag bei Zutritt der Luft geglüht und sein Gewicht bestimmt, dann in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure und Ammoniak vermischt und das Eisen mit Schwefelammonium gefällt, worauf es in Oxyd übergeführt und gewogen wurde. Der Thonerdegehalt ergab sich aus der Gewichts-differenz. — Chromoxyd war in beiden Penninproben nicht nachweisbar.

Zur Ermittlung der Oxydationsstufe des Eisens habe ich den Pennin mit Schwefelsäure aufgeschlossen, ohne zu filtriren auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und das Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt. Ich erhielt:

4,81 und 4,92 p.C. Eisenoxydul

Vergleicht man dieses Resultat mit den folgenden Gewichtsanalysen, so ergibt sich, dass alles Eisen als Oxydul vorhanden ist. — Der Pennin zu Analyse I war kalkfrei, die Magnesia wurde aus dem Verlust berechnet; der zu II enthielt 0,21 p.C. Kalk, den ich der Magnesia zugezählt habe.

	I.	II.	Mittel
Kieselsäure . . . .	32,16	32,87	32,51
Thonerde . . . . .	14,81	14,29	14,55
Eisenoxydul . . . .	4,97	4,94	4,96
Magnesia . . . . .	33,99	34,03	34,01
Wasser . . . . .	14,07	14,07	14,07
	100,00	100,20	100,00

Aus den Analysen berechnet sich das Aequivalentverhältniss  $\text{Äl}(\text{Mg} + \text{Fe})_7 \text{Si}_4 \text{H}_6$ , was zu folgender procentischer Zusammensetzung führt, wenn man  $\text{Mg} + \text{Fe}$  in Procenten an Magnesia ausdrückt:

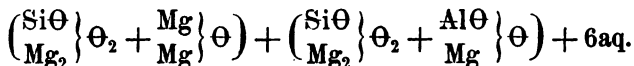
4 Aeq. Kieselsäure . . .	120	32,84
1 „ Thonerde . . . .	51,4	14,06
7 „ Magnesia . . . .	140	38,32
6 „ Wasser . . . . .	54	14,78
	365,4	100,00

Führt man in diese berechnete Zusammensetzung das gefundene Eisenoxydul ein (in runder Zahl 5 p.C.), bringt dafür die äquivalentè Menge Magnesia (2,78 p.C.) in Abrechnung und berechnet auf p.C., so ergibt sich eine sehr genügende Uebereinstimmung mit meinen Analysen und auch mit der von Marignac, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

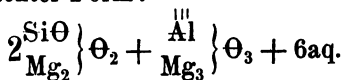
	Ber.	Wartha	Marignac
Kieselsäure . . .	32,13	32,51	33,57
Thonerde . . .	13,76	14,55	13,57
Eisenoxydul . . .	4,89	4,96	5,33
Magnesia . . .	34,77	34,01	31,16
Wasser . . .	14,45	14,07	13,37
	<u>100,00</u>	<u>100,10</u>	<u>100,00</u>

Bei Marignac's Analyse ist ohne Zweifel bei der Kieselsäure etwas Thonerde zurückgeblieben, was ja so häufig der Fall ist. Das von ihm gefundene Chromoxyd (0,2 p.C.) ist der Thonerde zugezählt worden. Der Verlust der Analyse ist als Wasser in Rechnung gebracht.

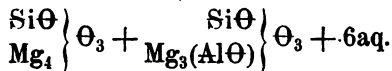
Den Analysen zufolge kann man den Pennin als ein wasserhaltiges Doppelsalz von basisch kieselsaurer Magnesia-Thonerde betrachten, worin ein kleiner Theil der Magnesia durch Eisenoxydul vertreten ist:



oder in vereinfachter Form:



Man erkennt leicht, dass diese Formel grosse Aehnlichkeit mit der des Lievrits hat. Betrachtet man den Pennin als ein Salz der  $\alpha$  Siliciumsäure, so hat man die Formel:



Rammelsberg hat den Pennin, und gewiss mit vollem Recht, zum Chlorit gestellt. Der Chlorit zeigt allerdings häufig einen wesentlich höheren Gehalt an Thonerde, aber es wird daraus nur wahrscheinlich, dass ein Theil der Magnesia nicht nur durch Eisenoxydul, sondern auch durch Aluminyl ( $\text{Al}\Theta$ ) vertreten werden kann; denn berechnet man das Verhält-

niss der Kieselsäure zur Gesammtmenge der Basen und zum Wasser, so geben alle von Rammelsberg in seiner Mineralchemie angeführten Chloritanalysen sehr nahe dasselbe Verhältniss, wie es sich aus den Analysen des Pennins ableitet.

#### IV. Ueber die Zusammensetzung des Wiserins.

Von

Dr. V. Wartha.

Dieses Mineral, das zu Ehren unseres verdienten schweizerischen Mineralogen, Dr. Wiser, von Prof. Kenngott seinen Namen erhielt, hat man bisher an der Fibia am Gotthard und im Binnenthale in Ober-Wallis gefunden. Es kommt in hellnelkenbraunen tetragonalen Krystallen vor, die dem Zirkon sehr ähnlich sind. Die Krystalle aus dem Binnenthale erreichen eine ziemliche Grösse, während die von der Fibia sehr klein und gewöhnlich mit titanhaltigem Eisenglanz verwachsen sind.

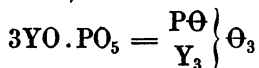
Eine Analyse des Wiserins besitzen wir nicht, nur aus Löthrohrversuchen hat man geschlossen, dass er Kieselsäure und Titansäure als wesentliche Bestandtheile enthalte. Nach Versuchen von Wiser beträgt das specifische Gewicht des Wiserins aus dem Binnenthale 4,643 und seine Härte 5—5,5.

Zu meinen Versuchen wurde Wiserin von der Fibia angewandt, den ich zum Theil von Herrn Prof. Kenngott, zum Theil durch Vermittelung des Herrn Prof. Städeler von Herrn Dr. Wiser erhielt. Das specifische Gewicht fand ich = 4,857. Den Krystallen hing aber etwas Eisenglanz an; die von Wiser erhaltene Zahl dürfte desshalb die richtigere sein. Die reinen Krystalle waren vor dem Löthrohr unerschmelzbar, lösten sich langsam aber vollständig und ohne Färbung in Phosphorsalz, sowohl in der Oxydationsflamme wie in der Reductionsflamme, und nur bei Uebersättigung trat Trübung der Perle ein. Es ergab sich daraus die Abwesenheit von Titan und Kieselsäure. Auch löste sich das Mineral vollständig in Salzsäure und in Schwefelsäure und in der Lösung liess sich selbst mit Gerbsäure keine Spur von Titansäure nachweisen. Eine Eigenthümlichkeit des Wiser-

rins besteht übrigens darin, dass man das Pulver mit concentrirter Salzsäure anhaltend kochen kann, ohne dass ein wesentlicher Theil in Lösung geht, es bedarf aber nur des Zusatzes von Wasser, um beim Kochen eine völlig klare Lösung zu erhalten. Setzt man den Wiserin einer anhaltenden und starken Glühhitze aus, so färbt sich das Pulver blass rosenroth, man bemerkt dabei keine Gewichtsveränderung. Eben so wenig findet Gewichtsveränderung statt, wenn man ihn in einer Wasserstoffatmosphäre glüht.

Die qualitative Analyse der Lösung ergab als einzige Bestandtheile Yttererde und Phosphorsäure. Ceroxyde waren nicht nachweisbar. Die rosenrothe Färbung, welche das Pulver beim Glühen und auch beim Zusammenschmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali annahm, scheint für das Vorhandensein einer kleinen Menge von Erbinerde zu sprechen, es gelang mir aber nicht diese spectralanalytisch nachzuweisen.

Zur quantitativen Analyse wurde das Mineral durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser suspendirt und mit soviel Essigsäure versetzt, dass die Lösung noch eine schwach alkalische Reaction behielt. Nach der Filtration wurde in der Lösung die Phosphorsäure bestimmt. Der Rückstand bestand aus Yttererde und etwas Eisenoxyd, das bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure fast vollständig zurückblieb. Nach Abzug des Eisenoxyds, das dem Mineral in der Form von Eisenglanz beigemengt war, ergab die Analyse 62,49 p.C. Yttererde und 37,51 p.C. Phosphorsäure, woraus sich die Formel



berechnet, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt:

	Ber.	Gef.
3 Aeq. Yttererde . . .	116,7	62,17
1 „ Phosphorsäure .	71,0	37,83
	<hr/>	<hr/>
	187,7	100,00
		100,00

Der Wiserin ist somit keine neue Mineralspecies, er ist *Ytrophosphat*, das man bereits in Norwegen und bei Clarksville gefunden und unter diesem Namen, sowie unter den

weniger passenden Namen Ytterspath und Xenotim beschrieben hat. So weit mir bekannt, ist das Yttrophosphat das erste Yttererde haltige Mineral, das in der Schweiz gefunden worden ist.

## V. Ueber einige Bestandtheile des Emser Mineralwassers.

Von

Dr. V. Wartha.

Im Sommer vorigen Jahres hat die herzogliche Brunnenverwaltung in Ems auf Veranlassung des Herrn Prof. Städeler eine ansehnliche Quantität des Wassers der *neuen Quelle* durch Abdampfen concentriren lassen, damit dasselbe einer Untersuchung auf Rubidium-, Cäsium- und Thalliumverbindungen unterworfen werde. Diese Untersuchung ist mir von Herrn Prof. Städeler übertragen worden.

Das eingedampfte Wasser hatte eine solche Concentration, dass es bei mässiger Abkühlung theilweise krystallinisch erstarrte. Es wurde mit Salzsäure neutralisirt, weiter verdampft und der Rückstand wiederholt mit Weingeist extrahirt. In der zurückbleibenden Salzmasse liess sich keines von den zu suchenden Metallen nachweisen. Die weingeistige Lösung gab dagegen mit Platinchlorid einen Niederschlag, der bei der spectrokopischen Untersuchung sofort die charakteristischen Linien des Rubidiums und Cäsiums neben den Kaliumlinien zeigte, während Thallium nicht nachzuweisen war, weder direct noch nach wiederholter Behandlung der Platinverbindungen mit Wasser, wobei etwa vorhandenes Thalliumplatinchlorid wegen seiner Schwerlöslichkeit im Rückstande sich hätte anhäufen müssen. Das Thallium fehlt somit unter den Bestandtheilen des Emser Wassers.

Um Rubidium und Cäsium vom Kalium zu trennen, habe ich die Platinverbindungen durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre zersetzt, dann die Chlorverbindungen mit Wasser extrahirt, diese kaustisch gemacht und in eine heisse concentrirte Lösung von Ammoniak-Alaun eingetragen. Beim Erkalten krystallisirte sofort ein Gemenge von Rubidium- und Cäsium-Alaun, das nach nochmaliger Krystallisation keine Spur von Kalium mehr enthielt. Diese Alaune sind ganz be-

sonders für spectralanalytische Untersuchungen zu empfehlen, sie geben ganz ausgezeichnete Spectren mit sehr glänzenden und nur langsam verschwindenden Linien.

Eine quantitative Bestimmung des Rubidiums und Cäsiums im Emser Wasser liess sich nicht ausführen, da keine sichere Angabe über die Quantität des zur Verdampfung angewandten Wassers vorlag, auch konnte möglicherweise während des Abdampfens ein Theil der Salze auskrystallisirt sein. Aber schon der Umstand, dass es mir gelang aus 1 Liter der Lauge die erwähnten Alaune in völlig reinem Zustande darzustellen, dürfte genügend beweisen, dass Rubidium und Cäsium nicht als unwesentliche Bestandtheile des Emser Wassers angesehen werden können.

## VI. Analyse der Mineralwässer Ober-Brunnen und Mühlbrunnen von Ober-Salzbrunn in Schlesien.

Von

**Dr. W. Valentiner,**

Brunnenarzt daselbst.

Die nachfolgend in ihren Hauptresultaten kurz mitgetheilte Arbeit wurde im verflossenen Winter im Laboratorium des Herrn Prof. Städeler in Zürich ausgeführt. Derselbe hatte die Güte, der Untersuchung die umfänglichste Unterstützung zu Theil werden zu lassen, wofür ich mich verpflichtet fühle, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Ebenfalls benutze ich diese Gelegenheit, dem ersten Assistenten, Herrn Dr. Wartha, für seine thätige Beihülfe bei Ausführung der Spectralanalysen hiermit bestens zu danken.

Die bisher gültigen Analysen der beiden Haupttrinkquellen von Ober-Salzbrunn waren, wie ich schon früher Ursache hatte anzunehmen, und wie die Analyse bald ergab, nicht genau und überdiess in mangelhafter Form mitgetheilt. Die Fassung des bisher weniger bekannt gewordenen Mühlbrunnen wurde vor 2 Jahren wesentlich vervollkommnet und dadurch das Wasser desselben in solcher Reinheit und Gleichmässigkeit gewonnen, dass diese Quelle jetzt in rein technischer Hinsicht dem Ober-Brunnen gleichwerthig zur Seite steht. Den medicinischen Werth des Wassers hatte eine Ana-

lyse eigentlich noch erst zu begründen, da die frühere Beschaffenheit der Brunnenfassung eine solche kaum zulies. Ueber den therapeutischen Werth beider Quellen habe ich mich theilweise schon an anderen Orten ausgesprochen und behalte mir vor, die neuen Gesichtspunkte, welche die Analyse aufstellen lässt, in einer späteren Arbeit eingehender zu erörtern. Wesentliche Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, wie z. B. der genaue Nachweis chemischer Constanz der Quellen bei den verschiedensten Witterungsverhältnissen, und das mineralogische Verhältniss beider Mineralwässer zu den Quellen der unmittelbar angränzenden geologisch differenten Formationen, können hier nur obenhin berührt werden. Ich werde Gelegenheit haben, dieselben in einer grösseren balneologischen Arbeit vorzulegen. Die folgenden Sätze mögen als leitende Gesichtspunkte und als Grundzüge der angewandten Methoden der Analyse dienen.

Alle Bestimmungen sind an in Flaschen versandtem Brunnen gemacht \*). Die Art der Zusammensetzung des Wassers aber ergibt, dass nur zwei ziemlich untergeordnete Punkte einer Correctur durch Bestimmungen an der Quelle bedürfen. Die freie oder diffundirte Kohlensäure, welche auch im Flaschenbrunnen noch sehr reichlich vorhanden ist, wird in etwas grösserer Quantität in dem frisch der Quellaeder entströmten Wasser vorhanden sein, und fast die ganze, übrigens sehr geringe Quantität kohlen-sauren Eisenoxyduls, welche das frische Quellwasser gelöst enthält, hat sich 6—8 Tage nach Füllung der Flaschen in einem leichtflockigen Bodensatz von Eisenoxydhydrat ausgeschieden. Die dadurch nöthigen Ergänzungen der vorliegenden Arbeit werden baldmöglichst nachfolgen.

Vom Ober-Brunnen wurden 2 Sendungen, die erste vom 18. December 1865, nach anhaltend trockener Herbstwitterung, die zweite vom 18. Januar 1866, nach anhaltend nassem

---

\*) Herrn Brunnen-Inspector Strähler zu Salzbrunn und Herrn Apotheker Linke daselbst habe ich meinen Dank auszusprechen für die Sorgfalt, welche ersterer auf die Füllung des mir zur Untersuchung übersandten Brunnens, letzterer auf das Eindampfen grösserer Quantitäten der Wässer verwendete.

Wetter geschöpft, eingehend untersucht. Ausserdem machte ich Einzelbestimmungen maassgebender Bestandtheile an Flaschen, welche am 24. August 1865, am 14. November gl. J. und im Anfang März 1866 geschöpft waren. — Vom Mühlbrunnen habe ich drei Sendungen einer fast durchgehenden, genauen Untersuchung unterworfen, die erste vom 14. November, die zweite vom 18. December 1865 und die dritte vom 18. Januar 1866.

Alle Sendungen stimmten so genau mit einander überein, dass die mitgetheilte Analyse in fast allen Einzelheiten die Durchschnittsresultate der gleichen Bestimmung an respective 2 und 3 Sendungen darstellt. Die möglichste Genauigkeit aller wesentlichen Resultate ist daher mindestens durch zwei, meistens durch drei und oft durch mehr übereinstimmende Untersuchungen festgestellt. Eine derartige vergleichende Untersuchung der in jedem Einzelfalle zweifelhaften Constanz der Mineralquellen bei verschiedenen Witterungsverhältnissen ist, meines Wissens, bisher nirgends ausgeführt.

In den Methoden der Bestimmungen bin ich hauptsächlich der von Fresenius gegebenen Anleitung zur Untersuchung der Mineralwässer gefolgt. Ich darf es daher hier sowohl unterlassen, jede Methode ausführlich zu schildern, als auch die Zahlen der Einzelbestimmungen zu geben, welchen ich das Durchschnittsresultat entnahm.

Die mineralogischen und die geognostischen Verhältnisse beider Quellen sind fast die gleichen. Beide entspringen im Uebergangsgebirge, nahezu in der Mitte der im Dorfe Salzbrunn zu Tage anstehenden Köpfe eines 6—800 Fuss mächtigen Grauwackenlagers, welches auf porphyrischen Conglomeraten ruht, und unter einem Winkel von 45—50° unter die Kohlenformation des waldenburger Beckens in den niederschlesischen Sudeten einfällt. Die Entfernung des Mühlbrunnen vom Ober-Brunnen beträgt circa 150—200 Fuss in nördlicher Richtung, thalwärts. Beide Quellen treten an den nahezu tiefsten Punkten der Thalsole zu Tage, aus Klüften der quer gegen die Thalrinne streichenden Grauwackenschichten. Höhe über der Ostsee 1220—1200 Fuss.



Die Quellwässer in dem Gebiet nördlich oder thalwärts von der Grauwackenzone, welche in alluvialen Bildungen über porphyrischen Conglomeraten zu Tage treten, sind nach meinen Untersuchungen auffallend reich an Kalk- und Magnesia-Verbindungen; die bergwärts oder südlich von der Grauwacke in der Kohlenformation entspringenden Gewässer haben alle einen relativ beträchtlichen Gehalt von kohlen-saurem Alkali (Natron) und Kohlensäure. Innerhalb der Grauwackenzone liegt der Ober-Brunnen, als der südlichere, der Kohlenformation näher, und seine Quelladern scheinen somit innerhalb der höheren Grauwackenstrata zu verlaufen, während diejenigen des Mühlbrunnens den älteren tieferen Schichten angehören. An der chemischen Constitution ihres Wassers dürften daher die porphyrischen Conglomerate einen wesentlichen Antheil haben.

#### Ober-Brunnen.

*Temperatur* 7,5° C.

*Wasserreichthum* bedeutend; bei jeder Witterung entströmt das Wasser der Quellader in gleichmässiger Rapidität und Masse, und erfüllt den konisch nach unten zulaufenden granitnen Brunnenschacht, nach totaler Entleerung, binnen weniger als einer Stunde bis zu dem in der Höhe von 2½ Fuss angebrachten Abflussrohr. Genaue Messungen der Ergiebigkeit fehlen noch.

Im Wasser des Brunnenschachtes steigen continuirlich grössere und kleinere Gasblasen auf, stellenweise und in Absätzen ein leichtes Wallen der Wasseroberfläche veranlassend.

Geruch hat die Quelle nicht; der Geschmack des Wassers ist neben dem prickelnden der Säuerlinge leicht bitter und unbedeutend eisenartig adstringirend. Das Wasser ist ganz klar, im gefüllten Glase perlt Gas, dessen Entwicklung im erwärmten Gefäss zu beträchtlichem Aufbrausen zunimmt und sehr lange anhält. Dann scheiden sich leichte Flocken fester Substanzen aus.

Wie schon erwähnt, enthält jede Flasche, mit völlig klarem Wasser an der Quelle gefüllt, gut verkorkt und mit Lack verschlossen, nach 5—6 Tagen Flöckchen ausgeschiedener Substanz, die anfangs weissgrau, nach einer weiteren Woche braungelb geworden sind.

Jede Flasche lässt, auch wenn sie nach langer Lagerung geöffnet wird, ein Wasser ausfliessen, das durch prickelnden Geschmack und anhaltendes Perlen seinen Reichthum an diffundirter Kohlensäure bekundet. In Flaschen, welche ihres Lackverschlusses entkleidet, und nur leicht verkorkt in einem mässig kühlen Keller standen, war noch nach 9 Tagen freie diffundirte Kohlensäure angehäuft.

Die Reaction des Wassers ist eine schwach saure, nach dem Entweichen der Kohlensäure eine intensiv alkalische. Nach bekannten Methoden wurden die durch die früheren Analysen aufgefundenen Bestandtheile: Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kalk, Magnesia, im filtrirten Flaschenbrunnen leicht nachgewiesen, während Eisen nur spurweise darin vorhanden war. Die in den Flaschen ausgeschiedenen Flocken bestanden vorwiegend aus Eisenoxyd. Das reichlich vorhandene kohlensaure Alkali, vorzugsweise Natron, enthält so viel Kali, dass schon eine Quantität von 250 C.C. des Wassers genügte, um Kaliumplatinchlorid darzustellen (Fischer fand kein Kali, Struve wies dasselbe nach). Lithion wurde zuerst spectralanalytisch nachgewiesen, später quantitativ bestimmt (auch Struve hat dasselbe schon nachgewiesen). Rubidium konnte in dem Abdampfrückstand von ca. 36 Litern nach Verarbeitung mit Platinchlorid, in spectralanalytisch, erkennbaren Spuren nachgewiesen werden. Ammoniak wurde in unbedeutender, nicht genau bestimmbarer Menge aufgefunden. Strontian (von Struve ebenfalls früher bestimmt, von Fischer nicht nachgewiesen) wurde spectralanalytisch in der Kalkfällung erkannt und später quantitativ bestimmt.

Der Nachweis von phosphorsaurer Thonerde und einer Spur überschüssiger Phosphorsäure gelangt sowohl in den ausgeschiedenen Flocken, wie in dem filtrirten Wasser neben dem sehr geringer Mengen Eisenoxyduls. Die Kieselsäure wurde auf bekannte Weise quantitativ bestimmt, sie war frei von Baryt. In dem in wägbarer Menge dargestellten Strontian fand sich dagegen eine obwohl nur spectralanalytisch erkennbare Spur Baryt.

Vergeblich wurden verschiedene Flaschen auf salpetrige Säure mittelst Jodkalium-Stärke und Schwefelsäure unter-

sucht (Städeler fand dieselbe wiederholt, wiewohl nicht immer im versandten Emser Kränchen). Die Untersuchung des Verdampfungsrückstandes von 36000 C.C. Wasser auf Jod ergab ein negatives Resultat. Cäsium und Thallium konnten selbst spectralanalytisch nicht nachgewiesen werden.

Das spezifische Gewicht des Wassers der Flaschen beträgt: 1,0036454 bei einer Temperatur von 7,5° C. (Quellentemperatur). Nach dem Verhalten des sorgfältig dargestellten Verdampfungsrückstandes in der Glühhitze ist das Wasser frei von organischen Substanzen.

Die quantitativen Bestimmungen führten zu folgendem Resultat:

	p.M.	Grane in 1 Pfd. Wasser *)
Natrium . . . . .	0,0676	0,519
Natron . . . . .	1,1031	8,472
Kali . . . . .	0,0145	0,112
Rubidium . . . . .	Spur	Spur
Ammoniak . . . . .	Spur	Spur
Lithion . . . . .	0,0030	0,023
Kalkerde . . . . .	0,1653	1,269
Strontian . . . . .	0,0023	0,018
Baryt . . . . .	Spur	Spur
Magnesia . . . . .	0,1382	1,062
Thonerde und Phosphorsäure . . . . .	0,0005	0,004
Eisenoxydul . . . . .	0,00014	0,0012
Chlor . . . . .	0,1043	0,801
Schwefelsäure . . . . .	0,2812	2,159
Kieselsäure . . . . .	0,0255	0,196
Geb. Kohlensäure . . . . .	0,9220	7,081
	<hr/>	<hr/>
	2,82764	21,7172
Direct bestimmter bei 150° getrockneter Verdampfungsrückstand . . . . .	2,8128	21,6023
Halb gebundene und freie Kohlensäure . . . . .	2,1650	16,6270
	<hr/>	<hr/>
Summe aller Bestandtheile	4,9778	38,2293

Gruppirt man die gefundenen Basen und Säuren nach der Wahrscheinlichkeit ihrer Verbindungsweise, und nimmt man an, die kohlen-sauren Salze seien als einfache Carbonate vorhanden, so gestaltet sich die Zusammensetzung der mineralischen Bestandtheile folgendermaassen:

\*) 1 Pfund = 7680 Gran.

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,0268	0,206
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,4773	3,665
Chlornatrium . . . . .	0,1719	1,320
Kohlensaures Natron . . . . .	1,5294	11,746
Kohlensaures Lithion . . . . .	0,0075	0,057
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0,2951	2,267
Kohlensaurer Strontian . . . . .	0,0033	0,025
Kohlensaure Magnesia . . . . .	0,2902	2,229
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0,00022	0,0017
Thonerde mit Phosphorsäure . . . . .	0,0005	0,0041
Kieselsäure . . . . .	0,0255	0,1961
Summe	2,82772	21,7169

Hierzu kommen noch die in unwägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile: Rubidium, Ammoniak und Baryt, welche ebenfalls in kohlensaurer Verbindung vorhanden sein werden, sowie die sogenannte halbgebundene und die freie Kohlensäure. .

Da den gewöhnlichen chemischen Verbindungsverhältnissen gemäss die sämtlichen kohlensauren Salze bei dem Vorhandensein von freier Kohlensäure als Bicarbonate gelöst sein müssen, so möchte die folgende Zusammenstellung der Resultate, in welcher alle kohlensauren Verbindungen als Bicarbonate, dem Natronbicarbonat ( $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + \text{HOCO}_2$ ) entsprechend, berechnet sind, als die thatsächlich richtigere anzusehen sein. Bei dieser Berechnungsweise kann natürlich die Summe der Bestandtheile nicht mit der direct gefundenen übereinstimmen, da sich das chemisch gebundene Wasser-Aequivalent der Bicarbonate hinzuaddirt.

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,0268	0,206
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,4773	3,665
Chlornatrium . . . . .	0,1719	1,320
Zweifach kohlensaures Natron . . . . .	2,4240	18,616
„ „ Rubidium . . . . .	Spur	Spur
„ „ Ammoniak . . . . .	Spur	Spur
„ „ Lithion . . . . .	0,0138	0,105
„ „ Kalk . . . . .	0,4781	3,673
„ „ Strontian . . . . .	0,0047	0,035
„ „ Baryt . . . . .	Spur	Spur
„ „ Magnesia . . . . .	0,5044	3,874
Uebertrag	4,1010	31,494

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Transport	4,1010	31,494
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,00034	0,0026
Thonerde mit Phosphorsäure . . . . .	0,0005	0,004
Kieselensäure . . . . .	0,0255	0,196
Freie Kohlensäure . . . . .	1,2430	9,546
	<hr/> 5,37034	<hr/> 41,2426

Berechnet man die freie Kohlensäure dem Volumen nach, so ergibt sich, dass 1 Vol. des Wassers 0,732 Vol. Kohlensäuregas (für normale Temperatur und für normalen Druck berechnet) enthält.

Ich bemerke noch, dass ich eine von Struve gefundene Spur Mangan selbst im Sinter des Ober-Brunnen nicht habe auffinden können. Während Struve in der Analyse des versandten Wassers kein Eisen auffand, giebt Fischer, welcher einige Bestimmungen an der Quelle selbst machte, 0,07 Gran kohlensaures Eisenoxydul an. Die von mir im versandten Brunnen gelöst gefundene Quantität Eisen ist allerdings eine Minimalquantität. Durch möglichst sorgfältige Analyse der in mehreren Flaschen angesammelten Flocken konnte ich (angenommen, was wahrscheinlich ist, dass alles in ihnen enthaltene Eisen im frischen Quellwasser als kohlensaures Eisenoxydul gelöst sei) 0,00493 p.M. kohlensauren Eisenoxyduls in demselben nachweisen; dazu 0,00022 im Flaschenbrunnen noch gelöster gleicher Verbindung giebt 0,00515 p.M., oder 0,039 Gran pro Pfund, also nur reichlich die Hälfte der von Fischer gefundenen Menge, und immerhin nur eine Minimalquantität. Die Kohlensäure-Bestimmung Fischer's steht noch etwas unter der von mir in 8 Wochen lagernden Flaschenbrunnen aufgefundenen, und wird, an der Quelle selbst angestellt, unzweifelhaft noch höher ausfallen.

Bei Vergleichung dieser Analyse mit den früher angestellten, erkennt man leicht, dass die von mir gemachten Bestimmungen mit Ausnahme derjenigen des allerwesentlichsten Bestandtheils, des kohlensauren Natrons, nicht allzusehr von denen Struve's\*) abweichen, und dass Fischer's\*\*) Be-

\*) Handwörterbuch der Chemie. Bd. 5. Artikel „Mineralwasser“.

\*\*) Valentiner, über die Anwendung der Salzbrunner Mineralquelle. Deutsche Klinik 1861.

funde mit denen Struve's eine gewisse, auch auf das *Natron carbonicum* sich erstreckende Aehnlichkeit haben.

Die sehr wichtige Thatsache, dass das Wasser des Ober-Brunnen jetzt um ein so Bedeutendes reicher an kohlen saurem Natron gefunden wird, als vor ca. 20 Jahren, während alle übrigen Bestandtheile keine dem entsprechende Vermehrung erfahren haben, ist vor der Hand nicht aufzuklären und muss es künftigen Erfahrungen an der Quelle überlassen bleiben, festzustellen, ob lediglich experimentelle Irrthümer der früheren Analytiker vorliegen, oder eine wesentliche Veränderung der Quelle, die ohne Zweifel dann als eine *Verbesserung im medizinischen Sinne aufzufassen wäre*, stattfand. Dass kurze Epochen und die Wechsel atmosphärischer Zustände diese Incongruenz der Befunde nicht erklären, ist direct erwiesen durch meine Eingangs erwähnte Untersuchung verschiedener Sendungen, und würde schon indirect abzuweisen sein durch die annähernde Uebereinstimmung der Mengen fast aller anderen Bestandtheile. Die Differenzen in letzteren liegen so ziemlich innerhalb der analytischen Fehlerquellen der Zeit der früheren Analysen. Soviel möglich werde ich der Thatsache ferner Aufmerksamkeit widmen und wenigstens durch neue Einzelbestimmungen versuchen, dieselbe einer befriedigenden Erklärung zuzuführen.

*Durch seinen Gehalt an kohlen saurem Natron steht der Ober-Brunnen von Salzbrunn zur Zeit kaum irgend einem der entfernt ähnlich zusammengesetzten Mineralwässer nach, während keines der letzteren einen ähnlichen Reichthum an schwefel sauren Alkalien aufzuweisen hat.*

#### Mühl-Brunnen.

*Temperatur 6—7° C.*

Constant und reichlich fließende Quelle in granitner Fassung, wie der Ober-Brunnen; im äusseren Verhalten und im Geschmack nicht erheblich von letzterem verschieden. Intensive Gasentwicklung. Die versandten Flaschen des Mühl-Brunnen enthalten ähnlich, wie die des Ober-Brunnen einen flockigen Bodensatz; die einzige Veränderung, der das Wasser auch bei langer Lagerung zu unterliegen scheint.

*Die Reaction des Wassers ist eine schwach saure, die des*

seiner freien und eines Theil der halbgebundenen Kohlensäure entledigten Wassers alkalisch. Die Hauptbestandtheile des Ober-Brunnen sind im Mühl-Brunnen in einfachster Weise erkennbar; namentlich Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure. Die alkalischen Erden sind augenscheinlich in erheblich reichlicherem Maasse vorhanden, als im ersteren. Eisenoxydul findet sich im versandten Mühl-Brunnen entschieden etwas mehr, als im Ober-Brunnen, immerhin aber auch nur als Minimal-Bestandtheil.

Von den übrigen Bestandtheilen des Ober-Brunnens wurden durch die gleichen Methoden im Mühl-Brunnen aufgefunden: *Strontian*, *Kali*, *Lithion*, *Ammoniak*, *Phosphorsäure* und *Thonerde*, während Baryt und Rubidium nicht nachzuweisen waren.

Die Untersuchung auf Jod (angestellt mit 25000 C.C. des Wassers), Cäsium, Thallium, sowie die Prüfung verschiedener Flaschen auf salpetrige Säure fiel in gleicher Weise negativ aus, wie die entsprechenden Untersuchungen des Ober-Brunnen.

Ebenfalls ist der Mühl-Brunnen völlig frei von organischen Substanzen. Das specifische Gewicht des Wassers bei 7,5° C. genommen, beträgt: 1,0028195.

Bei der Berechnung der zur Analyse benutzten Volumina in Gewichte wurde die Zahl 1,00282 benutzt.

Bei der quantitativen Untersuchung wurden folgende Werthe erhalten:

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Natrium . . . . .	0,0336	0,258
Natron . . . . .	0,8116	6,233
Kali . . . . .	0,0044	0,034
Ammoniak . . . . .	Spur	Spur
Lithion . . . . .	0,0017	0,013
Kalk . . . . .	0,2020	1,551
Strontian . . . . .	0,0043	0,033
Magnesia . . . . .	0,1609	1,236
Thonerde mit Phosphorsäure . . . . .	0,00032	0,0024
Eisenoxydul . . . . .	0,00046	0,0035
Chlor . . . . .	0,0519	0,398
Schwefelsäure . . . . .	0,1957	1,503
Uebertrag	1,46688	11,2649

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Transport	1,46688	11,2649
Kieselsäure . . . . .	0,0322	0,247
Geb. Kohlensäure . . . . .	0,8126	6,240
Summe.	2,31168	17,7519
Direct bestimmter, bei 150° getrockneter Verdampfungsrückstand . . . . .	2,3014	17,674
Halb gebundene und freie Kohlensäure .	2,0484	15,731
Summe aller Bestandtheile	4,3498	33,405

Bei der oben näher erörterten Annahme einfach kohlen-saurer Salze ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,0081	0,062
„ Natron . . . . .	0,3408	2,617
Chlornatrium . . . . .	0,0856	0,658
Kohlensaures Natron . . . . .	1,1378	8,738
„ Lithion . . . . .	0,0042	0,032
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0,3607	2,771
„ Strontian . . . . .	0,0062	0,047
Kohlensaure Magnesia . . . . .	0,3350	2,573
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0,0007	0,0053
Phosphorsaure Thonerde . . . . .	0,0003	0,002
Kieselsäure . . . . .	0,0323	0,248
Summe	2,3117	17,7533

Dazu kommt ferner eine unwägbare Spur von Ammoniak nebst halbgebundener und freier Kohlensäure. Aehnlich wie beim Ober-Brünnen, bei Berechnung der kohlen-sauren Salze als Bicarbonate, erhalten wir folgende Zusammensetzung :

	p.M.	Grane in 1 Pfd.
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,0081	0,062
„ Natron . . . . .	0,3408	2,617
Chlornatrium . . . . .	0,0856	0,658
Zweifach kohlen-saures Natron . . . . .	1,8033	13,849
„ „ Ammon . . . . .	Spur	Spur
„ „ Lithion . . . . .	0,0077	0,059
„ „ Kalk . . . . .	0,5843	4,487
„ „ Strontian . . . . .	0,0089	0,067
„ „ Magnesia . . . . .	0,5823	4,472
„ „ Eisenoxydul . . . . .	0,0011	0,008
Thonerde und Phosphorsäure . . . . .	0,0003	0,002
Kieselsäure . . . . .	0,0323	0,248
Freie Kohlensäure . . . . .	1,2358	9,491
Summe	4,6904	35,970



Die freie Kohlensäure auf Volume übertragen, beträgt bei normalem Druck und normaler Temperatur: 0,628 Vol. auf 1 Vol. Wasser.

Die früheren Analysen des Mühl-Brunnen lassen noch weniger als die des Ober-Brunnen ein Urtheil fällen, ob bedeutende analytische Versehen begangen wurden, oder ob eine Zunahme des Gesamtgehalts an festen Substanzen stattgefunden hat.

Bei Vergleichung beider Mineralquellen ergeben sich, neben grossen Zügen der Aehnlichkeit, Differenzen in der Zusammensetzung, welche ebensowohl eine medicinisch-therapeutische, wie eine naturwissenschaftliche Bedeutung beanspruchen dürften.

Beide Quellen sind Natron-Säuerlinge mit einem hervorragenden Gehalt an schwefelsauren Alkalien.

Bei nahezu dem gleichen Gehalt an Kohlensäure übertrifft der Ober-Brunnen den Mühl-Brunnen bedeutend in der Menge des *kohlensauren Natrons* und des *Chlornatriums*, etwas im Gehalt an schwefelsaurem Natron und Kali.

Die kohlensauren alkalischen Erden, Kalk und Magnesia, sind dagegen nicht unerheblich reichlicher im Mühl-Brunnen enthalten. Ich habe auch schon oben darauf hingewiesen, dass alle dem Mühl-Brunnen benachbarten und geognostisch näher stehenden Quellen, unter denen mehrere sind, welche als werthvolle Mineral-Quellen angesehen werden dürften, [die beiden Kramer-Brunnen], reicher an Erdalkalien und namentlich an Magnesiasalzen sind, als die dem Ober-Brunnen verwandteren Quellen der Kohlenformation, der Heil-Brunnen, Wiesen-Brunnen und Sonnen-Brunnen im südlichen Theile Ober-Salzbrunnens.

In Bezug auf die Minimal-Bestandtheile ist nur eine Differenz besonders hervorzuheben, der nicht unwesentlich bedeutendere Gehalt an gelöstem kohlensauren Eisenoxydul im Mühl-Brunnen, auf welchen auch die früher angestellten, sonst ziemlich lückenhaften Analysen schon hinweisen.

Die von mir schon früher (Deutsche Klinik 1861, No. 8 u. ff. und Gazette des eaux, 1863, sowie an mehreren anderen Orten) abgehandelte pharmaco-dynamische Bedeutung beider

Mineral-Quellen wird in Verbindung mit meinen Erfahrungen über die Wirksamkeit der Heilquellen Ober-Salzbrunn's einer neuen Bearbeitung unterzogen werden.

---

## XI.

### Ueber die Veränderungen des Eisenvitriols an der Luft.

Von

**Dr. F. Muck.**

Bekanntlich erhält sich eine wässrige Lösung von Eisenvitriol an der Luft nicht lange unverändert. In kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes basisches Oxydsalz und die Lösung enthält gleichfalls Oxyd.

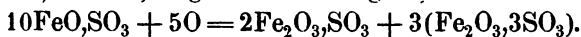
Eine eingehendere Untersuchung dieses Processes scheint bisher nicht angestellt worden zu sein und beschränkt sich die Kenntniss der Ausscheidungsproducte, sowie des gleichzeitig entstehenden Oxydsalzes offenbar nur auf einzelne unter sich nicht in Zusammenhang stehende Versuche, theils auch nur auf Analysen gelegentlich und unter verschiedenen Verhältnissen erhaltener Oxydationsproducte des Eisenvitriols. Die gemachten Beobachtungen weichen daher begrifflicherweise wesentlich von einander ab oder stehen vielmehr sogar in Widerspruch zu einander.

Die älteste bezügliche Angabe möchte wohl von Berzelius herrühren (Gilbert's Ann. 40, 294). Die citirte Abhandlung hat nicht die Oxydationsproducte des Eisenvitriols selbst, sondern Untersuchungen über „Gesetze für die Bildung der basischen Salze“ zum Gegenstand, unter mehreren solchen verschiedenster Abstammung und Darstellung ist auch eines „pomeranzengelben Ockers“ erwähnt, der sich aus einer Vitriollauge auf einem Vitriolwerke gebildet hatte. Berzelius fand ihn zusammengesetzt aus:

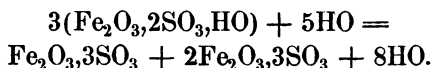
SO <sub>3</sub>	=	15,9	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	62,4	2
HO	=	21,7	6
		100,0	

was der Formel 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub>,6HO entsprechen würde. Diese

Zusammensetzung ist ziemlich allgemein als dem aus Vitriollösungen sich abscheidenden basischen Sulfat zukommend angenommen. Die Lösung soll dann neutrales Oxydsalz ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ ) enthalten und stellt demgemäss Gmelin (dessen Lehrbuch, 5. Aufl.) folgende Gleichung auf:



Wittstein fand jedoch das basische Sulfat nach der Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 8\text{HO}$  zusammengesetzt und soll dasselbe auch beim Auflösen von oxydirtem festen Eisenvitriol entstehen, indem der auf diesem befindliche gelbe Ueberzug ( $2\text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$ ) beim Auflösen in Wasser sich in neutrales und halbsaures Salz zersetze:



Einen Niederschlag, der bei  $100^\circ$  getrocknet, die angegebene Zusammensetzung hatte, erhielt Wittstein (Buchner's Repert. 3 R., Bd. 1, H. 2), indem er eine Lösung von 1 Th. Vitriol in 4 Th. Wasser in einem leicht bedeckten Glaszylinder an einem dunkeln Ort unter öfterem Umschütteln und unter Erneuerung des Wassers, sobald Krystallabscheidung stattfand, 11 Monate stehen liess. In dem Niederschlage, der sich nach 4 Monaten aus dem Filtrate vom vorigen gebildet hatte, bestimmte Wittstein 46,53  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 33,14 p.C.  $\text{SO}_3$ , also war seine Zusammensetzung von der der vorigen nur wenig verschieden. Den Niederschlag, der nach 14 Tagen in dem zweiten Filtrat zu entstehen begann, hat Wittstein nicht analysirt, die Flüssigkeit noch stark oxydulhaltig befunden und daraus geschlossen, dass eine Reihe von Jahren zur völligen Oxydation des Oxyduls nöthig ist. In 15 Monaten war kaum der dritte Theil in Oxyd verwandelt.

Wackenroder bemerkt dazu (Arch. f. Pharm. 1849, 2. Reihe, Bd. 58, p. 211), dass er eine theilweise oxydirte Vitriollösung 15 Jahre lang mit schliesslich constant gebliebenem Oxydulgehalt aufbewahrt habe.

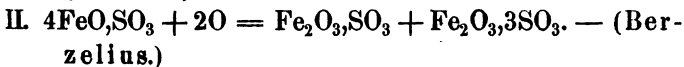
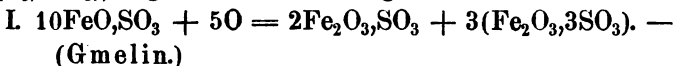
In Berzelius' Lehrbuch (5. Aufl., Bd. 3, p. 596) ist angegeben, dass 4 At.  $\text{FeO}, \text{SO}_3$  sich in 1 At.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  und 1 At.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  verwandeln, wovon also das letztere den *gelben* Niederschlag ausmache. P. 615 (ebend.) dagegen ist

von dem *rostfarbenen* Salze,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ , gesagt, dass es aus einer an der Luft sich oxydirenden Eisenvitriollösung sich niederschlägt, womit wohl der in der citirten Originalarbeit in Gilbert's Annalen erwähnte Absatz aus Vitriollauge gemeint sein mag.

In Graham-Otto's Lehrbuch ist beim Eisenvitriol gesagt, die Lösung bleibe, wenn sich eine bestimmte Menge des basisch schwefelsauren Salzes abgeschieden habe, fast unverändert und die Lösung, wenn ziemlich verdünnt, enthielte nur sehr unbedeutende Mengen von Oxyd, so dass alles Oxyd als basisches Salz ausgeschieden werden muss. Bei den schwefelsauren Eisenoxydsalzen ist der Niederschlag als  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ , (nicht  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ) aufgeführt, jedoch die Vermuthung ausgesprochen, seine Zusammensetzung möchte je nach der Verdünnung der Lösung verschieden sein. Ribbentropp's Analysen (in Otto's Laboratorium ausgeführt, aber leider nicht veröffentlicht) haben gleichfalls nicht diese Zusammensetzung ergeben.

In der deutschen Bearbeitung von Percy's Metallurgie, welche die schwefelsauren Salze des Eisenoxyds ziemlich ausführlich behandelt, ist für die Oxydation des Eisenvitriols obige Gleichung (Gmelin's Lehrbuch) angenommen, jedoch dabei bemerkt, dass die über dem basischen Salze ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ) stehende Flüssigkeit *tief rothbraun* gefärbt sei.

Fasst man die Angaben über die Zusammensetzung der Niederschläge zusammen, so ergeben sich, je nachdem man dieselben als  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  oder  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  annimmt und das in Lösung bleibende Oxydsalz als neutrales ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ ), folgende drei Gleichungen.



Vermuthend, dass die Niederschläge nicht allein je nach dem Grade der Verdünnung der angewandten Vitriollösung, sondern auch in verschiedenen Stadien verschieden zusammen-

gesetzt sein möchten, stellte ich Versuche in der Weise an, dass ich eine Lösung von 1 Th. Vitriol in 4 Th. Wasser in lose bedecktem Gefäss, dem zerstreuten Sonnenlicht nur ein wenig ausgesetzt, stehen liess, und die Niederschläge zu verschiedenen Zeiten (sobald sich eben eine zur Untersuchung hinreichende Menge gebildet hatte) analysirte. Wittstein's Mittheilung (Buchner's Repert.) war mir damals im Original nicht zur Hand, doch habe ich wie dieser das verdunstete Wasser in den Filtraten stets nur soweit ersetzt, als zur Verhütung von Auskrystallisiren des Oxydulsalzes erforderlich war. Ich sammelte die Niederschläge auf dem Filter, und wusch mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenoxydulreaction (mit Ferridyankalium) im Filtrate aus. Sie sind nicht bei 100°, sondern über Schwefelsäure getrocknet, analysirt.

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	HO	Aeq.		
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	HO
1.	63,7059	13,2612	22,9879	2,4	1	7,7
2.	63,7660	13,5430	22,3910	2,35	1	7,8
3.	57,7210	16,3950	26,2260	1,7	1	7,1
4.	50,7210	28,2200	21,0590	0,9	1	3,3

Die Niederschläge waren in folgenden Zeiträumen entstanden:

No. 1	in	6 Wochen
„ 2	„	8 „
„ 3	„	20 „
„ 4	„	12 „

No. 2 hatte sich aus dem Filtrat von No. 1 ausgeschieden u. s. w. Die Ausscheidungen erfolgten fortschreitend langsamer, und in geringerer Menge, so z. B. trübte sich das Filtrat von No. 2 erst nach einigen Wochen deutlich. Sämmtliche Niederschläge waren von leichter flockiger Beschaffenheit, von hellgelber Farbe, und unter dem Mikroskop völlig homogen erscheinend. Gleichzeitig mit No. 2 hatte sich an der Gefässwand ein *festhaftender, rostbrauner* Ueberzug gebildet, welcher daher leicht von dem Niederschlag No. 2 gesondert gesammelt werden konnte, und sich ausserdem von den Niederschlägen No. 1—4 durch sein bedeutend höheres spe-

cifisches Gewicht auszeichnete, aber unter dem Mikroskop ebenfalls keine krystallinische Beschaffenheit zeigte. Seine Zusammensetzung war (nach dem Trocknen über Schwefelsäure):

No. 5		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 61,1110	2,4
$\text{SO}_3$	= 13,0060	1
$\text{HO}$	= 25,8830	8,8
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	100,0000	

mithin von der der Niederschläge No. 1 und 2 nur durch einen grösseren Wassergehalt wesentlich verschieden. Aehnliche, jedoch nicht so fest haftende, rostbraune Abscheidungen, und nur in *sehr geringer* Menge bildeten sich auch neben den Niederschlägen No. 3 und 4, welche davon in der Weise durch Schlämmen getrennt wurden, dass nur der am längsten in Wasser suspendirt bleibende Antheil zur Analyse verwandt wurde.

Wie aus den vorstehenden Analysen hervorgeht, werden die Niederschläge progressiv saurer, doch nie so sehr, dass sich ihre Zusammensetzung, der von Wittstein gefundenen —  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  — näherte; vielmehr nähern sich die beiden ersten weit mehr Berzelius' Formel —  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  — und da sie überdiess der Masse nach weit mehr betrugten, als die beiden späteren (No. 3 und 4), so würde die Mischung aller vier, resp. fünf Niederschläge immer noch viel basischer sein, als Wittstein's Niederschlag.

Das Filtrat vom Niederschlag No. 4 blieb selbst nach Wochen noch völlig klar, enthielt noch viel Oxydul, war aber, wie Percy angiebt, *tief rothbraun* gefärbt. Diese Farbe kommt aber, wenigstens nicht sehr concentrirten Lösungen des neutralen Salzes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ ) *durchaus nicht zu*. In der in Rede stehenden Lösung, wurde die Schwefelsäure, Eisenoxydul und Eisenoxyd bestimmt und in je 10 C.C. gefunden:

$\text{FeO}$	= 0,02859
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 0,15162
$\text{SO}_3$	= 0,21017

Bindet man an das Eisenoxydul die äquivalente Menge Schwefelsäure, so bleibt für Eisenoxyd 0,17841 Schwefelsäure, procentisch ausgedrückt

	Ber.	Aeq.	Gef.
$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} =$	46,15	3	45,94
	53,85	7	54,06

was unter Annahme vorhandenen Neutralsalzes zu der Combination:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3)$  führt, welche alle Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil das Salz  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  sich mit *rothbrauner* Farbe in Wasser löst. Maus erhielt dasselbe durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit der Lösung des Neutralsalzes  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ . Die Lösung des Salzes  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  lässt sich nach Maus weder erhitzen, noch stark verdünnen, ohne sich zu zersetzen in das niederfallende Salz  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  und gelöst bleibendes Neutralsalz  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ .

Meine in Rede stehende rothbraune Lösung mit pp. dem dreissigfachen Wasser verdünnt, liess einen gelben Niederschlag fallen, der über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte:

		Aeq.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 =$	61,111	2,3
$\text{SO}_3 =$	13,006	1
$\text{HO} =$	25,883	8,8

welche also bis auf einen höheren Wassergehalt dem des Niederschlages No. 2 nahe kommt.

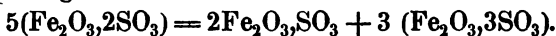
Das Filtrat war hell *bräunlich* gefärbt, trübte sich bei langem Stehen nicht mehr, und enthielt in je 100 C.C.

$\text{FeO} =$	0,0325
$\text{Fe}_2\text{O}_3 =$	0,0216
$\text{SO}_3 =$	0,0680

Nach Abzug von  $\text{FeO}, \text{SO}_3$  bleibt *neutrales schwefelsaures Eisenoxyd*

	Ber.		Gef.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 =$	40	1	40,440
$\text{SO}_3 =$	60	3	59,560

Die Zersetzung scheint annähernd nach der Gleichung vor sich zu gehen:



Eine Lösung von etwa 1 Th. Vitriol in 8 Th. Wasser hatte in einer halbgefüllten nicht verstopften Flasche an einem dunklen Orte fast zwei Jahre gestanden. Anlässlich vorstehender Versuche unterwarf ich den Inhalt der Untersuchung.

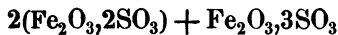
Die, wie die vorhin erwähnte, tief *braunrothe* Lösung wurde abfiltrirt und in je 10 C.C. derselben bestimmt:

FeO	=	0,059228
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	0,255020
SO <sub>3</sub>	=	0,295120

Nach Abzug von FeO, SO<sub>3</sub> bleiben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SO<sub>3</sub>

		Aeq.	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	46,35	3 46,15
SO <sub>3</sub>	=	53,65	7 53,85

was also fast genau wie oben zu der Combination



führt.

Die Ausscheidung von basischem Oxydsalz liess sich deutlich erkennen als bestehend aus einem *dunkel rostbraunen*, zu meist der Glaswand fest anhaftenden, und einem weit leichteren flockigen, von *hellockergelber* Farbe, wie diess schon von obigen mit No. 2 und 5 bezeichneten, nur durch den Wassergehalt verschiedenen Niederschlägen bemerkt ist. Auf gleiche Weise (durch Schlämmen) zur Analyse vorbereitet, ergaben sich auch hier nur geringe Verschiedenheiten.

No. 6. Gelbe Ausscheidung.		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	82,065 2,23
SO <sub>3</sub>	=	17,935 1
		<u>100,000</u>

No. 7. Braune Ausscheidung.		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	82,480 2,35
SO <sub>3</sub>	=	17,520 1
		<u>100,000</u>

Da man, wie aus den Analysen 1—4 hervorgeht, auch hier nur Gemenge vor sich hatte, so waren die beiden vorigen Niederschläge noch feucht auf den Filtern in Salzsäure gelöst worden, was, nebenbei bemerkt, bei dem viel dichteren *rostbraunen* ungleich schwieriger von Statten ging.

Für eine weitere Versuchsreihe war eine concentrirtere Lösung (1 Th. Vitriol in 2½ Th. Wasser) in flachen Gefässen der Luft exponirt, und die in nachbenannten Zeiträumen entstandenen Niederschläge analysirt worden. Sie sind bis zum Verschwinden der Oxydulreaction mit kaltem Wasser gewaschen und noch feucht auf den Filtern in Salzsäure gelöst worden. Gleichzeitig wurden in gemessenen Mengen der resp. Filtrate Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO und SO<sub>3</sub> bestimmt.



Niederschlag	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Lösung	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
I.	3,25	1	I.	1	3
II.	3,00	1	II.	1	4,38
III.	2,50	1	III.	1	4,12
IV.	1,70	1	IV.	1	2,16
V.	2,62	1	V.	1	1,9

Der Kürze halber sind nur die aus den Procentzahlen berechneten Aequivalentverhältnisse angegeben.

I.	Dauer der Expositionszeit	2 Tage	Farbe der Lösung	hellgelblich,
II.	"	"	5	"
III.	"	"	5	"
IV.	"	"	5	"
V.	"	"	5	"

(Bei IV. scheint schon eine Zersetzung des Salzes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,2SO<sub>3</sub> stattgefunden zu haben, bewirkt durch einen vielleicht nicht allmählich genug erfolgten Wasserzusatz, um auskrystallisirenden Vitriol wieder zu lösen.)

Farbe sämmtlicher feuchter Niederschläge anscheinend gleich — hellockergelb.

Die mit gleichen Ziffern bezeichneten Niederschläge und Lösungen sind die gleichzeitig gebildeten.

Wesentlich geht aus diesen Zahlen hervor:

1) dass die Lösungen in der ersten Zeit neutrales Oxydsalz, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,3SO<sub>3</sub>,

2) dann sogar eine Zeit lang freie Schwefelsäure enthalten (II. und III.)

3) und endlich das Salz, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,2SO<sub>3</sub>, welches sich schon durch die Färbung zu erkennen giebt, welche schon bei sehr verdünnten Lösung so *intensiv* ist, wie diess bei Lösungen des Neutralsalzes *selbst von viel höherem Oxydgehalt* auch nicht annähernd der Fall ist;

4) dass die Niederschläge progressiv saurer werden, ohne jedoch dem Verhältniss 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,3SO<sub>3</sub> (Wittstein) nahe zu kommen.

Als Beleg für das sub 3) Gesagte führe ich an, dass ich den Oxydgehalt in einer *braungelb* gefärbten Lösung von neutralem Oxydsalz zu etwa 8 p.C. bestimmte, in einer *weit dunkler* und *rothbraun* gefärbten, von theilweise (an der Luft) oxydirtem Vitriol dagegen nur zu 2 p.C.

Da die oxydirte Vitriollösung, ehe sie das rothe Salz  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  enthält (II und III), sehr sauer ist, so wirft sich die Frage auf, ob dieses Salz nicht durch Einwirkung der sauer gewordenen Lösung auf früher ausgeschiedenes basisches Salz entstanden ist. Nach einer Angabe nämlich (Gmelin's Lehrbuch), soll das Salz  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  auch entstehen durch Auflösen des Salzes  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  in der Lösung des neutralen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ ), doch nur, wenn jenes kalt, durch unvollkommene Fällung von Oxydsalz mit Ammoniak, bereitet sei.

Folgender Versuch beweist, dass diess nicht, oder doch nur in sehr beschränktem Maasse der Fall sein kann.

Zwei kleine Portionen des Niederschlages und der Lösung III (nachdem die Hauptmasse zur Analyse verwandt war), wurden einige Tage mit einander in Berührung gelassen, die eine Portion in einem *offenen* Gefäss, die andere in einem *ganz gefüllten luftdicht verschlossenen*. Die gelb gefärbte Flüssigkeit im *offenen* Gefässe hatte sich schon nach 24 Stunden *tiefrothbraun* gefärbt, die im verschlossenen dagegen hatte selbst *nach Wochen* ihre Farbe nicht verändert. Somit hatte nicht das bereits gebildete basische Oxydsalz, sondern das in fortschreitender Oxydation begriffene Oxydulsalz das zur Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  nöthige Oxyd an die, freie Säure enthaltende, Lösung abgegeben.

Aus den angestellten Versuchen geht hervor, dass die Oxydationsproducte des Eisenvitriols in wässriger Lösung so zu sagen in jedem Monate verschieden sind, der Process durch einen einfachen Ausdruck sich somit nicht darstellen lässt. Die früher aufgestellten Gleichungen thun diess um so weniger richtig, als die Lösung sehr bald  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$  und dann erst nach beträchtlicher Verdünnung  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  allein enthält. Die Identität und ziemliche Beständigkeit der rothen Lösungen, sowie deren Unveränderlichkeit *nach* bedeutendem Verdünnen, wo sie ausser Oxydulsalz nur noch *neutrales* Oxydsalz enthalten, wäre eine Bestätigung der eingangs erwähnten Angabe Otto's, wonach eine oxydirte Vitriollösung constant bliebe, wenn sich eine gewisse Menge von basischem Salz abgeschieden hat.

Der Verlauf des Processes ist je nach der Menge von

Luft, resp. Sauerstoff, welche in gleichen Zeiträumen zugeführt wird, ein verschiedener, in so ferne als nicht nur bei reichlicherem Luftzutritt mehr Oxyd gebildet wird, als auch die sich bildenden Salze anders zusammengesetzt sind, als bei beschränktem.

Bei einem Versuche, wobei einerseits 50 C.C. einer Lösung von 1 Th. Vitriol in 4 Th. Wasser während 24 Stunden in einem flachen Gefässe der Luft bei ruhigem Stehen ausgesetzt waren, andererseits durch die gleiche Menge derselben Lösung aber während 24 Stunden 70 Liter Luft durchgesaugt wurden, hat sich ergeben, dass die Menge des gebildeten Oxydes in der Lösung im *ersten* Falle etwa *doppelt* so gross, wie im zweiten, die in den Niederschlägen enthaltene ungefähr gleich war. Die Zusammensetzung des Niederschlages war im *ersten* Falle ungefähr  $4\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ , im zweiten ungefähr  $6\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ . Die Niederschläge sind demnach ganz zu Anfang noch weit basischer, als in der vorigen Versuchsreihe (I) nach 2 Tagen gefunden wurde.

Die Zusammensetzung von Wittstein's Niederschlägen —  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  — erscheint nach meinen Versuchen sehr befremdend. Sie ist, vom Wassergehalt abgesehen, dem des Fibroferrit —  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 8\text{HO}$  — gleich, einem Mineral, welches durch *kalt*es Wasser schon theilweise zersetzt wird. Wittstein hat bei seinen Analysen etwas mehr Eisenoxyd gefunden, als die Rechnung verlangt, was er einer geringen Zersetzung während des Auswaschens zuschreibt. Ich bemerke, dass man beim Auswaschen solcher Niederschläge auch deshalb die Anwendung grosser Wassermengen vermeiden muss, weil dadurch, wenn die Lösung roth, das vorhandene Salz  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$ , wie schon erwähnt, zersetzt wird.

Die Ergebnisse einer Untersuchung Scheerer's über die Zersetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes beim Kochen seiner Auflösung (Pogg. Ann. Bd. 44, p. 453) bieten keine Analogie mit den beschriebenen Vorgängen. Scheerer hat Lösungen von

1 Th. Salz in	100 Th. Wasser	bis	76° R.	
„ „ „	200 „ „	„	56° „	
„ „ „	400 „ „	„	47° „	

1 Th. Salz in 800 Th. Wasser bis 40° R.

” ” ” 1000 ” ” ” 38° ”

” ” ” 10000 ” ” ” 14° ”

d. h. bis zur Entstehung einer Trübung erwärmt, welche *stets* von  $2(3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3) + 9\text{HO}$  herrührte.

Die Menge des ausgeschiedenen Eisenoxyds war bei wiederholten Versuchen in einigen, aber nicht in allen Fällen der Verdünnung proportional.

In dem einzigen Falle, wo Scheerer's Salz —  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  — bei meinen Versuchen auftrat (No. II), ist vor Allem eine höhere Temperatur nicht als Bedingung für dessen Bildung gegeben, bei welcher sich überdies aus der Summe des gebildeten Eisenoxydes und der vorhandenen Flüssigkeitsmenge eine ungefähre Verdünnung von 1 Th.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  in 100 Th. Wasser berechnet, eine Verdünnung, bei welcher nach Scheerer's Versuchen schon eine Temperatur von 76° R. zur Zersetzung des Neutralsalzes erforderlich ist.

Geht man die nicht geringe Anzahl der zu besonderen Mineralspecies gestempelten, natürlich vorkommenden Schwefelsäuresalzen des Eisenoxyds durch, so begegnet man unter den Namen Apatelit, Fibroferrit, Vitriolocker, Eisenocker, theils in Wasser nicht, theils partiell unter Zersetzung löslichen, von Coquimbit, Copiapit, auch Oxydulsulfat enthaltenden, wie Botryogen, Voltait, in denen sich der Zusammensetzung, sowie ihrer theils factisch bekannten, theils mehr als wahrscheinlichen Abstammung nach, solche Niederschläge und deren verdunstete Mutterlaugen wieder erkennen lassen.

Bonn, im September 1866.

## XII.

### Ueber die Essigsäure.

Von

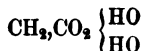
**A. Geuther.**

(Jen. Zeitschr. II, 4, 1865.)

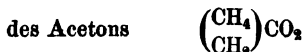
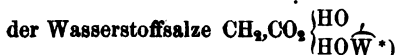
Die folgende Abhandlung ist bereits in der Hauptsache in den Göttinger Nachrichten für 1863 mitgetheilt,

da aber Wanklyn eine ähnliche, aber von abweichenden Resultaten begleitete Arbeit veröffentlicht hat, so erschien eine Mittheilung der ganzen, inzwischen vervollständigten Arbeit von Interesse.

Wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die richtige Gruppierungsweise der Elemente in der Essigsäure durch die Formel:



veranschaulicht wird, und demnach die folgenden Formeln die richtigen für die nächsten Abkömmlinge jener sind:



so entsteht die Frage, ob das in den Salzen noch enthaltene 1 Mgt. Wasser nicht auch durch Metalloxyde ersetzt werden könne.

Bei verneinenden Resultaten der Versuche würden die sauren Kohlenstoffverbindungen sich unterscheiden als solche, welche durch Basen vertretbares und unvertretbares Wasser enthielten, und solche, welche durch Basen vertretbares Wasser allein enthielten. Zu jenen würde die Essigsäure mit ihren Homologen und wohl fast alle übrigen sauren Kohlenstoffverbindungen, zu diesen die Oxalsäure, Kohlensäure, Krokonsäure etc. gehören.

Da durch Einwirkung von Natrium auf schmelzendes essigsäures Natron wegen der vielfachen Nebenproducte ein entscheidendes Resultat nicht erhalten werden konnte, obwohl sich die Verbindung unter Gasentwicklung zersetzte, so wurde das Aethylensalz der Essigsäure, der Essigäther,

\*) C = 12, O = 8,  $\overset{\wedge}{\text{W}}$  = einsäurige Wasserstoffbasis, z. B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  etc.

durch Rectificationen möglichst gereinigt, und bei 74° siedend zu den Versuchen verwandt. Er wurde mit Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengebracht. Hierbei überzog sich das Metall mit einem weissen voluminösen Salze, welches schliesslich den Essigäther unter leichter Bräunung in einen dicken Brei verwandelte. Nach Entfernung des noch unzersetzten Essigäthers ergab sich, dass das gereinigte Product aus wasserfreiem, essigsauern Natron bestand.

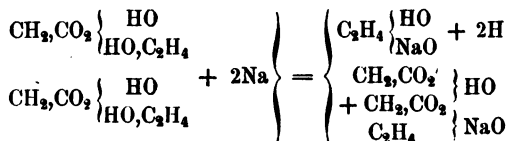
Der mit wasserfreiem Aether davon getrennte braune Farbstoff, lieferte beim Verdampfen etwas braungefärbtes Oel. Um mehr davon zu erhalten, wurde der vom essigsauern Natron abdestillirte Essigäther zum zweiten Male auf die nämliche Weise der Einwirkung des Natriums unterworfen. Es bildete sich anfangs wieder das weisse unlösliche Salz, bald aber löste sich das Natrium mit Wasserstoffentwicklung ohne weitere Bildung von essigsauerm Natron. Als jetzt der noch vorhandene Essigäther abermals abdestillirt und von neuem mit Natrium behandelt wurde, löste sich dasselbe, indem es völlig blank blieb, unter allmählicher Bräunung der Flüssigkeit, die schliesslich ziemlich dick wurde. Hierbei verlangsamt sich die Wirkung so, dass es schliesslich, wenn ca. 12 p.C. des Essigäthers an Natrium verbraucht sind, gerathen erscheint, aufzuhören. Man lässt nun im Wasserstoffstrom erkalten, die Masse erstarrt dabei krystallinisch, schmilzt aber durch gelindes Erwärmen leicht und kann von den ungelöst bleibenden geringen Krusten essigsauern Natrons abgossen werden. Aus der wieder erstarrten Masse löst wasserfreier Aether den Farbstoff fast völlig. Die Krystallmasse muss rasch getrennt, ausgepresst und getrocknet werden, da sie sich mit Wasser, also auch mit der Feuchtigkeit der Luft zu kohlen-sauerm Natron zersetzt; dessen Bildung denn auch nie ganz fern gehalten werden kann. Ebenso ist stets noch etwas essigsaueres Natron beigemischt. Da dieses in Aether unlöslich, die neue Verbindung aber darin etwas löslich ist, so wurde das Product damit ausgekocht, die ausgeschiedenen weissen Nadeln rasch filtrirt, ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Während das erste Product bis 24,2 bis 26,4 p.C. Natron enthielt, waren hier nur 19,3 p.C. vorhanden, während der Rück-

stand jetzt 32,6 p.C. enthielt. Etwas rascher und in grösserer Menge erhält man die gereinigte Verbindung durch Kochen des ersten Productes mit Aether und absolutem Alkohol und nachherigem Zusatz von mehr Aether zu dem Filtrat. Das so erhaltene Product war nach der Formel  $C_6H_9O_5,NaO$  zusammengesetzt:

	Ber.	Gef.
$C_6$ =	47,4	46,2
$H_9$ =	5,9	6,2
$O_5$ =	26,3	—
$NaO$ =	20,4	21,9
	100,0	

Die Abweichung der gefundenen Menge der Bestandtheile von den berechneten, erklärt sich durch den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Verbindung, wodurch sie in doppelt-kohlensäures Natron, Aceton und Alkohol zerlegt wird.

Die Einwirkung von Natrium auf Essigäther veranschaulicht folgende Gleichung:



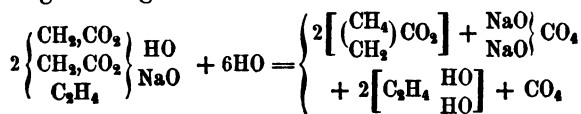
Das nach dieser Gleichung sich bildende Aethernatron wurde in dem zum Reinigen des Productes verwendeten Aether durch Zersetzen mit Wasser als Alkohol und Natron nachgewiesen, wobei auch nicht unbeträchtliche Mengen Aceton auftraten. Die in Aether schwer lösliche, oben ihrer Zusammensetzung nach bestimmte Natronverbindung, ist nicht, wie früher angenommen, *Di-methylencarbon-äthernatron*, sondern das Natronsalz einer neuen Säure, der *Aethylen-di-methylencarbonsäure* \*) oder Aethyl-di-essigsäure.

Mit Wasser übergossen der Destillation unterworfen,

---

\*) Carbon =  $CO_2$  = Kohlenoxyd, Carbonsäure =  $CO_2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right. =$   
 Ameisensäure, Methylencarbonsäure =  $CH_3,CO_2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right. =$  Essigsäure,  
 Aethylen-carbonsäure =  $C_2H_4,CO_2 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right. =$  Aethylenalkohol =  $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right. =$   
 = Aethylalkohol u. s. w.

ergab das Salz neben viel Kohlensäure Alkohol und Aceton in ungefähr gleichen Mengen. Im Kölbchen zurückblieben kohlen-saures und essigs-aures Natron, das erstere in bedeutend vorwiegender Menge. Sieht man das essigs-aure Natron als eine von der Bereitung herrührende Verunreinigung an, so würden die alleinigen Zersetzungs-producte des Natronsalzes beim Kochen mit Wasser sein: Aceton, Alkohol, neutrales kohlen-saures Natron und freie Kohlensäure, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:



Die relativen Mengen obiger Producte bestätigen die Richtigkeit der Gleichung vollkommen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenngleich langsamer, eine völlige Zersetzung.

Die *Aethylen-di-methylencarbon-säure* (Aethyl-di-acetsäure) kann aus dem Salze in verschiedener Weise erhalten werden. Trocknes Salzsäuregas wird von dem Salz absorbirt, indem sich eine Flüssigkeit bildet, die durch geringes Erwärmen der Röhre, in welcher der Versuch vorgenommen wird, von dem entstandenen Chlornatrium abdestillirt werden kann. Das Destillirte besteht nach dem Waschen und Trocknen aus drei leicht durch Destillation zu trennenden Substanzen, aus Essigäther, der neuen Säure, und einer geringen Menge einer anderen, weit über 200° destillirenden krystallinisch erstarrenden Säure. Die erstere kann durch mehrmaliges Umdestilliren völlig rein und farblos und von constantem Siedepunkt 180,0° (corr.) erhalten werden. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ :

	Ber.	Gef.
$\text{C}_6$ =	55,4	55,4
$\text{H}_{10}$ =	7,7	7,7
$\text{O}_6$ =	36,9	—
	<hr/> 100,0	

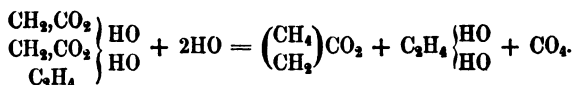
Ebenso erhält man die Säure durch Behandeln des Natronsalzes in wässriger Lösung mit Eisessigsäure, und Schütteln mit gewöhnlichem Aether. Der letztere wird abgehoben



und im Wasserbad abdestillirt, wobei die Säure mit wenig Essigsäure zurückbleibt, und durch Rectification gereinigt werden kann. Da hierbei aus 6 Grm. Salz 3 Grm. Säure ohne andere Nebenproducte erhalten wurden, so ist diess wohl die ausgiebigste Darstellungsweise dafür.

Beim Erhitzen des Salzes in trockenem Kohlensäuregas destillirt eine farblose Flüssigkeit ab (bis 30 p.C. der angewandten Salzmenge), die hauptsächlich aus der Säure, etwas Essigäther und Alkohol besteht. Der Rückstand besteht neben essigsauerm und kohlenauerm Natron aus braunen harzigen Substanzen von saurer Natur, aus dem Natronsalz einer festen krystallisirbaren, gegen 260° überdestillirenden Säure, derselben, die bei der Zersetzung des Natronsalzes mit Salzsäuregas auftritt. Da die Rückstände plus dem Destillat gleich der angewandten Salzmenge sind, so ist die Kohlensäure ohne weiteren Einfluss bei der Zersetzung.

Die Aethylen-di-methylencarbonsäure besitzt einen dumpfigen obstartigen Geruch, ihr spec. Gew. beträgt bei 5°: 1,03. Lakmus röthet sie nur bei Gegenwart von Wasser, mit neutraler Eisenchloridlösung giebt sie eine charakteristische, prächtig dunkelviolettrothe Färbung, die noch bei sehr starker Verdünnung sichtbar ist. Beim Kochen mit Wasser geht sie unverändert mit den Dämpfen über, mit starken Säuren oder Basen dagegen in wässriger Lösung erwärmt, löst sie sich rascher und zersetzt sich, wie es vom Natronsalze angegeben. Das weiter unten beschriebene Kupfersalz verhält sich in sofern eigenthümlich, als es beim Kochen mit Wasser sich zersetzt, indem sich Kupferoxyd abscheidet, und die freigewordene Säure mit den Wasserdämpfen fortgeht. In zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, zersetzt sie sich vollkommen in Kohlensäure und jedenfalls Aceton und Alkohol nach der Gleichung:



Das *Barytsalz* wird durch vorsichtiges Zusetzen von Barytwasser zu der Säure und nachheriges Eindampfen unter der Luftpumpe als eine amorphe, farblose, ganz durchsichtige

Masse erhalten, die beim Wiederauflösen kleine Mengen kohlen-sauren Baryts zurücklässt. Rascher geht diese Zersetzung beim Kochen vor sich.

Das *Kupfersalz* ist unlöslich in Wasser. Es entsteht, wenn man eine frisch bereitete Lösung des Barytsalzes mit ganz neutraler essigsaurer Kupferoxydlösung so lange mischt, bis die Flüssigkeit eben schwach grün wird. Das Salz ist blassgrün, deutlich krystallinisch, löslich in überschüssigem essigsaurer Kupferoxyd. Als einen etwas helleren Niederschlag erhält man es mit dem Natronsalze der Säure, jedoch enthält es dann etwas kohlen-saures Kupferoxyd. Das Salz ist wasserfrei und explodirt bei stärkerem Erhitzen. Getrocknet ist es sehr voluminös und leicht, es kann nur kurze Zeit ohne Gewichtsverlust auf 100° erhitzt werden, bei höherer Temperatur verliert es bedeutend an Gewicht, bei 170° verliert es gegen 65 p.C. und wird mehr gelbgrün, und in einem Röhrchen rascher erhitzt, schmilzt es vollkommen, zersetzt sich aber bald, indem weisse, wollig verfilzte Nadeln sublimiren, die indess wegen Mangels an Material, noch nicht näher untersucht werden konnten. Mit verdünnten Säuren übergossen, zersetzt es sich.

Die Analyse ergab:

	Ber.	Gef.	
		I.	II.
C <sub>6</sub>	= 44,8	39,9	42,5
H <sub>9</sub>	= 5,6	5,5	5,8
O <sub>5</sub>	= 24,9	—	—
CuO	= 24,7	27,7	24,6
	<u>100,0</u>		

Die erste Analyse wurde mit dem aus dem Natronsalz bereiteten Kupfersalz angestellt, die zweite mit dem aus dem Barytsalz bereiteten. Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich dunkler, und es geht mit den Wasserdämpfen ein öliger Körper über, der sich in grösseren Mengen des Destillats wieder löst, der den Siedepunkt 180° besitzt und auch die Reaction mit Eisenoxyd giebt, also jedenfalls die neue Säure ist, wenn auch noch irgendwie verunreinigt, da die Analyse statt 55,4 p.C. Kohlenstoff nur 51,0 p.C. gab. Bei dieser Zersetzung wird jedoch nur ein Theil der Säure unver-

ändert abgeschieden, ein grösserer Theil zerfällt in Kohlensäure, Alkohol und Aceton. Wendet man bei Darstellung des Salzes etwas überschüssiges Kupferacetat an, so erhält man ein grünes Filtrat, vielleicht eine Doppelverbindung enthaltend, die beim Erwärmen im Wasserbad kohlensaures Kupferoxyd abscheidet.

Die übrigen Metalloxydsalze scheinen bis auf das sich unter Schwärzung bald zersetzende Silbersalz in Wasser löslich zu sein; so dass sich hierin die Säure der Essigsäure ähnlich verhält.

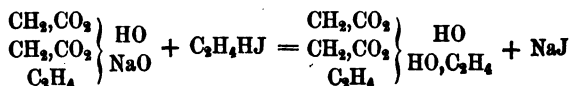
Das *äthylen-di-methylencarbon-saure Aethylen* wird durch Zersetzung des Natronsalzes mit Jodäthyl erhalten, indem man gleiche Aequivalente beider Körper in zugeschmolzenen Röhren allmählich bis 160°—170° erhitzt und zwei Tage bei dieser Temperatur erhält. Das entstandene Jodnatrium wird dann in Wasser gelöst, wobei sich ein Oel abscheidet, welches in einer Retorte auf dem Wasserbad erwärmt wird, um noch unzersetztes Jodäthyl und neugebildetes essigsäures Aethylen zu verflüchtigen. Sodann wird stärker erhitzt, um das Product durch Destillation von anhängendem Farbstoff zu befreien. Das bei 195°—196° Uebergehende, ist die reine Verbindung.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3, \text{CO}_2 \\ \text{CH}_2, \text{CO}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO, C}_2\text{H}_4 \end{array} \right\}$$

	Ber.	Gef.	
		I.	II.
C <sub>8</sub>	= 60,7	60,9	60,7
H <sub>14</sub>	= 8,9	9,1	9,0
O <sub>6</sub>	= 30,4	—	—
	100,0		

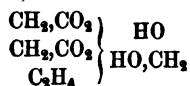
Der Hergang verläuft nach folgender einfacher Gleichung:



Das reine Aethylensalz ist farblos, riecht eigenthümlich dampf ätherisch, besitzt den corr. Siedepunkt 198° und bei 12° das spec. Gew. = 0,998. Es ist etwas löslich in Wasser,

in kaltem mehr als in warmem, reagirt weder für sich, noch mit Wasser auf Pflanzenfarben, wird von Barythydrat langsam unter Bildung von kohlenurem Baryt zersetzt, und giebt mit verdünnter Eisenchloridlösung eine blaue Färbung. Das äthylen-di-methylencarbonure Methylen entsteht analog dem Aethylensalz aus Jodmethyl. Die Verbindung ist farblos, riecht schwach ätherisch, siedet bei 186,8° corr. und hat das spec. Gew. 1,009 bei 6°. Mit Eisenchloridlösung giebt sie gleichfalls eine blaue Färbung, aber ganz rasch und so prächtig, wie Kupferoxydammoniak.

Der Formel



entsprechend ist die Zusammensetzung :

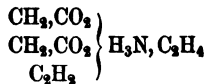
	Ber.	Gef.
C <sub>7</sub> =	58,4	58,4
H <sub>12</sub> =	8,3	8,5
O <sub>6</sub> =	33,3	—
	<u>100,0</u>	

*Ammoniak und äthylen-di-methylencarbonures Aethylen.*

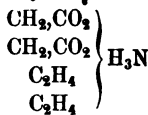
Uebergiesst man die genannte Verbindung in einem verschliessbaren Gefäss mit dem vierfachen Volumen Ammoniak, so bilden sich nach Verlauf mehrerer Tage schöne Krystalle und in der Flüssigkeit bleibt eine beim Abdampfen ebenfalls krystallisirende Substanz. Der erstere Körper ist in Wasser unlöslich, besitzt einen, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 59,5° zu einem Oel, das erst bei 53° wieder erstarrt, krystallisirt in rhombischen Tafeln und hat die Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> :

	Ber.	Gef.		
		I.	II.	III.
C <sub>8</sub> =	61,1	60,9	60,6	60,8
H <sub>15</sub> =	9,6	9,6	9,6	9,8
N =	8,9	—	—	9,1
O <sub>4</sub> =	20,4	—	—	—
	<u>100,0</u>			

Es kann diese Verbindung betrachtet werden als *Aethylen-di-methylencarbon-Aethylenammoniak*.



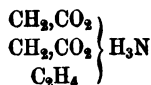
oder als *Di-äthylen-di-methylencarbon-Ammoniak*



An der Luft zersetzt sich die Verbindung, wobei wie es scheint, Ammoniak frei wird, und das ursprüngliche Aethylen-salz wieder gebildet wird. Ebenso zersetzt sie sich bei längerem Erhitzen auf 100° bei höherem Druck. Ein Krystall, auf feuchtes Lakmuspapier gelegt, röthet dasselbe. Die in Wasser lösliche krystallisirbare Verbindung ist in reinem Zustande geruchlos, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90° und sublimirt allmählich bei 100° in langen Nadeln. Die Zusammensetzung ist  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$  :

	Ber.	Gef.
$\text{C}_6$ =	55,8	55,1
$\text{H}_{11}$ =	8,5	8,4
$\text{N}$ =	10,9	11,7
$\text{O}_4$ =	24,8	—
	100,0	

Diese Verbindung kann betrachtet werden als Aethylen-di-methylencarbon-Ammoniak



Von Interesse ist das Vorkommen der Aethylen-di-methylencarbonsäure im Harn eines Diabetikers. Der Harn zeigte auf Zusatz von Eisenchlorid, eine dunkelbraunrothe ins Violett sich hinüberziehende Färbung, die wesentlich von der rein braunrothen der Essigsäure abwich. Durch Destillation grösserer Mengen dieses Harns konnten einige Grammen einer angenehm ätherisch, ähnlich dem Ameisenäther und dem Aceton riechenden Flüssigkeit erhalten werden, die grösstentheils bei 58,5° siedete, indem gegen das Ende der Destillation das Thermometer auf 80° stieg. Die Analyse führte auf das bei 56° siedende Aceton, welches jedoch noch mit etwas Alkohol vermischt war. Das Studium des äthylen-

di-methylencarbonsauren Natrons und besonders die oben beschriebene Zersetzung der Säure in Kohlensäure, Alkohol und Aceton gab für das Auftreten jener beiden Körper zuletzt Aufklärung. Auch der Harn notorischer Säuffer giebt die gleiche Reaction.

*Dehydracetsäure.* Bei Beschreibung der Darstellung der Aethylen-di-methylencarbonsäure aus dem Natronsalz durch Behandeln sowohl mit Salzsäuregas, als im Kohlensäurestrom, wurde bereits eine andere dabei auftretende Säure erwähnt, die bei 260° siedet. Zu ihrer Darstellung löst man den nach dem Erhitzen des Natronsalzes im Kohlensäurestrom bleibenden, bräunlich zusammengesinterten Rückstand, der viel kohlen-saures Natron enthält in Wasser, entfernt mit Aether einen Theil des Farbstoffes, und scheidet dann mit Salzsäure oder Essigsäure die Säure ab, löst die entstandenen Krystalle in Aether und reinigt die nach dem Verdampfen desselben zurückbleibende, in der Kälte feste Masse durch öfteres Ausziehen mit Wasser, welches den grössten Theil der Farbstoffe zurücklässt, oder durch wiederholte Destillation. Die Analysen führen zu der Formel  $C_2H_2O_2$  oder, nach der Zusammensetzung der Salze,  $C_8H_8O_8$ .

	Ber.	Gef.		
		I.	II.	III.
$C_8 =$	57,1	57,1	57,2	56,1
$H_8 =$	4,8	5,0	4,9	4,9
$O_8 =$	38,1	—	—	—
	<u>100,0</u>			

Die mit I bezeichnete Säure ist aus Wasser umkrystallirt, II ist destillirte und III sublimirte Säure. Da die Zusammensetzung gleich der der Essigsäure von zwei Aequivalenten Wasser ist, so ist der Name *Dehydracetsäure* bis zur näheren Kenntniss der Constitution gerechtfertigt.

Die Dehydracetsäure krystallisirt in nadel- oder tafelförmigen rhombischen Krystallen und schmilzt bei 108,5°—109°, bei welcher Temperatur sie auch bereits sich zu verflüchtigen beginnt. Sie siedet bei 269,6° corr. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, 1000 Th. Wasser von 6° lösen 1 Th. Säure, reichlicher in heissem; in kaltem Alkohol ist sie

gleichfalls schwer, in heissem leicht löslich, in Aether ebenfalls leicht löslich.

In Barytwasser löst sich die Säure leicht, und bei Gegenwart von überschüssiger Säure erhält man beim Verdampfen über Schwefelsäure das Barytsalz in rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen der Lösung zum Kochen scheidet sich kohlen-saurer Baryt ab. Das Salz hat die Zusammensetzung  $\text{BaO}, \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7 + 2\text{HO}$ , es verliert sein Krystallwasser erst bei  $150^\circ =$

	Ber.	Gef.
$\text{C}_8$	= 37,8	37,8
$\text{H}_9$	= 3,6	3,5
$\text{O}_9$	= 28,4	—
$\text{BaO}$	= 30,2	30,0
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0	

*Dehydracetsaures Natron* bildet sich beim Neutralisiren einer siedenden Lösung von kohlen-saurem Natron mit der Säure und Eindampfen über Schwefelsäure. Es sind lange in Wasser leicht lösliche Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{NaO}, \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7 + 4\text{HO}$ . Ber. 15,9 p.C. Wasser, gef. 15,8 p.C. bei  $150^\circ$ .

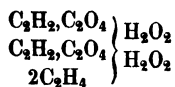
*Dehydracetsaurer Kalk* wird mit Kalkhydrat bereitet und hat die Zusammensetzung  $\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7$  bei  $150^\circ$ . Ber. 15,0 p.C. Kalk, gef. 15,0 p.C.

Dehydracetsaurer Baryt giebt mit essigsauerm Zinkoxyd einen weissen krystallinischen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, mit essigsauerm Kupferoxyd einen grünen beim Kochen violett werdenden Niederschlag und mit salpetersauerm Silberoxyd in nicht zu verdünnten Lösungen lange weisse federartige Krystalle.

Die bei der Darstellung der Dehydracetsäure beim Abscheiden mittelst Säure mitgefällten zwei harzartigen Producte, von denen das eine in Aether unlöslich, das andere darin löslich ist, wurden schliesslich noch untersucht und dabei das in Aether unlösliche Product bei gleichem Wasserstoffgehalt kohlenstoffreicher als die Dehydratsäure gefunden, das in Aether lösliche dagegen kohlenstoff- und wasserstoffreicher.

Durch Einwirkung von Kalium auf Bernsteinsäureäther

erhielt Fehling einen nach dem Reinigen in schönen atlasglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der die Zusammensetzung  $C_3H_4O_3$  besass und sich durch Erhitzen mit Alkalien in Alkohol und bernsteinsaures Salz zersetzte. Wird das Mischungsgewicht zu  $C_{12}H_{16}O_{12}$  angenommen, so kann man die Substanz entweder als Di-bernsteinsäureäther (Di-acetylendicarbonsaures Aethylen =  $C_2H_2, C_2O_4$  )  $\left. \begin{array}{l} H_2O_2 \\ H_2O_2, 2(C_2H_4) \end{array} \right\}$  oder als Di-äthylen-di-bernsteinsäure (Di-äthylen-di-acetylendicarbonsäure) =



ansehen.

(Hieran schliesst sich eine sehr scharfe Kritik zweier ebenfalls die Einwirkung von Natrium auf Aetherarten behandelnden Arbeiten von Wanklyn, Frankland und Duppa. Wanklyn hat die Wirkung des Natriums auf Valeriansäureäther und die Darstellung des säurebildenden Radicals Valeryl beschrieben. Zur Controle dieser Arbeit hat Greiner auf des Verfassers Veranlassung die Wirkung des Natriums auf Valeriansäureäther zu studiren begonnen. Es entwickelt sich demnach bei dieser Reaction stets nur sehr wenig Wasserstoff, das Metall bleibt blank und endlich, besonders bei Gegenwart von gewöhnlichem Aether, scheidet sich ein weisses krystallinisches Salz ab. Nachdem alles Natrium verschwunden, wird der Aether im Wasserbad abdestillirt, worauf sich auf Wasserzusatz ein öliges Product abscheidet, während das Natronsalz einer festen schön krystallisirenden Säure in Lösung geht. Das ölförmige Product besteht wie es scheint zum grössten Theil aus dem Amyl-äthervaleral Alsberg's, welches zwischen 240—260° siedet. Daneben treten noch Valeraldehyd und unveränderter Valeriansäureäther auf.)



## XIII.

## Notizen.

## 1) Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch Colloidmembranen

hat Graham (Proc. roy. soc. 15, p. 223) Versuche angestellt. Er fand, dass durch dünne Kautschukwände Luft in der Weise diffundirt, dass in einen damit geschlossenen luftverdünnten Raum ein 41,6 p.C. Sauerstoff haltendes Gemisch eindringt, während die gewöhnliche Luft 21 p.C. führt. Zur Anstellung der Versuche kann man sich mit grossem Vortheil der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem durch Anfüllen mit Sägespänen vor dem Zusammenfallen geschützten dünnen Kautschukballon bedienen, indem man das durch die Fallröhre mit herunter gerissene Gasgemisch direct durch das umgebogene Ende derselben in ein Gasometer leitet. Eine ähnliche Absorption und Condensation, wie sie hier für Sauerstoff durch Kautschuk stattfindet, ist bekanntlich von Deville und Troost für Wasserstoff durch glühendes Platin und Eisen nachgewiesen.

Bei beginnender Rothglühhitze absorbirt Platin als Draht oder als Blech das 3,8fache seines Volumens an Wasserstoff, gehämmertes Palladium dagegen bei einer Temperatur unter  $100^{\circ}$  das 643fache. Für Stickstoff und Sauerstoff war dagegen das Absorptionsvermögen gleich Null. Um die Absorption möglich zu machen, scheint ein gewisser Grad von Porosität nöthig zu sein, denn geschmolzenes Palladium absorbirte nur das 68fache, schwammförmiges nur das 90fache seines Volumens an Wasserstoff. Platinmohr absorbirt bekanntlich mehrere hundert Mal sein Volumen desselben Gases. Auf der grossen Leichtigkeit, mit welcher Kohlenoxydgas von weichem Eisen bei schwacher Rothgluth aufgenommen wird, scheint hauptsächlich die Möglichkeit der Verstählung durch Cämentirung zu beruhen, indem sich, wenn die Temperatur alsdann steigt, die Hälfte des vorhandenen Kohlenstoffes mit dem Eisen verbindet. Schwammiges Silber enthielt in einem Falle 7,49 Volumen Sauerstoff.

## 2) Analysen von Bronzen,

die in England neuerdings gefunden worden sind, theilt A. H. Church (Journ. chem. soc. 2, III, p. 215) mit. Die Bronzen bestanden in einigen Nadeln (I und II), die wahrscheinlich römischen Ursprungs sind und zwei aus keltischer Zeit stammenden Armbändern (III und IV) und enthielten:

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer . .	84,27	84,90	86,49	88,19
Zink . .	14,70 *)	13,00 *)	1,44	9,13
Zinn . .	2,36	1,03	6,76	3,64
Blei . .	—	1,07	4,41	—
	101,33	100,00	99,10	100,96

## 3) Ein Kupfererz

von Monte-Leccia auf Corsica ist von Mène (Compt. rend. t. 63, p. 53) untersucht worden. Es war nach der Formel  $\text{FeS}_2\text{CuS}$  oder  $\text{FeS}_2\text{Cu}_2\text{S}$  zusammengesetzt, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	I.	II.	III.		
Kupfer . .	0,500	0,498	0,503	0,140	3
Eisen . .	0,154	0,153	0,156	0,047	1
Gangart . .	0,081	0,082	0,077	—	
Schwefel . .	0,263	0,267	0,264	0,140	3
Verlust . .	0,002				
	1,000				

Es entspricht diese Zusammensetzung nach Abzug der Beimengung der des Buntkupferkieses, dem das Mineral auch äusserlich gleicht.

## 4) Einen Limonit von Botallak

hat A. H. Church untersucht (Journ. chem. soc. 2, III, p. 214). Derselbe war von gleichmässiger rostbrauner Farbe, theilweise durchscheinend, besass das spec. Gew. 2,69 und enthielt, nach Abzug des hygroscopischen Wassers:

	Ber.	Gef.
	$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	
Eisenoxyd . .	74,77	73,73
Wasser . .	25,23	24,40
	100,00	

\*) Nebst etwas Eisen.

Der Verlust erklärt sich aus nicht bestimmten kleinen Mengen Phosphorsäure und organischer Substanz.

### 5) Ueber einen schwarzen Spinell

aus dem Departement der Haute-Loire berichtet Pisani (Compt. rend. t. 63, p. 49). Derselbe kommt als Bestandtheil des Lherzolit in schwarzen oktaëdrischen Krystallen mit scheinbar angeschmolzener Oberfläche, in der Grösse von 5—20 Mm. vor, ist völlig undurchsichtig, besitzt Glasglanz, ritzt Quarz und hat das spec. Gew. 3,871 in der schwarzen, oder 3,868 in einer braunrothen Varietät. Er ist nach der Formel  $(MgFe)(AlFe)$  zusammengesetzt:

		Sauerstoff	Verhältnisse	
Thonerde . . .	59,06	27,50	30,71	3
Eisenoxyd . . .	10,72	3,21		
Eisenoxydul . . .	13,60	3,02	9,90	1
Magnesia . . .	17,20	6,88		
	<u>100,58</u>			

### 6) Die Darstellung von Acetylen

gelang P. de Wilde (Bullet. soc. chim. Mars 1866, p. 172) durch Zerlegung des Elaylchlorürs  $C_2H_4Cl_2$  in lebhafter Rothglühhitze. Indessen trat neben der freiwerdenden Salzsäure auch noch Kohle, ein chlorhaltiges Gas, Wasserstoff und Sumpfgas auf, ein Zeichen, dass eine tiefer gehende Zersetzung stattgefunden. Aus 100 Grm. der Flüssigkeit konnten nur zwei Liter Acetylen erhalten werden. Ein gleiches Resultat gab die Verbindung  $C_2H_3Cl$ .

Auch bei der Verbrennung eines Gemisches von 1 Vol. ölbildendem Gas mit 2 Vol. Chlorgas tritt Acetylen auf, ebenso ist es in der Flamme des brennenden Elayls und des vorher durch Kupferlösung gereinigten Leuchtgases vorhanden.

## XIV.

Ueber einige Verbindungen und Derivate der  
Glyoxylsäure.

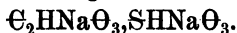
Von

H. Debus.

(Journ. chem. soc. 2, III, 193.)

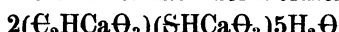
Organische Körper einfacher Zusammensetzung, wie Sumpfgas, Aethylen, Alkohol und Essigsäure verdienen, abgesehen von ihrem sonstigen Werthe, besonders deshalb ein eingehendes Studium, weil sie die Verbindungsglieder zwischen den unorganischen und den complicirteren organischen Verbindungen bilden. Auch Glyoxylsäure, welche zur Oxalsäure in demselben Verhältniss steht, wie Schwefelsäure zu schwefliger Säure, und zur Glykolsäure wie Aldehyd zu Alkohol, gehört ebenfalls hierher, und von diesem Gesichtspunkt aus, wurden die folgenden Versuche unternommen.

*Glyoxylsäure und saures schwefligsaures Natron.* Eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, mit dem vierten Theile ihres Volumens an wasserfreier Glyoxylsäure versetzt, scheidet nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kleine farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle darstellt, welche beim Uebergiessen mit Schwefelsäure schweflige Säure entwickeln. Kali oder Ammoniak verändern die wässrige Lösung nicht, essigsaures Bleioxyd bringt darin einen dicken, weissen Niederschlag hervor. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt der Körper. Die Analyse liess ihn als eine Verbindung von glyoxylsaurem Natron mit saurem schwefligsaurem Natron erkennen:



In schwefliger Säure löst sich glyoxylsaurer Kalk rasch auf, und aus der Lösung erhält man durch Abdampfen im Wasserbad und Umkrystallisiren schöne farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Mit Schwefelsäure giebt die Lösung einen Niederschlag von Gyps und es wird schweflige Säure frei, Kalkwasser, oder Chlorbaryum und Ammoniak erzeugen

einen weissen Niederschlag, kohlensaurer Kalk zersetzt die Lösung nicht. Das Salz ist nach der Formel

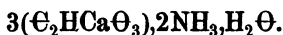


zusammengesetzt. In der Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung wurde, wie zu erwarten war, Glyoxylsäure nachgewiesen.

Entsprechend der Bildung von Glyoxylsäure aus Aethylalkohol, wird die homologe Säure  $\text{C}_3\text{H}_4\Theta_3$  aus dem Alkohol  $\text{C}_3\text{H}_5\Theta$  entstehen müssen. Da indessen Propylalkohol nur schwierig zu beschaffen ist, so wurde die Darstellung der Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_4\Theta_3$  aus Milchsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure versucht, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Als nun der Versuch in Gegenwart von Alkohol wiederholt wurde, bildete sich eine Säure, welche mit Kalk behandelt, einen weissen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Ca}_2\Theta_7$  gab. Es ist diess also wahrscheinlich eine Verbindung von glyoxylsaurem mit milchsäurem Kalk und Wasser,  $\text{C}_2\text{H}\text{Ca}\Theta_3, \text{C}_3\text{H}_5\text{Ca}\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$ . Die Lösung der Verbindung giebt mit Kalkwasser einen anfangs in Essigsäure löslichen Niederschlag, der aber nach einiger Zeit, oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$  darin unlöslich wird. Dieselbe Eigenschaft besitzen die löslichen Glyoxylate.

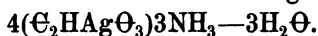
*Glyoxylsaurer Kalk und Ammoniak.* Versetzt man eine möglichst concentrirte Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak in heissem Wasser mit Chlorealcium, so entsteht eine durchsichtige Gallert, die so dick ist, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne befürchten zu müssen, dass etwas herausfällt. Nach und nach bilden sich kleine weisse, undurchsichtige Punkte in der Masse, dieselben vermehren und vergrössern sich bald und schliesslich besteht das Ganze aus kleinen prismatischen Krystallen, die in allen ihren Eigenschaften mit dem glyoxylsauren Kalk übereinstimmen. Setzt man neben dem Chlorealcium noch essigsäures Ammoniak zu dem glyoxylsauren Ammoniak, so bildet sich im Verlauf eines Tages ein weisser, aus glyoxylsaurem Kalk und Ammoniak bestehender Niederschlag, den man auch erhält, wenn man zu glyoxylsaurem Ammoniak essigsäuren Kalk und so viel Ammoniak bringt, um die Flüssigkeit neutral zu halten. Die Verbindung

löst sich wenig in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure und wird beim Reiben im Mörser stark elektrisch. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie wie Zunder, mit Zurücklassung von kohlensaurem Kalk. Die Zusammensetzung war



Als eine Lösung dieses Körpers mit soviel oxalsaurem Ammoniak versetzt wurde, um zwei Drittel des Kalks zu fällen, schieden sich aus dem im luftleeren Raume eingedampften Filtrat kleine prismatische Krystalle ab, die beim Umkrystallisiren zwei verschiedene Salze lieferten, indem dabei zuerst glyoxylsaure Kalk und später glyoxylsaures Ammoniak auskrystallisirte. Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt und fällt nun das Filtrat vollständig mit Ammoniak aus, so erhält man die Verbindung  $3(\text{C}_2\text{HCaO}_3)2\text{NH}_3$ .

*Glyoxylsaures Silberoxyd und Ammoniak.* Eine concentrirte Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak giebt mit Silbernitratlösung einen krystallinischen Niederschlag von glyoxylsaurem Silberoxyd, der bei Gegenwart von anderen Ammoniaksalzen in der Lösung auch Ammoniak enthält. Die Verbindung explodirt beim Erhitzen. Zusammensetzung



*Glyoxylsaures Bleioxyd* ist ein schwerer weisser Niederschlag, der mit Bleizucker in einer Lösung von glyoxylsaurem und essigsäurem Ammoniak entsteht, und die Zusammensetzung  $7(\text{C}_2\text{HPbO}_3)2\text{NH}_3 - 2\text{H}_2\text{O}$  hat. Durch Reiben im Mörser wird es stark elektrisch.

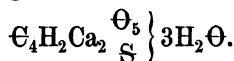
Bei einer Temperatur von  $100^\circ$  zersetzt sich das glyoxylsaure Ammoniak, indem es sich bräunt. Die Zersetzungsproducte reagiren sauer, sind indessen noch nicht näher untersucht.

Die Ammoniakverbindungen der glyoxylsauren Salze werden durch Hitze leicht zersetzt, ebenso durch einige Reagentien, wie z. B. Salpetersäure, die Zersetzungsproducte waren aber nie in einem für die weitere Untersuchung nöthigen Zustand der Reinheit zu erhalten. Bringt man eine Lösung von  $3(\text{C}_2\text{HCaO}_3)2\text{NH}_3$  mit Aetzkali zur Trockne, so färbt sich der Rückstand bei höherer Temperatur schön pur-

purroth, indem viel Ammoniak frei wird. Diese rothe Substanz ist sehr veränderlich und tritt stets nur in sehr geringer Menge auf.

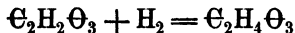
*Jodwasserstoffsäure* in zugeschmolzenen Röhren mit glyoxylsaurem Kalk längere Zeit auf  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  erhitzt, zersetzt den letzteren theilweise.

*Schwefelwasserstoffgas* in concentrirte Glyoxylsäurelösung geleitet, zersetzt dieselbe scheinbar nicht, verdampft man aber die damit gesättigte Lösung im luftleeren Raume oder über Schwefelsäure, so verwandelt sich das Ganze bald in eine Krystallmasse, die so zerfliesslich ist, dass sie durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann. Entsprechend verhält sich glyoxylsaurer Kalk. In Alkohol ist die neugebildete Verbindung unlöslich und wird dadurch aus der Mutterlauge gefällt. Man erhält so eine in Wasser mit blassrother Farbe lösliche Substanz, das Kalksalz einer Säure, welche zu der Glyoxylsäure in demselben Verhältniss steht, wie die Thiaccetsäure zur Essigsäure. In Berührung mit Wasser wird sie erst weich und plastisch, später löst sie sich. Mit essigsauerm Zink oder Aetzsublimat giebt die Lösung einen weissen, mit essigsauerm Bleioxyd oder Silbernitrat einen gelben, und mit Kupfervitriol einen schwarzen Niederschlag. Die Silber- und Bleiniederschläge werden nach und nach schwarz, der Bleiniederschlag sofort bei  $100^{\circ}$ . Salzsäure verändert die Lösung nicht, Ammoniak fällt einen weissen Niederschlag, und Kalkwasser verhält sich wie gegen glyoxylsauren Kalk. Wie von anderen schwefelhaltigen Verbindungen, wird auch von dieser Jod sofort entfärbt, ebenso Eisenchlorid. Durch Kochen zersetzt sich die Lösung, sie wird gelb, setzt krystallinischen oxalsauren Kalk ab und eine neue, nicht krystallisirbare Verbindung tritt auf. Auf Platinblech verbrennt die Substanz wie Zunder, und entwickelt, unter theilweisem Luftabschluss erhitzt, einen an Mercaptan erinnernden Geruch. Die Zusammensetzung ist:

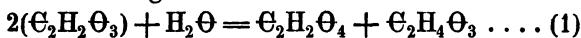


Zink zersetzt Glyoxylsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher bei  $80^{\circ}$  ohne Wasserstoffentwicklung, die

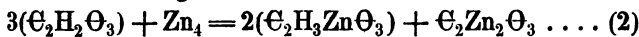
Flüssigkeit wird gelb und schliesslich ist alle Glyoxylsäure verschwunden. Aus der Lösung kann das Zink durch Versetzen mit kohlen-saurem Kalk und Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die so erhaltene freie Säure löst kohlen-sauren Kalk und liefert dann ein in der Form und Zusammensetzung dem glykolsauren Kalk entsprechendes Salz. Die Glykolsäure kann sich aus Glyoxylsäure auf mindestens zweierlei verschiedene Weisen bilden, einmal durch Wasserstoffaufnahme:



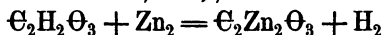
und sodann durch eine nach folgender Gleichung vor sich gehende Zersetzung:



Bei Gegenwart von Zink konnte die Zersetzung entweder nach der Gleichung:

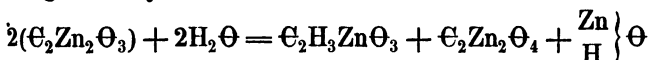


(Ann. d. Ch. u. Pharm. 110, 326); oder nach folgender

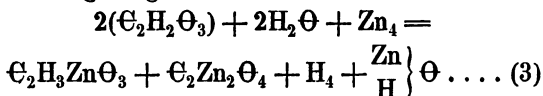


vor sich gehen.

Da nun Glyoxylate mit mehreren Atomen Metall bei höherer Temperatur sich leicht zersetzen, und zwar unter Bildung von Glykolsäure und Oxalsäure nach der Gleichung:



so kann die Wirkung von Zink auf Glyoxylsäure durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



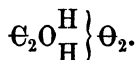
Directe Versuche über das Mengenverhältniss der Producte zeigten, dass die Zersetzung nach Gleichung (2) vor sich geht.

Bereits vor einigen Jahren wurde auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche zwischen den Zersetzungsproducten des Alkohols mit Salpetersäure: Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure einerseits und Benzylalkohol, Bittermandelöl und Benzoësäure andererseits stattfindet. Ebenso wie in ihren Formeln zeigen sie nun auch in ihrem chemischen Verhalten



viel Aehnliches. Kalihydrat zerlegt Glyoxylsäure in Glykol- und Oxalsäure und Bittermandelöl in Benzylalkohol und Benzoësäure, verdünnte Salpetersäure oxydirt Glyoxylsäure zu Oxalsäure und Bittermandelöl zu Benzoësäure. Nach Friedel bildet Bittermandelöl durch Wasserstoffaufnahme Benzylalkohol und aus den obigen Versuchen geht hervor, dass Glyoxylsäure durch Wasserstoffaufnahme Glykolsäure bildet. Glykolsäure kann daher als der Alkohol der Oxalsäure und Glyoxylsäure als das Aldehyd beider betrachtet werden. Es spricht für diese Ansicht besonders einmal die grosse Verwandtschaft zwischen Glyoxylaten mit Sulfiten, der Austausch des Sauerstoffs der Säure gegen Schwefel bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, und endlich die Bildung von Ammoniakverbindungen.

Die rationelle Formel für Glyoxylsäure, durch welche sowohl die Zweiatomigkeit der Säure, als ihre Mittelstellung zwischen Glykol- und Oxalsäure ausgedrückt wird, würde zu schreiben sein :




---

## XV.

### Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols.

Ausgehend von theoretischen Betrachtungen über die Atomigkeit der Elemente, insonderheit von der tetraffinen Natur des Kohlenstoffs, mit welcher die Constitution der sogenannten aromatischen Verbindungen in Einklang zu bringen war, haben A. Kekulé und Aug. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 129 u. 219) eine Anzahl Substitutionsproducte des Benzols theils neu dargestellt, theils schon bekannte näher untersucht, um an ihnen die Zulässigkeit der theoretischen Annahmen über die mechanische atomische Constitution jener Verbindungen zu erhärten. Es handelte sich darum, durch Versuche mittelst Substituierung möglicher Weise Thatsachen zu gewinnen, die einen Beleg dafür oder dawider gäben, ob die 6 Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichwerthige

Plätze einnehmen oder nicht. In Bezug auf das Detail der Speculation und die Schlüsse, welche aus den Versuchen zu ziehen sind, verweisen wir auf das Original und bemerken nur, dass Kekulé zu der Annahme für die gleichwerthige Stellung der Wasserstoffatome hinneigt und die wenigen Fälle von Isomerien unter den Substitutionsproducten aus der Verschiedenheit der relativen Stellung, der den Wasserstoff ersetzenden Atome oder Radicale erklärt.

#### Jodsubstitute des Benzols.

Die bisher von Schützenberger (dies Journ. 84, 184) dargestellten Jodbenzole waren auf indirecte Weise erhalten. Kekulé hat zuerst eine einfache Methode der Jodirung in der gleichzeitigen Anwendung von Jod und Jodsäure ausfindig gemacht. Jod allein ist deshalb ohne Wirkung, weil wie der Vf. schon früher beobachtete, alle Jodsubstitute durch Jodwasserstoff zersetzt und rückwärts substituirt werden.

*Monojodbenzol*,  $C_6H_5J$ , bildet sich leicht, wenn 20 Th. Benzol, 15 Th. Jod und 10 Th. Jodsäure bis 200—240° erhitzt werden. Man wäscht das Product mit Wasser und Alkali und destillirt es. Zwischen 180—190° geht das Monojodbenzol über, im Rückstand bleibt viel Bi- und etwas Trijodbenzol. Das durch wiederholte Rectification gereinigte Monojodbenzol ist farblos, wird aber schnell schwachroth; es siedet bei 188,2° (corrigirt), hat bei 15° C. spec. Gew. = 1,833 und erstarrt noch nicht bei — 18°. Es ist offenbar identisch mit Schützenberger's Präparat, trotz der kleinen Abweichungen im Siedepunkt und spec. Gew.

Durch Natriumamalgam oder durch wässrige Jodwasserstoffsäure bei 250° wird es wieder in Benzol verwandelt, dagegen zerlegt es sich weder durch schmelzendes Kalihydrat noch durch weingeistiges Ammoniak bei 250°. — Durch concentrirte Salpetersäure geht es in *Mononitro-Monojodbenzol* über,  $C_6H_4(NO_2)J$ , gelbe Nadeln von 171,5° Schmelzpunkt und ohne Zersetzung flüchtig.

*Bi- und Trijodbenzol* bilden sich, wenn Monojodbenzol eben so wie oben angegeben, mit Jod und Jodsäure

erhitzt wird. Destillirt man das gewaschene Product, so geht zuerst flüssiges Monojodbenzol über, dann erstarrendes Bi- und Trijodbenzol, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist schwer von einander zu trennen sind.

Das *Bijodbenzol*,  $C_6H_4J_2$ , bildet weisse dem Naphthalin gleichende Blätter, die bei  $127^\circ$  schmelzen und bei  $285^\circ$  (correctirt) sieden. (Schützenberger giebt an Schmelzpunkt  $122^\circ$ , Siedepunkt  $250^\circ$ .)

Das *Trijodbenzol*,  $C_6H_3J_3$ , bildet kleine Nadeln von  $76^\circ$  Schmelzpunkt. Unverändert flüchtig.

#### Bromsubstitute des Benzols.

Diese sind speciell von A. Mayer studirt worden und zwar so weit er sie selbst darstellte, wählte er als Ausgangspunkt die Phenylsäure.

*Monobrombenzol* (Phenylbromid),  $C_6H_5Br$ , sowohl von Couper und von Fittig aus Benzol und Brom, wie von Riche aus Phenylsäure und Bromphosphor dargestellt, ist identisch, obwohl der Siedepunkt von Couper zu  $150^\circ$ , von Fittig zu  $152$ — $154^\circ$ , von Riche zu  $155$ — $166^\circ$  angegeben wird. Mayer giebt dafür  $156,5^\circ$  an, ohne zu bemerken, auf welche Weise er das Präparat darstellte. Das Nitroproduct desselben siehe unten.

*Bibrombenzol* (Bromid der einfach gebromten Phenylsäure),  $C_6H_4Br_2$ , wurde aus Monobromphenylsäure mit Hilfe von Fünffachbromphosphor bereitet und zwar durch Destillation in einem Apparat, dessen sich Körner (s. nachsteh. Abh. p. 139) zur Darstellung der gebromten Phenylsäuren bediente. Man trug in die Retorte zuerst Dreifachbromphosphor, dann die nöthige Menge Brom und zuletzt die abgewogene Menge Monobromphenylsäure ein. Ueber freiem Feuer erhitzt, gehen zuerst Bromwasserstoff und Phosphoroxybromid über und zuletzt das eigentliche Product. Man wäscht mit Wasser und Natronlauge, rectificirt im Wasserstoffstrom und krystallisirt das Product aus Weingeist um.

Das Bibrombenzol scheidet sich in glänzenden, sehr zerbrechlichen Blättern oder Schuppen aus, die bei  $88,5^\circ$  schmelzen und bei  $218$ — $219^\circ$  sieden. Seine Entstehung erklärt sich

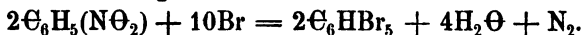
so:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}\Theta + \text{PBr}_5 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{HBr} + \text{P}\Theta\text{Br}_3$ . Doch findet die Reaction nicht immer so statt, sondern es kommt bei rascher Destillation auch Tetrabrombenzol vor, welches seine Entstehung der zuvor gebildeten Tribromphenylsäure verdankt:  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\Theta + \text{PBr}_5 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4 + \text{HBr} + \text{P}\Theta\text{Br}_3$ .

*Tribrombenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ , gewann Mayer durch Behandlung der Dibromphenylsäure mit Phosphorbromid,  $\text{PBr}_5$ , auf ganz ähnliche Art wie das vorige Product. Mitscherlich beschreibt es als Flüssigkeit, Lassaigue, Riche und Bérard als festen Körper. Eben so wie die letzteren Mayer. Aus Aether-Weingeist umkrystallisirt, bildet es büschelförmig vereinte, weisse Nadeln von gewürzigem Geruch, die schon bei  $50^\circ$  prachtvoll sublimiren, bei  $275^\circ$  sieden und bei 44 bis  $45^\circ$  schmelzen. Das Destillat ist Tage lang flüssig, ehe es erstarrt. Sie lösen sich leicht in Aether, kochendem Weingeist und sehr leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

*Tetrabrombenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$ , stellte Mayer aus der Tribromphenylsäure und Phosphorbromid wie das vorige dar, nur wurde das mit Natronlauge und Wasser gewaschene Product nicht destillirt, sondern mit Weingeist wiederholt ausgekocht. Die erkaltende Lösung setzt schöne glänzende Nadeln des Tetrabromids ab, welche in Wasser nicht, in kaltem Alkohol kaum, in heissem ziemlich, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht sich lösen. Sublimirt werden sie sehr schön und lang und besitzen dann  $98,5^\circ$  Schmelzpunkt. Körner beobachtete an einem auf dieselbe Art dargestellten Product  $96^\circ$  Schmelzpunkt, Kekulé an einem aus Nitrobenzol gewonnenen (s. unten)  $140—137^\circ$ . Da Riche und Bérard ihr aus Brom und Bibrombenzol erhaltenes Tetrabrombenzol in Flocken sublimiren und bei  $100^\circ$  schmelzen sahen, so glaubt der Vf., dass diese und Kekulé's Verbindung von der seinigen verschieden und mit ihr nur isomer seien.

Ein *Pentabrombenzol* gelang Mayer nicht darzustellen und überhaupt war die Ausbeute aller genannten Bromsubstitute sehr schlecht, weil das meiste Material als phosphorsaure Phenyläther in der Retorte zurückblieb. Dagegen gewann Kekulé das

Pentabrombenzol auf eine Weise, die man sonst für unanwendbar hielt, nämlich durch Einwirkung des Broms auf Nitrobenzol in zugeschmolzenen Röhren. Die Reaction verläuft etwa nach folgendem Schema :



Indessen entsteht auch und zwar in überwiegender Menge dabei Tetrabrombenzol.

Das Pentabrombenzol ist in kaltem Alkohol nicht, in siedendem nur wenig, in Benzol reichlich löslich, am schönsten krystallisirt es aus heissem Gemisch von Benzol und Alkohol in schönen seideglänzenden Nadeln, die jenseits 240° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Es ist beachtenswerth, dass die Schmelzpunkte derjenigen Benzolderivate, in denen 3 Atome Wasserstoff substituirt sind, niedriger liegen als die derjenigen, in welchen nur 2 Atome vertreten sind.

#### Nitrobromsubstitute des Benzols.

Diese Verbindungen hielt Kekulé von besonderer Wichtigkeit, weil sie auf mannigfaltige Art und mit verschiedenen isomeren Substanzen darstellbar sind.

*Mononitro - Monobrombenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}\Theta_2)\text{Br}$ , schon von Couper beschrieben, erhielt Kekulé leicht durch Behandlung des Monobrombenzols mit Salpetersäure. Weisse Nadeln von 125° Schmelzpunkt, in kochendem Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Mayer giebt als Schmelzpunkt 124,5° an für sein aus Phenylbromid erhaltenes Product und Griess 126° für sein aus der Platinbromidverbindung des  $\alpha$  Diazonitrobenzols gewonnenes (s. dies. Journ. 96, 379).

*Binitro - Monobrombenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\Theta_2)\text{Br}$ , bildet sich bei Behandlung des Monobrombenzols mit Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäurehydrat ( $\text{H}\ddot{\text{N}}\ddot{\text{N}}$ ) und fällt auf Zusatz von Wasser als gelbes langsam erstarrendes Oel. Aus Alkohol scheidet es sich in grossen gelben Krystallen von 72° Schmelzpunkt aus. Mayer giebt für das aus Phenylbromid gewonnene 71° Schmelzpunkt an.

*Mononitro - Dibrombenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\Theta_2)\text{Br}_2$ , welches schon

Riche und Bérard darstellten, bildet sich leicht bei Einwirkung von Salpetersäure und Bibrombenzol. Weisse Platten oder Nadeln von 84° Schmelzpunkt. Genau dieselben Eigenschaften fand Mayer an seinem aus Phenylbromid gewonnenen Präparat.

*Mononitro-Tribrombenzol*,  $C_6H_2(N\Theta_2)Br_3$ , erhielt Mayer durch Behandeln von Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure. Es scheidet sich bei Wasserzusatz als fester gelber Körper aus und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen gelben glänzenden Nadeln, die leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sich lösen und bei 97° schmelzen.

*Binätro-Tribrombenzol*,  $C_6H(N\Theta_2)_2Br_3$ , gewann Mayer durch Erwärmen der vorigen Verbindung mit rauchender Schwefel- und Salpetersäure. Gelbliche glänzende Schuppen, die bei 125° schmelzen und schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff sich lösen.

*Mononitro-Tetrabrombenzol*,  $C_6H(N\Theta_2)Br_4$ , stellte Mayer durch Erwärmen von Tetrabrombenzol mit rauchender Salpetersäure dar. Ein weisser krystallinischer Körper, schwer in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol, leicht in Aether löslich. In Flocken sublimirbar. Schmelzpunkt 88°.

## XVI.

### Einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols.

Die Gedanken, welche Dr. W. Körner bei Untersuchung über diesen Gegenstand leiteten (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 197), waren die Kekulé's, dass die aromatischen Verbindungen ihren Stammkörper im Benzol haben, dessen Wasserstoff durch Elemente, wie durch zusammengesetzte Atomgruppen ersetzbar ist. Eine solche Gruppe ist das Hydroxyl,  $H\Theta$ , mittelst dessen aus Benzol die Phenylsäure,  $C_6H_5(H\Theta)$ , wird, und wenn weitere Atome Wasserstoff dadurch ersetzt werden, Brenzcatechin,  $C_6H_4(H\Theta)_2$ , Pyrogallussäure,  $C_6H_3(H\Theta)_3$  etc. Der Vf. stellte sich nun die Aufgabe, aus einem schon hydroxylhaltigem Derivat des Benzols, dem Phenylalkohol, weitere hydroxylreichere darzustellen und umgekehrt auch das

Hydroxyl durch Chlor, Brom etc. zu ersetzen. Auf letztem Wege musste man dann zu Verbindungen gelangen, die mit den direct aus Benzol dargestellten Substitutionsproducten identisch sind, oder aber auch nur isomer damit.

Hauptsächlich sind es die Bromsubstitute, welche der Vf. untersucht hat und als Material zur Darstellung diente eine sehr schön krystallisirte, weisse Phenylsäure aus der Fabrik Donny's.

*Monobromphenylsäure.* Wenn man einen mit Bromgas gesättigten Luftstrom in abgekühlte Phenylsäure führt, so entweichen Bromwasserstoff und das diesen absorbirende Wasser sondert reichliche Flocken und Fäden von Tribromsäure ab. Der rückständige Theil der Phenylsäure enthält hauptsächlich Monobromphenylsäure, aber auch höher gebromte. Man löst diesen in verdünnter Natronlauge, fällt ihn durch Salzsäure, wäscht mit Wasser und unterwirft im luftverdünnten Raum der Destillation. Um einen solchen Raum zu erzeugen, combinirt der Vf. einen Kolben mit Kühlrohr und zwei hintereinander liegende Vorlagen, von denen die letztere in ihrem zweiten Tubus ein 30 Zoll langes Glasrohr enthält, welches in einem halb mit Quecksilber, halb mit Kalilauge gefüllten Cylinder eintaucht. Der dreifach durchbohrte Kork des Kolbens führt in der einen Bohrung ein Thermometer, in der andern das in den Kühler mündende Glasrohr und in der dritten ein Zuleitungsrohr für trockne Kohlensäure, mit welcher vor dem Beginn der Destillation der ganze Apparat angefüllt wird. Ist diess geschehen, so setzt man den oben erwähnten Cylinder unter, so dass zuerst die Kalilauge das lange Glasrohr absperrt, erhitzt irgend einen Theil des Apparats vorübergehend und lässt die eindringende Kalilauge zu einem Theil in die hinterste Vorlage treten und erhöht hierauf den Cylinder so, dass das Glasrohr nun durch das Quecksilber abgesperrt wird. Der Vorgang ist selbstverständlich, eine Zeichnung des Apparats giebt das Original.

Unter 22 Mm. Druck siedet die Monobromphenylsäure constant bei  $132^{\circ}$ , unter 9 Mm. Druck bei  $118^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sie sich. Rein ist sie eine farblose,

ölige Flüssigkeit von 1,6606 spec. Gew. bei  $+30^{\circ}\text{C}$ . (Wasser von  $0^{\circ}=1$ ). Bei  $-18^{\circ}$  erstarrt sie noch nicht. Die geringste Menge Staub färbt sie braun. Sie ist von unangenehmem Geschmack, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Auf der Haut zieht sie sofort weisse Blasen. Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}$ . Ihre Alkalisalze sind sehr löslich. Cahours, der die Säure aus Bromsalicylsäure darstellte, sagt von ihr nur, dass sie eine farblose Flüssigkeit bilde.

Der Methyläther derselben ist ein dünnes, farbloses Liquidum von brennend gewürzhaftem Geschmack und  $223^{\circ}$  Siedepunkt.

Mit weingeistiger Kalilauge bis  $180^{\circ}$  erhitzt, verwandelt sich die Säure in rosensaures Kali oder wenn Kali überschüssig da ist, in Phenylsäure.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure, in welcher Salpeter gelöst ist, geht die Monobromphenylsäure in Brompikrin und eine Brombinitrophenylsäure über, deren Kalisalz  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2\text{K}$ , aus heissem Wasser in grün metallisch glänzenden, rothen Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser oder kochendem Weingeist sehr wenig löslich, in der Hitze verpuffend. Die durch Salzsäure daraus abgeschiedene Säure krystallisirt in goldgelben langen Nadeln von  $78^{\circ}$  Schmelzpunkt, die an der Luft roth werden, die Haut gelb und dann roth färben, in kaltem Wasser wenig sich lösen und vorsichtig erhitzt, unverändert flüchtig sind. Ob diese Säure mit Laurent's Binitrophenylsäure identisch oder nur isomer sei, ist fraglich. Laurent's Kalisalz ist nicht wasserfrei.

*Bibromphenylsäure*, welche Cahours aus Bibromsalicylsäure erhielt, stellte der Vf. aus Phenylsäure oder Monobromphenylsäure und Brom auf die obige Weise dar. Die unter 11 Mm. Druck bei  $154^{\circ}$  übergehende Parthie für sich aufzufangen, liefert die Bibromphenylsäure in atlasglänzenden Krystallen von  $40^{\circ}$  Schmelzpunkt, unangenehmem anhaftenden Geruch, unlöslich in Wasser, dagegen äusserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Luftdruck zum grossen Theil unzersetzt.



Das Kalisalz aus genau äquivalenten Mengen beider dargestellt, bildet zerfliessliche Warzen. Der *Methyläther* krystallisirt aus Weingeist in perlglänzenden Schuppen, von 59° Schmelzpunkt und 272° Siedepunkt, identisch mit Cahours' *Bibromanisol*.

Durch Schwefelsäure und Salpeter verwandelt sie sich in *Bibromnitrophenylsäure*, die aus Weingeist unrein in gelben Warzen, aus ihrem Kalisalz durch Salzsäure abgeschieden, in grossen, gelben Prismen von 119° Schmelzpunkt anschießt. Das *Kalisalz*,  $C_6H_2Br_2(N\Theta_2)K\Theta$ , welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter und in Weingeist noch leichter mit rother Farbe löslich ist, bildet schöne, scharlachrothe Nadeln mit grünem Metallglanz. Das *Barytsalz* scheidet sich aus heisser Lösung in rothen Nadelchen, das *Silbersalz* als braunrother Niederschlag aus. Der *Methyläther* schießt aus heissem Weingeist in langen, farblosen, demantglänzenden Nadeln an.

*Tribromphenylsäure*, schon lange durch Laurent, Cahours und Erdmann bekannt, bereitete der Vf. durch Eintropfen von Brom in anfangs abgekühlte, dann erwärmte Phenylsäure. Die seideglänzenden Nadeln, die aus weingeistiger Lösung anschiessen, haben 95° Schmelzpunkt.

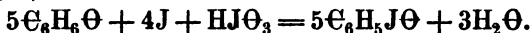
*Tetrabromphenylsäure* wurde gewonnen durch Erhitzen reiner Tribromphenylsäure mit 1 Aequivalent Brom in zugeschmolzener Röhre bis 180°, so lange noch Bromwasserstoff sich bildet. Das mit Wasser gewaschene Product krystallisirt man mit Thierkohle und Weingeist bis zur Farblosigkeit um, verwirft den ersten und letzten Anschuss und sublimirt den mittleren. Das aus Weingeist umkrystallisirte Sublimat bildet Nadeln der reinen Tetrasäure von 120° Schmelzpunkt.

*Pentabromphenylsäure* bildet sich beim Erhitzen der vorigen oder der Tribromphenylsäure mit überschüssigem Brom bei 210—220°. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in grossen demantglänzenden Nadeln, die bei 225° schmelzen und vorsichtig erhitzt, schneeartig sublimiren. Sie bildet schwer lösliche Salze.

Mit starker Salpetersäure erwärmt, löst sie sich roth auf

und giebt neben Brompikrin gelbe, glänzende Schuppen von Bromanil.

*Monojodphenylsäure* bereitete der Vf. durch Einwirkung von Jod, Jodsäure und Phenylalkohol bei Gegenwart überschüssigen, verdünnten Alkalis.



Bei Zusatz von Salzsäure fällt ein dunkles Oel, aus welchem durch kochendes Wasser und ein wenig Weingeist die Trijodphenylsäure ausgezogen wird. Löst man dann den Rückstand in Kali und fällt wieder durch Salzsäure, so erhält man die Monojodsäure farblos und im Winter erstarrt. Sie riecht unangenehm, bildet mit Alkalien Salze, wird durch Salpetersäure zersetzt, durch Salpeter-Schwefelsäure aber in ein krystallisirbares Nitroproduct verwandelt.

*Trijodphenylsäure* bildet sich besonders leicht auf die vorhin angegebene Art bei veränderten Mengenverhältnissen. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, manchmal wie Benzoësaure, schmilzt bei 156°, riecht schwach unangenehm und zersetzt sich bei der Sublimation.

Durch schmelzendes Aetzkali, welches bei 165° flüssig ist, wird, wie schon Lautemann beobachtete, die Monojodphenylsäure in Brenzcatechin und wie der Vf. fand, in Hydrochinon verwandelt. Man trennt beide von einander durch Bleizuckerlösung, wodurch Brenzcatechinblei niederfällt und im Filtrat Hydrochinon bleibt. Der Bleiniederschlag gab nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats Krystalle von Oxyphenylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , die Eisenchlorid dunkelgrün und Kali grün färbten, Silberoxyd reducirten und bei 107° schmolzen. Das farblose Hydrochinon schmolz bei 165°, färbte Kali braun, hatte die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  und liess sich in grünes Hydrochinon überführen.

#### Einwirkung des Bromphosphors auf die gebromten Phenylsäuren.

Wenn Monobromphenylsäure gelinde mit Fünffach-Bromphosphor erhitzt wird, so wirken 2 Aequivalent Brom ein und es entsteht ein höher gebromtes Product:



Wird aber sogleich stark erhitzt, dann entstehen Phosphoroxbromid und verschiedene Bromsubstitute des Benzols. Aus der Tribromphenylsäure bildet sich *Tetrabrombenzol*, welches aus Weingeist in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt und von dem direct aus Benzol gewonnenen, isomeren Product (s. vorst. Abh. p. 137) sich durch einen niedrigeren Schmelzpunkt von  $96^{\circ}$  unterscheidet.

---

## XVII.

### Untersuchungen über Isomalsäure.

von

**Dr. Hermann Kämmerer.**

(Aus dessen Habilitationsschrift zur Erlangung der *venia docendi* a. d. Universität Marburg.)

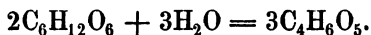
Diese lange zurückgehaltenen Mittheilungen muss ich leider mit dem Geständnisse einleiten, trotz vielfacher Versuche über die Entstehung der Isomalsäure nur negative Angaben darüber geben zu können. Wie schon aus einer vorläufigen Mittheilung\*) bekannt ist, fand ich diese Säure in den Niederschlägen, welche sich in dem „Silberbade“ des Herrn Hofphotographen Albert in München als Bodensatz abgeschieden hatten, in Form eines sehr charakteristischen Silbersalzes. Es lag die Vermuthung nahe, die neue Säure möge durch die oxydirende Einwirkung des salpetersauren Silbers aus einer derjenigen Substanzen entstanden sein, welche dem Silberbade zugesetzt zu werden pflegen. Als solche wurden Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Milchzucker bezeichnet. In einer Probe der Mutterlauge, aus welcher sich im Laufe einiger Monate in einer verkorkten Flasche ein grosser, heller, wohlausgebildeter Krystall von isomalsaurom Silber abgeschieden hatte, vermochte ich von allen diesen Stoffen nur Milchzucker und freie Isomalsäure neben Salpetersäure und salpetersaurom Silber, und zwar in folgenden Gewichtsverhältnissen aufzufinden:

---

\*) Dies. Journ. 88, 321. Vergleiche auch über Nichtidentität von Isomalsäure und Diglykolsäure, Ann. d. Chem. u. Pharm. 181, 372.

- 3,8 p.C. AgNO<sub>3</sub>,  
 1,3 „ Milchzucker (mittelst der Fehling'schen Probe  
 bestimmt),  
 1,8 „ Isomalsäure (als Bleisalz gewogen),  
 93,1 „ Wasser mit wenig freier Salpetersäure.

Ausserdem konnte ich mich auch von der Abwesenheit der anderen genannten Substanzen sicher überzeugen, und vermuthete daher zunächst, die Isomalsäure werde durch die oxydirende Einwirkung von Salpetersäure und salpetersaurem Silber auf Milchzucker, etwa nach folgender Gleichung entstanden sein:



Directe Versuche, bei denen die Verhältnisse, wie sie das Silberbad in Bezug auf Temperatur und Gehalt der Lösungen bietet, genau eingehalten waren, erwiesen jedoch diese Annahme als eine irrige. — Nachdem ich ermittelt hatte, die Photographen bedienten sich häufig statt des Milchzuckers des Honigs, stellte ich auch mit Fruchtzucker, der aus Honig gewonnen war, und später noch mit Traubenzucker analoge Versuche an, allein ebenfalls ohne Resultat. — Endlich suchte ich unter denselben Bedingungen aus Citronensäure isomalsaures Silber darzustellen\*), erhielt aber nur citronensaures Silber, welches jedoch im äusseren Ansehen dem isomalsauren Silber so auffallend glich, dass ich zweifelhaft wurde, ob meine Säure nicht Citronensäure gewesen sei, eine Täuschung, die um so leichter hätte stattfinden können, als die analytischen Zahlenresultate für Citronensäure und ihre Salze von denen für Isomalsäure und Isomalate nur sehr wenig verschieden sind. Ein vergleichendes Studium beider Säuren beseitigte indess jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit.

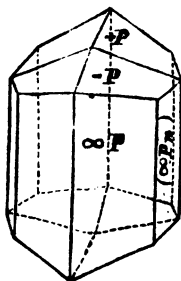
Nach meinen mannigfachen Versuchen hege ich nun die sehr gegründete Vermuthung, die Isomalsäure finde sich in dem Saft der Citronen oder der käuflichen Citronensäure, die dem Silberbade zugesetzt zu werden pflegen, in geringen Mengen bereits fertig gebildet vor, und werde durch den

---

\*) Die Entstehung der Isomalsäure aus Citronensäure wäre nach folgender Gleichung möglich:  $3C_6H_8O_7 + H_2O = 3C_4H_6O_5.$

langen Gebrauch darin nur accumulirt\*). Bei einem Verbräuche von vielen Pfunden Silbernitrats in einer Woche, wie in der grossartigen Anstalt des Herrn Albert, lässt sich wohl die Ansammlung von ein paar Hundert Grammen isomalsäuren Silbers im Jahre auf diese Weise annehmen. Ich war leider nicht in der Lage, mir genügend grosse Mengen Citronensaftes verschaffen zu können, um die Isomalsäure darin aufzusuchen.

*Isomalsäure.* — Die Säure erhielt ich aus dem fein zerriebenen, in Wasser vertheilten Silbersalze durch Behandeln entweder mit Schwefelwasserstoff, oder mit Salzsäure. Die Zersetzung mit Salzsäure in der Wärme geht rascher und sehr nett, weil sich das Silbersalz in der zuerst frei gewordenen Säure leicht auflöst. Nach dem Filtriren erhält man auf dem Wasserbade zuerst eine zähe, aufschäumende Flüssigkeit,



die bei längerem Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure, bei starker Bewegung oft plötzlich durch die ganze Masse entweder strahlig krystallinisch erstarrt, oder in gut ausgebildeten, durchsichtigen, wasserfreien Krystallen anschießt. Herr Prof. Carius hatte die Güte, dieselben zu bestimmen; er bezeichnet sie als monoklinödrische Combinationen, ähnlich denen des

Augit:  $\infty P. (\infty P n). + P. - P.$  wie die beistehende Figur, also von den complicirteren rhombischen Formen der Citronensäure leicht und sicher zu unterscheiden. Seine Messungen ergaben im Mittel aus je vier Beobachtungen, welche bis zu 45' differiren, weil die Krystalle nur unvollkommen spiegeln:

$$\begin{aligned} \infty P : \infty P \text{ im klinodiagonalen Hauptschnitt} &= 104^{\circ}, \\ (\infty P n) : (\infty P n) \text{ im orthodiagonalen Hauptschnitt} &= 156^{\circ}, \\ + P : + P &= 155^{\circ} 10', \\ - P : - P &= 154^{\circ} 15'. \end{aligned}$$

\*) Diese Vermuthung schliesst jedoch keineswegs die Möglichkeit aus, dass die Isomalsäure aus der käuflichen Weinsäure stamme, denn auch diese bildet bekanntlich einen starken Verbrauchsartikel der Photographen.

Herr Prof. Jolly fand bei einer gefälligen Prüfung die concentrirte wässerige Lösung der Säure unwirksam auf den polarisirten Lichtstrahl.

Die Isomalsäure ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; in feuchter Luft trüben sich die Krystalle bald, ohne zu zerfliessen. Ihr Schmelzpunkt liegt wie der der Diglykolsäure genau bei  $149^{\circ}$ , allein sie kann im Gegensatz zu dieser nach dem Schmelzen nicht mehr krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen auf  $160^{\circ}$  verhält sie sich wie Citronensäure; sie giebt Wasser aus, welches gleichzeitig mit einem gelblich gefärbten Oele überdestillirt und in der Vorlage nach einiger Zeit mit diesem zu grossen hellen Tafeln erstarrt, einer zweiten neuen Säure, die ich *Pyrisomalsäure* nennen und unten weiter besprechen will; wenn die Temperatur bis  $200^{\circ}$  gestiegen ist, geht wenig mehr, als ein brenzliches, dunkel gefärbtes Oel über, während sich in der Retorte lockere Kohle ausscheidet.

Die Isomalsäure giebt nach dem Neutralisiren mit Baryum- und Bleilösungen weisse, amorphe, auch in kochendem Wasser fast völlig unlösliche Niederschläge, mit Calcium- und Silberlösungen eben solche, die aber bei längerem Erwärmen mit Wasser krystallinisch werden. Sie sind alle in freier Isomalsäure sehr leicht löslich. Kupfer- und Eisenlösungen werden durch sie nicht gefällt; sie verhindert aber nicht die Fällung des Eisenoxydes durch Alkalien, wie die Citronensäure.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd lieferten 0,3309 Grm. der Säure 0,4350  $\text{CO}_2$  und 0,1373  $\text{H}_2\text{O}$ , übereinstimmend mit der Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  \*).

		Ber.	Gef.
$\text{C}_4$	48	35,82	35,84
$\text{H}_6$	6	4,48	4,61
$\text{O}_5$	80	59,70	—
	<u>134</u>	<u>100,00</u>	

*Isomalsäures Ammonium*. — Durch Neutralisiren der Isomalsäure mit Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade lässt sich kein neutrales Salz erhalten. Es bleibt eine

\*)  $\text{C} = 12$ ;  $\text{O} = 16$  u. s. w.

sauer reagirende zähe Flüssigkeit zurück, die nach mehrtägigem Stehen an der Luft zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt, dem sauren isomalsauren Ammonium von der Zusammensetzung  $C_4H_5(NH_4)O_5 + 2H_2O$ .

Durch eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Dumas erhielt ich aus 0,2274 Grm. 13,63 C.C. Stickgas bei  $4,4^{\circ} C.$  und 0,4694 Druck, entsprechend 7,56 p.C. N, während die gegebene Formel 7,49 p.C. N verlangt.

Dieses Salz schmilzt beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  und zersetzt sich schon bei geringer Steigerung der Temperatur unter Verkohlung. Die Bildung eines amidartigen Körpers konnte dabei nicht beobachtet werden (diese Versuche sind nur mit wenigen Grammen Materials ausgeführt). Dass das Asparagin sich von der Isomalsäure werde ableiten lassen, war nach der optischen Untersuchung derselben nicht mehr wahrscheinlich. Die optische Indifferenz der Bernsteinsäure lässt die Vermuthung von Kolbe, das Asparagin möge Amidobernsteinsäure sein und sich aus Brombernsteinsäure darstellen lassen, gleichfalls in hohem Grade zweifelhaft erscheinen. Viel eher liesse sich wohl seine Entstehung bei der Einwirkung eines geeigneten Reductionsmittels auf die optisch-wirksamen Ammoniumderivate der Weinsäure erwarten.

Das saure isomalsäure Kalium, aus dem neutralen Salze durch Hinzufügen der berechneten Menge Säure dargestellt, erscheint nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade als eine zähe Masse, die nach sehr langem Stehen etwas krystallinisch wird, aber in keinem zur Analyse tauglichen Zustande erhalten werden konnte. Es ist fast in jeder Menge Wasser löslich, aber nicht zerfliesslich.

Das neutrale Kaliumsalz, durch Einwirkung von wässrigem Jodkalium auf das fein zertheilte Silbersalz erhalten, erscheint unter dem Mikroskop in strahlenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Es ist in Alkohol unlöslich, an der Luft zerfliesst es rasch.

0,9767 Grm. im luftfreien Raume getrocknet gaben 0,6370 ClKa, entsprechend 34,23 p.C. Ka. Die Formel  $C_4H_4Ka_2O_5 + H_2O$  verlangt 34,33 p.C. Ka.

Das *neutrale Calciumsalz* wurde durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser als ein weisser, zuerst amorpher, bei längerem Erhitzen mit Wasser in zugespitzten rhombischen Täfelchen krystallisirender Niederschlag erhalten. Er ist in siedendem, wie in kaltem Wasser gleich unlöslich.

1,6544 Grm. hatten nach vierstündigem Erhitzen auf 150° 0,2092 an Gewicht verloren; bei längerem Erhitzen auf 225° zeigte sich keine Gewichtsabnahme mehr. Die Zusammensetzung  $C_4H_4Ca_2O_5 + H_2O$  verlangt 12,00 p.C.  $H_2O$ . Der Versuch ergab 12,65 p.C.  $H_2O$ .

*Isomalsaures Baryum*, durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser erhalten, ist ein in kochendem Wasser nur sehr wenig lösliches amorphes Pulver, das sich beim Trocknen etwas gelb färbt.

*Isomalsaures Blei* ist in Wasser und in Essigsäure vollkommen unlöslich; es konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gaben 0,5569 Grm. 0,2832  $CO_2$  und 0,0547  $H_2O$ .

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung  $C_4H_4Pb_2O_5$ .

		Ber.	Gef.
$C_4$	48	14,14	13,87
$H_4$	4	1,18	1,09
$Pb_2$	207	61,11	—
$O_5$	80	23,57	—
	339	100,00	

Das *isomalsaure Quecksilberoxydul*, durch Vermischen der Lösungen von isomalsaurem Kalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten, erschien weiss, flockig und schwer löslich.

Das *neutrale isomalsaure Silber* bildete, wie ich es aus dem Atelier des Herrn Albert erhielt, warzenförmig krystallisirte schwere Krusten, die gewöhnlich oberflächlich geschwärzt, häufig aber auch ganz weiss, einmal sogar durchscheinend und opalisirend waren. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, in Ammoniak und freier Isomalsäure sehr leicht auf und scheidet sich beim Neutralisiren der Lösungen zuerst amorph aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch,



beim Erwärmen sehr rasch. Die Krystalle erscheinen dann unter dem Mikroskope als an den Enden schief zugespitzte Prismen. Durch Kochen mit Wasser oder wässerigem Ammoniak erleidet es keine Veränderung. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen für sich unter sehr lebhaftem Sprühen und hinterlässt reines weisses Silber in feinsten Zertheilung.

1. Aus 0,3601 Grm. Substanz erhielt ich 0,2870 ClAg und 0,0075 Ag = 62,07 p.C. Ag.
2. Aus 0,5944 Grm. Substanz 0,4803 ClAg und 0,0067 Ag = 61,94 p.C. Ag.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben

1. 0,7387 Grm. Substanz 0,3915 CO<sub>2</sub> und 0,0827 H<sub>2</sub>O = 14,45 p.C. C und 1,24 p.C. H.
2. 1,4710 Grm. Substanz 0,7683 CO<sub>2</sub> = 14,24 p.C. C und 0,1673 H<sub>2</sub>O = 1,26 p.C. H.

Diese Zahlen sind der Formel C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsprechend.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C <sub>4</sub>	48	13,79	14,45	14,24
H <sub>4</sub>	4	1,15	1,24	1,26
Ag <sub>2</sub>	216	62,07	62,07	61,94
O <sub>5</sub>	80	22,99	—	—
<hr/>		<hr/>		
348		100,00		

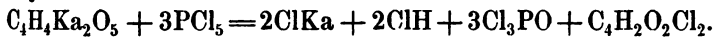
*Isomalsäures Aethyl* erhielt ich durch Erwärmen von Jodäthyl und isomalsäurem Silber im zugeschmolzenen Rohre auf 100° und Ausziehen des Productes mit Aether nach dem Verjagen des letzteren als eine schwere, zähe, hellgelbe Flüssigkeit von schwachem, aber sehr angenehmem Obstgeruche. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren und bleibt bei — 20° noch flüssig.

Die Analyse gab keine genauen Resultate, da der Aether Spuren von Phosphorsäure aus dem zu seiner Darstellung verwendeten, nicht ganz reinen Jodäthyl aufgenommen hatte: sie ergab aber sehr genau das relative Verhältniss des Kohlenstoffgehalts zu dem des Wasserstoffs, und bewies somit, dass keine Verwechslung mit Citronensäure vorliege.

Beim Erhitzen dieses Aethers mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entsteht eine *Aethersäure der Isomal-*

*säure*, die nach langem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raume eine sehr zähe, dunkel gefärbte Masse bildete. Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° im Rohre zerfiel sie in Jodäthyl und Isomalsäure. Durch Erhitzen des Aethers mit weingeistiger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhielt ich nach dem Verjagen des Alkohols und des überschüssigen Ammoniaks neben etwas kohligter Materie nur saures isomalsaures Ammonium.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf isomalsaures Kalium sehr heftig ein, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entsteht *Isofumarylchlorid*, Salzsäure, Chlorkalium und Phosphoroxchlorid:



Da dieses Chlorid sich nicht unzersetzt destilliren lässt, wurde es nach dem Abdestilliren des Phosphoroxchlorides aus der zurückgebliebenen Masse mit Aether ausgezogen und durch Erwärmen von diesem befreit. Es blieb als eine stark braun gefärbte, höchst unangenehm und betäubend riechende Flüssigkeit zurück, die sich nur nach langem Erhitzen mit Wasser vollständig zersetzen liess, wobei, wie aus dem Fumarylchloride Fumarsäure, eine der Fumarsäure isomere Säure erhalten wurde, die ich *Isofumarsäure* nennen will\*).

Diese Säure krystallisirt in harten warzenförmigen, denen der Jodsäure ähnlichen Krystallbündeln, die sich unter dem Mikroskope als aus äusserst dünnen Blättchen oder nadelförmigen schmalen Prismen zusammengesetzt erwiesen.

Die neutrale Lösung der Isofumarsäure giebt mit den Lösungen von Baryum und Blei weisse amorphe Niederschläge, die sich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und freier Isofumarsäure leicht lösen. Silbernitratlösung wird davon nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt.

Die Analyse dieser Säure lieferte keine exacten Resultate; sie erwies sich als mit Phosphorsäure verunreinigt und konnte wegen Mangel an Material nicht in grösserer, zur Reinigung nöthigen Menge dargestellt werden.

\*) In der citirten vorläufigen Mittheilung nannte ich sie weniger bezeichnend Isomaleinsäure.

Das *neutrale isofumarsaure Kalium* kann im luftfreien Raume nur sehr schwierig krystallisirt erhalten werden und war zur Analyse nicht tauglich.

Das *neutrale Baryumsalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher, amorpher Niederschlag.

Es gaben beim Behandeln mit Schwefelsäure im Platintiegel 0,8771 Grm. Substanz 0,8213 Grm.  $\text{Ba}_2\text{SO}_4 = 55,06$  p.C. Ba, während die Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Ba}_2\text{O}_4$  54,58 p.C. Ba verlangt.

Das *Kupferoxydsalz* erhielt ich durch Neutralisiren der Säure mit Kupferoxydhydrat und Verdampfen auf dem Wasserbade in schmutzig-grünen krystallinischen Rinden, die sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft rasch zerfliessen.

Das *neutrale isofumarsaure Blei* gleicht dem entsprechenden Baryumsalze.

Ich erhielt aus 0,5778 Grm. des Salzes 0,5306  $\text{SPb}_2\text{O}_4 = 63,75$  p.C. Pb, und aus 0,3902 Grm. Substanz 0,3821  $\text{SPb}_2\text{O}_4 = 64,53$  p.C. Pb. Die Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Pb}_2\text{O}_4$  verlangt 64,4 p.C. Pb.

Das *Silbersalz*, durch Behandeln der freien Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt, kann im luftfreien Raume in durchsichtigen Rinden krystallisirt erhalten werden. Es ist sehr zerfliesslich und zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder für sich sehr leicht unter Ausscheidung von metallischem Silber.

Amidartige Verbindungen konnten durch die Einwirkung von Isofumarylchlorid auf trockenes Ammoniakgas, kohlen-saures Ammonium, wässrige und alkoholische Ammoniaklösung nicht erhalten werden, obwohl es auf alle diese Substanzen unter starker Wärmeentwicklung einwirkt.

Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $126^\circ$  wirkte bei zweitägigem Erhitzen auf  $150^\circ$  nicht auf Isomalsäure ein. Die Identität der zurück erhaltenen Säure und der angewandten wurde durch die charakteristischen physikalischen Eigenschaften, die entscheidenden Reactionen und die Analyse des Bleisalzes erkannt.

Das durch trockene Destillation der Isomalsäure erhaltene Anhydrid der Pyrisomalsäure krystallisirt in der Vorlage nach längerem Stehen zu grossen farblosen Krystallen von Pyrisomalsäure, die unter dem Mikroskope als lange, vierseitige, strahlig vereinigte rhombische Säulen erschienen, an welchen häufig die stumpfen Längskanten durch zwei Flächen ersetzt sind. Bei sehr langem Stehen an der Luft zerfliessen die Krystalle wieder und können dann durch Verdunsten auf dem Wasserbade nicht wieder gewonnen werden, da sie sich mit den Wasserdämpfen vollständig verflüchtigen.

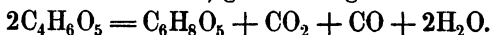
Die Pyrisomalsäure bildet beim Neutralisiren mit Kalkwasser ein fast unlösliches, krystallinisches Kalksalz. Durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Barytwasser entsteht ein gleichfalls sehr schwer lösliches, aber amorphes Baryumsalz. Beim Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Pyrisomalsäure mit Silbernitratlösung erhält man das Silbersalz in Form einer kleisterähnlichen Masse, die sich beim Kochen mit Wasser unter Silberausscheidung zersetzt. In einer Lösung von essigsäurem Blei erzeugt die Pyrisomalsäure einen zuerst sehr voluminösen Niederschlag, der bei längerem Erwärmen mit Wasser körnig-krystallinisch wird. Ich musste mich leider wegen Mangel an genügendem Material auf die Analyse dieses mir dazu besonders geeignet erscheinenden Salzes beschränken.

1. 0,4830 Grm. Substanz gaben 0,3982  $\text{SPb}_2\text{O}_4 = 56,32$  p.C. Pb.
2. 0,6130 Grm. Substanz gaben 0,5045  $\text{SPb}_2\text{O}_4 = 56,23$  p.C. Pb.
3. 0,4847 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3397  $\text{CO}_2 = 19,56$  p.C. C. und 0,0666 p.C.  $\text{H}_2\text{O} = 1,53$  p.C. H.
4. 0,6940 Grm. Substanz gaben ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt 0,3909  $\text{CO}_2$ , die Wasserbestimmung ging verloren.

Aus diesen Zahlen lässt sich für das pyrisomalsäure Blei nur die Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Pb}_2\text{O}_5$  ableiten.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C <sub>6</sub>	72	19,73	19,56	19,34
H <sub>6</sub>	6	1,64	1,53	—
Pb <sub>2</sub>	207	56,71	56,32	56,23
O <sub>5</sub>	80	21,92	—	—
		365	100,00	

Die Pyrisomalsäure hätte demnach die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> und entstünde aus zwei Molekülen Isomalsäure, während gleichzeitig Kohlensäure (die unter den Destillationsproducten in reichlicher Menge nachgewiesen wurde), Kohlenoxyd und Wasser austreten, gemäss folgender Gleichung:



Die Isomalsäure zerfällt also bei der trockenen Destillation nicht analog der Aepfelsäure, sondern ähnlich wie die Weinsäure; die Pyrisomalsäure ist mit dem Anhydrid der Weinsäure (Tartrelsäure) homolog:



So erscheint die Pyrisomalsäure als erstes Verbindungs-glied zwischen der Gruppe der Weinsäure und der Citronensäuregruppe. Sie bietet ausserdem sehr beachtenswerthe Beziehungen zu den nächststehenden Fruchtsäuren dar, indem sie mit der Sorbinsäure, der Carballylsäure und der Citronensäure eine Reihe bildet, die ich eine „Oxyreihe“ nennen will, zu welcher in der Familie der Weinsäure eine Parallelreihe existirt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

*Weinsäurereihe.*

Einbasisch:  
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> — Crotonsäure  
Zweibasisch:  
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> — Bernsteinsäure  
Zweibasisch-Dreiatomig:  
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> — Aepfelsäure  
Zweibasisch-Vieratomig:  
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> — Weinsäure

*Citronensäurereihe.*

Einbasisch:  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> — Sorbinsäure  
Zweibasisch:  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> — Pyrisomalsäure  
Dreibasisch:  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> — Carballylsäure  
Dreibasisch-Vieratomig:  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> — Citronensäure.

Diese Reihen sind ersichtlich noch lückenhaft, allein die Existenz der Pyrisomalsäure deutet an, dass auch die drei

fehlenden Glieder der Citronensäurereihe existiren können. Die beiden der Sorbinsäure zunächst stehenden Glieder, ihre Mono- und Dioxysäure,  $C_6H_8O_3$  und  $C_6H_8O_4$ , wird man voraussichtlich aus ihren Bromsubstitutionsproducten, wenn es gelingt, diese darzustellen, erhalten. Sie finden sich wahrscheinlich auch vorübergehend in dem Saft der reifenden Vogelbeeren, der im unreifen Zustande vorzüglich Sorbinsäure, in der Reife dagegen Citronen- und Aepfelsäure, aber keine Sorbinsäure mehr enthält. Die Darstellung des letzten noch fehlenden Gliedes der Citronensäurereihe,  $C_6H_8O_8$ , (Oxycitronensäure), lässt sich aus der noch nicht bekannten, aber sehr wahrscheinlich darstellbaren Dibromcarballylsäure erwarten. Ich will hier bemerken, dass ich vergebens versuchte, eines der niederen Glieder der Citronensäurereihe aus Citronensäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu gewinnen. Die Citronensäure wird dabei theils in Aconitsäure, hauptsächlich aber unter Bildung beträchtlicher Mengen von Kohlensäure in Citraconsäure übergeführt.

Eine dritte Oxyreihe findet sich in der Familie der Brenzweinsäure.

Einbasisch:

$C_5H_8O_2$  — Angelicasäure.

Zweibasisch:

$C_5H_8O_4$  { Lipinsäure,  
Brenzweinsäure.

Zweibasisch-(?)atomig:

$C_5H_8O_5$  { Citramalsäure von Carius,  
Oxypyroweinsäure von Simpson.

Zweibasisch-Vier(?)atomig:

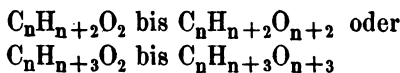
$C_5H_8O_6$  { Citraweinsäure von Carius,  
Homoweinsäure von Kekulé,  
Glykoläpfelsäure von Löwig.

Die dieser Reihe angehörige Brenzweinsäure enthält gerade die Elemente von  $CO_2$  weniger als die Carballylsäure; sie ist schon durch ihre von Kekulé gelehrtete Entstehung aus Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure mit der Familie der Citronensäure, in welche die Carballylsäure zählt, genetisch verknüpft.

Es existiren ferner noch zwei entsprechende Oxyreihen von Anhydriden in den beiden Familien der Citronensäure und der Weinsäure.

$C_4H_4O_3$ — Bernsteinsäureanhydrid.	$C_6H_6O_4$ *)
$C_4H_4O_4$ — Maleïnsäure.	$C_6H_6O_5$ — Carballylsäureanhydrid.
$C_4H_4O_5$ — Tartreلسäure.	$C_6H_6O_6$ — Aconitsäure
	$C_6H_6O_7$ — Anhydrid der noch unbekanntten Oxycitronensäure.

Aus der Betrachtung der mitgetheilten Oxyreihen scheint hervorzugehen, dass allgemein die Säuren von der Zusammensetzung:



existiren oder doch zu existiren vermögen, der Sauerstoffgehalt sich jedoch nicht über das in den letzten Formeln ausgedrückte Verhältniss steigern, denselben vielmehr in einigen Fällen nicht erreichen könne (in der Reihe der Anhydride).

Die niedersten Glieder dieser Reihen mit 1 Aeq. O scheinen keine Säuren, sondern Aldehyde zu sein, wie das Angelicaldehyd,  $C_5H_8O$ .

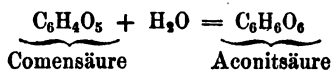
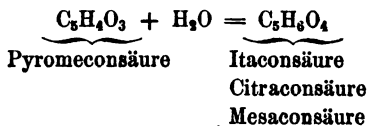
Die hier aufgestellten Reihen lassen sich nicht unpassend mit den Reihen vergleichen, welche nach aufsteigendem Sauerstoffgehalte geordnet, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Chlors, Jods und Phosphors bilden. So besitzt auch das Stickoxyd einen aldehydartigen Charakter, indem es sich mit schwefligsauren Alkalien verbindet, wie die organischen Aldehyde.

Die Glieder der Meconsäuregruppe zählen unstreitig auch zu den eigentlichen Fruchtsäuren, ihre Zersetzungsproducte mit Kali und Salpetersäure sind wesentlich dieselben, wie die aller übrigen Fruchtsäuren. Die Comensäure,  $C_6H_4O_5$ , enthält die Elemente von  $H_2O$  weniger, als die Aconitsäure, und könnte wahrscheinlich durch Addition von Unterchlorig-

\*) Das zweite Chlorsubstitutionsproduct des Moleküls  $C_6H_6O_4$ ,  $C_6H_4Cl_2O_4$  ist von Liés-Bodart (Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, 327) als zweibasische Säure durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schleimsäure erhalten worden.

säurehydrat indirect in eine Säure von der Zusammensetzung der Aconitsäure verwandelt werden.

Die Pyromeconsäure steht in derselben Beziehung zu den Pyrosäuren der Aconitsäure, und an dieser die schöne Reaction von Carius zu versuchen, wäre wegen der sich in diesem Falle darbietenden Isomerieen von ganz besonderem Interesse.



Die von Kekulé entdeckte Aconsäure erscheint als Oxy-säure der Pyromeconsäure.




---

## XVIII.

### Mittheilungen

aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

(April 1866.)

(Fortsetzung von Bd. 99, 65 dies. Journ.)

---

### VII. Beiträge zur Kenntniss der Titansäure.

Von

Dr. V. Merz \*).

Das Titan steht in der Gruppe des Siliciums wohl dem Zinn am nächsten. Die vielfache Uebereinstimmung der beiden Körper beobachten wir auch im Vorkommen von je zwei, äusserlich schon sehr verschiedenen Säuremodificationen.

Während unsere Kenntniss der beiden Zinnsäuren zu befriedigender Abrundung gediehen ist, vermischen wir eine entsprechende Beleuchtung der isomeren Titansäuren; darauf

---

\*) Aus dessen Inaugural-Dissertation; Zürich, Mai 1864.



bezügliche Angaben sind theils widersprechend, theils fehlen sie auch ganz.

Bei der Schwierigkeit, gut charakterisirte Salze dieser Säuren darzustellen, war ich zunächst auf das Studium ihrer Hydrate bedacht, womit ich die gelegentliche Untersuchung einiger andernivate verband.

Die Bereitung der reinen Säure brachte eine vergleichende Prüfung der üblichen Darstellungsmethoden mit sich, und es mögen hier zunächst die Ergebnisse dieser Prüfung folgen.

### 1) Darstellung der Titansäure.

Als Rohmaterial dient fast ausschliesslich der Rutil, welcher neben Titansäure noch kleine Mengen von Eisen und gewöhnlich auch etwas Zinnoxid enthält.

Wöhler's Methode\*), das Aufnehmen einer Schmelze von Rutil und Pottasche in Flusssäure und Abscheiden der Titansäure aus Fluortitankalium, liefert ein sehr reines Präparat. Bei Darstellung grösserer Mengen wird indessen die geringe Löslichkeit des Fluordoppelsalzes einer durchgreifenden Einwirkung der Flusssäure sehr hinderlich; als Lösungsmittel des Kaliumtitanats zugesetzte Salzsäure erhöhte zwar die Ausbeute, doch nicht in genügender Weise. Günstigere Resultate gab folgendes Verfahren:

Es wurde geschlämmter Rutil mit dem dreifachen Quantum kohlen-sauren Kalis aufgeschlossen, die Schmelze grob gepulvert, mit Wasser erschöpft (wodurch ein Kieselsäuregehalt des Rutils beseitigt wird), und das rückständige saure Kaliumtitanat bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Einwirkung von concentrirter Salzsäure gelöst. Die Solution wird nun in einer Bleischale mit Fluorkaliumlösung vermischt und aufgeköcht; sie gesteht beim Erkalten zu einem Magma glänzender Blätter.

Die Bildung des Fluortitankaliums erfolgt hier durch folgende Umsetzung:



Die Krystalle wurden behufs weiterer Reinigung gesam-

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 74, 212.

melt, wiederholt in wenig Wasser zerrührt, scharf gepresst und in heissem Wasser gelöst.

Da dem Fluortitankalium Spuren von Eisen ziemlich hartnäckig anhängen und bei der geringen Löslichkeit des Salzes wiederholtes Umkrystallisiren grösserer Mengen lästig fällt, so präcipitirt man zweckmässig das Eisen unter vorsichtiger Anwendung von Schwefelammonium. — Allfällig überschüssiges Schwefelammonium muss im Filtrat durch Salzsäure zerlegt werden, indem sonst bei längerem Kochen Titansäure gefällt würde. — Das während des Erkaltens anschliessende Fluortitankalium wird wiederholt in Wasser zertheilt und stark gepresst. Fernere Verarbeitung der Mutterlaugen ist lohnend, es wird dabei bis gegen  $\frac{1}{4}$  der ganzen Ausbeute gewonnen.

Aus der heissen Lösung der reinen Fluortitanverbindung wird schliesslich die Titansäure mit Ammoniak gefällt. — Aus 100 Th. Rutil erhielt ich durchschnittlich 160—180 Th. Fluortitankalium, und dem entsprechend 50—60 Th. eisenfreie Titansäure.

Ausser der Fluortitanverbindung eignet sich zur Darstellung reiner Titansäure ganz besonders das Titanchlorid, das bekanntlich durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf ein Gemenge von geschlämmtem Rutil und Kohle, und zwar schon bei dunkler Rothglühhitze entsteht. Bei der Darstellung in grossem Massstabe habe ich thonbeschlagene Glasretorten mit dem besten Erfolge benutzt. Zum Beschlagen wurde gesiebter Lehm, unter Zusatz von etwas Kuhhaar, mit sodahaltigem Wasser zum Brei angerührt und die Retorte mit diesem gleichmässig umkleidet. Das Trocknen des Beschlages muss bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, der Lehmüberzug wiederholt werden.

Bei der Darstellung des Titanchlorids lässt man die Chlorentwicklungsrohre durch einen Kork im Halse der Retorte bis in die Bauchung derselben gelangen, und sammelt das Chlorid in einem gleichfalls mit erwähntem Kork verbundenen Condensationsapparate. Sehr zu beachten ist, dass der Einwirkung von Chlorgas ein Ausglühen der Mischung von Titansäure und Kohle im trocknen Kohlensäurestrom vorangehen

muss, da selbst Spuren von Feuchtigkeit die Verstopfung der Röhren und das Misslingen der ganzen Operation veranlassen können.

Das gewonnene Titanchlorid ist eisenhaltig, es genügt aber eine einmalige Rectification über etwas Natriumamalgam, um es völlig rein zu erhalten. Aus dem reinen Titanchlorid wird dann die Titansäure auf bekannte Weise dargestellt. — Die Methode ist ergiebig und führt rasch zum Ziel.

Zur Bereitung von Titansäure, unter Ausschluss der intermediären Fluor- oder Chlorverbindung, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Sie stimmen darin überein, dass eine Schmelze von Rutil und kohlen saurem Kali mit Wasser erschöpft und das rückständige saure titansaure Kali in einer Säure gelöst wird. — Berthier\*) präcipitirt dann etwa vorhandenes Zinn durch Schwefelwasserstoff, fällt Titansäure und Eisen durch Ammoniak (nöthigenfalls unter Zusatz von Schwefelammonium) aus dem Filtrat, und übergiesst das Präcipitat mit schwefliger Säure, welche nur das Schwefel-eisen löst.

Dieses Verfahren kann zur Darstellung von Titansäure in grösserm Massstabe benutzt werden, ist jedoch umständlich, wenn es sich um ein vollkommen eisenfreies Präparat handelt.

Stromeyer's\*\*) Methode, Eisen und Titansäure durch unterschwefligsaures Natron quantitativ zu trennen, habe ich auch mit gutem Erfolg zur Bereitung grösserer Mengen von reiner Titansäure benutzt. Die präcipitirte Säure war un-gemein leicht auszuwaschen, und so gut wie eisenfrei.

Bekanntlich wird die Titansäure beim Erhitzen ihrer verdünnten sauren Lösungen pulverförmig gefällt. Am geeignetsten dazu ist die schwefelsaure Solution, die man auf verschiedenem Wege erhalten kann. — Concentrirte siedende Schwefelsäure wirkt auf geschlämmten Rutil nur langsam ein, löst ihn aber mit der Zeit in wesentlicher Menge. Weit vollständiger war die Wirkung, als ich die mit Wasser erschöpfte

---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 5, 251.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, 127.

und dann getrocknete Schmelze von Rutil und kohlen-saurem Kali allmählich in kochende Schwefelsäure eintrug, das Sieden mehrere Stunden lang unterhielt und schliesslich die überschüssige Säure zum grössten Theil abdampfte. Kleinere Rückstände waren indessen auch hier unvermeidlich. Dagegen wurde die Schmelze von einem Theil Rutil mit sechs Theilen zweifach schwefelsaurem Kali nahezu vollständig von kaltem Wasser gelöst. Die Lösung erfordert übrigens viel Zeit und eine bedeutende Menge Wasser.

Ein Gehalt der Solutionen an Eisenoxydulsalzen ist nicht nachtheilig, dagegen fällt die Säure bei Gegenwart von Oxydsalzen beim Kochen eisenhaltig nieder. Ich verwandelte daher, nachdem ich die meiste überschüssige Schwefelsäure durch Soda abgestumpft hatte, das Oxydsalz durch Schwefelwasserstoff in Oxydulsalz, filtrirte vom geringen Niederschlag ab und liess die sehr verdünnte Lösung 2 bis 3 Stunden lang kochen, während ich gleichzeitig, um Oxydation zu verhindern, einen Strom von Schwefelwasserstoff in den Kolben leitete.

Die Metatitansäure fällt bei diesem Verfahren als feines, weisses Pulver nieder und lässt sich mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser in kurzer Zeit auswaschen. Zu bemerken ist noch, dass die Lösung nicht zu weit abgestumpft werden darf, da sonst die Titansäure nicht in pulveriger, sondern in flockiger oder schleimiger, schwer auswaschbarer Form niederfällt.

Reichliche Mengen von eisenfreier Titansäure werden auch erhalten, wenn man saures titansaures Kali (wie es beim Ausziehen einer Schmelze von geschlämmtem Rutil und kohlen-saurem Kali mit Wasser hinterbleibt) in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung unter Zusatz von Wasser kocht, die sich abscheidende, weisse Titansäure mit heissem Wasser wäscht, dann trocknet und glüht. Die noch eisenhaltige Säure wird im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt und das entstandene Schwefeleisen mit heisser Salzsäure ausgezogen. Allfällig noch vorhandene, jedenfalls äusserst geringe Spuren von Eisen lassen sich der Titansäure durch eine zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure vollständig entziehen.

So dargestellte Titansäure ist schön weiss und es beläuft sich die Ausbeute auf 70 bis 80 p.C. des angewandten Rutil.

## 2) Hydrate der Titansäure.

Die Titansäure kann bekanntlich in zwei Modificationen auftreten, als gewöhnliche oder  $a$ Titansäure und als Meta- oder  $b$ Titansäure. Die  $a$ Titansäure fällt aus saurer Lösung beim Uebersättigen mit einem Alkali, die  $b$ Säure beim blossen Erhitzen; erstere als gelatinöse Masse, letztere als feines weisses Pulver.

Ich werde die Hydrate der beiden Säuren nach einander besprechen.

### *Gewöhnliche Titansäure: $aTiO_2$ .*

Zur Darstellung dieser Säure diene entweder das nach Berthier's Methode erhaltene und schliesslich in Salzsäure gelöste Präparat, oder ich schmolz Metatitansäure mit kohlen-saurem Kali-Natron, extrahirte mit Wasser und löste in Salzsäure. In beiden Fällen wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Chlor nachzuweisen war.

Die Trocknungsversuche wurden theils über Schwefelsäure, theils im Luftbade vorgenommen. Ich stellte das Erhitzen ein, wenn zweistündige Einwirkung keine Gewichtsabnahme mehr brachte. Zu den Versuchen wurden durchschnittlich 0,8 Grm. Säure angewandt und jeder Versuch mit neuen Säuremengen mehrfach wiederholt.

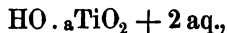
Um Raum zu ersparen, unterlasse ich es, die analytischen Daten näher anzuführen und beschränke mich darauf, die erhaltenen Wassermengen in p.C. mitzutheilen.

Die durch Ammoniak präcipitirte Säure enthielt neben Wasser immer noch Ammoniak. Dieses wurde in einem besondern Apparat durch Erhitzen mit Natronlauge ausgetrieben, an Salzsäure gebunden und als Platinsalmiak bestimmt. Lufttrockne Säure enthielt 1,75, bei  $100^\circ$  getrocknete Säure 1,80 p.C. Ammoniumoxyd. Diese Werthe wurden von dem Glühverlust abgezogen und die äquivalenten Wassermengen (= 0,61 und 0,63 p.C.) dafür eingeführt.

Frisch dargestellte und etwa 24 Stunden an der Luft ge-

legene Säure enthielt nach 4 Versuchen 35,43, 35,70, 36,10 und 37,96 p.C. Wasser.

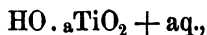
Diese Zahlen stimmen mit keiner Formel genügend überein, sie machen es aber wahrscheinlich, dass eine Verbindung der Titansäure mit 3 Aeq. Wasser existirt:



die an der Luft leicht einen Theil ihres Wassers verliert. Die Formel verlangt 39,71 p.C. Wasser.

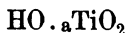
Lässt man die Säure längere Zeit (4—8 Wochen) an der Luft liegen, so findet man den Wassergehalt ziemlich bedeutend vermindert. 2 Versuche ergaben 31,11 und 29,83 p.C. Wasser. — Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die frisch bereitete Säure 12 Stunden über Schwefelsäure stellt und sie dann wieder an die Luft bringt. In diesem Falle wurden gefunden 31,06 und 31,92 p.C. Wasser.

Dieser Wassergehalt führt zu der Formel:



welche 30,51 p.C. Wasser verlangt. — Lässt man übrigens die Säure Wochen lang über Schwefelsäure liegen, so nimmt sie an der Luft nicht mehr die ganze Menge des Wassers auf. Bei zwei Versuchen betrug dann der Glühverlust nur 28 und 28,37 p.C.

Beim Stehen der Titansäure über Schwefelsäure beobachtet man anfangs eine sehr rasche Gewichtsabnahme, bis das einfache Hydrat:

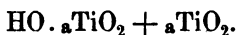


entstanden ist. Nach etwa 40 stündigem Stehen enthielt die Säure noch 18,83 und 18,50 p.C. Wasser. Die Formel des Hydrats verlangt 18 p.C.

Bei längerem Verweilen über Schwefelsäure bleibt das Gewicht nicht constant, aber die Gewichtsabnahmen erfolgen äusserst langsam. Nach 4 Wochen betrug der Wassergehalt noch 16,69 p.C., nach 10 Wochen 15,69 p.C. — Auch hiermit scheint die Zersetzung noch nicht beendet zu sein, wahrscheinlich gelangt man schliesslich zu demselben Verhältniss, wie man es findet, wenn man die Säure bei 60° trocknet. Bei dieser Temperatur getrocknet, enthält die Säure noch 14,59 und 14,64 p.C. Wasser, übereinstimmend mit der Formel:

$3(\text{HO} \cdot a\text{TiO}_2) + a\text{TiO}_2,$   
welche 14,14 p.C. Wasser verlangt.

Trocknet man die Säure bei  $100^\circ$ , so gelangt man zu der Formel:



Gefunden wurden 9,03, 9,25, 9,83 und 10,43 p.C. Wasser. Die Formel verlangt 9,89 p.C.

Ausnahmsweise enthielt ein bei  $100^\circ$  getrocknetes Präparat nur noch 6,91 p.C. Wasser, wahrscheinlich in Folge einer Umwandlung in Metatitansäure.

Die Hydrate der gewöhnlichen Titansäure sind bereits von Demoly\*) und H. Rose\*\*) untersucht worden. Demoly's Versuche stimmen mit den meinigen nicht überein. Nach ihm enthält die lufttrockne Säure nur 26,1 p.C. und die im Vacuum und bei  $140^\circ$  getrocknete 7,2 p.C. Wasser. — Rose fand in der über Schwefelsäure getrockneten Säure 15—18,52 p.C. Wasser, übereinstimmend mit meinen Versuchen. Im leeren Raum erhielt er das Hydrat  $\text{HO} \cdot a\text{TiO}_2 + a\text{TiO}_2$ , also dieselbe Verbindung, welche ich bei  $100^\circ$  erhielt.

*Metatitansäure:  $b\text{TiO}_2$ .*

Ich erhielt die Metatitansäure durch Aufkochen einer verdünnten schwefelsauren Lösung der gewöhnlichen Titansäure. Das abgeschiedene weisse Pulver wurde, um alle Schwefelsäure zu entfernen, sorgfältig und zuletzt mit ammoniakalischem Wasser gewaschen.

Ebenso wie die gewöhnliche Titansäure war auch die Metatitansäure ammoniakhaltig; im lufttrocknen Zustande wurden 0,80 p.C., bei  $170$  und  $300^\circ$  getrocknet, 0,46 Ammoniumoxyd gefunden.

Es wurden diese Werthe in die äquivalenten Wassermengen (= 0,28 und 0,16 p.C.) umgerechnet und dann ebenso verfahren, wie bei der gewöhnlichen Titansäure angegeben worden ist.

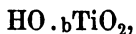
Frisch bereitete lufttrockne Metatitansäure enthielt gegen 24 p.C. Wasser, doch schwankten die Bestimmungen zu sehr, um eine Formel mit Sicherheit daraus ableiten zu können.

\*) Jahresbericht d. Chem. 1849, 269.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, 267.

Beim Liegen an der Luft verlor die Säure allmählich gegen 6 p.C. Wasser, die ersten 2—3 p.C. rasch, langsamer die letzten. Die Analyse der während mehrerer Wochen der Luft ausgesetzten Säure, ergab 18,48 und 19,22 p.C. Wasser. — Annähernd gleiche Wassermengen fand ich auch bei einer Säure, welche 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden und dann wieder an die Luft gebracht worden war, nämlich 18,42 und 17,58 p.C.

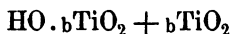
Diese Werthe entsprechen der Formel:



welche 18 p.C. Wasser verlangt. Lange im Exsiccator gestandene Metatitansäure nahm nicht mehr die ganze Wassermenge an der Luft auf.

Ueber Schwefelsäure verliert die lufttrockne Metatitansäure bedeutend an Gewicht. Sie enthielt nach 6—10 Wochen nur noch 12,03, 11,53 und 10,60 p.C. Wasser. — Nahezu gleiche Mengen wurden beim Erhitzen auf 60 und 70° gefunden, nämlich 10,91, 10,40, 9,45 und 9,50 p.C.

Obwohl diese Werthe stark differiren, so ist doch nicht daran zu zweifeln, dass unter den angegebenen Umständen, namentlich beim Erhitzen auf 60—70° die Verbindung:

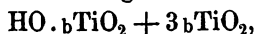


entsteht. Der aus der Formel berechnete Wassergehalt beträgt 9,89 p.C.

Bei steigender Temperatur nimmt der Wassergehalt fortwährend ab, aber es lässt sich deutlich erkennen, dass bestimmten Temperaturen bestimmte Wassermengen entsprechen. Eine Säure

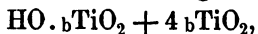
bei 100° getrocknet, enthielt	6,90	6,96	und	6,70	p.C. Wasser
„ 120°	„	5,45	5,46	„	5,17
„ 130°	„	5,05	5,53	„	5,24
„ 150°	„	4,24	4,22	„	4,46
„ 170°	„	4,53	und	4,17	„

Versucht man aus diesen Resultaten Formeln zu berechnen, so würde sich für die bei 100° getrocknete Säure die Formel:  $\text{HO} \cdot b\text{TiO}_2 + 2b\text{TiO}_2$  ergeben; sie verlangt 6,82 p.C. Wasser. Die bei 120—130° getrocknete Säure wäre:





mit 5,2 p.C., und die bei 150—170° getrocknete Säure:



mit 4,21 p.C. Wasser.

Bei noch höher steigender Temperatur finden weitere allmähliche Gewichtsabnahmen statt. Auf 300° erhitzte Säure gab noch einen Glühverlust von 0,97 p.C.

Nach Demoly soll die im luftleeren Raume und auch bei 140° getrocknete Metatitansäure 12 p.C. Wasser enthalten. Durch meine Versuche wird diese Angabe nicht bestätigt; schon bei 100° betrug der Wassergehalt etwas weniger als 7 p.C.

Vergleicht man die Resultate, welche ich bei der Analyse beider Säuremodifikationen erhielt, so ergibt sich, dass beide Titansäuren sich in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden können, dass aber die unter gleichen Umständen entstehenden Hydrate nicht gleiche Zusammensetzung haben, dass die Metatitansäure weit leichter Wasser abgibt, als die gewöhnliche Titansäure.

### 3) Verbindungen der Titansäure mit Säuren.

Die Verbindungen der Titansäure mit Alkalien sind von H. Rose untersucht worden, ebenso kennen wir eine grössere Zahl mineralischer krystallisirter Titanate. Die Titansäure kann aber auch mit starken Säuren salzähnliche Verbindungen eingehen, in welchen sie als basischer Bestandtheil auftritt.

Von diesen Verbindungen, die nur sehr wenig bekannt sind, untersuchte ich einige der wichtigsten und gleichzeitig auch das Verhalten des Titanchlorids gegen Wasser.

*Titansäuresulfat.* — Die schwefelsauren Lösungen der Titansäure sind sehr unbeständig und lassen schon beim blossen Verdünnen mit kaltem Wasser schwefelsäurehaltige Titansäure fallen. Der Versuch, eine bestimmte schwefelsaure Verbindung darzustellen, musste daher, womöglich unter Ausschluss von Wasser, vorgenommen werden. Ich verfuhr hierbei in folgender Weise:

Es wurde eine salzsaure Lösung von reiner Titansäure mittelst Ammoniak gefällt und die Säure, um alles Ammoniak zu entfernen, schliesslich unter Zusatz von etwas Schwefel-

säure ausgewaschen. Die trockne und gepulverte Substanz übergoss ich mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, wobei sich das Pulver ziemlich stark erhitze und fest zusammenbackte. Als die Schwefelsäure zum Sieden erhitzt wurde, fand vollständige Lösung statt. Diese Lösung hat Neigung zum Gelatiniren, so dass ein herausgenommener Tropfen zu einer leimartigen, durchsichtigen Masse erstarrt; indessen verschwindet die gelatinöse Beschaffenheit beim weitem Abdampfen vollständig und es hinterbleibt Titansäuresulfat als weisses Pulver.

Um anhängende Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Verbindung während einiger Tage auf porösem Thon liegen gelassen und dann im Luftbad auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Hierbei entstand eine feste und harte Masse, die ich pulverte und dann, bis zum Constantbleiben des Gewichts, wieder in die frühere Temperatur brachte.

Die Analyse ergab neben Titansäure und Schwefelsäure geringe Mengen Wasser. Um diese zu entfernen, erhitzte ich die Verbindung auf  $280^{\circ}$  und, als auch diese Temperatur für ungenügend befunden wurde, auf  $350-400^{\circ}$ . Es hinterblieb aber trotzdem noch gegen ein halbes p.C. Wasser.

Der Weg bei der Analyse ist ein einfacher. Die Titansäure wird als Rückstand beim Glühen erhalten. Schwefelsäure und Wasser berechnet man aus den verschiedenen Glühverlusten, welche sich ergeben, wenn man die Substanz einerseits für sich allein, anderseits mit überschüssigem Bleioxyd zur Bindung der Schwefelsäure erhitzt.

I. 0,5713 Grm., bei  $180^{\circ}$  getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,2776 Grm. Titansäure, verloren 0,2937 Grm.

1,1580 Grm. verloren, mit dem mehrfachen Gewicht reinen Bleioxyds geglüht, 0,0125 Grm. Wasser.

II. 0,6390 Grm., bei  $280^{\circ}$  getrocknet, hinterliessen beim Erhitzen 0,3130 Grm. Titansäure, verloren 0,3260 Grm.

0,4958 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0043 Grm. Wasser.

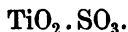
III. 0,7767 Grm. von einer andern Darstellung, bei  $350-400^{\circ}$  getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,3897 Grm. Titansäure, verloren 0,3870 Grm.

0,8920 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0045 Grm. Wasser.

IV. 0,4527 Grm. wieder von anderer Darstellung, bei derselben Temperatur getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,2250 Grm. Titansäure, verloren 0,2277 Grm.

0,7856 Grm. Substanz verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0046 Grm. Wasser.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich die Formel:



	Ber.		Gef.			
1 Aeq. Titansäure . . . . .	41	50,62	48,59	48,98	50,17	49,17
1 „ Schwefelsäure . . . . .	40	49,38	50,33	50,15	49,33	49,72
Wasser . . . . .	—	—	1,08	0,87	0,50	0,58
	81	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Von Wasser wird dem Titansäuresulfat bis auf einige Procente sämmtliche Schwefelsäure entzogen; die vollständige Durchführung der Zersetzung erfordert indessen eine sehr bedeutende Menge Wasser. Einige Gramm des Sulfats bedurften z. B. ein ununterbrochen achttägiges Waschen, ehe die saure Reaction des Waschwassers vollständig verschwand. Die Menge der gleichzeitig gelösten Titansäure war unbedeutend.

Von zwei Versuchen herrührende, vollständig ausgewaschene und bei 110° getrocknete Rückstände zeigten folgende procentige Zusammensetzung: \*)

Titansäure . . . . .	81,85	83,68
Schwefelsäure . . . . .	7,64	6,42
Wasser . . . . .	10,51	9,90
	100,00	100,00

In überschüssiger kalter Salzsäure löst sich das Titansäuresulfat nur sehr langsam auf, schneller in warmer.

*Titansäurenitrat.* — Eine Lösung von Titansäure (welche vorher mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgezogen worden

\*) I. 0,5372 Grm. gaben beim Glühen 0,4397 Grm. Titansäure, verloren 0,0975 Grm.

0,5330 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0560 Grm. Wasser.

II. 0,4738 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3965 Grm. Titansäure, verloren 0,0773 Grm.

0,3293 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0326 Grm. Wasser.

war) in Salpetersäure, überzieht sich beim Verdunsten auf flachen Tellern über Aetzkalk zuerst mit irisirenden Häutchen und trocknet dann zu einer theils milchweissen, theils gelblichweissen, zähen und fadenziehenden Masse ein. Nach längerem Stehen über Aetzkalk verschwand indessen diese zähe Beschaffenheit vollständig, worauf die Substanz leicht in lebhaft glänzenden Blättchen von den Tellerwandungen abgelöst und zu Pulver gerieben werden konnte.

Nachdem das Pulver 2 Monate lang über Aetzkalk gestanden hatte, wurde es analysirt. — Zur Salpetersäurebestimmung wurde die Verbindung mit überschüssigem Barytwasser anhaltend gekocht und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure, die überschüssige Kohlensäure durch Kochen entfernt. Aus dem Filtrat war nur noch der Baryt durch Schwefelsäure zu fällen und aus dem Gewicht des Sulfats die äquivalente Menge Salpetersäure zu berechnen.

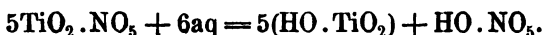
I. 0,5120 Grm. lieferten 0,3356 Grm. Titansäure.

1,0006 Grm. gaben 0,3858 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,3415 Grm. von einer andern Darstellung lieferten 0,2208 Grm. Titansäure.

0,8549 Grm. gaben 0,3366 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Werthe führen zu der Formel:



		Ber.	Gef.	
5 Aeq. Titansäure . . .	205	65,50	64,66	65,55
1 „ Salpetersäure . .	54	17,25	18,25	17,87
6 „ Wasser . . . .	54	17,25	17,09	16,58
		<hr/>	<hr/>	<hr/>
		313	100,00	100,00

Das Nitrat war trotz seines hohen Titansäuregehalts, bis auf eine starke Trübung, in kaltem Wasser löslich, zersetzte sich aber in dieser Lösung beim Erhitzen unter Fällung von flockiger Titansäure.

Die nicht ganz vollständige Löslichkeit des Nitrats lässt vermuthen, dass anfänglich eine in Wasser lösliche Verbindung  $4(\text{HO} \cdot \text{TiO}_2) + \text{HO} \cdot \text{NO}_5$  entstanden war, die sich allmählich unter Säureverlust zersetzt hatte.

Bei 100° getrocknet, enthielt die salpetersaure Verbindung noch an 20 p.C. Salpetersäure und Wasser.

*Titansäurephosphat.* — Die Titansäure wird von phosphorsaurem Ammoniak selbst aus stark salzsaurer Lösung nahezu vollständig gefällt.

Der gelatinöse Niederschlag entliess beim Auswaschen, auch nachdem jede Chlorreaction verschwunden war, immer noch Phosphorsäure. Die Zersetzung hörte zwar selbst bei längerem Waschen nicht vollständig auf, hatte aber nach einiger Zeit so sehr abgenommen, dass das Filtrat nur noch Spuren von Phosphorsäure enthielt. Das Waschen wurde nun unterbrochen und die gelatinöse Verbindung getrocknet, wobei sie zu einer kreide- bis porcellanartigen Masse zusammenbackte.

Obwohl das Phosphat aus stark saurer Lösung gefällt worden war, so enthielt es doch neben Titansäure, Phosphorsäure und Wasser auch etwas Ammoniak und wurde in Folge davon beim Erhitzen vorübergehend schwarz. In der Glühhitze geht die gepulverte Substanz in staudenförmige Bildungen über, welche im Gasgebläse, wenn auch nur schwierig, schmelzen.

In Pulverform mit wässrigem Ammoniak digerirt, verlor die Verbindung die meiste Phosphorsäure und nahm Flockenform an.

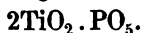
Zur Scheidung der Titansäure und Phosphorsäure wurde die geglühte und gepulverte Substanz mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser erschöpft, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, um Spuren von gelöster Titansäure abzuscheiden, und endlich die Phosphorsäure im Filtrat als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt. Das rückständige saure titansaure Natron schmolz ich abermals mit kohlensaurem Natron und erhielt reine Titansäure durch zweimaliges Lösen in Salzsäure, Fällern mit Ammoniak und Auswaschen, zuletzt mit heissem Wasser.

I. 0,6265 Grm. geglühtes Salz lieferten 0,3390 Grm. Titansäure und 0,4577 Grm. paraphosphorsaure Magnesia.

II. 0,8263 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,5991 Grm. paraphosphorsaure Magnesia.

III. 0,6280 Grm. wieder von anderer Bereitung lieferten 0,4420 Grm. paraphosphorsaure Magnesia.

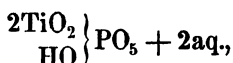
Aus diesen Werthen ergibt sich die Formel :



	Ber.		Gef.	
2 Aeq. Titansäure . . .	82	53,59	54,11	—
1 „ Phosphorsäure . . .	71	46,41	46,74	45,02
	153	100,00	100,85	

Einmal enthielt ein Präparat mehr Phosphorsäure, nämlich 51,34 p.C. Beachtet man daneben, dass sehr langes Waschen erforderlich, ehe das Filtrat frei von Phosphorsäure ist, so wird es wahrscheinlich, dass das aus salzsaurer Lösung gefällte Phosphat ursprünglich gleichviel Aequivalente Phosphorsäure und Titansäure enthält, beim Waschen aber die Hälfte der Phosphorsäure verliert.

Das bei 110—120° getrocknete Titansäurephosphat enthielt noch Ammoniak und ansehnliche Mengen Wasser. Ich fand bei zwei Versuchen 13,51 und 13,55 p.C. Wasser, sowie 1,68 und 1,81 p.C. Ammoniumoxyd. Mit der Einführung von äquivalenten Wassermengen für das Ammoniumoxyd und Umrechnung auf 100, erhält man 14,26 und 14,34 p.C. Wasser, welche Zahlen der Formel :



mit 15 p.C. Wasser, am nächsten entsprechen.

Bei 170° hielt das Phosphat noch an 10, bei 300° noch an 5 p.C. Wasser und Ammoniumoxyd zurück.

*Verhalten des Titanchlorids gegen Wasser.* — Ueber Wasser verwandelt sich das Titanchlorid in ein gelbes, dann weisses Pulver, dieses in eine weissliche, durchscheinende und zähe Substanz, welche allmählich vollständig zerfliesst. Die Lösung erstarrte über Schwefelsäure zu einer durchscheinenden paraffinähnlichen Masse, die bald erhärtete, sich leicht zerreiben liess und hierbei stark nach Salzsäure roch. — Das Pulver wurde nun über kaustischen Kalk gesetzt, wobei nach wenigen Tagen die Gewichtsabnahmen so sich stellten, dass sie bei einer Temperatur von 4 bis 5° über 0 nach Verlauf einer Woche kaum wägbare waren, bei 15 bis 20° 1 bis 1½ p.C. der angewandten Substanz betragen.

Es war offenbar ein Oxychlorid entstanden, welches sich

jedoch in kaltem Wasser vollständig löste. — In dem Verhalten gegen feuchte Luft steht hiernach das Titanchlorid zwischen dem Zinnchlorid, welches ohne Zersetzung Wasser aufnimmt und dem Siliciumchlorid, welches total zersetzt wird.

Die wässrige Lösung des Oxychlorids blieb selbst bei starker Verdünnung unverändert, liess aber beim Erhitzen gallertige Titansäure fallen.

Zum Zweck der Analyse wurde das Titan als Titansäure mittelst Ammoniak gefällt und das Chlor im Filtrat als Chlorsilber bestimmt. Den Wassergehalt fand ich als Glühverlust, indem ich die mit ihrem mehrfachen Gewicht an reinem Bleioxyd innig gemengte Substanz zum Glühen erhitzte.

I. 0,8373 Grm. der bei der niedrigern Temperatur getrockneten Substanz gaben 0,3727 Grm. Titansäure und 0,7462 Grm. Chlorsilber.

0,6878 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,2677 Grm. Wasser.

II. 1,0529 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,4685 Grm. Titansäure und 0,9417 Grm. Chlorsilber.

0,8022 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,3110 Grm. Wasser.

III. 1,7184 Grm. abermals von anderer Darstellung, bei 15 bis 20° getrocknet, gaben 0,7842 Grm. Titansäure und 1,5642 Grm. Chlorsilber.

0,6980 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,2603 Grm. Wasser.

IV. 0,7200 Grm. wieder von anderer Bereitung enthielten bei gleicher Temperatur 0,2772 Grm. Wasser.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:



	Ber.		Gef.			
7 Aeq. Titan . .	175	26,96	27,14	27,13	27,83	
4 „ Chlor . .	142	21,89	22,05	22,12	22,52	
10 „ Sauerstoff .	80	12,32	12,40	12,38	12,74	
28 „ Wasser .	252	38,83	38,92	38,77	37,29	38,50
	649	100,00	100,51	100,40	100,38	

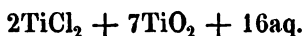
Um das Endproduct der Veränderung über Aetzkalk festzustellen, wurde die fein zerriebene Substanz in dünner

Schicht auf einem Teller unter die Glocke gestellt. Nach  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Monaten blieb das Gewicht vollkommen constant. Die Substanz war nicht mehr vollständig in kaltem Wasser löslich, vollständig aber auf Zusatz von Salpetersäure.

1,0424 Grm. lieferten 0,6162 Grm. Titansäure und 0,9590 Grm. Chlorsilber.

0,8642 Grm., mit überschüssigem Bleioxyd geglüht, verloren 0,2000 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel:



		Ber.	Gef.
9 Aeq. Titan . . .	225	36,12	36,04
4 „ Chlor . . .	142	22,79	22,76
14 „ Sauerstoff . .	112	17,98	17,94
16 „ Wasser . . .	144	23,11	23,13
	623	100,00	99,87

Bis auf einen etwas zu geringen Chlorgehalt stimmt die Analyse auch sehr gut mit der Formel:  $\text{TiCl}_2 + 3\text{TiO}_2 + 8\text{aq.}$  überein. Ebenso die vorhergehende Verbindung, wenn man annimmt, dass ihr noch etwas freie Salzsäure anhing, mit der Formel:  $\text{TiCl}_2 + 3\text{TiO}_2 + 16\text{aq.}$  Ich halte diese Formeln für die richtigen.

Beim Erhitzen auf 90 bis 100° erleidet das Oxychlorid anfangs sehr rasche, später höchst unbedeutende Gewichtsabnahmen. Sobald letztere eintraten, wurde zur Analyse geschritten.

I. 0,7000 Grm. lieferten 0,5296 Grm. Titansäure und 0,3020 Grm. Chlorsilber.

0,5058 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0840 Grm. Wasser.

II. 0,5530 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,4248 Grm. Titansäure und 0,2332 Grm. Chlorsilber.

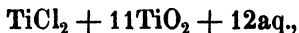
0,3910 Grm., mit Bleioxyd geglüht, verloren 0,0608 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach folgende:

Titan . . . .	46,14	46,84
Chlor . . . .	10,67	10,43
Sauerstoff . . .	27,12	27,63
Wasser . . . .	16,61	15,55
	100,54	100,45



Es berechnet sich daraus die Formel



welche 45,81 p.C. Titan, 10,84 p.C. Chlor, 26,87 p.C. Sauerstoff und 16,48 p.C. Wasser verlangt.

Auf 160 bis 180° erhitztes Oxychlorid enthielt nur noch 0,94 p.C. Chlor.

Ich versuchte auch eine dem Pinksalz entsprechende Verbindung von Titanchlorid und Chlorammonium darzustellen. Aus einer salzsauren Lösung von gleichen Aequivalenten Titanchlorid und Salmiak fiel jedoch beim Verdunsten über Aetzkalk die Hauptmenge des Chlorammoniums unverbunden heraus. Unter dem Mikroskop konnten in der eingetrockneten Mutterlauge neben vielen Salmiakkrystallen auch einzelne Oktaëder unterschieden werden, was für die Entstehung geringer Mengen eines Doppelsalzes von Titanchlorid und Chlorammonium allerdings zu sprechen scheint.

Bevor ich mit der Titansäure abschliesse, sei es mir erlaubt, noch einige Reactionen aufzuführen, die Interesse haben können.

Reine Titansäure wird durch Ferrocyankalium rothbraun gefällt; ein schmutzig grüner Niederschlag, wie manche Lehrbücher angeben, entsteht nur dann, wenn die Säure ziemlich viel Eisen enthält.

Sehr empfindlich ist die Reaction mit Gerbsäure. Selbst die verdünntesten Titansäurelösungen, die mit Gerbsäure keinen Niederschlag mehr geben, färben sich damit noch intensiv orangefarben.

Ueberschüssiges Kaliumbichromat fällt eine Lösung des Titanoxychlorids in schön gelben Flocken, die jedoch bald pulverförmig und orangefarben werden, in Säuren leicht löslich sind und beim Auswaschen sich zersetzen.

Kleinere Mengen von titansauren Alkalien werden von heisser concentrirter Salzsäure, die ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt erhielt, mit Leichtigkeit ganz klar gelöst, während bei grössern Mengen eine nahezu vollständige Abscheidung der Titansäure als Metatitansäure nicht zu ver-

meiden ist. Ersteres Verhalten ist bei Analysen von Wichtigkeit; letzteres kann bei der Darstellung von reiner Titansäure mit Vortheil benutzt werden.

#### 4) Metallisches Titan.

Das metallische Titan wurde von Wöhler\*) durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium dargestellt und als dunkelgraues Pulver beschrieben, welches bei 100° Wasser zersetzt und von warmer Salzsäure lebhaft gelöst wird. Mit dieser Angabe stimmte das Titan, wie ich es erhielt, bis auf die fast schwarze Farbe vollständig überein.

Wöhler\*\*) versuchte ebenfalls das Titan aus Aluminium zu krystallisiren, erhielt aber eine Legirung der beiden Metalle. Soweit mir bekannt, ist das Verhalten des Titans gegen Zink noch nicht näher geprüft worden.

Ich erhitzte 2 Gewichtstheile grobstengligen Natriums mit einem Gemenge von 6 Theilen Fluortitankalium und 3 Theilen Kochsalz auf dem Sandbad im Glaskolben, unter fortwährendem Durchströmen von Wasserstoff, bis zur völligen Verflüssigung des Natriums. Der Kolben wurde jetzt rasch verkorkt, bis zum Erkalten heftig geschüttelt, und so das Natrium durch die ganze Masse gleichmässig vertheilt. Darauf wurde die Mischung mit 10 Theilen Zinkpulver innig gemengt, unter einer Decke von Kochsalz, bis zum starken Sieden des Zinks geschmolzen, und dann langsam erkalten gelassen.

Beim Zerschlagen des Tiegels fand sich ein Theil des Zinks regulinisch geflossen, der andere aber in der schwarzen bis braunschwarzen Schlacke vertheilt.

Das Metall zeigte bei blättriger Structur einen lebhaft zinnweissen Bruch. Es wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei zuerst theils lang prismatische, theils schuppige Kryställchen einer Legirung sich ausschieden, schliesslich aber Titan als schwarzes, kaum etwas ins Graue ziehendes Pulver hinterblieb. Noch anhängende kleine Mengen Zink konnten durch heftiges Glühen im Wasserstoffstrom entfernt

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 78, 47.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 248.

werden. — Säuren lösen neben Zink in der Regel etwas Titan; dieser Uebelstand lässt sich auch bei Anwendung von Essigsäure nicht vermeiden.

Das aus dem Zink abgeschiedene Titan unterscheidet sich nicht wesentlich von dem nach Wöhler's Angaben dargestellten Präparat; unter dem Mikroskop zeigt es die gleiche Form und beim Erhitzen das gleiche brillante Verbrennungsphänomen. Seine Darstellung unter Anwendung von Zink scheint aber in sofern vortheilhaft, als von vornherein eine Beimengung von Titansäure oder Stickstofftitan umgangen wird. — Die Ausbeute belief sich bei 2 Versuchen auf nahezu die Hälfte der berechneten Titanmenge. Aus 50 Grm. Fluor-titankalium wurden z. B. 5 Grm. Titan erhalten, während die Rechnung ca. 10,3 Grm. verlangt.

Beim Erhitzen von metallischem Titan im trocknen Salzsäurestrom erhielt ich eigenthümlicher Weise kein Chlorür, sondern unter Erglügen der Masse direct das Chlorid. Hierin ist das Titan dem Boron analog, welches im Salzsäuregas, nach Deville und Wöhler\*), ebenfalls unmittelbar zu Chlorid verbrennt.

Von warmer Salzsäure wird das Titan bekanntlich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung gelöst, ebenso von verdünnter warmer Schwefelsäure, auch verdünnte Salpetersäure wirkt lösend ein. Concentrirte heisse Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren das Titan unter lebhaftem Ausstossen von Untersalpetersäure und schwefiger Säure. Am schnellsten wirkt aber Flusssäure (27procentige), indem sie unter Schäumen das Titan fast augenblicklich löst.

---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, 72.

## VIII. Ueber die Hydrate der Kieselsäure.

Von

Dr. V. Merz.

Es sind die Hydrate der Kieselsäure von verschiedenen Chemikern, so namentlich von Fuchs\*) und Doveri\*\*) untersucht worden, doch stimmen ihre Angaben nur wenig überein.

Dieser Umstand veranlasste mich zu einer erneuten Untersuchung, deren Resultate ich hier mittheile.

Die zu meinen Versuchen dienende Kieselsäure stellte ich dar durch Zersetzung von Fluorkiesel mit Wasser. Wendet man zum Absperren des Gasleitungsrohrs Quecksilber an, so wird eine Verunreinigung der Säure unvermeidlich, indem die sich abscheidende gallertförmige Masse Quecksilberkügelchen einschliesst. Ich verband daher das Leitungsrohr mit einem abgesprengten Kolbenhals und leitete das Gas direct in Wasser. Bei einiger Vorsicht ist das Verstopfen einer so weiten Mündung nicht zu befürchten; die Operation ging sehr regelmässig vor sich.

Nach beendigter Zersetzung wurde die gallertförmige Kieselsäure auf Leinwand gesammelt, sehr anhaltend unter häufigem Pressen gewaschen und dann getrocknet. Schliesslich wurde die getrocknete Säure zerrieben und das Auswaschen mit schwach ammoniakalischem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser fortgesetzt, bis alle fremden Beimengungen vollständig entfernt waren.

Auf die angegebene Weise wurden zwei Portionen Kieselsäurehydrat dargestellt und zu den folgenden Bestimmungen benutzt.

Nachdem die Säure 6 Wochen lang an der Luft bei einer Temperatur von 20 bis 25° gelegen hatte, betrug der Glühverlust bei 2 Versuchen 13,15 und 13,52 p.C. Wasser. — Ueber Schwefelsäure nahm die Kieselsäure sehr rasch an Gewicht ab, zog aber in Zeit von 24 Stunden ihren ganzen

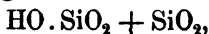
---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 82, 121.

\*\*) Dies. Journ. 42, 200.

früheren Wassergehalt wieder an, indem 13,18 und 13,45 p.C. Wasser gefunden wurden.

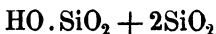
Diese Wassermengen entsprechen denen der Opale mit dem höchsten Wassergehalt und führen zu der Formel:



mit 12,96 p.C. Wasser.

Wochenlang über Schwefelsäure gelegene Kieselsäure zeigte nahezu die gleiche Zusammensetzung wie auf 60° erhitzte Säure. Es betrug nämlich der Wassergehalt bei der erstern 8,08 und 8,66 p.C., bei der letztern 8,68 und 9,24 p.C.

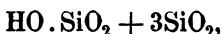
Die Formel:



verlangt 9,04 p.C. Wasser.

Auf 80, 90 und 100° erhitzte Säure hielt 7,40 und 7,52; 6,84 und 6,96; 6,17 und 6,31 p.C. Wasser zurück.

Diese Zahlen lassen zwar die grosse Unbeständigkeit der Kieselsäurehydrate deutlich ersehen, doch ist ein Schwanken um die Formel:



mit 6,93 p.C. Wasser, unverkennbar.

Bei 250 bis 270° getrocknete Säure enthielt 3,45, 3,59 und 3,29 p.C. Wasser. Es entsprechen diese Werthe einem Verhältniss von 8 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Wasser (= 3,59 p.C.) und erinnern an den edlen Opal aus Ungarn, welcher, nach Kobell's Angaben, die letzten 3,44 p.C. Wasser erst in starker Glühhitze fahren lässt.

Eigenthümlicher Weise hielt frisch bereitete Kieselsäure bei gleicher Temperatur weniger Wasser zurück, als das seit längerer Zeit dargestellte Präparat. So fand ich bei 70° 5,75 und 6,12, bei 90° 4,62 und 4,66, bei 100° 4,22 und 4,31 p.C. Wasser.

Aus diesen Zahlenwerthen können die Hydrate  $\text{HO} \cdot 5\text{SiO}_2$  und  $\text{HO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , mit 5,63 und 4,73 p.C. Wasser, abgeleitet werden.

Auf 130° erhitzte Säure hielt noch  $3\frac{1}{2}$ , auf 160° erhitzte noch 3 p.C. Wasser zurück.

Die frisch bereitete Säure scheint hiernach bei längerem Liegen eine molekulare Aenderung zu erleiden, wodurch die

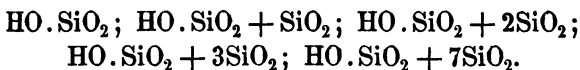
unter sonst gleichen Umständen beobachteten Verschiedenheiten im Wassergehalt sich erklären würden.

Die Resultate meiner Untersuchung stimmen im Ganzen mit denjenigen von Fuchs überein, während sie von den Doveri'schen Angaben weit abweichen. Fuchs giebt der über Schwefelsäure gestandenen und der im Wasserbade getrockneten Säure die Formeln:  $\text{HO} \cdot 3\text{SiO}_2$  und  $\text{HO} \cdot 4\text{SiO}_2$ , die gleichen, zu denen auch meine Versuche führen.

Langlois\*) erhielt durch Einwirkung von feuchter Luft auf Chlorsiliciumdampf Kieselsäurehydrat, welches, lufttrocken, der Formel  $\text{HO} \cdot 2\text{SiO}_2$  entsprach, also in der Zusammensetzung mit meiner lufttrocknen Säure übereinstimmt.

Kieselsäureäther\*\*) zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung der Verbindung  $\text{HO} \cdot \text{SiO}_2$ ; wird eine wässerige Kieselsäurelösung\*\*\*) im luftleeren Raum verdunstet, so hinterbleibt dasselbe Hydrat.

Die Kieselsäure bildet demnach folgende Hydrate:



Ohne Zweifel lassen sich durch Einhalten bestimmter Temperaturen auch die Verbindungen —  $\text{HO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ;  $\text{HO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ;  $\text{HO} \cdot 7\text{SiO}_2$  — darstellen, die Zwischenglieder der beiden, oben zuletzt angeführten Hydrate.

## IX. Ueber die Hydrate der Borsäure und ein Borsäuresulfat.

Von

Dr. V. Merz.

Unsere Kenntniss der Borsäurehydrate beschränkt sich auf Verbindungen, welche bei ziemlich weit abstehenden Temperaturen dargestellt wurden, und es war daher nicht unwahrscheinlich, dass bei mittlern Temperaturen auch intermediäre Hydrate entstehen würden.

Hiervon ausgehend, unternahm ich eine Prüfung der

\*) Jahresbericht d. Chem. 1858, 140.

\*\*) Ebelmen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 57, 348.

\*\*\*) Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, 39.

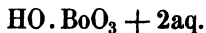
Hydrate und constatirte gelegentlich auch die Existenz eines Borsäuresulfats.

a) *Hydrate*. — Als Ausgangsproduct diente mir eine schon nahezu reine Borsäure; sie wurde wiederholt umkrystallisirt, im Platintiegel geschmolzen und so im Zustand völliger Reinheit erhalten.

Bei der Flüchtigkeit der Borsäure lässt sich das Wasser ihrer Hydrate durch blosses Ausglühen nicht bestimmen; dagegen erhielt ich ziemlich übereinstimmende Resultate, indem ich diese Hydrate unter Zusatz der 10- bis 20fachen Menge reinen Bleioxyds zum Glühen erhitzte.

Der Wassergehalt der Borsäure blieb gleich, ob sie nun aus verdünnter kalter oder concentrirter heisser Lösung anschoss. Gefunden wurden 44,25, 45,56, 44,54 und 44,81 p.C. Wasser. — Auch bei 70° hatte das Hydrat noch keine Veränderung erlitten, indem 44,61 und 44,39 p.C. Wasser gefunden wurden.

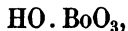
Die bekannte Formel:



verlangt 43,55 p.C.

Auf 100° erhitzte Säure verliert dagegen die Hälfte ihrer ursprünglichen Wassermenge. Drei Versuche ergaben 21,25, 21,24 und 21,30 p.C. Wasser.

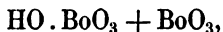
Aus diesen Daten berechnet sich die Formel:



mit 20,45 p.C. Wasser.

Vierzig Stunden lang auf 140° erhitzte Borsäure enthielt noch 11,44 p.C. Wasser; bei 160 bis 180° ergaben die Wasserbestimmungen starke Differenzen, offenbar, weil das anfänglich gebildete Product allmählich einer weitem Zersetzung unterliegt. Nach zwei- bis sechsständigem Erhitzen fand ich 12,28, 11,49, 10,11, 9,94, 9,93 und 9,61 p.C. Wasser.

Trotz der starken Schwankungen kann aus diesen Zahlen nur das Hydrat:



mit 11,39 p.C. Wasser, abgeleitet werden.

Auf 200—220° erhitzte Borsäure bläht sich heftig auf und verliert einen Theil des übrig gebliebenen Wassers, ein

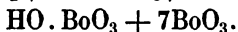
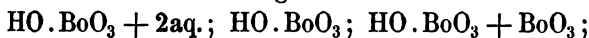
anderer Theil wird selbst bei 270° noch zurückerhalten. — Bei letzterer Temperatur fand ich nämlich 2,78, 2,87 und 3,13 p.C. Wasser. — 3,11 p.C. Wasser würden der Formel  $\text{HO} \cdot 8\text{BoO}_3$ , 2,78 p.C. der Formel  $\text{HO} \cdot 9\text{BoO}_3$  entsprechen.

Von den Hydraten der Borsäure ist dasjenige mit 3 Aeq. Wasser am längsten bekannt. Lange Zeit hielt man auch ein Hydrat  $3\text{HO} \cdot 2\text{BoO}_3$  für wirklich existirend, bis Schaffgotsch \*) dafür die Formel  $\text{HO} \cdot \text{BoO}_3$  aufstellte.

Meine Versuche bestätigen sowohl die Formel  $\text{HO} \cdot \text{BoO}_3$ , als auch die Formel  $\text{HO} \cdot 2\text{BoO}_3$  des von Ebelmen und Bouquet \*\*) bei 160° erhaltenen Hydrats.

Es scheinen also innerhalb 200° und der gewöhnlichen Lufttemperatur nur 3 Hydrate der Borsäure bestehen zu können; über 200° erfolgen weitere Veränderungen, wahrscheinlich unter Bildung der Verbindung  $\text{HO} \cdot 8\text{BoO}_3$ .

Wir hätten demnach folgende Reihe:



b) *Borsäuresulfat*. — Unter Anwendung von Schwefelsäure dargestellte Borsäure hält, wie bekannt, beim Umkrystallisiren einen Rest von Schwefelsäure zurück, welcher nur durch Glühen zu entfernen ist. Es liess sich demnach erwarten, dass die beiden Säuren unter günstigen Verhältnissen eine constante Verbindung eingehen würden.

Gleiche Gewichtstheile Borsäure und Vitriolöl geben eine breiige Masse, welche beim Erhitzen klar zerfliesst. Anfänglich entweicht Wasser, dann bedecken sich die obren Wandungen des Kolbens mit hübschen, locker gehäuften Borsäureschüppchen, welche später im Wasser- und Schwefelsäuredampf verschwinden. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer harten und durchsichtigen, vollkommen glasartigen Masse. Diese wird, um noch anhängende Schwefelsäure zu entfernen, in flachen Platinschälchen auf 250 bis 280° anhaltend erhitzt, wobei das Gewicht schliesslich nahezu ganz constant bleibt.

\*) Dies. Journ. 78, 381.

\*\*) Dies. Journ. 88, 221.



An der Luft zieht die Substanz Wasser an, wird weiss und undurchsichtig.

Behufs der Analyse wurde das Borsäuresulfat in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Einen Wassergehalt des Sulfats bestimmte ich durch Glühen der Substanz mit überschüssigem Bleioxyd, wobei indessen mit grosser Vorsicht zu verfahren ist, da man sonst bei dem heftigen Blähen der Borsäure leicht Verlust erleidet.

I. 1,0089 Grm. gaben 0,8724 Grm. schwefelsauren Baryt.  
0,4680 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0360 Grm. Wasser.

II. 1,1866 Grm. von anderer Darstellung lieferten 1,0430 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3220 Grm. verloren, mit Bleioxyd geglüht, 0,0260 Grm. Wasser.

III. 0,3737 Grm. wieder von anderer Bereitung gaben 0,3137 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3818 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0250 Grm. Wasser.

IV. 1,0006 Grm. abermals von anderer Darstellung lieferten 0,8630 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3980 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0280 Grm. Wasser.

Diese Werthe entsprechen der Formel:



		Ber.	Gef.			
5 Aeq. Borsäure . . .	175	64,10	—	—	—	—
2 „ Schwefelsäure . .	80	29,31	29,68	30,18	28,82	29,61
2 „ Wasser . . . . .	18	6,59	7,69	8,07	6,55	7,04
	273	100,00				

Bei 350 bis 400° erlitt die obige Verbindung noch keine weitere Zersetzung, indem die Analyse \*) 29,06 und 29,34 p.C. Schwefelsäure, sowie 6,56 p.C. Wasser ergab.

Ausnahmsweise, nämlich auf acht Fälle zwei Mal, ver-

\*) I. 1,0975 Grm. lieferten 0,9287 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 1,2170 Grm. lieferten 1,0400 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,2590 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0170 Grm. Wasser.

änderte sich das Borsäuresulfat in der Art, dass das geschmolzene Glas in eine weisse lockere Masse überging, welche sich mit dem Glasstab leicht zertheilen liess und fast alle Schwefelsäure verloren hatte. In einem solchen Falle \*) fand ich nur 1,41 p.C. Schwefelsäure und 1,65 p.C. Wasser.

Hierbei will ich hervorheben, dass, als kleinere Mengen von einer grössern Partie glasigen Sulfats durch weiteres Erhitzen von noch anhängender Schwefelsäure befreit werden sollten, diese Umsetzung fort und fort regelmässig erfolgte, während Sulfat von anderer Darstellung bei derselben Temperatur durchaus unverändert blieb.

Es scheint hiernach das glasige Sulfat unter Umständen eine Veränderung zu erleiden, ähnlich der Umsetzung von gewöhnlicher gelatinöser Titansäure in pulverige Metatitansäure.

## X. Ueber den angeblichen Jodgehalt der Luft und verschiedener Nahrungsmittel.

Von

**Dr. G. Nadler.**

Seit der Entdeckung des Jods ist es bekannt, dass dasselbe im Meerwasser vorkommt, doch ist es darin in so äusserst kleiner Menge enthalten, dass die directe Nachweisung mit Schwierigkeit verbunden ist. Reicher an Jod sind die im Meere lebenden Pflanzen und Thiere; die Jodverbindungen concentriren sich in diesen, und es scheint darin nicht nur in salzähnlichen Verbindungen, sondern auch als Bestandtheil der organischen Substanz vorzukommen. Sommer\*\*) machte zuerst hierauf aufmerksam, indem er nachwies, dass die Meerschwämme Jod enthielten und dass sich nur ein Theil davon durch Wasser extrahiren lasse, während ein anderer Theil erst beim Zerstören der Schwammsubstanz nachweisbar sei. — Hopfer de l'Orme\*\*\*) und Hausmann†)

\*) 0,7924 Grm. gaben 0,0326 Grm. schwefelsauren Baryt.  
0,3452 Grm. verloren mit Bleioxyd gegülht, 0,0057 Grm. Wasser.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 12, 358.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 21, 73.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. 22, 170.

fanden Jod im Fischthran, L. Gmelin\*) suchte es vergebens im Seehundthran, bestätigte aber das Vorkommen desselben im ächten Leberthran und L. J. de Jongh\*\*) kam zu dem Schlusse, dass das Jod im ächten Leberthran einen Elementarbestandtheil des Fettes ausmache, indem die Jodreaction erst dann zum Vorschein komme, wenn die aus dem Thran bereitete Seife durch Erhitzen zerstört werde. — Jonas\*\*\*) endlich fand höchst geringe Spuren von Jod in einer grösseren Menge gesalzener schottischer Häringe.

Viel auffallender und scheinbar von grosser Bedeutung war die Entdeckung von Jod in der atmosphärischen Luft. Chatin†) war der Erste, der die atmosphärische Luft auf Jod prüfte. Derselbe will in 4000 Liter Luft, die er im Jahre 1851 zu Paris untersuchte, etwa  $\frac{1}{500}$  Mgrm. Jod gefunden haben, und er behauptete, dass die ausgeathmete Luft nur  $\frac{1}{5}$  des Jodgehaltes der eingeathmeten enthalte. Unabhängig von Chatin fand auch Fourcault††) Jod in der Luft. Chatin†††) analysirte die Luft noch an andern Orten und fand, dass in der der Alpen weniger Jod vorkomme als zu Paris, und gründete hierauf seine Theorie über Kropf und Cretinismus. Dabei wurde er durch die Untersuchungen von Marchand und Niépce†\*) unterstützt, von denen der erstere das Trinkwasser zu Fécamp, der letztere Luft, Wasser und Nahrungsmittel in den Alpen Frankreichs analysirte. Beide Untersucher wollten zu denselben Resultaten gelangt sein wie Chatin. Auch bereiste Chatin†\*\*) die Schweiz, die Lombardei und Deutschland, um seine Untersuchungen über das Jod sowohl vom statistisch chemischen, als auch vom medicinischen Standpunkte aus zu vervollständigen; alle Analysen, welche er machte, dienten zur Bestätigung seiner Kropftheorie.

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 95 u. 321.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 48, 362.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 26, 346.

†) Journ. pharm. 19, 421; Compt. rend. t. 32, 669.

††) Compt. rend. t. 33, 518 u. 544.

†††) Compt. rend. t. 34, 14.

†\*) Compt. rend. t. 35, 505.

†\*\*) Dies. Journ. 61, 361.

Chatin's Versuche wurden alsbald von verschiedenen Seiten wiederholt und geprüft. Lohmeyer\*), der sich auf Städeler's Veranlassung mit der Untersuchung der Luft und einiger anderer Substanzen beschäftigte, konnte in 4000 Liter Luft von Göttingen keine Spur von Jod nachweisen und ebenso wenig gelang dies Macadam in Edingburgh, als er Luftquanta von 4000 bis 100000 Cubikfuss in Untersuchung nahm.

Zu dem gleichen negativen Resultat gelangten auch Luca\*\*), indem er 11433 Liter Luft zu Paris durch Kallilauge leitete, ebenso Kletzinsky\*\*\*) und Cloëz. — Alle diese Untersucher waren der Ansicht, dass die positiven Resultate Chatin's nur von der Unreinheit der zur Untersuchung angewandten Reagentien herrühren könnten.

Nur Van Amkum†) will in 5000 bis 16000 Liter Luft, die er an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten in den Niederlanden untersuchte, eine bald grössere, bald kleinere Menge Jod gefunden haben; indess dürfte dieser Angabe, gegenüber den zahlreichen negativen Resultaten anderer Forscher, kaum ein Werth beizulegen sein.

Zu gleicher Zeit, als Chatin die Luft auf Jod prüfte, berücksichtigte er auch das Süsswasser und die darin vorkommenden Pflanzen und Thiere. Ueberall war es ihm möglich, Jod nachzuweisen; selbst das destillirte Wasser soll nach seiner Angabe nicht selten Jod enthalten. — Auch verschiedene Nahrungsmittel wurden von Chatin††) untersucht. Er fand Jod in der normalen Milch; in der Eselsmilch mehr, wie in der Kuhmilch, und ebenfalls will er es in den Hühnereiern, im Wein und im Cider gefunden haben. — Dagegen prüfte Lohmeyer, nach Methoden, die völlige Sicherheit gewährten, 18 Stück Hühnereier, sowie normale Kuhmilch vergebens auf Jod, und es gelang weder Macadam†††) noch

\*) Nachrichten der Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1853. No. 9, 131.

\*\*) Journ. pharm. 26, 250.

\*\*\*) Institut. 1857. S. 192.

†) Dies. Journ. 63, 257.

††) Dies. Journ. 51, 277.

†††) Chem. Soc. Qu. J. 6, 166.

Martin\*), es im Regenwasser und im Schneewasser nachzuweisen, obgleich beide in sehr grossem Maassstabe arbeiteten. Macadam z. B. stellte seine Untersuchung mit 36 Tonnen Schneewasser an.

Nachdem somit die Frage über den Jodgehalt der Luft und die Wichtigkeit kleiner Mengen von Jod in Luft und Wasser und Nahrungsmitteln und folglich die Beziehung derselben zu Kropf und Cretinismus erledigt zu sein schien, wurde dieser Gegenstand von Neuem von Dr. Rilliet\*\*) in Genf angeregt, welcher das Fehlen von Jod in jenen Substanzen mit einer eigenthümlichen Krankheitsform, dem Jodismus, in Zusammenhang bringt.

Allgemein bekannt und von keiner Seite bestritten sind die toxischen Wirkungen, welche das Jod hervorrufen kann, wenn es in grossen oder mittleren Dosen gegeben wird. Sehr grosse Dosen erzeugen entzündliche Zustände der Verdauungsorgane, ähnlich wie alle irritirenden Gifte. In mittleren Gaben bewirkt es zuweilen jene unter dem Namen des Jodrausches bekannte nervöse Aufregung, sowie eine Reihe krankhafter Zustände der Organe, durch welche es aus dem Körper ausgeschieden wird; hierher gehören Ophthalmien, Jodschnupfen, Salivation und Exantheme.

Weniger bekannt ist eine dritte Form der Jodvergiftung, die von Rilliet constitutioneller Jodismus genannt wird. Rilliet macht darüber folgende Angaben:

1) Der constitutionelle Jodismus ist eine durchaus spezifische Krankheit. Die Hauptsymptome derselben sind: Abmagerung, Heisshunger, nervöses Herzklopfen und mancherlei andere Störungen im Nervensysteme. Die Dauer der Krankheit schwankt zwischen 2—6 Monaten. Der Ausgang in Genesung ist der gewöhnliche, doch kann sie auch den Tod zur Folge haben. Bezüglich der Differentialdiagnose ist zu bemerken, dass sie mit besondern chlorotischen und mit schweren auf Diathesen beruhenden Zuständen, ferner mit be-

\*) Dies. Journ. 61, 62.

\*\*) Mémoire sur l'Jodisme constitutionnel etc. Paris, Librairie de Victor Masson 1860.

ginnenden Herzkrankheiten, mit latentem Diabetes und endlich mit Hypochondrie verwechselt werden kann.

2) Der constitutionelle Jodismus ist eine seltene Krankheit und kommt nur bei besonders disponirten Individuen vor. Prädisponirende Ursachen sind: ein Alter von 35—60 Jahren, ein nervös-sanguinisches Temperament, Nichtvorhandensein einer auf einer Diathese beruhenden Krankheit, eine behagliche Existenz, das Bewohnen eines Landes, in dem der *Kropf* *endemisch* ist und dessen Luft, Wasser und Nahrungsmittel *wenig* oder *kein Jod* enthalten. Endlich ist das Vorhandensein eines Kropfes als ein Kriterium der Prädispositionen anzusehen.

3) Jede Dose von Jod kann den constitutionellen Jodismus erzeugen, indessen pflegt er am leichtesten bei Darreichung von kleinen Dosen aufzutreten. Man hat diese Krankheit schon entstehen sehen in Folge des Gebrauchs von Kochsalz, dem Jodkalium im Verhältnisse von  $\frac{1}{10000}$  beige-mischt war, ebenso nach Anwendung des letzten Salzes in Dosen von 1 Centigr. — 2 Milligr. täglich, endlich sogar nach Einathmung von Meerluft, in der es, wenn dieselbe feucht (nach Chatin's Angabe), in grosser Menge suspendirt ist.

Am 11. Januar 1859 hatte Rilliet der Pariser Akademie seine Abhandlung über diesen Gegenstand vorgelegt. In den Sitzungen vom 6. und 17. April 1860 wurde über dieselbe discutirt und theils die Richtigkeit der von Rilliet gemachten Beobachtungen, theils die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse bestritten. Aufs bestimmteste erklärten sich *alle* dahin, dass man in Paris von der Anwendung des Jods nie die von Rilliet unter dem Namen des constitutionellen Jodismus beschriebene Krankheitserscheinungen habe eintreten sehen.

Rilliet war weit entfernt, sich mit dem Ausspruche der Akademie zufrieden zu stellen. In einer Nachschrift zu seiner Abhandlung hält er an sämmtlichen von ihm aufgestellten Sätzen fest, nachdem er die Verhandlungen der Akademie einer eingehenden Kritik unterzogen und auf die ihm gemachten Vorwürfe und Einwände geantwortet hatte. Schliesslich sagt Rilliet: Kömmt der constitutionelle Jodismus wirklich

in Paris nicht vor, so hat diess seinen Grund darin, dass dort die Hauptbedingungen zum Zustandekommen der Krankheit fehlen. In Paris ist der Kropf nicht endemisch und ferner enthalten die Luft, das Wasser und die Nahrungsmittel in Paris (nach Chatin's Angabe) Jod, während in Genf der Kropf endemisch ist und Luft, Wasser und Bodenproducte jodfrei sind. Unter solchen Umständen glaubt Rilliet, fehle es den Pariser Aerzten überhaupt an Gelegenheit, Beobachtungen über diese Krankheit zu machen, und er wandte sich nun an die ärztlichen Vereine der Schweiz mit der Bitte, seine Angaben zu prüfen.

Die Züricher medicinische Gesellschaft ging auf Rilliet's Einladung ein und beschloss, diesen Gegenstand einer ausführlichen Prüfung zu widmen. Für Zürich gerade musste diese Frage das grösste Interesse haben, da hier, gleichwie in Genf der Kropf eine sehr häufige Erscheinung, und somit wenigstens eine der von Rilliet für das Zustandekommen des constitutionellen Jodismus urgirten Bedingungen vorhanden ist.

Herr Prof. Städeler, an den sich die medicinische Gesellschaft mit der Bitte um Aufschlüsse über den chemischen Theil der Frage gewandt, hatte die Güte, mir die hierauf bezüglichen Untersuchungen zu übertragen.

#### A. Fundamental-Versuche über die Nachweisung des Jods und die Grenzen der Jodreaction.

Zur Nachweisung des Jods bedient man sich bekanntlich allgemein des Stärkemehls, das man am besten in Kleisterform anwendet. Höchst kleine Mengen von Jod färben den Kleister blau und Spuren geben sich noch durch eine rosenrothe Färbung zu erkennen. Ist das Jod an ein basenbildendes Metall gebunden, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wirkt es nicht direct auf das Stärkemehl ein, die Reaction kommt aber zum Vorschein, sobald das Jod aus seinen Verbindungen frei gemacht wird. Gewöhnlich bedient man sich dazu des Chlorwassers oder der Untersalpetersäure, doch verdient auch das Eisenchlorid in dieser Beziehung empfohlen zu werden, namentlich dann, wenn die Untersuchungsobjecte Schwefel-

cyanverbindungen enthalten, was dann vorzukommen pflegt, wenn man Stickstoff und Schwefel haltige Substanzen (also viele Nahrungsmittel) behufs der Jodprüfung unter Zusatz von Alkalien verkohlt. Vermischt man nämlich eine verdünnte Lösung, welche Schwefelcyankalium oder Schwefelcyanatrium enthält, mit Untersalpetersäure oder mit Chlorwasser, so tritt durch Bildung von Pseudoschwefelcyan, je nach der Concentration der Lösung, eine zwiebelrothe bis rosenrothe, unter Umständen sogar eine bläuliche Färbung ein, die für Jodreaction gehalten werden kann. Die Färbungen haben in der That so grosse Aehnlichkeit, dass ich im Laufe meiner Untersuchung zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass die Röthung, welche die Schwefelcyanverbindungen durch die genannten Reagentien erleiden, häufig mit einer Jodreaction verwechselt worden ist, und es finden darin, wie mir scheint, manche widersprechende Angaben über den Jodgehalt der gewöhnlichsten Nahrungsmittel eine ganz einfache Erklärung. — Wendet man zur Freimachung des Jods aus seinen Verbindungen das Eisenchlorid an, so kann eine solche Verwechslung nicht stattfinden, wenn man dabei auf folgende Weise verfährt.

Die auf Jod zu prüfende Lösung, die man zuvor auf wenige C.C. concentrirt, wird in einem gewöhnlichen Probirglase von etwa 12 Cm. Länge und 1 Cm. Durchmesser mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, worauf man die Mischung vorsichtig und unter Umschütteln bis nahe zum Kochen erhitzt, nachdem man zuvor die Mündung des Cylinders mit weissem Papier bedeckt hat, das mit frischem Stärkekleister bestrichen worden ist. Ist ein Jodmetall vorhanden, so wird es unter Bildung von Chlormetall, Eisenchlortür und Jod zersetzt, z. B.  $\text{NaJ} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{NaCl} + 2\text{FeCl} + \text{J}$ , und das freiwerdende Jod färbt den feuchten Stärkekleister blau oder bei höchst geringer Menge rosenroth.

Was die Empfindlichkeit dieser Reaction anbetrifft, so habe ich sie mit der auf gewöhnliche Weise mit Untersalpetersäure hervorgebrachten verglichen und es stellte sich dabei heraus, dass zwar die Jodreaction mit Untersalpeter-



säure etwas empfindlicher ist, dass ihr aber die andere mit Eisenchlorid nur wenig nachsteht. Mit Hilfe von Untersalpetersäure gelang es mir,  $\frac{5}{1000}$  Mgrm., mit Eisenchlorid  $\frac{8}{1000}$  Mgrm. Jod mit aller Sicherheit nachzuweisen. Die Verdünnung dabei war eine immerhin sehr bedeutende; im ersten Falle war dieselbe eine 200000fache, im andern sogar eine 250000fache.

Hierbei muss ich noch bemerken, dass man ein so günstiges Resultat mit Untersalpetersäure nur dann erhält, wenn man nicht, wie es häufig geschieht, rothe rauchende Salpetersäure, sondern gasförmige Untersalpetersäure anwendet. Chlorwasser habe ich bei meiner Untersuchung niemals zum Freimachen des Jods benutzt, da ein Ueberschuss von Chlor die Jodreaction durch Bildung von Chlorjod wieder aufhebt und daher leicht Irrthümer entstehen können.

Nachdem ich somit die Grenzen der Jodreaction festgestellt hatte, ging ich über zur Prüfung der Methoden, welche ich bei der Abscheidung des Jodes aus Luft und organischen Substanzen in Anwendung bringen wollte.

Was zunächst die Luft anbetrifft, so kann, wie auch Chatin und andere angenommen haben, das Jod nur im freien Zustande darin enthalten sein, und um ihr dasselbe zu entziehen, ist eine innige Berührung mit Natronlösung ausreichend. Das Jod wird davon unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natron absorbirt.



Um dann ferner das entstandene Jodnatrium von dem stets in grossem Ueberschuss vorhandenen kaustischen Natron zu trennen, kann das letztere in kohlen-saures Salz verwandelt und nach dem Verdampfen zur Trockne eine Extraction mit Weingeist vorgenommen werden. Das Jodnatrium ist im Weingeist sehr leicht löslich, während das kohlen-saure Natron nicht davon gelöst wird. Aber nach den vorhandenen Angaben soll auch das jodsaure Natron in Weingeist unlöslich sein, und da durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff möglicherweise ein Theil, vielleicht auch die ganze Menge des zuerst entstandenen Jodnatriums in jodsaures Natron über-

gehen konnte, so war die Gefahr vorhanden, dass sich bei Anwendung von Weingeist alles Jod der Nachweisung entziehen könne, indem es als jodsaures Natron bei dem kohlen-sauren Natron zurückblieb.

Um diese wichtigen Fragen zu beantworten, habe ich zunächst jodsaures Natron dargestellt und sein Verhalten gegen Weingeist geprüft. Es stellte sich dabei heraus, dass dieses Salz allerdings zu den wenig löslichen gehört, dass es aber doch, wenn auch langsam, vollständig von Weingeist aufgenommen wird. Ich durfte mich davon überzeugt halten, dass die geringe Menge von jodsaurem Natron, welche nach der obigen Gleichung durch Einwirkung von atmosphärischem Jod auf Natron entstehen konnte, vollständig in den weingeistigen Auszug übergehen musste. — Um dann ferner zu entscheiden, ob das bei jener Reaction gebildete Jodnatrium durch Einwirkung von Sauerstoff in jodsaures Salz übergeführt werde, habe ich durch 800 C.C. einer 9 procentigen Natronlauge, der  $\frac{1}{2}$  Mgrm. Jodnatrium beigemischt war, 1000 Liter Luft geleitet, darauf mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand wiederholt mit heissem Weingeist ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des weingeistigen Auszuges bleibende Salz wurde in 2 C.C. Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und erhitzt, wobei sich keine Spur von Jod entwickelte. Wäre ein Gemenge von jodsaurem Natron mit Jodnatrium vorhanden gewesen, so hätte, unter den angegebenen Umständen, Jod nach folgender Gleichung frei werden müssen:



Als darauf die Probe mit Eisenchlorid vermischt wurde, trat beim Erwärmen sogleich eine sehr starke Jodreaction ein; ein auf den Cylinder gelegtes Stück Papier, das mit Stärkekleister überstrichen war, färbte sich augenblicklich tief blau.

Damit war das Vorhandensein von Jodnatrium und die Abwesenheit von jodsaurem Natron constatirt, und jeder Zweifel darüber gehoben, dass alles Jod, welches aus der Atmosphäre in die zur Absorption bestimmte Natronlauge gelangt, mit Weingeist extrahirt und ohne Schwierigkeit darin nach-

gewiesen werden kann, selbst wenn seine Menge nur  $\frac{5}{1000}$  bis  $\frac{8}{1000}$  Mgrm. betragen sollte.

Um organische Materien auf Jod zu prüfen, wurde im Allgemeinen folgender Weg eingeschlagen. Die mit Natronlauge vermischte oder damit durchtränkte Substanz wurde eingetrocknet und in kleinen Quantitäten im Porzellan- oder Platintiegel verkohlt, worauf die Kohle zerrieben und mit heissem Weingeist extrahirt wurde. Der weingeistige Auszug musste das Jod in der Form von Jodnatrium enthalten; immer befand sich darin aber auch etwas kaustisches Natron, das durch Verdampfen der Lösung, Behandeln des Rückstandes mit Kohlensäure und nochmalige Extraction mit Weingeist entfernt werden konnte. Um die Reaction mit Stärkekleister zu machen, wurde schliesslich die weingeistige Lösung verdampft, der Rückstand in *einem*, höchstens in *drei* C.C. Wasser aufgenommen und, wie früher angegeben, mit Eisenchlorid oder mit Untersalpetersäure behandelt.

Gegen diese Nachweisungs-methode, die übrigens kaum durch eine andere zu ersetzen sein dürfte, kann man einwenden, dass das Jodnatrium keineswegs ein völlig feuerbeständiger Körper ist, dass sich also kleine Jodmengen dadurch der Nachweisung entziehen können, dass das entstandene Jodnatrium bei der zur Verkohlung der organischen Substanz nöthigen Temperatur verflüchtigt werde. Bei Versuchen, welche ich hierüber anstellte, zeigte es sich auch bald, wie begründet das aufgestellte Bedenken sei, denn Mischungen von kohlen-saurem Natron und Kohle, denen  $\frac{1}{20}$  bis 1 Mgrm. Jodnatrium zugesetzt war, enthielten in der Regel kein Jod mehr, wenn sie etwa eine Viertelstunde lang einer mässigen Glühhitze ausgesetzt wurden. — Aber zur Zerstörung der organischen Substanz ist auch keineswegs völlige Glühhitze erforderlich. — Trägt man von den mit Alkali getränkten Substanzen immer nur kleine Mengen in die zur Zerstörung bestimmten Tiegel ein und erhitzt nicht viel höher als zur Verkohlung nöthig ist, so geht die Operation allerdings sehr langsam von Statten, aber man findet dann auch die ganze Menge des Jods in der entstandenen Kohle.  $\frac{8}{1000}$  Mgrm. Jod, das in Form von Jodnatrium 10 Grm. Brod beigemischt war,

liess sich auf die angegebene Weise mit völliger Sicherheit nachweisen, nachdem eine gleichgrosse Menge desselben Brodes sich bei übrigen gleicher Behandlung als jodfrei erwiesen hatte.

Zum Schlusse dieses Abschnitts führe ich noch die Darstellung und Prüfung der Reagentien an, die bei meiner Untersuchung hauptsächlich in Anwendung kamen, und die durch einen etwaigen Jodgehalt leicht zu grossen Irrthümern hätten Veranlassung geben können. — Lemberg\*) hat Jod in der käuflichen Salpetersäure nachgewiesen, Städeler\*\*) fand es im käuflichen Kalihydrat, ebenfalls ist bekanntlich die aus Seepflanzen dargestellte Soda stets jodhaltig.

Die Untersalpetersäure, die ich zum Freimachen des Jods benutzte, entwickelte ich durch gelindes Erwärmen rother rauchender Salpetersäure, die ich aus reinem Kalisalpeter und Schwefelsäure dargestellt hatte; ausserdem überzeugte ich mich davon, dass das Gas in grösserer Menge in Stärkekleister geleitet, nicht die geringste Färbung veranlasste.

Die grösste Vorsicht war bei der Natronlauge erforderlich, da sie bei allen Analysen in ansehnlicher Menge angewandt werden musste. — Ich habe dieselbe aus mehrfach umkrystallisirtem kohlsauren Natron und gebranntem Marmor dargestellt. Von dem letzteren wurde  $\frac{1}{4}$  Pfund mit negativem Resultat auf Jod geprüft. Derselbe wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Es entstand eine sehr schwache Trübung, die sich beim Erwärmen zu einem kleinen Niederschlag ansammelte, der auf einem Filtrum gesammelt und noch feucht mit etwas Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt wurde. Es wurde kein Jod frei, Stärkekleister blieb ungefärbt\*\*\*).

Um das kohlsaure Natron auf Jod zu prüfen, wurde ein halbes Pfund des entwässerten Salzes wiederholt mit sie-

\*) Journ. de pharm. et de chim. 1, p. 297.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 16.

\*\*\*) Ich bemerke hierbei, dass auch unlösliche Jodverbindungen z. B. Jodsilber beim Erwärmen mit Eisenchlorid sogleich unter Entwicklung von Jod zersetzt werden.

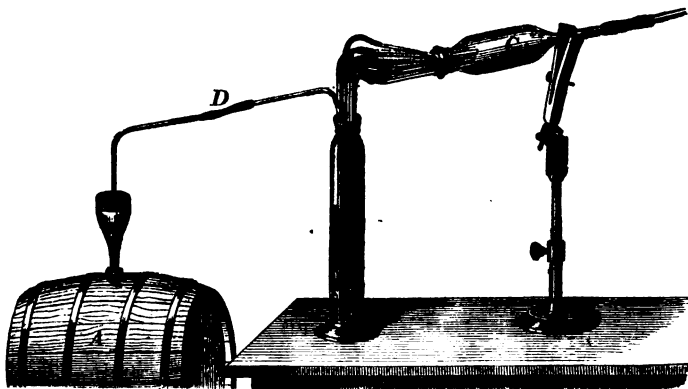
dendem Weingeist extrahirt, der Auszug durch Destillation von Weingeist befreit und der Rückstand zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Derselbe war sehr gering und erwies sich als völlig jodfrei.

Die aus diesen jodfreien Substanzen bereitete Natronlauge bedurfte natürlich keiner weiteren Prüfung mehr. In Betreff der Concentration bemerke ich, dass dieselbe so weit eingedampft wurde, dass sie 9 p.C. Natronhydrat enthielt.

### B. Untersuchung der Luft, des Wassers, verschiedener Nahrungsmittel etc., auf ihren Jodgehalt.

#### 1) Atmosphärische Luft.

Zur Prüfung der Luft construirte ich einen Apparat, der mir gestattete mit Leichtigkeit eine grosse Quantität zu analysiren. — Die Construction desselben ist aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. Er besteht im wesentlichen aus einem



Aspirator und einem Absorptionscylinder. Als Aspirator benutzte ich, wie in der Figur bei *A* zu sehen ist, ein Fass von 600 Liter Inhalt, das mit Wasser gefüllt und mittelst knieförmig gebogener Glasröhren mit dem Absorptions-Cylinder *B* in Verbindung gebracht wurde. Die Höhe des Cylinders betrug 12 Zoll, sein Durchmesser 2 Zoll; er war zu  $\frac{2}{3}$  mit Natronlauge gefüllt und mit einer Kautschukkappe verschlossen, durch welche 20 Glasröhren von einem Millimeter Lumen bis nahe auf den Boden des Cylinders reichten. Die

oberen Enden derselben wurden mittelst Kautschuk- und Glasröhren von gleicher Weite luftdicht mit dem Vorstosse *C* verbunden, wo dieselben ebenfalls in einer Kautschukkappe mündeten. Eine weite Glasröhre, die mit dem Vorstosse in Verbindung war, gestattete, die atmosphärische Luft von aussen zu nehmen. Sämmtliche in Anwendung gebrachten Kappen und Röhren von Kautschuk waren auf den inneren Seiten mit weingeistigem Copalfirniss überzogen.

Mit Hülfe dieses Apparats machte ich zwei Versuche, indem ich einmal 4000, das andere Mal 10800 Liter atmosphärische Luft, die in der Nähe des Laboratoriums gesammelt wurde, durch die zur Absorption des Jods bestimmte Natronlauge streichen liess. Der Luftstrom wurde durch Oeffnen eines am Boden des Fasses sich befindenden Hahnes bewerkstelligt und konnte durch einen bei *D* angebrachten Quetschhahn regulirt werden. Derselbe wurde so weit geöffnet, dass durch die 20 Röhren in der Stunde 25 Liter Luft in sehr kleinen Blasen streichen konnten.

Wegen des Kohlensäuregehalts der Luft war dafür zu sorgen, dass bei der Ausführung des Versuches nie alles kaustische Natron in kohlen-saures überging, weil sonst die Absorption des Jods hätte erschwert werden müssen. Es wurde desshalb nicht versäumt, die Natronlauge von Zeit zu Zeit mit der passenden Quantität Wasser zu verdünnen und mit wenig Aetzkalk zu kochen. Die verdünnte Lauge wurde dann durch Abdampfen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht und die Operation fortgesetzt. — Auf diese Weise konnte sich unmöglich etwa vorhandenes Jod der Absorption entziehen.

Nach Beendigung des Versuchs wurde die Natronlauge durch Einleiten von Kohlensäure in kohlen-saures Natron übergeführt, zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Weingeist extrahirt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge hinterliessen beim Abdampfen einen sehr kleinen Rückstand, der nach dem Auflösen in 2 C.C. Wasser auf Jod geprüft wurde. Weder auf Zusatz von Salzsäure noch beim Erwärmen mit Eisenchlorid gab sich Jod zu erkennen; der Stärkekleister blieb rein weiss.

## 2) Wasser.

Ich habe Quellwasser, das am Zürichberg entspringt und im hiesigen Laboratorium benutzt wird, und Wasser aus dem Zürich-See auf Jod geprüft, und bin dabei auf folgende Weise verfahren.

Die Wasserquanten wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht, in Porcellanschalen erst auf freiem Gasfeuer eingedampft und zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Darauf folgte eine Extraction mit Weingeist, Eindampfung der erhaltenen Lösung und Prüfung des Rückstandes. Die überschüssig zugesetzte Natronlauge ging während des Eindampfens in kohlen-saures Natron über, wesshalb das Einleiten von Kohlensäure unterblieb.

Vom Quellwasser wurden 50 Liter angewandt; das Seewasser wurde im Verlaufe von 12 Wochen dreimal untersucht und zwar in Quantitäten von 6, 36 und 50 Liter. Die in allen vier Fällen erhaltenen sehr kleinen Rückstände wurden in 2 C.C. Wasser gelöst und die Reaction einmal mit Eisenchlorid, dreimal mit Untersalpetersäure gemacht. In allen Fällen wurde ein negatives Resultat erhalten.

Die Prüfung des Seewassers habe ich desswegen dreimal ausgeführt, weil Moldenhauer \*) angegeben hat, in 4 Liter Wasser des Zürich-See's Jod gefunden zu haben. Er sagt bei der Mittheilung seines Versuchs, dass er in der Mutterlauge des mit Aetzkalklösung fast bis zur Trockne eingedampften Wassers nach Zusatz von Stärke durch Uebersättigen mit Salzsäure eine Bläuung erhalten habe. — Schön diese Angabe lässt auf einen Irrthum, vielleicht auf einen Redactionsfehler schliessen, denn aus Jodalkalien lässt sich durch Zusatz von Salzsäure kein Jod frei machen, es konnte mithin keine Bläuung des Stärkekleisters eintreten, selbst wenn die Probenflüssigkeit wirklich Jodkalium enthalten hätte.

## 3) Pflanzen.

Wie bekannt, haben die Meerpflanzen die Eigenschaft, Jod aufzunehmen und dasselbe, ähnlich wie einzelne Meerthiere, in ihren Organen anzuhäufen. Ich habe desshalb die

\*) Polytechnische Zeitschrift 2, 53.

im Züricher-See sehr häufig vorkommende Pflanze *Potamogeton crispus* und die als Nahrungsmittel bekannte *Brunnenkresse* (*Nasturtium officinale*) einer Jodprüfung unterworfen, da zu erwarten stand, dass die Süßwasserpflanzen ebenso wie die Meerpflanzen die Eigenschaft haben, etwa im Wasser vorhandenes Jod in sich anzuhäufen.

Die Pflanzen wurden zur Untersuchung frisch angewandt. Von *Potamogeton* wurden 4 Pfund, von *Nasturtium* in 2 Versuchen jedesmal 2 Pfund genommen. Ich befeuchtete die grünen Pflanzen mit Natronlauge und trocknete dieselben auf dem Wasserbade. Hierauf wurde die organische Substanz bei möglichst gelinder Hitze zerstört und die Kohle mit Weingeist ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde bei beiden Pflanzen mit Eisenchlorid vergebens auf Jod geprüft.

Hierbei muss ich noch hervorheben, dass die Reaktionsfähigkeit von der *Brunnenkresse* durch Zusatz von Eisenchlorid roth gefärbt wurde, ohne dass beim Erhitzen eine Stärkebläuung eintrat. Diese Färbung rührte offenbar von der Anwesenheit von Rhodannatrium her. Bei der Prüfung der zweiten Portion Brunnenkresse, unter Anwendung von Untersalpetersäure, zeigte sich in der That eine röthliche Färbung, wie solche bei Anwesenheit von Rhodannatrium einzutreten pflegt.

Auch Marignac\*) untersuchte auf Veranlassung De Candolle's die Genfer Brunnenkresse vergebens auf Jod.

#### 4) Brod.

Dasselbe war aus dem Mehl von *Triticum Spelta* gebacken. Zur Zerstörung der organischen Substanz wurde es zerkleinert, mit Natronlauge getränkt, getrocknet und bei möglichst gelinder Hitze verkohlt. Die Kohle wurde schliesslich mit Weingeist ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Weingeistes erhaltene Rückstand in 3 C.C. Wasser gelöst und mit Eisenchlorid auf Jod geprüft. Der Stärkekleister blieb farblos.

\*) Gaz. hebdom. 1850, p. 239.



### 5) Milch.

Ich habe Kuhmilch und Ziegenmilch in Untersuchung genommen und es schien mir von Werth, zu erfahren, ob etwa vorhandenes Jod im Casein oder im Serum enthalten sei. — Es wurde daher vor der Behandlung mit Natronlauge eine Coagulation der Milch mittelst Essigsäure vorgenommen und die erhaltene Flüssigkeit und der Käsestoff besonders geprüft.

Von der Kuhmilch wendete ich 6 Liter an. Dieselbe war etwas gelblich gefärbt und hatte ein spec. Gew. von 1,03. Von der Ziegenmilch untersuchte ich 3 Liter. Dieselbe hatte ein spec. Gew. von 1,025 und war blendend weiss.

Es erwiesen sich das Serum und das Casein der Kuh- und der Ziegenmilch, nach dem bekannten Verfahren analysirt, vollständig jodfrei.

Ebenso suchte ich auch in dem Harne der Ziege vergebens nach Jod, nachdem ich zum Zwecke der Prüfung 500 C.C. eingedampft hatte. Während der Untersuchungszeit wurde das Thier mit grünem Futter gefüttert, das zum grössten Theil aus *Leontodon*, *Trifolium*, *Plantago*, *Carum*, *Pastinaca* und anderen gewöhnlichen Wiesenkräutern bestand.

### 6) Eier.

Es wurden dreimal Hühnereier in Untersuchung genommen und auf ähnliche Weise analysirt wie die Milch. Ich trennte zuerst das Eigelb von dem Eiweiss und coagulirte dann beide unter Vermischen mit destillirtem Wasser, Erhitzen zum Kochen und Zusatz von Essigsäure. Die klaren vom Eigelb und Eiweiss abgepressten Flüssigkeiten wurden mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, zur zähen Extractconsistenz verdampft und in kleinen Quantitäten verkohlt. Ebenso behandelte ich das Eiweiss und das Eigelb.

In zwei Fällen unter Anwendung von 50 und von 20 Eiern war in allen Theilen kein Jod nachzuweisen. Bei der dritten Untersuchung wurde dagegen bei Anwendung von 18 Eiern in der vom Eiweiss abgepressten Flüssigkeit eine allerdings *sehr geringe* aber doch deutliche Spur von Jod gefunden. Die Reactionsflüssigkeiten betragen in allen Fällen 1,5—2 C.C.

## 7) Leberthran.

Bekanntlich stammen die im Handel vorkommenden Leberthransorten aus der sehr fettreichen Leber verschiedener Gadoideen, namentlich von *Gadus Morhua*, *Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius* und *Gadus Merlangus*, zu denen sich höchst wahrscheinlich noch einige andere Gadusarten gesellen. Je nach der Gewinnung hat der Thran ein verschiedenes Aussehen, und man unterscheidet im Allgemeinen drei Handelssorten, die man übrigens gewöhnlich sämtlich nach der Bezugsquelle *Berger Leberthran* zu nennen pflegt. Diese Sorten sind: 1) Der *weisse, gelbe* oder *hellblanke Leberthran*, der aus den frischen über einander geschichteten Lebern durch freiwilliges Ausfliessen erhalten wird. 2) Der *hellbraune Leberthran*, von dunklerer Farbe und dickflüssiger Consistenz, den man ebenfalls durch freiwilliges Ausfliessen aus den durch längeres Liegen in Gährung übergangenen Lebern gewinnt; und 3) der *braune Leberthran*, der kaum noch medicinische Anwendung finden dürfte, und durch Kochen der Leberreste mit Wasser und Abschöpfen des sich ansammelnden Fettes dargestellt wird.

Zu meiner Untersuchung nahm ich drei verschieden bezeichnete Leberthrane aus einer Apotheke in Zürich, die zu den unter 1 und 2 beschriebenen Handelssorten gehörten. Sie trugen folgende Etiquetten:

1) *Berger Leberthran*, 1859. — Derselbe war klar, durchsichtig, goldgelb, dickflüssig, von eigenthümlichem fischähnlichen Geruch und schwach bitterlichem, den Schlund unbedeutend reizenden Geschmack. Sein spec. Gew. betrug 0,9286 bei 20° C.

2) *Feinster Dorsche Leberthran* von Fredrik Hansen; Aalsund. Georg Strecker in Mainz. — Er hatte einen milden, durchaus nicht kratzenden Geschmack, ein spec. Gew. von 0,924 und war fast wasserhell.

3) *Veritable huile de foie de Morue, préparée pour l'emploi médical dans les Iles Loffodes en Norvège et soumise à l'analyse chimique par Mr. le Docteur Louis de Jongh, de la faculté de Médecine de la Haye.* — Er schmeckte auffallend bitter und

stark nach Fischen, kratzte etwas im Schlunde. Die Farbe war goldgelb, das spec. Gew. 0,927.

Alle drei Sorten behandelte ich auf dieselbe Weise. Zuerst verseifte ich 250 Grm. des Oels mit reiner Natronlauge und zerlegte die Seife kalt mit verdünnter Salzsäure. Die ausgeschiedenen fetten Säuren wurden wiederholt mit Wasser gewaschen und die Laugen mit kohlen-saurem Natron und Natronlauge stark alkalisch gemacht, eingedampft, verkohlt und, wie bei den Fundamentalversuchen angegeben, weiter verfahren.

Die Laugen der ersten und zweiten Sorte enthielten kein Jod, während die der dritten Sorte, des Jongh'schen Leberthrans, eine sehr intensive Stärkebläuung hervorbrachte.

Die fetten Säuren aller drei Sorten wurden durch Digestion mit reiner Natronlauge wieder verseift, durch Verkohlen die organische Substanz zerstört und mit folgendem Resultate auf Jod geprüft: Der *Berger* Leberthran gab die schwächste Reaction, stärker war dieselbe bei dem wasserhellen *Dorsch*-Leberthran, und die stärkste Reaction wurde bei der dritten Sorte, dem Jongh'schen Thran erhalten.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung enthielten die beiden ersten Sorten das Jod nur in der organischen Substanz, als Bestandtheile der fetten Säuren, während in der dritten Sorte das Jod nicht nur in den fetten Säuren, sondern auch in der bei der Verseifung erhaltenen Flüssigkeit nachgewiesen werden konnte.

#### 8) *Spongia usta* und Badeschwamm.

Die officinelle, hauptsächlich in früheren Zeiten, vor der Entdeckung des Jods, vielfach gegen Kropf angewandte Schwammkohle wird bekanntlich durch Rösten gewöhnlicher Meerschwämme dargestellt.

Um das Jod in dem Präparate nachzuweisen, genügte es, zwei Loth davon mit Weingeist auszuziehen und den Rückstand des zur Trockne gebrachten Auszuges nach bekannter Methode darauf zu prüfen. Auch ein Gehalt von Chlor und Brom liess sich in dieser Schwammkohle leicht und mit Sicherheit erkennen. Der Niederschlag, der in einem wässrigen Auszug durch salpetersaures Silber entstand, löste sich

theilweise leicht in verdünntem Ammoniak, und ein anderer Theil des wässrigen Auszugs, mit Stärke und so viel Chlorwasser versetzt, bis die blaue Färbung verschwand, zeigte eine gelbe Färbung von ausgeschiedenem Brom.

Da der Jodgehalt dieses Präparats offenbar von dem mehr oder weniger sorgfältigen Rösten der Schwämme abhängt, so schien es mir von Interesse zu sein, das Jod auch quantitativ darin zu bestimmen. Ich benutzte dazu zwei aus hiesigen Apotheken bezogene Sorten, extrahirte von jeder 100 Grm. erschöpfend mit Wasser, dampfte die wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockne ein und concentrirte die Jodmetalle durch Ausziehen mit Weingeist. Nachdem der Weingeist abdestillirt war, wurden die Rückstände in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Palladiumchlorür gefällt. Die erhaltenen Niederschläge wurden nach sorgfältigem Auswaschen bei 80° C. getrocknet und gewogen. Sorte I gab 0,1 Grm. Jodpalladium = 0,0704 p.C. Jod. Sorte II gab 0,3719 Grm. Jodpalladium = 0,2564 p.C. Jod.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, wie unsicher die Anwendung dieses Präparats ist, indem der Jodgehalt der einen Sorte mehr als das Dreifache des Jodgehalts der anderen beträgt.

Es war ferner von ganz besonderem Interesse zu erfahren, ob das in der *Spongia usta* enthaltene Jod nur anhängend sei oder ob es einen integrierenden Bestandtheil der Schwammsubstanz selbst ausmache. Um diese Frage zu beantworten, stellte ich reines Spongin nach dem von Städeler\*) mitgetheilten Verfahren dar. Die von den größten Unreinigkeiten befreiten Schwämme wurden zu diesem Zwecke erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit kalter 5procentiger Natronlauge behandelt, sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Die Zerstörung der organischen Substanz wurde unter Zusatz von reiner Natronlauge vorgenommen. Das Spongin löste sich darin beim Erwärmen unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe zu einer klaren gelben Flüssigkeit auf und bildete nach dem Eindampfen ein zähes Extract, das

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 12.

sich leicht verkohlen liess. Zum Versuch verwendete ich 15 Grm. des trocknen Spongins. Zur Reaction wurde die concentrirte Salzlösung in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte auf Jod und Chlor, die andere auf Brom geprüft. Die Gegenwart der sämmtlichen drei Salzbilder liess sich aufs deutlichste wahrnehmen.

### C. Untersuchung über das Auftreten von Jod nach Jodgenuss in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten.

Um das Auftreten von Jod in Milch, Eiern, Harn und Schweiss nach Jodgenuss in kleinerer oder grösserer Dose kennen zu lernen, habe ich Versuche mit einer Kuh, einer Ziege, mit Hühnern und Menschen angestellt. Dabei habe ich bei der Milch und den Eiern nicht nur das Vorkommen des Jods unter den genannten Umständen berücksichtigt, sondern ich bemühte mich auch zu erfahren, in welchen Theilen dieser Substanzen dasselbe vorzukommen pflegt, und wie lange Zeit nach der Einnahme es in der Milch und den Eiern nachgewiesen werden kann.

In dieser Richtung sind zwar schon Versuche gemacht worden. So hat Liebig\*) bei Gelegenheit der Wasseranalyse von Wildbad-Sulzbrunn das Jod in der Milch (resp. Molke) einer mit dem Wasser dieser Quelle getränkten Kuh nachgewiesen und dasselbe auch quantitativ bestimmt. Er macht dabei auf ein höchst merkwürdiges Resultat aufmerksam, das ich mit Liebig's eigenen Worten wiedergebe:

„Es wurde in Folge dieser Beobachtung eine Reihe von Versuchen mit Kühen sowohl wie mit einer Säugamme angestellt, denen man in Wasser gelöste verschiedene Dosen Jodkalium von 1 Drachme bis  $\frac{1}{2}$  Unze gegeben hatte, und es zeigte sich das übereinstimmende Resultat, dass in der Milch oder vielmehr in den Molken derselben keine nachweisbaren Spuren von Jod gefunden werden konnten. Wenn diese Beobachtung, welche merkwürdig genug ist, *sich bestätigt, so scheint demnach, dass das Jod in gewisse Körpertheile und Säfte nur bei sehr grosser Verdünnung übergeht, was von*

\*) Wildbad-Sulzbrunn, herausgegeben von Dr. Scott.

den Aerzten in Beziehung auf die zu beabsichtigende Wirkung in Betrachtung gezogen werden muss.“

In dieser Mittheilung Liebig's schien mir die Aufforderung zu liegen, dass dieser Gegenstand auch von anderer Seite verfolgt werden möge, und ich sah mich daher veranlasst, bei meinen Versuchen die Jodkaliummenge bis auf  $\frac{1}{2}$  Unze zu steigern.

### 1) Milch.

Zum Zwecke dieser Prüfung habe ich derselben Ziege, von der ich die Milch mit negativem Resultat auf Jod geprüft hatte,  $\frac{1}{2}$  Grm. Jodkalium eingegeben. Bei der Untersuchung wurde der gleiche Gang befolgt, den ich bei der normalen Milch anwandte. Die erste Milch wurde nach 14 Stunden erhalten, sie hatte alle Eigenschaften normaler Ziegenmilch, durchaus keinen besonderen Geschmack und betrug 500 C.C. Das Serum gab, mit Stärke und Untersalpetersäure versetzt, eine intensive Jodreaction. Ebenso verhielt sich das Serum von 500 C.C. nach 24 Stunden gesammelter Milch, nur war die Reaction weniger intensiv. Nach 36 Stunden wurde im Serum von 350 C.C. Milch nur noch sehr wenig Jod gefunden, und nach 48 Stunden liessen sich, bei Anwendung von 400 C.C. Milch, nur noch schwache Spuren nachweisen. Nach 60 Stunden war kein Jod mehr vorhanden.

Aehnlich verhielt sich der Harn der Ziege, der zu gleicher Zeit untersucht wurde. Die erste und zweite Portion des Harns gaben auf Zusatz von Stärke und Untersalpetersäure sogleich eine Jodreaction; die dritte und vierte erst nach dem Eindampfen mit Natronlauge und Verkohlen, und nach 60 Stunden war der Harn jodfrei.

Einen zweiten Versuch habe ich mit einer Kuh angestellt. Sie erhielt  $\frac{1}{2}$  Unze Jodkalium in wässriger Lösung. Nach 10 Stunden wurden 750 C.C. Milch erhalten, deren Serum, nach vorheriger Coagulation durch Essigsäure, mit Stärke und Untersalpetersäure versetzt, eine *stark blaue Jodfärbung* zeigte. Auch das Serum der Milch, die nach 64 Stunden erhalten wurde, gab bei Anwendung einiger Kubikcentimeter noch direct eine Jodreaction; der Stärkekleister wurde indess nur noch *blass rosenroth* gefärbt. Als dieselbe Milch

darauf mit Natronlauge eingedampft und verkohlt, und die Kohle mit Weingeist extrahirt wurde, gab sich in der Probenflüssigkeit das Jod noch durch starke Bläuung zu erkennen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass unter gewöhnlichen Umständen das Jod auch dann, wenn grosse Dosen von Jodkalium gereicht werden, in die Säfte, und namentlich in die Milch, übergehen kann.

## 2) Eier.

Bei der Untersuchung normaler Eier habe ich angeführt, dass in einem Falle eine allerdings sehr geringe aber doch deutliche Spur von Jod gefunden worden ist. Dieser Jodgehalt rührte offenbar daher, dass eines der Hühner, von welchen die Eier herstammten, durch irgend einen Zufall eine jodhaltige Substanz verschluckt hatte, da, wie ich mich überzeugt habe, Jodpräparate sehr rasch in die Eier übergehen.

Ich habe hierüber drei Versuche mit drei verschiedenen Hühnern angestellt. Das eine Huhn erhielt 2 Decigrm., die beiden andern jedes 5 Decigrm. Jodkalium. Nach 24 Stunden erhielt ich vom ersten Huhn ein Ei, das in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit, nach der Concentration des Jodalkalis, eine sehr intensive Jodreaction zeigte, während im coagulirten Eiweiss nur äusserst geringe Spuren und im Eigelb durchaus kein Jod gefunden werden konnte. Das zweite Ei erhielt ich nach 64 Stunden. Dasselbe enthielt in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit noch Spuren von Jod; das Eigelb war abermals frei davon.

Vom zweiten Huhn erhielt ich nach 12 Stunden das erste Ei. Dasselbe verhielt sich hinsichtlich des Jodgehalts ganz wie das Ei des ersten Huhns. Die Jodreaction war in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit sehr stark, unterblieb wieder im Eigelb, wie auch vollständig bei dem nach 36 Stunden gelegten zweiten Ei. — Aehnlich verhielt sich das erste Ei des dritten Huhns, ebenfalls nach 12 Stunden gelegt. Die Flüssigkeit, die nach der Coagulation von Eiweiss abgepresst wurde, enthielt viel Jod; das Eigelb war frei davon. Im zweiten Ei, nach 36 Stunden gelegt, konnten nur noch Spuren von Jod entdeckt werden.

Nachdem ich meine Versuche beendet hatte, bemerkte

ich erst, dass auch schon Roussin \*) an Hühnern mit alkalischen Bromüren und Jodüren Versuche angestellt hat. Nach seiner Angabe soll zur Legezeit das Jod in das Eiweiss sowohl wie in das Eigelb übergehen, und fast nur auf diese Weise den Organismus verlassen.

Diese Angabe weicht von meinen Beobachtungen insofern ab, als von mir immer nur in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit viel Jod, im Eiweiss selbst äusserst kleine Spuren (die wohl nur anhängend sein mochten) nachgewiesen werden konnten, während das Eigelb stets frei davon war. So auffallend diese Thatsache auch erscheinen mag, so erklärt sie sich doch, wie ich glaube, auf ganz ungezwungene Weise, wenn man den Bildungsprocess der Eier gehörig ins Auge fasst.

### 3) Harn und Schweiss.

Nachdem ich mich durch sechs Untersuchungen, die ich mit je 300 C.C. normalem Menschenharn vorgenommen, davon überzeugt hatte, dass kein Jod in demselben vorkommt, so wurde Harn geprüft, der nach dem Genusse verschiedener Dosen Jodkalium gelassen war. Ich habe  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$  bis 20 Gran Jodkalium auf einmal nehmen lassen, und bei allen Dosen dasselbe nach wenigen Stunden im Urin nachweisen können. Gelingt bei sehr geringem Jodgehalt die Nachweisung nicht direct, so braucht man den Harn nur unter Zusatz von etwas Natronlauge abzudampfen, zu verkohlen und die Kohle mit Weingeist auszuziehen. — Ich habe mich ferner durch Versuche davon überzeugt, dass das Jod auch bei äusserlicher Anwendung ziemlich rasch in den Urin und in den Schweiss übergeht. So konnte ich es darin finden, nachdem eine Stelle am Halse, unter der sich ein scrophulöser Drüsenabscess befand, mit Jodtinctur bepinselt worden war. Der Schweiss wurde durch Auflegen von reinem Filtrirpapier auf die Brust gesammelt; dass dabei mit grösster Sorgfalt eine blosse Verunreinigung des Schweisses durch Jod vermieden wurde, braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden.

\*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris, séance d'Avril 1851.



Aus den in diesem letzten Abschnitte mitgetheilten Versuchen geht also deutlich hervor, dass die mit den Nahrungsmitteln in kleiner oder grosser Quantität dem Körper zugeführten Jodpräparate denselben bald wieder verlassen. Wie angegeben, wurde dasselbe dann in der Milch, im Ei, im Harn und im Scheweisse gefunden.

Kehren wir nun zu der Frage zurück, zu deren Beantwortung ursprünglich die vorliegende Arbeit unternommen wurde, so ergibt sich aus dem im zweiten Abschnitte Mitgetheilten, dass in der Luft, im Wasser und in den wichtigsten Nahrungsmitteln, Brod, Milch und Eiern, sowie in verschiedenen Pflanzen Zürich's kein Jod als normaler Bestandtheil enthalten ist. Allerdings wurde bei der Prüfung normaler Eier in *cinem* Falle eine Spur von Jod gefunden. Dieses Auftreten von Jod war aber, wie schon angeführt, nur zufälliger Natur, da weitere Untersuchungen zu negativen Resultaten führten, wie denn auch aus den Versuchen des dritten Abschnittes deutlich hervorgeht, dass das Jod nach Jodgenuss sehr rasch in den Eiern auftritt und von denselben aus dem Körper ausgeschieden wird.

Wenn also Rilliet, wie in der Einleitung ausführlicher besprochen wurde, die Behauptung aufstellt, dass in Paris der constitutionelle Jodismuss desswegen nicht vorkomme, weil dort der Kropf nicht endemisch sei, und die dortige Luft, Wasser und Lebensmittel Jod enthalten sollen (was übrigens durchaus nicht bewiesen ist), während in Genf der Kropf endemisch sei und dort alle eben genannten Substanzen jodfrei oder doch sehr jodarm seien, so folgt nach den Ergebnissen meiner Untersuchung, dass sich Zürich, wo das Vorkommen des Kropfes ebenfalls häufig ist, genau Genf anschliesst. Wären demnach die von Rilliet für das Zustandekommen des constitutionellen Jodismus urgirten Bedingungen richtig, so müsste diese Krankheit auch hier vorkommen; bisher ist dieselbe aber von keinem Arzte in Zürich beobachtet worden.

## XIX.

## Ueber einige Harze.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. kais. österr. Akad. d. Wissensch.  
zu Wien. Bd. 58.)

## I. Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.

Von

H. Hlasiwetz und L. Barth.

Als Fortsetzung unserer früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand \*) berichten wir hier noch über die Resultate, die mit den Harzen von *Xantorrhoea hastilis* (Acaroidharz), von *Ferula persica* (Sagapenum), von *Pastinaca opopanax* (Opopanax), dann mit der Myrrhe, dem Aldehydharz und Akrylharz erhalten wurden, und haben nur vorzuschicken, dass wir stets bloß die, durch Auflösen in Alkohol, Abdestilliren dieser Lösung und Fällung des Rückstands mit Wasser gereinigten Pflanzenharze verwendet haben. Wie in unsern früheren Versuchen wurde auf einen Theil Harz 3 Theile festes Aetzkali angewandt.

Die wesentlichen Zersetzungsproducte fanden sich wie früher immer in dem ätherischen Auszug der, mit Schwefelsäure abgesättigten Schmelze.

Aus der, von diesem Auszug getrennten wässrigen Flüssigkeit erhielten wir keine anderen Producte.

Mit Ausnahme eines neuen Körpers aus dem Opopanax waren alle diessmal erhaltenen Zersetzungsproducte identisch mit den schon früher beschriebenen, und unsere lange Beschäftigung mit denselben machte das Wiedererkennen sehr

\*) Dies. Journ. 97, 129.

leicht. Wir haben jedoch alle Sorgfalt auf das Vergleichen derselben verwendet, und auch einige derselben nochmals analysirt.

#### Acaroidharz.

Nach den Erfahrungen von Stenhouse enthält dieses Harz etwas Zimmtsäure und Benzoësäure präformirt, liefert bei der trockenen Destillation Phenylsäure neben kleinen Mengen Benzol und Cinnamol, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure (Ann. d. Chem. 57, 84). Bekanntlich ist das Harz ein geschätztes Material zur Darstellung der letzteren Säure in den chemischen Fabriken.

Diese Thatsachen liessen uns erwarten, dass das Acaroidharz zu denjenigen Harzen gehört, die mit Kali oxydirt Paraoxybenzoësäure geben, und wir fanden wirklich, dass die Ausbeute an dieser Säure so reichlich ist, dass es zur Darstellung derselben am meisten empfohlen werden kann.

Das Harz verschmilzt leicht unter Entwicklung eines aromatischen Dampfes, und beim Absättigen der Schmelze scheidet sich sehr wenig unzersetzt aus. Bedeutend ist die Menge flüchtiger Fettsäuren, die sich bilden. Aus dem ätherischen Auszuge krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers bald eine ansehnliche Menge *Paraoxybenzoësäure*. In den braunen Mutterlaugen dieser fanden wir ausserdem etwas *Resorcin*, die, von uns zuerst aus der Benzoë erhaltene *Doppelverbindung von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure und Brenzcatechin*.

Der Gang, diese Körper zu isoliren, war folgender:

Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge wurde mit Soda-lösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, und dann wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste das Resorcin und das Brenzcatechin, die ihrestheils durch essigsäures Bleioxyd getrennt, und in bekannter Weise gereinigt wurden.

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde wieder mit Schwefelsäure übersättigt und nochmals mit Aether behandelt. Nunmehr löste der Aether die Doppelsäure und die Reste von Paraoxybenzoësäure. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde auf dem Wasserbade

von der grössten Menge der vorhandenen, flüchtigen Säuren befreit, und dann durch wiederholte Behandlung mit Bleizuckerlösung die beiden Säuren geschieden.

Der Bleiniederschlag enthält nach der ersten Fällung bei weitem nicht die ganze Menge vorhandener Doppelsäure, weil noch Essigsäure gegenwärtig ist, in der ein Theil des Niederschlags sich wieder löste. Darum muss die, von der Fällung getrennte und mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit nochmals eingedampft, der trockene Rückstand wieder gelöst und gefällt werden u. s. w.

Von 18 Loth gereinigten Harzes erhielten wir 36 Grm. Paraoxybenzoësäure, 4 Grm. Resorcin, etwa 5 Grm. Brenzcatechin und  $6\frac{1}{2}$  Grm. der Doppelsäure.

Die Analyse der letzteren gab die Formel

	$\underline{\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7}$	Gef.
C	57,5	57,5
H	4,1	4,1
	Ber.	Gef.
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7$	—	—
$2\text{H}_2\text{O}$	11,0	11,3

### Sagapenum.

Es bedarf sehr anhaltenden Schmelzens, um das Sagapenum mit Kali zu oxydiren, aber die Zersetzung ist dann so vollständig, dass beim Absättigen der Schmelze nur sehr wenig einer humusartigen Substanz sich ausscheidet.

Der ätherische Auszug hinterlässt einen krystallisirbaren Syrup. Mit Wasser verdünnt und mit Bleilösung behandelt, fällt eine ganz geringe Menge eines grauen Niederschlags, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Spur eines, noch stark gefärbten, undeutlich krystallinischen Niederschlags liefert, dessen Reaction mit Eisenchlorid roth ist, der seiner geringen Menge wegen aber nicht so weit gereinigt werden konnte, um zu vergleichen, ob er, was wahrscheinlich ist, mit den Körpern von ähnlichem Verhalten aus der Benzoë und dem Drachenblut übereinkommt.

Die, vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit entbleit und eingedampft, lieferte viel *Resorcin*, und es könnte, ginge die Oxydation des Harzes leichter von Statten, das Sagapenum

als ein gutes Material zur Gewinnung des Resorcins bezeichnet werden.

0,2812 Grm. Substanz gaben 0,671 Grm. Kohlensäure und  
0,143 Grm. Wasser.

	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Gef.
C	65,5	65,1
H	5,5	5,6

Flüchtige Fettsäuren fanden sich beim Sagapenum nur Spuren.

#### Opopanax.

Dieses Harz verschmilzt mit Kali nicht schwer, und giebt beim Absättigen der Schmelze wenig Ausscheidung.

Der ätherische Auszug gab nach dem Abdestilliren einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde.

In dem Niederschlage ist eine Verbindung enthalten, die wir bisher noch nicht beobachtet hatten.

In der davon abgelaufenen Flüssigkeit fanden wir nur *Protocatechusäure* und etwas *Brenzcatechin*.

Dass wir die Protocatechusäure diessmal vornehmlich in der, von der Bleifällung getrennten Flüssigkeit, und nur Spuren derselben in dem Niederschlage fanden, muss daher rühren, dass die Menge freier Säure in der Flüssigkeit vor der Fällung gross genug war, um das Bleisalz der Protocatechusäure in Lösung zu erhalten, während die schwerer lösliche Verbindung des neueren Körpers herausfallen konnte.

Der Bleiniederschlag wurde unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entbleite Flüssigkeit gab bei starker Concentration Krystalle, die durch Thierkohle entfärbt werden konnten. Sie schiessen langsamer an als die der Protocatechusäure, und wenn man die erste spärliche Krystallisation entfernt, entfernt man damit auch den kleinen Antheil dieser Säure, die der ersteren Menge noch eine schwach grüne Eisenreaction ertheilt.

Die wässrige Lösung der reinen Substanz, ziemlich stark sauer von Reaction, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich gelbe Färbung, reducirt Trommer'sche Kupferlösung, Silberlösung

aber erst auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze, wird von Alkalien nicht verändert, und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Niederschläge mit Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Ueber die Zusammensetzung dieser Säure werden wir später berichten. Zu einer vollständigen Untersuchung reichte bis jetzt unser Material nicht aus, dessen grösster Theil uns überdiess durch einen Zufall verloren ging. Für diessmal müssen wir uns darauf beschränken anzuführen, dass dieses Harz eine Besonderheit bietet, die bei der weiteren Prüfung seiner Bestandtheile beachtet werden muss.

Die *Myrrhe* oxydirt sich schwierig, und nur zum kleinen Theil mit Kali; die Hauptmenge scheidet sich aus der angesäuerten Schmelze als zähes Harz wieder ab.

Die wesentlichsten Producte der Oxydation sind Protocatechusäure und etwas Brenzcatechin.

Vom *Aldehydharz* und dem *Akrylharz* können wir nur angeben, dass die Zersetzung sehr schwer und unvollständig von Statten geht.

Sie verhalten sich auffallender Weise in dieser Beziehung wie die Harze von der Natur der Colophoniums.

Bei beiden entstehen nur Spuren eines, in Aether löslichen, wie es scheint auch krystallinischen Körpers mit rother Eisenreaction.

## II. Künstliche Harzbildung.

Aus den vorstehenden und den früher mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Harze sehr verschiedener Pflanzen sich bei der Oxydation durch Kali bis zu einem gewissen Grade ähnlich verhalten.

Ein beträchtlicher Theil jedes Harzes zersetzt sich wie bei der trockenen Destillation in flüchtige Verbindungen, aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe u. dgl.; ein anderer, seiner Menge nach wechselnder Theil scheidet sich wieder harzig aus, oder es bilden sich humusartige Producte; niemals fehlen Essigsäure und ihre nächsten Homologen.

Daneben aber erhält man vornehmlich:

1) *Protocatechusäure*,  $C_7H_6O_4$ .

Aus Guajak, Benzoë, Drachenblut, Asa fétida, Myrrha, Acaroidharz, Opopanax.

2) *Paraoxybenzoësäure*,  $C_7H_6O_3$ .

Aus Benzoë, Drachenblut, Aloë, Akaroidharz.

3) *Phloroglucin*,  $C_6H_6O_3$ .

Aus Drachenblut, Gummigutt.

4) *Resorcin*,  $C_6H_6O_2$ .

Aus Galbanum, Asa fétida, Ammoniakgummiharz, Sagenpenum, Acaroidharz (wahrscheinlich aus allen Umbelliferon liefernden Harzen.)

Das, bei den Protocatechusäure liefernden Harzen auftretende *Brenzcatechin* ist jedenfalls nur ein secundäres Zersetzungsproduct dieser Säure, und ein ähnliches secundäres Product ist vielleicht auch der immer nur in kleinen Mengen auftretende mehrfach erwähnte Körper mit der rothen Eisenreaction.

Vereinzelt ist das Auftreten des Orcins bei der Aloë, der Isumvitinsäure und der Brenzweinsäure beim Gummigutt.

Die vier Hauptproducte: die Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure, das Phloroglucin und das Resorcin erhält man meist so reichlich, dass man annehmen muss, sie seien Zersetzungsproducte der wesentlichen Bestandtheile, und nicht die zufälliger oder wechselnder Beimengungen. Es ist nun ferner nachgewiesen worden, wie in einigen Fällen diese Producte aus anderen krystallisirten nicht harzartigen Bestandtheilen der Harze entstehen können, so die Protocatechusäure aus der Ferulasäure, die Paraoxybenzoësäure aus der Paracumarsäure.

Das Phloroglucin ist als ein sehr häufiges Zersetzungsproduct gewisser Verbindungen erkannt worden, die entweder wahre Glucoside sind (Phloridzin, Quercitrin...) oder solcher, die ihrer, den zusammengesetzten Aethern analogen Constitution nach als *Phloroglucide* bezeichnet werden könnten; Verbindungen, in denen das Phloroglucin die Rolle des Zuckers spielt (Maclurin, Phloretin...).

Das Resorcin steht im nächsten Zusammenhänge mit dem

Umbelliferon\*), dessen Derivation aus den näheren krystallisirten Bestandtheilen der Harze noch zu erforschen bleibt, die flüchtigen Fettsäuren endlich können theils primäre Zersetzungsproducte sein (Ferulasäure), meistens aber werden sie als secundäre betrachtet werden müssen, wie sie sich bei so vielen Oxydationsprocessen aus den verschiedenartigsten Verbindungen bilden.

Die Formeln der genannten Zersetzungsproducte zeigen, dass sie selbst im System nicht weit auseinander stehen, und Glieder, (oder Isomere derselben) folgender Reihen sind:

- $C_6H_6$  Phenol,
  - $C_6H_6O$  Phenylalkohol,
  - $C_6H_6O_2$  Oxyphensäure, Hydrochinon, Resorcin,
  - $C_6H_6O_3$  Phloroglucin, Pyrogallussäure,
  - $C_7H_8$  Toluylen,
  - $C_7H_8O$  Benzaldehyd,
  - $C_7H_8O_2$  Benzoësäure,
  - $C_7H_8O_3$  Paraoxybenzoësäure, Oxybenzoësäure, Salicylsäure,
  - $C_7H_8O_4$  Protocatechusäure, Carbohydrochinonsäure,
  - $C_7H_8O_5$  Gallussäure.
- 
- $C_7H_8$  Toluol,
  - $C_7H_8O$  Benzalkohol, Kresylalkohol,
  - $C_7H_8O_2$  Toluylsäure, Guajacol, Orcin,

und man kann auf die Vermuthung kommen, dass man in den Harzen, welche diese Producte liefern, Uebergangsglieder dieser Verbindungen nach unbestimmten Proportionen (wenn dieser Ausdruck noch gebraucht werden darf) zu suchen habe.

Man würde sich hierüber Aufschluss verschaffen, wenn man irgend ein Glied dieser Reihen künstlich in ein Harz überführen, und aus diesem die, von den natürlichen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte wieder darstellen könnte.

Die Beschaffenheit eines Harzes setzt im Allgemeinen die flüssige oder verflüssigte Form einer Verbindung voraus, und es musste daher das Nächste sein, mit den flüssigen Substanzen aus den genannten Reihen die Versuche zu beginnen. Mit Absicht hat man bisher solche Verharzungsversuche noch

\*) S. d. folgenden Abschnitt.



nicht angestellt, und wo man auf harzige Producte stiess, waren sie immer nur lästige Begleiter der Reactionen, um die man sich selten weiter gekümmert hat.

Aber man kann diese zufällig gemachten Erfahrungen benutzen, die Mittel aufzufinden, die natürlichen Harze künstlich nachzubilden, um sich dadurch eine Vorstellung zu verschaffen, wie diese Körper in den Pflanzen entstehen mögen.

Es gehört, wie man weiss, zu den charakteristischen Eigenschaften mancher Aldehyde, sich leicht in harzige Producte umzusetzen, und das Bittermandelöl wurde daher zunächst gewählt, um zu erfahren, ob es sich nicht in Benzoe-harz überführen lasse. Bekanntlich sind es besonders starke Alkalien und concentrirte Säuren, die diese verharzende Wirkung äussern, und nach einigen Vorversuchen fand man bald in der wasserfreien Phosphorsäure eines der Mittel, die Verharzung einiger Verbindungen, darunter die des Bittermandelöls einzuleiten.

Die folgenden Versuche sind von dem Einen von uns (Hlasiwetz) in Gemeinschaft mit Herrn Grafen Grabowski ausgeführt.

*Bittermandelölharz.* Trägt man in Bittermandelöl, welches sich in einem weitmündigen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Gefäss befindet, wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Partien ein, so erwärmt sich das Ganze beträchtlich, und kühlt man nicht gut ab, so findet, nachdem unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so viel Phosphorsäure eingetragen ist, dass die Masse eine breiige Consistenz hat, unter starker Bräunung eine tiefgehende Zersetzung statt.

Lässt man das Gemisch 12—14 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen, so findet man es nach dieser Zeit erhärtet, und warmes Wasser, welches man hinzubringt, weicht es nur sehr allmählich wieder auf. Das Oel ist hierbei in eine braunschwarze klumpig bröcklige Masse verwandelt, die, nachdem man sie zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, von Alkohol nur zum kleinsten Theil gelöst wird.

Der braune alkoholische Auszug hinterlässt beim Verdunsten nur mehr oder weniger sprödes, grünbraunes Harz,

welches noch etwas nach dem Oele riecht, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade aber diesen Geruch ganz verliert.

Das, was der Alkohol ungelöst gelassen hatte, das Hauptproduct dieser weit gegangenen Zersetzung, ist eine nach dem Trocknen zu einem staubigen Pulver zerfallende braune Substanz von den äusseren Eigenschaften der Humuskörper, und gegen Lösungsmittel, selbst gegen ätzende Laugen sehr indifferent.

Vermeidet man aber bei der Reaction der Phosphorsäure auf das Oel sorgfältig jede Erhitzung, und trägt nur so viel Phosphorsäure ein, dass das Gemisch die Consistenz eines breiigen Syrups hat, so färbt es sich nur gelbbraunlich, wird aber nach einigen Tagen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, gleichfalls fest.

Behandelt man nun mit warmem Wasser, so erhält man zunächst nur eine, durch unzersetztes Oel flüssige dickliche Masse, die aber, nachdem sie gut ausgewaschen und vom Wasser getrennt ist, auf einer Schale im Wasserbade, wobei das überschüssige Oel verjagt wird, leicht zu einem in der Wärme weichen, in der Kälte spröden, geruchlosen, kolo-phoniumähnlichen Harz eintrocknet.

Es kann dadurch gereinigt werden, dass man es in wenig Alkohol auflöst und mit Wasser fällt. Meist entsteht auf den Wasserzusatz bloß eine milchige Flüssigkeit, allein beim Hinzubringen von ein wenig Salzsäure scheiden sich schnell dicke Harzflocken aus, die auf einem Filter ausgewaschen werden können.

Man nimmt sie noch feucht vom Papier und trocknet sie in ganz gelinder Wärme. Sie bilden dann ein licht gelblich-bräunliches, stark elektrisches, fast geschmackloses Pulver erweichen in der Wärme und schmelzen im Wasserbade.

Die Analyse gab

	In 100 Theilen	
C	75,3	74,5
H	5,1	5,4
O	19,6	20,1

Das, von van der Vliet analysirte Alphaharz der Benzoë enthält nach der von ihm berechneten Formel:

C 74,2

H 6,0

O 19,8

Zahlen, welche denen des künstlichen Harzes so nahe kommen, als es bei solchen Substanzen nur erwartet werden kann.

Das Bittermandelölharz löst sich nur zum Theil in Aether; die alkoholische Lösung wird von alkoholischer Bleizuckerlösung nicht gefällt. Es giebt bei der trockenen Destillation ein dickes brenzliches Oel und viel Benzoësäure neben einem kohligen Rückstande.

Verschmilzt man es mit vier Theilen Kalihydrat in der früher oft beschriebenen Weise, so erhält man Benzoësäure und *Paraoxybenzoësäure*, die durch Schwefelkohlenstoff getrennt werden können. Zur Beseitigung jedes Zweifels wurde mit der letzteren ausser einer genauen Prüfung ihrer Eigenschaften auch eine Analyse vorgenommen.

Hiermit ist also ein Weg gezeigt vom Bittermandelöl vermittelt directer Oxydation durch das Zwischenglied der Benzoësäure zur *Paraoxybenzoësäure* zu gelangen, und das Auftreten dieser Säure bei der Oxydation des Benzoëharzes durch Kali erklärt sich ganz einfach.

Ferner wird man schliessen können, dass *ein Theil* des Benzoëharzes aus Bittermandelöl entsteht, und dass der Benzoëbaum, *Styrax benzoin*, Bittermandelöl, oder eine dieses liefernde Verbindung producirt.

Die Zusammensetzung des Bittermandelölharzes zeigt, dass es zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoësäure mitten inne steht.

	Bittermandelöl	Harz (Mittel der Analysen)	Benzoësäure
C	79,2	74,9	68,9
H	5,7	5,3	4,9
O	15,1	19,8	26,2

Das Mittel der Procentgehalte des Bittermandelöls und der Benzoësäure ist C 74,0; H 5,3; O 20,7.

Gewiss ist aber das Harz kein Gemisch dieser beiden Substanzen, sondern es ist eine Verbindung, ein Zwischenglied des Uebergangs der einen in die andere.

Für Verbindungen dieser Art und Beschaffenheit fehlt uns bis jetzt noch eine zulässige Betrachtungsweise.

Sie in einen Typus unterzubringen, wäre eben so willkürlich als sie nach einer anderen rationellen Schreibweise zu notiren, denn über ihre innere Constitution lässt sich trotz der Bekanntschaft mit ihrer Entstehungsweise nichts Bestimmtes aussagen, weil es nicht zu entscheiden ist, ob die harzige Beschaffenheit aus einer molekularen Umwandlung, wie wir sie bei einigen Aldehyden beobachten, oder einer Verdichtung, einer Accumulation des Moleküls wie bei den Glykolen, der Kieselsäure, oder aus welchem Grunde sonst hervorgeht.

Ebenso schwierig ist es, eine Erklärung für die verharzende Wirkung der Phosphorsäure zu geben, die dabei selbst so wenig eine Veränderung erfährt, wie die Schwefelsäure bei der Humificirung des Zuckers und ähnlichen durch „Katalyse“ verlaufenden Processen, es wäre denn, dass man in solchen Fällen annehmen will, diese Säuren disponiren, den Sauerstoff der Luft zur Ozonbildung und dadurch zur Oxydation.

---

Bezüglich des so oft beobachteten Auftretens der *Protocatechusäure* als Oxydationsproduct der Harze könnte man, scheint es, um eine Annahme nicht sehr verlegen sein, nachdem nunmehr nachgewiesen ist, aus wie vielen verschiedenen Verbindungen Protocatechusäure als Zersetzungsproduct hervorgehen kann.

Inzwischen ist mit Ausnahme der Ferulasäure doch keine dieser Verbindungen als einer der Hauptbestandtheile der Harze gefunden, und diese selbst findet sich gerade in, sonst reichlich Protocatechusäure liefernden Harzen wie Guajak, Opopanax, Drachenblut u. s. w., nicht.

Es muss also noch einfache Harze geben, die direct Protocatechusäure liefern, so wie das Bittermandelölharz Paraoxybenzoësäure, und es kam auf einen Versuch an, auch ein solches künstlich darzustellen und mit den natürlichen zu vergleichen.

Die zwischen der Ferulasäure und Eugensäure aufgefundene Beziehung (vergl. die folgenden Abschnitte) hat uns

die Gewinnung eines solchen sehr erleichtert, und wir sind, indem wir das, bei dem Bittermandelöl befolgte Verfahren auf die Eugensäure anwandten, bald zu einem solchen gelangt.

*Eugenharz* erhält man, wenn man in Eugensäure unter den früher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln so viel Phosphorsäure einträgt, dass das ganze eine terpentinartige Consistenz erhält. Die röthlich gefärbte Masse wird einige Stunden lang einer Temperatur von 50—80° ausgesetzt und erscheint nach dieser Zeit dunkelroth und steinhart.

Um sie aufzuweichen, was sehr langsam von Statten geht, bringt man heisses Wasser in das Gefäss und stellt es in ein Bad mit siedendem Wasser. Mit einem Glasstabe befördert man die Ablösung eines Harzes, welches sich bei richtig getroffenem Verhältniss sofort als zähe Masse ausscheidet, mit Wasser wiederholt abgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser nach Zusatz von etwas Salzsäure gefällt werden kann.

Anfangs noch etwas zähe und klebend, wird es durch längeres Stehen in gelinder Wärme zuletzt ganz hart und spröde. Es ist geruchlos, kolophoniumartig, von aromatisch bitterlichem Geschmacke und hat die charakteristische Eigenschaft eines prachtvoll veilchenblauen Dichroismus seiner weingeistigen Lösung.

Bei einem Ueberschuss von Phosphorsäure erhält man nach dem Aufweichen der rohen Masse mit Wasser, welches in diesem Falle viel leichter erfolgt, nicht sofort eine Ausscheidung des Harzes, sondern eine homogene zähe Lösung, die sich mit Wasser beliebig verdünnen lässt.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt zwar sofort eine copiose Ausscheidung heraus, die sich wieder harzartig vereinigt, allein auch diese zeigt für neue Wassermengen wieder eine beträchtliche Löslichkeit, ist noch stark sauer und wie es scheint, eine Art Phosphorsäureverbindung. Um aus dieser das Harz zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man sie in warmem Wasser ganz auflöst, dann bis zum Sieden erhitzt und aufgeschlämmten kohlen-sauren Baryt bis zum Aufhören des Brausens einträgt.

Auf diesen Zusatz fällt neben dem sich bildenden phos-

phorsauren Baryt sofort das Harz heraus und bildet mit diesem und dem überschüssigen kohlen-sauren Baryt ein klumpiges Gemenge, von welchem man die Flüssigkeit abgiesst.

Es wird gewaschen, dann mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, wieder gewaschen und nun der Rest mit Alkohol ausgezogen. Die filtrirte, schön blau fluorescirende Lösung wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene, weissliche Harz lange gewaschen. Es enthält aber nach dieser Behandlung immer noch kleine Mengen von Phosphorsäure. Bis auf Spuren entfernt man diese durch Auflösen des Harzes in verdünnter Kalilauge, Fällen des Harzes mit Salzsäure, anhaltendes Waschen mit Wasser, und öftere Wiederholung dieser Operation.

So lange es noch Phosphorsäure enthält, ist das Harz selbst im Sauerstoffstrome nur sehr unvollkommen verbrennlich.

Die Analyse gab:

0,2373 Substanz gaben 0,5955 Grm. Kohlensäure und 0,1516 Grm. Wasser.

0,2278 Substanz gaben 0,5745 Grm. Kohlensäure und 0,1435 Grm. Wasser.

Der Procentgehalt des Eugenharzes steht wieder in der Mitte zwischen dem der Eugensäure und dem einer nächst höheren Sauerstoffverbindung

	$C_{10}H_{12}O_2$	Harz		$C_{10}H_{12}O_3$
	Eugensäure			
C	73,2	68,4	68,8	66,6
H	7,3	7,1	7,0	6,6
O	19,5	—	—	26,8

und es lässt sich demnach so wie das Bittermandelölharz als ein Uebergangsglied zweier um ein Atom Sauerstoff differirender Verbindungen betrachten.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein kreosotartig riechendes Oel, welches eine grüne Eisenreaction giebt, während ein anderer Theil verkohlt wird.

Mit Salpetersäure oxydirt liefert es fast nur Oxalsäure. Mit Kali oxydirt dagegen, wie wir erwartet haben, beträchtliche Mengen *Protocatechusäure* neben etwas Essigsäure.

Das Harz ist in alkoholischer Lösung durch Bleizucker fällbar, aus dem Niederschlage aber wurde keine Ferulasäure erhalten.

Einige andere Oele, auf welche die Versuche mit der Phosphorsäure ausgedehnt wurden, verhielten sich etwas abweichend.

*Cassiaöl* wird von der Phosphorsäure sofort heftig angegriffen. Selbst bei guter, äusserer Abkühlung wird das Gemisch schwarz, theerig, verdickt sich und wird endlich fest. Mit Wasser liess sich die Masse nur allmählich aufweichen, und beim Abfiltriren der sauren Flüssigkeit hinterblieb eine grosse Menge einer braunen, bröcklich pulverigen, huminartigen Substanz, die getrocknet zu einem staubigen Pulver zerreiblich war, und sich in Alkohol, Aether und verdünnten Laugen nur spurenweise löste.

*Rautenöl* verändert durch Phosphorsäure beim Stehen in gelinder Wärme seinen Geruch in einen terpeninölartigen, während der, in dem Oel befindliche Kohlenwasserstoff unbunden die Masse durchtränkt.

Beim Aufweichen mit Wasser scheidet sich ein grünbraunes dickliches Oel ab. Gewaschen und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, verflüchtigt sich der unangegriffen gebliebene Theil und es hinterbleibt ein, zuletzt spröde werdendes, dunkelbraunes Harz, welches mit Kali träge und unvollkommen verschmilzt und als Oxydationsproduct nur Spuren einer krystallinischen Substanz mit violetter Eisenreaction giebt.

Ganz ähnlich verhielten sich *Angelicaöl* und *Kümmelöl*.

*Guajacol* giebt mit Phosphorsäure bis zur breiigen Consistenz vermischt, nach dem Stehen in der Wärme eine festweiche Masse, die mit Wasser behandelt, ein dickes Oel abscheidet, von welchem grössere Wassermengen viel lösen. Wahrscheinlich ist es eine Phosphorsäureverbindung. Ein Theil desselben mit fünf Theilen Kalihydrat bis zur Wasserstoffentwicklung verschmolzen und weiter behandelt wie rüher, gab reichlich *Protocatechusäure*.

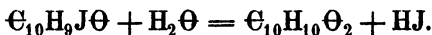
*Phenylalkohol* löst viel Phosphorsäure auf, und giebt damit

eine, bisher noch nicht beschriebene Verbindung, über welche demnächst weiter berichtet werden wird.

*Anisstearopten.* Bei einem, wenn auch in anderer Absicht angestellten Versuche haben wir gefunden, dass das Stearopten des Anisöls leicht und schnell seiner ganzen Menge nach verharzt werden kann.

Wir suchten zu erfahren, ob sich dieses Stearopten, welches bekanntlich nach der Formel  $C_{10}H_{10}O$  zusammengesetzt ist, nach dem, jüngst von Peltzer (Ann. 136, 197) und Kekulé (Ann. 137, 162) beschriebenen Verfahren in ein Jodsubstitutionsproduct und dieses nach Art der Jodphenylsäure in ein Hydroxylsubstitutionsproduct verwandeln lässt.

Man hätte so erhalten können:



$C_{10}H_{10}O_2$  aber ist die Formel der Eugensäure.

In diesem Sinne behandelten wir Anisstearopten nach der, von Körner (Ann. 137, 213) gegebenen Gleichung mit Jodsäure und Jod unter Zusatz von Kalilösung, so dass die Flüssigkeit noch freies Jod enthielt.

Bei gelindem Erwärmen schon verwandelte sich in wenig Augenblicken die ganze Quantität des Stearoptens in eine braune Harzmasse, die in der Wärme fadenziehend, in der Kälte brüchig und spröde war, die sich in siedendem Alkohol nur theilweise löste und deren unlöslicher, jodfrei befundener Theil von Aether aufgenommen wurde und dadurch gereinigt werden konnte.

Er war fast farblos und gab bei der Analyse:

0,2754 Grm. Substanz gaben 0,8120 Grm. Kohlensäure und 0,1960 Grm. Wasser.

0,2525 Grm. Substanz gaben 0,7446 Grm. Kohlensäure und 0,1828 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	
C	80,4	80,4
H	7,9	8,0

Das Anisstearopten verlangt C 80,1; H 8,1 und das Harz ist also nur um ein Geringes sauerstoffreicher als dieses.

Mit Kali verschmolz es langsam und gab nur eine kleine,



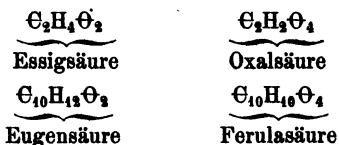
zur Analyse unzureichende Menge eines krystallisirten Körpers, der, soweit es aus den Eigenschaften geschlossen werden konnte, Anissäure war.

### III. Ueber die Eugensäure.

Von

H. Hlasiwetz und A. Grabowski.

Vergleicht man die Formeln der Eugensäure und der Ferulasäure, so scheint es, dass diese beiden Säuren in derselben Beziehung stehen wie die Essigsäure und Oxalsäure.



Man kennt bis jetzt keine Reaction um direct von der Essigsäure zur Oxalsäure oder rückwärts von dieser zur Essigsäure zu gelangen, so dass man vermittelst derselben prüfen könnte, ob eine solche Umwandlung auch zwischen der Eugensäure und der Ferulasäure möglich sei.

Allein die fragliche Vermuthung würde schon sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich nur ein gewisser Parallellismus der Zersetzung nachweisen, und z. B. aus der Eugensäure eben so als Hauptproduct *Protocatechusäure* erhalten liesse, wie das bei der Ferulasäure möglich ist.

Diess gelingt nun in der That mit grosser Leichtigkeit, und die Eugensäure ist, da das Nelkenöl jetzt sehr rein und wohlfeil im Handel zu haben ist, sogar ein sehr gutes Material für die Darstellung der Protocatechusäure.

Zu diesem Ende löst man 3 Theile festes Aetzkali in einer geräumigen Silberschale in wenig Wasser, bringt dann 1 Theil eugensaures Kali (erhalten durch Vermischen des Nelkenöls mit starker alkoholischer Kalilösung und Abpressen des Krystallbreis in einer Schraubenschraube) hinzu, und erhitzt.

Erst wenn das Kali als Hydrat schmilzt, vereinigt sich das eugensaure Salz damit unter Bräunung zu einer homogenen Masse, welche bald darauf eine breiige krümelige Consistenz annimmt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt diese

von Neuem, und nun beginnt der Oxydationsprocess unter einer Wasserstoffentwicklung und verläuft ziemlich schnell. In diesem Zeitpunkt muss man das Ganze unausgesetzt rühren, sonst endigt die Operation leicht mit einem Verglimmen der Masse.

Wenn der Schaum einzusinken beginnen will, entfernt man das Feuer, bringt vorsichtig Wasser auf die Masse und löst sie darin auf. Die braune Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, von einer gewissen Menge eines humusartigen Absatzes durch ein Filter getrennt und das Filtrat nach dem Auskühlen zweimal mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dickflüssiger Rest, der bald krystallinisch erstarrt.

Die abgepressten Krystalle werden in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt.

Die erhaltene Protocatechusäure ist identisch mit der aus der Ferulasäure, der Piperinsäure und den früher untersuchten Harzen gewonnenen; ihre Eigenschaften wurden genau verglichen und dieselben gefunden.

Die Analyse gab die Formel

	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$	Gef.
C	54,5	54,4
H	3,9	3,7
	Ber.	Gef.
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$	—	—
$\text{H}_2\text{O}$	10,5	11,2

Die Mutterlauge der Protocatechusäure enthält noch ein Zersetzungsproduct gelöst, welches sich immer dann bildet, wenn, was nicht leicht zu vermeiden ist, die Masse an einzelnen Stellen zu glimmen angefangen hatte.

Sättigt man diese Laugen nach dem Verdünnen mit Soda ab, und schüttelt die Flüssigkeit wieder mit Aether aus, so geht dieses Product in Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb es als ein syrupöser Rest, der durch Destillation für sich gereinigt wurde. In dem fast farblosen Destillat entstanden Krystalle, die die Zusammensetzung des Brenzcatechins besaßen.

0,2295 Grm. Substanz gaben 0,5485 Grm. Kohlensäure und  
0,1207 Grm. Wasser.

	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Gef.
C	65,5	65,2
H	5,5	5,8

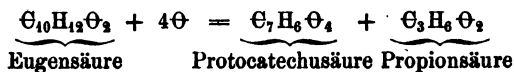
Die Substanz war durch essigsäures Bleioxyd fällbar, hatte jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Brenzcatechin, und vermuthlich enthielt sie etwas von dem isomeren Hydrochinon; sie gab auch mit Eisenchlorid ausser einer grünen Färbung noch eine Ausscheidung eines schwarzgrünen Niederschlags.

Die ölige Flüssigkeit, in der sich die kleine Menge dieser Krystalle gebildet hatte, krystallisirte, obwohl sie die Reactionen der Krystalle zeigte, so lange nicht, dass man sie für das, mit Hydrochinon und Brenzcatechin isomere Oel hätte halten können, welches H. Müller aus dem Kreosot mit Jodmethyl erhalten hat \*).

Es ist zweckmässig, die Zersetzung der Eugensäure nicht mit zu grossen Mengen auszuführen.

Mit 20 Grm. eugensaurem Kali lässt sich der Process eben noch gut leiten. Nachdem man sich durch einen vorläufigen Versuch mit seinem Verlauf bekannt gemacht hat, wird er bei vorsichtiger Operation nicht leicht misslingen. Es wurde nach dieser Methode bereits eine grössere Quantität Protocatechusäure als Material für eine nähere Untersuchung derselben dargestellt, mit deren Ausführung Dr. Barth beschäftigt ist.

Die nächste Gleichung, durch die das Zerfallen der Eugensäure ausgedrückt werden könnte, wäre:



Wir fanden jedoch statt der Propionsäure Essigsäure.

Die, durch Absättigen der Kalischmelze mit Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit gab bei der Destillation ein saures Wasser, welches mit Soda neutralisirt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt ein, nach dem Umkrystallisiren

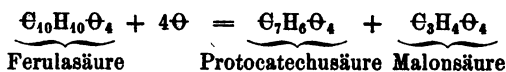
\*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 704.

farbloses, am Licht sich schwach färbendes Silbersalz lieferte, in welchem C 14,6, H 1,9, Ag 64,1 gefunden wurde.

Essigsäures Silberoxyd verlangt C 14,3, H 1,8, Ag 64,7.

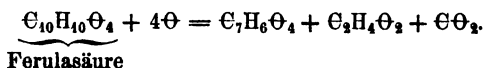
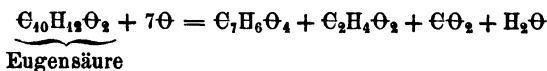
Entstand daher Propionsäure zuerst, so war sie doch jedenfalls zu Essigsäure zersetzt worden.

Die Ferulasäure giebt neben der Protocatechusäure gleichfalls Essigsäure und vielleicht ist auch sie nur ein secundäres Product, wenn die erste Phase der Zersetzung durch die Gleichung ausgedrückt würde:



Die Malonsäure giebt bekanntlich schon bei der trocknen Destillation Essigsäure.

Davon abgesehen aber sind die Zersetzungsgleichungen:



#### IV. Ueber das Umbelliferon.

Von

H. Hlasiwetz und A. Grabowski.

Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, den Zwenger und Sommer zuerst in der Rinde des Seidelbastes und unter den trockenen Destillationsproducten der Umbelliferonharze aufgefunden haben\*), war durch die Arbeit über die Harze ebenfalls nöthig geworden, da man vermuthen konnte, dass er bei der Bildung der bisher erhaltenen Zersetzungsproducte wesentlich betheiligt sei.

Das Umbelliferon wurde aus dem, in Alkohol löslichen Theil des Galbanums dargestellt. Die Ausbeute daran ist so reichlicher, bei je höherer Temperatur man das Harz destillirt. Bei sehr langsamer Destillation erhält man oft nur Spuren davon. Das ölige blaugrüne Destillat erstarrt bei gut

\*) Ann. d. Chem. 115, 15. Vergl. auch die Versuche von Mössner, Ann. 119, 260.

geleiteter Operation bald zu einem grünlichen Brei, aus welchem durch Pressen zwischen Leinwand das Rohproduct getrennt wurde, welches man hierauf in einer Schraubenpresse von dem grössten Theil des anhängenden Oels befreite.

Durch öfteres Umkrystallisiren wurde es dann weiter gereinigt.

Der nächste Versuch galt der Veränderung dieses Körpers unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis.

5 Grm. desselben wurden mit der dreifachen Menge festen Aetzkalis so lange geschmolzen bis eine starke Wasserstoffentwicklung eintrat, und Proben der in Wasser gelösten Schmelze durch eine Säure nicht mehr getrübt wurden; dann wurde das Ganze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt, mit Aether einige Male ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt.

Es hinterblieb ein syrupöser, bald krystallisirender Rückstand und es war leicht die Krystalle als *Resorcin* wieder zu erkennen.

Die, wie früher durch Krystallisation und Destillation gereinigte vollkommen farblose Substanz gab bei der Analyse:

0,3039 Grm. Substanz gaben 0,7286 Grm. Kohlensäure und 0,1568 Grm. Wasser.

	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Gef.
C	65,5	65,4
H	5,5	5,7

Ausser dem Resorcin und Kohlensäure, die sich beim Absättigen der Schmelze reichlich entwickelte, wurde kein weiteres Zersetzungsproduct gefunden, und die Menge des ersteren ist auch bedeutend genug, um die Abwesenheit anderer Producte zu erklären.

Das Umbelliferon hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , und Mössmer hat eine Bromverbindung desselben untersucht, die mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$  im Einklang steht. Die Bildung des Resorcins schiene demnach einfach zu sein:



Allein dem widerspricht, dass das Resorcin aus dem Umbelliferon in Folge eines Oxydationsprocesses hervorgeht,

dann aber auch, dass bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf das Umbelliferon eine ganz andere Verbindung gebildet wird, deren Zusammensetzung darthut, dass das Umbelliferon nicht isomer, sondern nur polymer mit dem Chinon sein kann.

Erhitzt man eine, mit etwas Natronlauge alkalisch gemachte nicht zu verdünnte Lösung von Umbelliferon, die sich in einem, mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben befindet, mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, oder so lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Absättigen keine Ausscheidung von Umbelliferon mehr giebt; übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit und schüttelt sie nach dem Auskühlen mit Aether aus, so nimmt der Aether eine Verbindung auf, die nach dem Abdestilliren desselben am besten so gereinigt wird, dass man den Destillationsrückstand in warmem Wasser löst, mit etwas Bleizuckerlösung von einer gewissen Menge einer gleichzeitig gebildeten dadurch fällbaren Substanz (*a*) befreit, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und das farblose Filtrat bei ganz gelinder Temperatur oder besser noch unter der Luftpumpe eindampft.

Bei genügender Concentration bilden sich dann farblose, gut ausgebildete körnige Krystalle und Krystallkrusten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Der neue Körper ist eine Säure, die wir

*Umbellsäure*

nennen und hat folgende Eigenschaften:

Farblos, Geschmack und Reaction sauer, zersetzt mit Leichtigkeit Kohlensäuresalze, nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction, wird verändert durch Einwirkung der Luft auf alkalische Lösungen, nicht gefällt durch neutrale Metallsalzlösungen, reducirt kalische Kupferoxydlösung in der Hitze, in der Kälte schon eine ammoniakalische Silberlösung, löst sich in erwärmter Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird in wässriger Lösung durch Bromwasser flockig gefällt.

Bei 100° C. entweicht kein Wasser und bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die zur Formel  $C_9H_{10}O_4$  führen.

I. 0,293 Grm. Substanz gaben 0,636 Grm. Kohlensäure und 0,1486 Grm. Wasser.

II. 0,2767 Grm. Substanz gaben 0,605 Grm. Kohlensäure und 0,1415 Grm. Wasser.

	$C_9H_{10}O_4$	I.	II.
C	59,3	59,2	59,6
H	5,5	5,6	5,7

Trocknet man die Substanz über 100°, so steigt der Gehalt an Kohlenstoff und der Wasserstoff wird kleiner. Sie verliert also Wasser, allein nur in Folge einer beginnenden Zersetzung. Sie wird dabei gelb und schmilzt. Man erhielt:

	bei 110°	bei 125° (geschmolzen)
C	62,0	63,9
H	5,2	5,1

Es verlangt:

	$2(C_9H_{10}O_4) - H_2O$	$3(C_9H_{10}O_4) - 2H_2O$
C	62,4	63,4
H	5,2	5,1

Als Controle für die Formel  $C_9H_{10}O_4$  lassen sich zwei Salze: mit Baryum und Calcium anführen, die, wenn auch nicht krystallisirt (die Säure scheint überhaupt nur amorphe Verbindungen zu geben), doch den Formeln  $C_9H_9CaO_4$  und  $C_9H_9BaO_4$  genügend entsprechen.

Sie wurden durch Absättigen der Lösung der Säure mit den kohlen-sauren Salzen dieser Metalle in der Hitze erhalten.

Die Filtrate trockneten firnissartig ein und die trockenen Massen gaben völlig weisse Pulver. Nach dem Trocknen bei 105° gab das

#### *Calciumsalz*

von 0,3118 Grm. Substanz 0,6139 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

0,3021 Grm. Substanz 0,1038 Grm. schwefelsauren Kalk.

	$C_9H_9CaO_4$	Gef.
C	53,7	53,7
H	4,6	4,6
Ca	10,0	10,1

*Baryumsalz.*

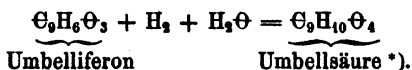
0,2859 Grm. Substanz gaben 0,4495 Grm. Kohlensäure und  
0,0968 Grm. Wasser.

0,2732 Grm. Substanz gaben 0,1262 Grm. schwefelsauren  
Baryt.

	$\text{C}_9\text{H}_6\text{BaO}_4$	Gef.
C	43,3	42,9
H	3,6	3,8
Ba	27,5	27,2

Die Umbellsäure giebt mit schmelzendem Kali oxydirt  
ebenso Resorcin wie das Umbelliferon.

Nimmt man diesen Bestimmungen nach für die Umbell-  
säure die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  an, so folgt daraus, dass das Um-  
belliferon nicht sowohl durch  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , als durch  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$   
ausgedrückt wird und dann erfolgt die Bildung der Umbell-  
säure nach dem Schema :



\*) Neben der Umbellsäure fand sich bei der Behandlung des Um-  
belliferons mit Wasserstoff stets mehr oder weniger von einer amorphen  
Verbindung gebildet, die durch Bleizuckerlösung in backenden Flocken  
fällbar ist. (Niederschlag  $\alpha$ .) Durch Zersetzen des Bleiniederschlags mit  
Schwefelwasserstoff unter heissem Wasser wurde sie abgeschieden, und  
beim Eindampfen der Lösung als ein gummiartiger Rückstand erhalten,  
der in kaltem Wasser sehr wenig, in grösseren Mengen heissen leicht  
löslich ist, bei dem jedoch alle Versuche ihn zu krystallisiren vergeb-  
lich blieben.

Nur um eine ungefähre Vorstellung von seiner Zusammensetzung  
zu erhalten, wurde er nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ , wobei er zu einem  
Pulver zerreiblich wurde, analysirt. Man erhielt C 66,4; H 5,5.

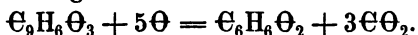
Es wäre möglich, dass die Substanz das Product einer secundären  
Reaction des Wasserstoffs auf schon gebildete Umbellsäure ist, die  
dadurch wieder theilweise desoxydirt wurde. Inzwischen ist das eine  
Vermuthung, die nur dadurch etwas gestützt werden könnte, dass die  
Menge dieser Substanz wechselnd ist, und wie wir wahrzunehmen  
glaubten, um so grösser, je länger die Einwirkung des Wasserstoffs auf  
das Umbelliferon gedauert hat.

Vielleicht liesse sich ihre Bildung bei einem etwas modificirten Ver-  
fahren, welches zu ermitteln es uns jedoch an Material gebrach, ganz  
vermeiden.



Die Entstehung einer Säure aus einem so indifferenten Körper wie das Umbelliferon durch den Einfluss des Wasserstoffs im Entstehungszustande, gehört nicht zu den oft beobachteten Fällen, allein vielleicht nur darum, weil dieser Einfluss bei ähnlichen Verbindungen überhaupt noch sehr wenig studirt worden ist.

Für die Bildung des Resorcins aus Umbelliferon hätte man:



*Umbelliferon und Jodwasserstoff.* Kocht man Umbelliferon mit Jodwasserstoff von 1,7 spec. Gew. durch einige Stunden, so findet man den grössten Theil desselben in eine dunkelbraune harzige Masse verwandelt. Die Flüssigkeit enthält freies Jod, sonst aber nur Spuren organischer Substanz gelöst.

Das braune Zersetzungsproduct lässt sich durch ammoniakhaltigen Alkohol zu einer blutrothen Flüssigkeit auflösen, die durch Wasser ziemlich vollständig in rothbraunen Flocken gefällt wird, welche zu einem rothen Pulver austrocknen.

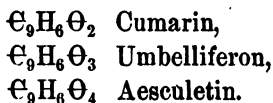
Sie waren übrigens auch durch wiederholte Operationen dieser Art nicht von kleinen Mengen Jod zu befreien und liessen sich nicht in krystallisirte Form bringen. Die beschränkte Menge Material erlaubte nicht viele Versuche und die Analyse gab kein brauchbares Resultat.

Auffällig ist die purpurrothe Farbe der ammoniakalischen Lösung dieser Substanz und der intensive grüne Flächenschiller einer alkoholischen etwas alkalisch gemachten Lösung.

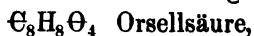
Zur Aufstellung von rationellen Formeln für die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen glauben wir noch nicht berechtigt zu sein.

Wohl aber lässt sich schliesslich noch auf einige Beziehungen hindeuten, die sich aus den empirischen Formeln zu ergeben scheinen.

Man könnte das Umbelliferon in eine Reihe bringen mit dem Cumarin und dem Aesculetin



Der Umbellsäure scheinbar homolog wäre die Orsellsäure



allein während die Orsellsäure Orcin liefert, giebt die Umbellsäure das niedrigere homologe Glied, Resorcin, statt wie bei echten Homologien das nächste höhere.

Doch lässt sich hieraus wenigstens entnehmen, dass das Umbelliferon der Umbelliferenharze mit den, bisher ausschliesslich den Flechten vindicirten eigenthümlichen Verbindungen nahe verwandt ist.

Vielleicht verdankt auch das Orcin, welches man so reichlich aus der Aloë erhält, seine Entstehung einer Verbindung, die dem, unter denselben Verhältnissen Resorcin liefernden Umbelliferon ähnlich ist.

Isomer mit der Umbellsäure sind ferner die Everninsäure und die Veratrumsäure.

---

## XX.

### Maassanalytische Bestimmung des Urans mittelst Chamäleon.

Von

Ant. Belohoubek in Prag.

Gestützt auf die schon von H. Rose angegebene Thatsache, dass sich eine Uranoxydullösung gegen übermangansaures Kali ähnlich verhalte, wie die Lösung eines Eisenoxydulsalzes, und dass man davon zur qualitativen Nachweisung des Uranoxyduls bei Gegenwart von Uranoxydverbindungen Gebrauch machen könne, unternahm ich eine Reihe von vorläufigen Versuchen, um mir die Ueberzeugung zu verschaffen, ob gleiche Mengen einer Uranoxydulverbindung, dieselbe Menge einer Chamäleonlösung zur Höheroxydation erfordern würden oder nicht. Da nun wirklich das Volum des angewendeten Chamäleons beinahe für alle Versuche constant blieb, lag der Gedanke nahe, dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Urans anzuwenden.

Es wurden zu diesem Ende folgende Uranverbindungen geprüft und zwar: schwefelsaures, salpetersaures und essigsaures Uranoxyd nebst dem Uranoxychlorid ( $U_2O_2Cl$ ). Die Versuche mit dem phosphorsauren Uranoxyd sind noch nicht abgeschlossen.

Im Allgemeinen wurde wie folgt verfahren. Von jedem der vier Uransalze wurde eine Lösung bereitet und von dieser zu jedem Versuche 10 C.C. angewendet, welche mittelst einer Pipette in ein Kölbchen gefüllt, wornach etwas Schwefelsäure und einige Stückchen chemisch reinen Zinkes hinzugefügt wurden, um in der Wärme das Oxyd zu Oxydul zu reduciren. Selbstverständlich war das Kochfläschchen verkorkt und durch eine in Wasser mündende Glasröhre der Luftzutritt abgesperrt. Schon nach einigen Minuten des Erhitzens ändert die Flüssigkeit ihre Farbe und wird gelblichgrün, später meergrün. Da aber bei einigen Versuchen, wobei die Reduction nur *wenige* Minuten währte, differirende Resultate erhalten wurden, war es nöthig bei jeder späteren Bestimmung die zur Reduction erforderliche Zeit anzumerken, um das Minimum derselben kennen zu lernen, da offenbar die Farbe allein keinen vollkommen sicheren Anhaltspunkt bietet zur Beurtheilung, ob die Reduction beendet sei oder nicht.

Die Oxydullösung wurde dann in ein Becherglas entleert mit sehr viel Wasser (bis zur vollkommenen Farblosigkeit) verdünnt, und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit der Chamäleonlösung titirt. Das Ende der Operation lässt sich ausgezeichnet gut erkennen.

Um nun ein Maass der Genauigkeit für diese Methode zu erhalten wurde stets zwei- oder dreimal aus je 50 C.C. derselben angewendeten Uranlösung, das Uran als Uranoxydoxydul mit Beobachtung aller, von Rammelsberg angegebenen Vorsichtsmassregeln bestimmt und dann die auf Uranoxyd berechneten Zahlen mit einander verglichen.

Belege:

4) Versuche mit schwefelsaurem Uranoxyd.

Dasselbe wurde durch Auflösung von reinem Uranoxyd (denn es enthielt bloß Spuren von Alkalien) in verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

## Je 10 C.C. brauchten:

Versuche	Chamäleonlösung	die Reduction währte
1.	1,1 C.C.	7 Minuten
2.	1,1 "	10 "
3.	1,1 "	10 "
4.	1,1 "	15 "
5.	1,1 "	20 "

Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung blieb also constant. Da nun 2,9 C.C. der Titrirflüssigkeit 0,0143 Grm. Eisen entsprechen\*), so ergibt sich, wenn man die Zahl 60 als Aequivalent des Urans der Berechnung zu Grunde legt, für jeden Cubikcentimeter des Chamäleons 0,01268 Grm. Uranoxyd. Verrichtet man nun die Multiplication von 1,1 mit dem angeführten Factor, so erhält man für je 10 CC. der angewendeten Uranflüssigkeit — 0,013948 Grm. Uranoxyd.

Zwei Bestimmungen nach der gewöhnlichen Weise lieferten übereinstimmend 0,0695 und 0,0695 Grm. Uranoxyd-oxydul\*\*).

Berechnet man daraus das Uranoxyd und dividirt mit 5, so erhält man 0,01416 Grm. Uranoxyd, was nur um 0,00021 Grm. mit der massanalytischen Bestimmung differirt. —

Eine zweite Reihe von Versuchen mit einer concentrirten Uranoxydlösung, ergab eben so günstige Resultate.

2) Versuche mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Uranoxyd.

Versuche	Chamäleonlösung	die Reduction dauerte
1.	2,8 C.C.	10 Minuten
2.	2,8 "	15 "
3.	2,8 "	20 "
4.	2,8 "	30 "
5.	2,8 "	45 "
6.	2,8 "	60 "

Berechnet man daraus die Menge an Uranoxyd, so resultirt  $0,01268 \times 2,8 = 0,035504$  Grm.  $U_2O_3$ . Zwei Versuche auf gewichtsanalytischem Wege gaben 0,107 Grm. und 0,107 Grm. Uranoxydoxydul, woraus 0,021805 Grm.  $U_2O_3$  für je

\*) Das Chamäleon wurde mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak gestellt und zwar mit 0,1 Grm., entsprechend obiger Eisenmenge.

\*\*) Von diesen und den folgenden Uranoxydoxydulmengen sind immer 0,0015 Grm. Filterasche schon in Abrechnung gebracht.

40 C.C. der Uranoxydlösung resultiren. Bei Vergleichung dieser und der obigen Zahl zeigt sich eine bedeutende Differenz. Ein dritter Versuch auf gewöhnliche Weise lieferte wieder 0,107 Uranoxydoxydul. Die Bestimmungen waren hiernach auf trockenem und auf nassem Wege constant, so dass man ihre Abweichung nur auf die Weise erklären kann, dass sich wahrscheinlich durch die reducirende Wirkung des Zinkes eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffes bildet, die dann zur Höheroxydation, ebenfalls eine bestimmte Menge des übermangansauren Kali's erfordert.

### 3) Versuche mit essigsäurem Uranoxyd.

Das Salz wurde in Wasser gelöst und etwas Schwefelsäure hinzugefügt. Weil die früher angewendete Chamäleonlösung verbraucht war, wurde eine andere zu den Versuchen zubereitet, von der 3,8 C.C. einer Eisenmenge von 0,0143 Grm. entsprachen. Der Factor ist deshalb für jeden Cubikcentimeter der Titrirflüssigkeit gleich 0,0094286 Grm.  $U_2O_3$ . —

Versuche	Chamäleonlösung	Dauer der Reduction
1.	1,8 C.C.	5 Minuten
2.	2,4 "	7 "
3.	2,7 "	10 "
4.	2,7 "	15 "
5.	2,7 "	20 "
6.	2,7 "	20 "

Im 1. und 2. Falle war demnach die Reduction noch nicht vollendet, es kann deshalb 2,7 zur Grundlage der Berechnung genommen werden.  $2,7 \times 0,0094286 = 0,02547$  Grm.  $U_2O_3$ . Zwei Bestimmungen auf trockenem Wege ergaben die Zahlen 0,1195 und 0,120 Grm. Uranoxydoxydul. Die erstere entspricht 0,02435 Gr.  $U_2O_3$ , die zweite 0,024455 Grm.  $U_2O_3$ . Der Unterschied mit der massanalytischen Bestimmung ist deshalb 0,0011 und 0,001 Grm.

### 4) Versuche mit einer salzsauren Lösung des Uranoxydes.

Versuche	Chamäleonlösung	Dauer der Reduction
1.	4,7 C.C.	6 Minuten
2.	5,5 "	8 "
3.	5,6 "	10 "
4.	5,6 "	15 "
5.	5,6 "	20 "
6.	5,6 "	25 "
7.	5,6 "	30 "

Für 1 und 2 war die Reduction noch nicht vollkommen erfolgt.  $5,6 \times 0,0094286 = 0,05280016$  Grm.  $U_2O_3$ .

Nach der gewöhnlichen Methode erhielt ich einmal 0,260 Grm., dann 0,2605 Uranoxydoxydul, woraus sich 0,0529828 und 0,053084 Gr. Uranoxyd für je 10 C.C. der Uranoxydlösung berechnet.

Die Differenz dieser, mit dem oben angeführten Resultate beträgt deshalb bloß 0,00018 und 0,0001 Grm. Eine zweite Reihe von 6 Versuchen mit einer anderen Uranoxydlösung befriedigte eben so gut.

Aus dem Ganzen folgt:

1) Das Uran lässt sich mit Chamäleon titriren und zwar eignen sich am besten dazu seine schwefelsaure und die Chlor-Verbindung.

2) Die Farbenänderung bei der Reduction des Oxyds zu Oxydul ist kein sicheres Merkmal, dass diese beendet sei, sondern es ist bloß die Länge der Reduction zu berücksichtigen und zwar reicht  $\frac{1}{4}$  Stunde für kleinere und  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde für grössere Mengen einer Uranverbindung hin.

3) Das salpetersaure Uranoxyd ist zur Titrirung nicht zu empfehlen, es wäre denn, dass auf Grund noch vieler zu machender Versuche, ein empirischer Factor aufgestellt werden könnte.

Obgleich die Versuche mit phosphorsaurem Uranoxyd noch nicht abgeschlossen sind, so kann doch schon constatirt werden, dass diese Methode sich auch hiebei vollkommen eignet und auf diese Weise eine indirecte Bestimmung der Phosphorsäure zulässt.

---

## XXI.

### Beitrag zur spectralanalytischen Nachweisung der Alkalien.

Von

Ant. Belohoubek.

Da ich in letzter Zeit viel mit der spectralanalytischen Prüfung der Mineralien auf den Gehalt von Alkalimetallen zu thun hatte, suchte ich die gewöhnliche oft sehr zeitraubende

Methode abzukürzen und zu vereinfachen, ohne dass aber die Genauigkeit darunter litte, was, wie ich glaube, mir auch gelang.

Man verfährt so: zuerst bereitet man sich eine salzsaure Lösung des Minerals; ist es in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, so schliesst man vorher auf (selbstverständlich ohne Alkalien) und nimmt dann in der genannten Säure auf. Nun werden die Alkalien nach Angabe von Fr. Stolba mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Weingeist gefällt, und die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen gelassen. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mit Weingeist vollkommen ausgewaschen. Er kann nun enthalten: die Kieselfluorverbindungen von Kalium, Natrium, Rubidium und Cäsium, theilweise auch Kieselfluorlithium und manchmal auch Kieselfluorbaryum.

Wäre der Niederschlag der Kieselfluormetalle sehr unbedeutend, kann man der Lösung etwas chemisch reinen gelösten Chlorbaryums hinzusetzen und dann filtriren, da das letztere die Reaction der Alkalien nicht hindert.

Nun wird etwas von dem Niederschlage vom Filtrum unmittelbar in die Flamme vor dem Spectralapparate mittelst eines Platindrahtes gebracht, worauf dann die prächtigste Reaction erfolgt, indem die entweichenden Fluoralkalien die Erscheinung im Spectralapparate hervorbringen. Diese Methode hat folgende zwei Vortheile:

1) Bringt man *nur* Alkaliverbindungen in die Flamme und 2) erfolgt die Flammenfärbung durch Fluoride, welche wie schon H. Rose angiebt, eine noch schärfere Beobachtung zulassen, als die entsprechenden Chloride.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass die anzuwendende Kieselfluorwasserstoffsäure vor dem Versuche auf ihre Reinheit spectralanalytisch zu untersuchen ist.

Von dieser Methode kann auch in anderen Fällen, zur Nachweisung der Alkalien Gebrauch gemacht werden, indem man die geringsten Spuren von Cäsion oder Rubidion in grösseren Mengen von Kali oder Natron mit Sicherheit nachweisen kann.

## XXII.

## Mineralogische Mittheilungen.

Von

Dr. K. Haushofer.

## 1) Glaukonitischer Kalkstein von Würzburg.

Zum Anschlusse an die in diesem Journ. 97, S. 353 von mir veröffentlichten Glaukonitanalysen theile ich die Untersuchung des glaukonitischen *Bairdienkalkes* (Gruppe d. Muschelkalkes) von Würzburg mit, von welchem Herr Prof. F. Sandberger daselbst mir einige Handstücke zu übersenden die Güte hatte. Das Gestein, welches eine bräunlich graue Farbe und feinkörnige bis dichte Structur besitzt und viele Poren enthält, die mit Eisenoxydhydrat ausgefüllt sind, gestattete bei seiner Festigkeit und dem geringen Umfang der beigemengten Glaukonitparthieen die mechanische Absonderung der letzteren nicht, welche ich früher beschrieben habe; bei einem vorläufigen Versuch zeigte sich, dass der Glaukonit dieses Kalksteines eine weit geringere Festigkeit und Härte besitzt und in Folge dessen bei dem Schlämmverfahren zu Staub zerrieben wurde. Es musste deshalb seine Isolirung so gut als möglich auf chemischem Wege versucht werden und dies geschah auf folgende Weise:

50 Gramm des Gesteins wurden mit mässig verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme so lange digerirt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte. Es blieb nach dem Eindampfen und nochmaligem Lösen ein Rückstand von Quarzsand und lauchgrünem Glaukonit, welcher letztere keine Körner, sondern kleine schuppige Parthieen von sehr lockerer, beinahe erdiger Consistenz bildete.

Dieser Rückstand wurde, nachdem durch Kochen mit Kalilauge 0,41 Grm. Kieselerde ausgezogen waren, bei 100° getrocknet und wog dann 3,344 Grm. Er wurde hierauf geglüht und endlich durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Die Analyse dieser 3,344 Grm. ergab:



2,790	Quarz
0,269	Si
0,158	Fe
0,017	Al
Spur	Ca
Spur	Mg
0,030	K
0,082	Glühverlust
<hr/>	
3,346	

Daraus lässt sich die Zusammensetzung des Glaukonites berechnen auf

Si	Fe	Al	K	H
48,3	28,4	3,0	5,5	14,7.

Es kann diese Angabe nur Näherungswerth haben, weil der geringen Quantität halber eine Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens unterbleiben musste. Allein diese annähernden Resultate stimmen immerhin ziemlich genau mit den oben erwähnten Glaukonitanalysen überein, so dass über seine Natur kein Zweifel sein kann.

Die Totalanalyse des Gesteins ergab:

Kalkerde . . . . .	46,12 p.C.
Magnesia . . . . .	1,41 „
Eisenoxydul . . . . .	0,65 „
Phosphorsäure . . . . .	0,41 „
Manganoxydul . . . . .	0,20 „
Eisenoxyd . . . . .	1,16 „
Thonerde . . . . .	0,92 „
Silicia . . . . .	0,81 „
Quarz . . . . .	5,58 „
Glaukonit . . . . .	1,11 „
Schwefelsäure . . . . .	0,20 „
Glühverlust (Kohlensäure, Wasser, organische Substanz) . . . . .	<hr/> 41,30 „
	99,77 p.C.

Ich kann bei dieser Gelegenheit für die Analyse solcher Gesteine, welche sehr vielerlei Bestandtheile enthalten und von welchen man Material genug hat, das Verfahren empfehlen, wonach eine grössere Parthie desselben in Lösung gebracht und letztere, dem Volumen nach eingetheilt, zur Separatbestimmung einzelner Bestandtheile verwendet wird.

## 2) Ein neues, chloritähnliches Mineral von Bamberg.

An der *Altenburg* bei Bamberg tritt in dem Keuper eine un deutlich begrenzte Einlagerung eines krystallinisch-körnigen Gesteines auf, welches dem äusseren Ansehen nach Aehnlichkeit mit gewissen glaukonitreichen Sandsteinen hat und mich deshalb zu einer Untersuchung desselben bestimmte.

Das Gestein bildet ein ziemlich feinkörniges, sehr festes Gemenge aus einem dunkellauchgrünen, feinvertheilten Mineral und rauchgrauem Quarz. Sein specifisches Gewicht wurde zu 2,644 bestimmt. Es ist vor dem Löthrohr un schmelzbar, wird auf Kohle geglüht schwach magnetisch und giebt mit Soda auf Platinblech keine Manganreaction.

5 Grm. des Gesteinspulvers verloren nach anhaltendem Glühen 0,115 Grm.

Das grüne Mineral wird von concentrirter Salzsäure beim Erwärmen schnell zersetzt.

7 Grm. des feingepulverten Gesteins wurden mit Salzsäure zersetzt, zur Trockene abgedampft und aus dem abfiltrirten Rückstande die abgeschiedene Kieselsäure durch Kalilauge ausgezogen. Sie wog getrocknet und geglüht 0,343 Grm., der unlösliche Rückstand 5,657. Dieser gab nach dem Aufschliessen mit kohlelsaurem Natronkali 5,653 Grm. Kieselsäure, bestand also lediglich aus Quarz.

Die Analyse des Gesteins ergab:

A. Unzersetzbarer Theil: 80,81 p.C. Quarz,

B. Zersetzbarer Theil: 19,19 p.C. eines Minerals,

dessen Zusammensetzung

29,51 p.C.	Si	mit	15,7	oder	9	Sauerstoff
25,26	Fe	"	5,61	"	3	"
18,26	Fe	"	5,47	"	3	"
11,54	Al	"	5,40	"	3	"
0,52	Ca					
14,81	H	"	13,16	"	8	"
<hr/>						
99,90 p.C.						

Diesem Sauerstoffverhältniss entspricht annähernd die Formel



welche, wenn man  $\ddot{R} = \begin{cases} \frac{1}{2} \ddot{F}e \\ \frac{1}{2} \ddot{A}l \end{cases}$  setzt, 30,0  $\ddot{S}i$ ; 24,0  $\ddot{F}e$ ; 17,7  $\ddot{F}e$ ; 11,6  $\ddot{A}l$  und 16,0  $\ddot{H}$  verlangt.

Das Mineral steht unzweifelhaft den Chloriten sehr nahe, unterscheidet sich von denselben jedoch durch das gänzliche Fehlen der Magnesia, welche vielleicht durch das Eisenoxydul vertreten wird; auch enthält es viel mehr Eisenoxyd, als der Chlorit, dagegen weniger Thonerde. Es dürfte daher wohl als selbständige Species zu betrachten sein. Es war mir leider nicht vergönnt, das interessante Vorkommen an Ort und Stelle zu studiren; die benutzten Handstücke verdanke ich der Mittheilung des Herrn Bergrath Prof. Gümbel.

### 3) Gymnit von Passau.

In einem körnigen Kalk von *Kellberg* bei Passau, welcher Parthieen von wasserhellem Calcit enthält, findet sich mit diesem verwachsen ein in seinen äusseren Eigenschaften mit den bisher bekannten Gymniten von Tirol und Nordamerika übereinstimmendes Mineral. Es ist amorph, von muschligem Bruche, honig- in's weingelbe, fettglänzend, durchscheinend und ausgezeichnet hydrophan. Sein specifisches Gewicht wurde = 2,107, seine Härte = 2,5—3 bestimmt. Vor dem Löthrohr giebt es im Kolben Wasser, färbt sich schwärzlichbraun, ist schwer schmelzbar und wird mit Kobaltsolution rosenroth. Concentrirte Salzsäure zersetzt es vollständig unter Abscheidung gallertähnlicher Kieselsäure. Es ist schwer, ganz calcitfreie Parthieen zu erhalten; selbst anscheinend homogene Stückchen brausen vorübergehend mit Salzsäure.

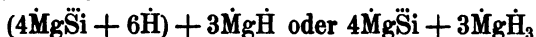
Eine kleine Parthie des Mineralen, welche ich von Herrn Dr. Waltl daselbst erhalten hatte, reichte zu einer Analyse hin; sie ergab in 1,755 Grm.:

0,756 Grm.	Silicia	. . . . .	in 100 =	43,07
0,015	„	Eisenoxyd (mit einer Spur Alumina)	. . . . .	100 = 0,85
0,084	„	kohlensauren Kalk	. . . . .	100 = 4,78
0,575	„	phosphorsaure Magnesia	. . . . .	100 = 33,14 Mg
		Glühverlust	. . . . .	100 = 21,20

Von dem Glühverluste müssen 2,10 als die Menge Kohlensäure, welche zu 4,78 Calcit gehört, abgerechnet werden; nach Abzug des Calcites und des Eisenoxydes berechnet sich die Analyse wie folgt:

Silicia . .	45,5	mit	24,2	oder	12	Sauerstoff
Magnesia .	34,5	"	13,8	"	7	"
Wasser .	20,0	"	17,9	"	9	"

Dem entspräche die Formel:  $Mg_7Si_4 + 9H$  genau, wofür man, wenn man einfacheren Zahlenverhältnissen den Vorzug giebt und einen Theil der Magnesia als Hydrat einführen will, die Formel



aufstellen kann. Von den durch Thomson, Widtermann und Oellacher\*) analysirten Gymniten unterscheidet sich der Kellberger durch geringeren Magnesia- und Wassergehalt, wogegen letzterer um 5 p.C. mehr Kieselsäure enthält.

Es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass der Gymnit als ein Zersetzungsproduct von Serpentin angesehen werden muss, nachdem man Handstücke besitzt, an welchen sich der allmähliche Uebergang deutlich verfolgen lässt. Daraus erklären sich sowohl die an einzelnen Stücken angedeuteten Spuren von fasriger Structur (Umwandlungspseudomorphosen nach Chrysotil), als auch das Schwanken in der chemischen Constitution. —

#### 4) Ueber einige künstliche Silicate.

Eine Auflösung von Kaliwasserglas bringt in den Auflösungen verschiedener Erd- und Metallsalze Niederschläge zu Stande, über deren Zusammensetzung nicht viel bekannt ist. Ich habe einige solche Niederschläge, welche ich in neutralen Lösungen erhielt, untersucht und theile in Kurzem die Resultate der Analysen mit, unter Angabe der jedesmaligen Sauerstoffmengen. — Die Niederschläge wurden nach längerem Stehenlassen gut ausgewaschen, mit destillirtem Wasser mehrmals ausgekocht und decantirt, endlich filtrirt; es war meine

\*) Philosophical Magaz. 17, 188. Jahrbuch d. geolog. Reichsanstalt zu Wien. I. Jahrg., No. 4, 607.

Absicht, auf diese Weise mechanisch anhaftendes Kali möglichst vollständig zu entfernen.

1) *Kupferoxydsilicat*, hergestellt aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak:

		Sauerstoff
Si	54,3	7
Cu	21,7	1
H	23,7	5
	<hr/>	
	99,7	

2) *Kupferoxydsilicat* aus derselben Lösung mit Natronwasserglas präcipitirt:

		Sauerstoff
Si	52,1	10
Cu	12,6	1
H	35,5	4
	<hr/>	
	100,2	

3) *Eisenoxydsilicat*. Eine Lösung von Eisenvitriol gefällt, war erst blaugrün und wurde allmählich gelblichbraun; die Titirung mit Chamäleon zeigte den Niederschlag eisenoxydulfrei.

		Sauerstoff
Si	40,85	4
Fe	17,85	1
H	41,80	7
	<hr/>	
	100,5	

4) *Nickeloxydulsilicat*. Salpetersaures Nickeloxydul mit Kaliwasserglas giebt einen apfelgrünen Niederschlag; derselbe besteht aus:

		Sauerstoff
Si	50,5	5
Ni	25,0	1
H	25,0	4
	<hr/>	
	100,5	

5) *Nickeloxydulsilicat* auf dieselbe Weise dargestellt:

		Sauerstoff
Si	55,6	29
Ni	23,9	5
H	20,6	18
	<hr/>	
	100,1	

6) *Eisenoxyd-Thonerde-Kalsilicat*. Ein Gemenge von Kalialaunlösung und Eisenvitriollösung mit Kaliwasserglas präcipitirt:

		Sauerstoff
Si	53,2	18
Fe	14,3	3
Al	1,2	
Fe	0,87	1
K	6,9	
H	23,3	13
	<u>99,77</u>	

7) *Magnesiasilicat.* Schwefelsaure Magnesia ebenso gefällt.

		Sauerstoff
Si	68,2	7
Mg	14,4	1
H	17,2	3
	<u>99,8</u>	

8) *Thonerdesilicat.* Kalialaunlösung gefällt:

		Sauerstoff
Si	41,2	21
Al	5,9	3
K	5,9	1
H	47,5	42
	<u>100,5</u>	

Ich vermuthe, dass bei allen diesen Fällungen freie Kieselerde oder ein Hydrat von Kieselerde ausfällt; es ist jedoch sehr schwer, darüber Gewissheit zu erhalten.

### XXIII.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium  
der königl. polytechnischen Schule in Dresden.

Von

Prof. Dr. H. Fleck.

1) Ueber gegossene schwefelsaure Thonerde.

Die ungleichartige Zusammensetzung einzelner Sorten schwefelsaurer Thonerde, auf welche schon Varrentrapp (Dingl. Journ. 166, S. 443) aufmerksam macht, und in Folge deren die Erzielung übereinstimmender, analytischer Resultate oder maassgebender Mittelwerthe grosse Schwierigkeiten bietet, wurde die Veranlassung zur Anstellung von Versuchen, um diesem Uebelstande durch Veränderungen in dem Fabrika-

tionsverfahren entgegen zu treten, zumal bereits eine Sorte schwefelsaurer Thonerde zur Untersuchung vorlag, welche sich durch ihre gleichmässige, krystallinische Beschaffenheit, durch grosse Härte und schönes Aussehen auszeichnete und in allen ihren Theilen sich von gleicher Zusammensetzung erwies.

Wie bekannt, bedienen sich die meisten Fabriken von schwefelsaurer Thonerde in neuerer Zeit der Kryolith-Thonerde, welche, wie folgende Untersuchungen beweisen, in der Hauptsache als eine Mischung von Thonerdehydrat nach der Formel  $Al_2O_3 + 3(HO)$  mit hygroskopischem Wasser und einem geringen Gehalt von kohlensaurem Natron zu betrachten ist.

	I.	II.	III.
Thonerde . . . . .	62,95 p.C.	56,82 p.C.	54,62 p.C.
Wasser . . . . .	35,62 "	41,05 "	43,82 "
Kohlensaures Natron	1,43 "	2,13 "	1,76 "

Nach obiger Formel enthält das Thonerdehydrat 69,46 p.C. Thonerde und 30,54 p.C. Wasser, woraus sich ergibt, dass in Probe

I.	II.	III.	
27,67 p.C.	24,97 p.C.	23,88 p.C.	Hydratwasser,
7,95 "	16,08 "	19,74 "	hygroskopisches Wasser

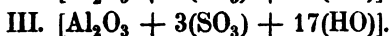
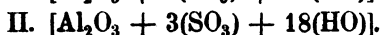
enthalten waren. Kocht man diese Thonerdesorten in kupfernen Kesseln mit Schwefelsäure (Pfannensäure von 60° B), deren Menge sich durch einen Glühversuch der zu verwendenden Thonerde berechnen lässt, so löst sich letztere vollständig auf; in den Fällen jedoch, in welchen man, zur Vermeidung eines Gehalts an freier Schwefelsäure in dem zu erzielenden Producte, mit einem Ueberschuss von Thonerde arbeitet, scheidet sich der letztere als schlammiger Bodensatz in den Kochgefässen ab, bis deren Inhalt zur Syrupsconsistenz gebracht, diese Ablagerung nicht mehr gestattet. Derartige Lösungen von schwefelsaurer Thonerde haben in ihrem Verhalten bei zunehmenden höhern Temperaturen die grösste Aehnlichkeit mit Zuckerlösungen und durchlaufen, wie diese, eine Reihe verschiedener Zustände, unter welchen derjenige der sogenannten *Tafelconsistenz* für die Erzielung eines homogenen Products von Wichtigkeit ist. Die Tafelconsistenz giebt sich bei ihrem Eintreten dadurch zu erkennen, dass die gleich-

mässig geflossene schwefelsaure Thonerde an dem Rührscheite schnell erstarrende Fäden bildet und nach dem Erkalten hart wie Glas, alabasterartig durchscheinend ist. Entfernt man die bis zu diesem Grade gebrachte Schmelzmasse schnell durch Ausgiessen in vorgewärmte, kupferne Formen, so erhält man nach dem Erkalten eine strahlig krystallinische Masse von ganz gleicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit. — Ueberschreitet man jedoch den angedeuteten Schmelzgrad, so geht die schwefelsaure Thonerde in eine trübe Teigmasse über, welche die Form zwar auch noch ausfüllt, sich aber während der Abkühlung, zumal in dickern Lagen, in eine untere wasserärmerere und eine obere wasserreichere Schicht trennt.

Die Untersuchung mehrerer Sorten bei Tafelconsistenz gegossener, schwefelsaurer Thonerde ergab:

	I.	II.	III.
Schwefelsaure Thonerde . . . . .	47,35 p.C.	50,80 p.C.	51,63 p.C.
Schwefelsaures Natron . . . . .	4,35 „	1,24 „	0,77 „
Freie Schwefelsäure . . . . .	0,73 „	0,27 „	—
Wasser . . . . .	47,37 „	47,47 „	46,94 „
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,80 p.C.	99,78 p.C.	99,34 p.C.

Nach Abzug des schwefelsauren Natrons und der freien Schwefelsäure berechnet sich aus diesen Resultaten die Zusammensetzung der gegossenen schwefelsauren Thonerde *annähernd*:



In wie weit hier der Gehalt an schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure von Einfluss auf den Eintritt der Tafelconsistenz sei, lässt sich aus dem Umstande entnehmen, dass die letztere bei höherem Sulfatgehalte schon einzutreten pflegt, bevor noch alles hygroskopische Wasser verdampft ist, sowie dass das schwefelsaure Natron einen Antheil Krystallwasser zurückhält und mithin durch seinen höhern Gehalt, wie in Probe I., grössere Wassermengen in dem geschmolzenen Product bedingt, oder dass, wie in Probe III. anzunehmen, das Glaubersalz einen Antheil Krystallwasser vertritt.

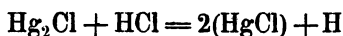
Die Menge der wasserfreien Schwefelsäure lässt sich



durch Titrirung mit Sodalösung und unter Anwendung von Curcumapapier nur annähernd, genau aber durch Berechnung, nach Abzug der durch Thonerde und Natron bindbaren Mengen, aus dem schwefelsauren Baryt finden, während mir die qualitative Nachweisung derselben unter Anwendung von unterschwefligsaurem Natron, Thonerdeultramarin, Ultramarinpapier oder Schwefelnatrium nicht entsprechende Resultate lieferte, da auch neutrale Alaunlösungen aus mehreren umkrystallisirtem Ammoniakalaun dargestellt, nach längerer Einwirkung zersetzend auf diese Agentien wirkten.

## 2) Ueber Darstellung von reinem Quecksilbersublimat.

Die Schwierigkeiten, welche sich in der Praxis der Anfertigung eines billigen Quecksilberchlorids auf nassem Wege entgegenstellen, haben bis jetzt das Sublimationsverfahren noch immer als das vortheilhafteste erkennen lassen, und nur der Umstand, dass bei Ueberführung des metallischen Quecksilbers in schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Ausschluss von Salpetersäure, die gleichzeitige Entstehung von Quecksilberoxydul sich nur höchst schwierig vermeiden lässt (weil zumal gegen Ende der Operation neben schwefliger Säure auch Schwefelsäure dampfförmig mit hinweggeführt wird) ist die Veranlassung, dass einzelne Sublimatsorten bisweilen etwas Calomel mit sich führen, dessen Auftreten vermieden werden kann, sobald man die Sublimation in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas verlaufen lässt, indem sich nach der Formel:

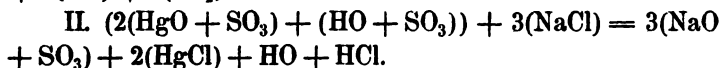
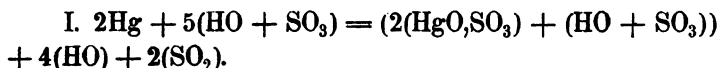


Calomel mit Salzsäure bekanntlich in Sublimat und Wasserstoff unsetzen.

Um diess zu erreichen, löst man das Quecksilber, statt in der gleichen Gewichtsmenge, in  $\frac{5}{4}$  seines Gewichts Schwefelsäurehydrat, verdampft vorsichtig bis zur Entstehung eines grauweissen Salzrückstandes, welcher aus neutralem und saurem schwefelsauren Quecksilberoxyd neben Quecksilberoxydul besteht, und setzt demselben eine seinem Schwefelsäuregehalte äquivalente Menge reines und trocknes Chlornatrium hinzu, so dass auf 10 Pfund Quecksilber 12,5 Pfund Schwefel-

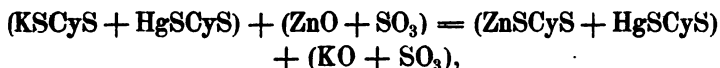
säure (66° B.) und 9 Pfund Kochsalz zur Verwendung gelangen. Der Sublimationsprocess beginnt schon etwas über 200° Cels. und verläuft, unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäuregas, sehr gleichmässig, wobei sich ein weisses Sublimat bildet, welches in Folge seiner dichten, geflossenen Form von adhärirender Salzsäure völlig frei ist. Versuche, welche ich nach dem oben angedeuteten Verhältnisse anstellte, ergaben, dass ein schwefelsaures Quecksilberoxyd, welches noch 7,43 p.C. Oxydul enthielt, ein Sublimat lieferte, das auch nicht die geringsten Spuren von Calomel erkennen liess. Durch Anwendung von Retorten als Sublimationsgefässe, welche in der grössern Praxis aus feuerfestem Thon und aus 2 bei jedesmaliger Sublimation mit Gyps zu dichtenden Hälften bestehend angefertigt werden können, wurden die mit dem Salzsäuregas und Wasserdämpfen fortgeführten Antheile von Sublimat vollständig wieder gewonnen.

Die in Obigem festgestellten Mengenverhältnisse sind aus folgenden theoretischen Formeln berechnet worden:



### 3) Ueber Zinnoberbildung auf nassem Wege.

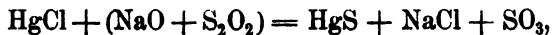
Zur Anstellung einer Reihe von Versuchen, den Zinnoberbildungsprocess auf nassem Wege betreffend, führte die Beobachtung, dass Quecksilber-Zinkrhodanür, gewonnen durch Wechselwirkung der Auflösungen des Kalium-Quecksilberrhodanürs und des Zinkvitriols nach der Formel:



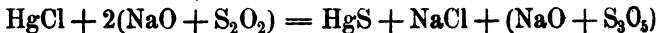
mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron digerirt Zinnober abscheidet, und es haben sich aus den erstern folgende Resultate ergeben:

Erwärmt man die Lösung eines Quecksilberdoppelsalzes (z. B. Kalium-Quecksilberrhodanür oder Natrium-Quecksilberchlorid) mit einer solchen von unterschwefligsaurem Natron,

so scheidet sich in dem Grade, als die anfangs neutral reagierende Flüssigkeit sauer wird, *schwarzes Schwefelquecksilber* ab, und nach der Formel:

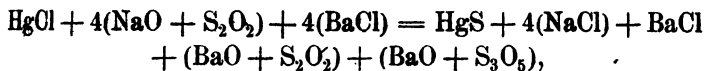


findet hierbei die Umwandlung der unterschweifigen Säure in freie Schwefelsäure statt und das Quecksilberchlorid geht in dichtes Quecksilbersulfid von schwarzer Farbe über. Bedient man sich aber hierbei eines Ueberschusses des unterschweifigsäuren Natrons, so findet unter Einhaltung niedriger Temperaturen die Abscheidung des Quecksilbers in Form von Zinnober statt, die aber jederzeit mit einer späteren Ausfällung von schwarzem Schwefelquecksilber endigt, sobald die Digestionstemperatur + 60° Cels. übersteigt, indem sodann gleichzeitig die Flüssigkeit, welche während ihrer Neutralität Zinnober ausschied, sauer zu werden beginnt. Es berechtigt diese Erscheinung zu der Annahme, dass sich im Anfang der Zersetzung unter Abscheidung des Zinnobers das im Ueberschuss zugesetzte unterschweifigsäure Natron in trithionsaures Natron umsetzt, nach der Formel:



und dass letztere Verbindung sich bei höhern Temperaturen wieder zerlegt in  $\text{NaO} + \text{S}_2\text{O}_2$  und  $\text{SO}_3$ .

Immer aber war die Erscheinung keine gleichmäßig verlaufende und zumal stellte sich im Laufe der Versuche heraus, dass die Anwesenheit von Baryt- oder Zinksalzen die Abscheidung des Zinnobers beschleunigte und vermehrte, während Kalk-, Strontian- und Magnesiasalze die Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber jederzeit herbeiführten. Lässt man daher die Auflösung von 1 Aequiv. Quecksilberchlorid in die von 4 Aequiv. unterschweifigsäurem Natron eintropfen, nachdem man der letzteren vorher 4 Aequiv. Chlorbaryum zugefügt hat, und digerirt die gemischten Flüssigkeiten bei + 50° Cels., so scheidet sich das Quecksilber als Zinnober ab, welcher gleichzeitig schwefelsauren Baryt enthält, die Flüssigkeit bleibt aber nicht neutral, und es geht hieraus hervor, dass die freie Schwefelsäure durch Baryt gebunden wurde, und in Folge dessen den Zinnoberbildungsprocess nicht stören konnte. Denn nach der Formel:



findet die Bildung von trithionsaurem Baryt statt, welcher sich mit dem noch unzersetzten Chorbaryum in unterschwefligsauren Baryt, schwefelsauren Baryt und freie Chlorwasserstoffsäure umsetzen kann, die den Zinnoberbildungsprocess nicht in dem Grade, wie die freie Schwefelsäure, beeinträchtigt. Indem nun der mit dem Zinnober niederfallende Schwerspath, dessen Farbenintensität in hohem Grade mindert, wurde statt des Chlorbaryums eine äquivalente Menge Zinkvitriol angewendet und hierbei gestaltete sich das regelmässige Eintreten der Zinnoberbildung am Günstigsten bei einer ungefähr 60 Stunden währenden Erwärmung der auf  $\frac{1}{10}$  Aequiv. im Liter gebrachten und gemischten Lösungen auf  $+ 45^\circ$  bis  $+ 55^\circ$  Cels. Die von dem dunkelrothen Zinnoberniederschlag abfliessenden Filtrate reagirten neutral, hielten aber noch  $\frac{1}{4}$  des Quecksilbers gelöst, welches erst bei höheren Temperaturen als schwarzes Schwefelquecksilber niederfiel. Das Eintreten der Zinnoberbildung giebt sich dadurch zu erkennen, dass die wasserhelle Flüssigkeit ein gelbes, trübes Ansehen erlangt, welches nach und nach durch Ziegelroth in Violett übergeht, wobei sich dann mikroskopische Krystalle von rothem Schwefelquecksilber ablagerern.

Konnte auch nach den hierdurch erlangten Resultaten ein vortheilhaftes Verfahren der Zinnoberbereitung für die grössere Praxis, schon in Berücksichtigung der höheren Gesteungskosten, nicht gefunden werden, so lag doch die Frage nahe, ob nicht bei den bis jetzt gebräuchlichen Methoden, bei welchen Quecksilbermoor, mit Schwefelalkalilösungen geschüttelt, oder mit Aetzalkalien digerirt, Zinnober liefert und bei welchem die Schwefelalkalien durch Auflösen oder Verschmelzen von Schwefel und Pottasche dargestellt werden, die Anwesenheit gleichzeitig sich bildender unterschwefligsaurer Salze eine Bedingung zur Erzielung tauglicher Producte liefern?

Eine Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche bewies aber, dass, sobald man Quecksilber mit Schwefel gut verrieben, mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Na-

tron digerirt, das schwarze Schwefelquecksilber auch bei lang anhaltender Erwärmung sich nicht röthet, während eine Auflösung von Schwefelwasserstoff und Schwefelnatrium, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Natronlauge dargestellt, die Umwandlung des Quecksilbermoirs in Zinnober schon nach kurzer Zeit bedingt. Die Erscheinung der Zinnoberbildung verläuft in einer Weise, welche darauf schliessen lässt, dass nicht das schwarze Schwefelquecksilber als solches Molekularveränderung erfährt, sondern dieses sich zunächst, wie auch Brunner schon nachgewiesen, in dem Schwefelnatrium und Sulphydrat löst und sich aus der Lösung als Zinnober in dem Grade wieder ablagert, als neue Mengen des erstern in der Lösung wieder aufgenommen werden. Die Flüssigkeit nimmt dabei erst eine gelbe, dann gelbrothe Farbe an und scheidet den fein krystallinischen Zinnober auf dem am Boden des Gefässes lagernden Quecksilbermoir ab, welcher, zur Beschleunigung seiner Auflösung geschüttelt werden muss und in dieser Weise nach und nach in Zinnober übergeht, während ein Antheil stets in Lösung bleibt. Hiernach sind die Zinnoberbildung in letzterwähnter Weise, sowie die in dem Vorhergehenden mitgetheilte, durch unterschwefligsaures Natron in zink- oder barythaltigen Quecksilberlösungen herbeigeführt, von einander unabhängige und mit einander in keiner Weise in Einklang zu bringende Erscheinungen, wofür noch der Umstand besonders spricht, dass eine Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium die Umwandlung des schwarzen Schwefelquecksilbers in Zinnober um so langsamer herbeiführt, je mehr unterschwefligsaures Natron demselben beigemischt ist.

---

## XXIV.

## Notizen.

## 1) Darstellung des Triäthylphosphinoxyds.

Folgende verhältnissmässig sehr leichte Methode zur Darstellung des Triäthylphosphinoxyds empfiehlt Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 117).

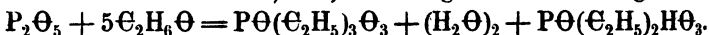
Wenn man 2 Aeq. rothen Phosphor und 4 Aeq. Jodäthyl, beide völlig wasserfrei, bei 150—170° auf einander wirken lässt, so erhält man eine krystallinische Verbindung von Phosphorjodür mit Teträthylphosphoniumjodür,  $P(C_2H_5)_4J + PJ_3$ . Sind aber beide Materialien, wie häufig der Fall ist, wasserhaltig, so zersetzt sich ein Theil des Teträthylphosphoniumjodürs mit Wasser in Aethylenwasserstoff und Triäthylphosphinoxyd,  $P(C_2H_5)_4J + H_2O = C_2H_6 + HJ + P(C_2H_5)_3O$ . In kaltem Alkohol löst sich die krystallinische Verbindung leicht und ohne wesentliche Zersetzung, in heissem aber zersetzt sich das Phosphorjodür, bei 160° auch das Teträthylphosphoniumjodür.

Auf dieser letztern Reaction fussend, gewinnt man daher das Triäthylphosphinoxyd auf folgende einfache Weise: man erhitzt in einem grossen nur zu  $\frac{1}{4}$  angefüllten Rohre Phosphor und Jodäthyl in den oben bezeichneten Mengenverhältnissen bei 160° bis beim Erkalten der Inhalt erstarrt, öffnet das Rohr und lässt eine angemessene nicht zu grosse Menge Alkohol hinzutreten, schmilzt wieder zu und erhitzt von Neuem bis 160°. Die erste Phase ist Umbildung des Phosphorjodürs in phosphorige Säure und Jodäthyl:  $P(C_2H_5)_4J + PJ_3 + 3C_2H_6O = H_3PO_3 + 3C_2H_5J + P(C_2H_5)_4J$ , die zweite ist Umsetzung des Tetrajodürs:  $P(C_2H_5)_4J + C_2H_6O = P(C_2H_5)_3O + C_2H_5J + C_2H_6$ . Man erhält also die sämmtliche ursprünglich angewandte Menge von Jodäthyl wieder, indem man den Inhalt der Röhre abdestillirt. Der Rückstand wird dann mittelst kohlelsauren Bleioxyds von der phosphorigen Säure befreit und das Filtrat davon liefert beim Verdunsten auf dem Wasserbad, schliesslich im Vacuo eine concentrirte Flüssigkeit, welche beim Destilliren anfangs

Wasser, dann schön krystallinisches Triäthylphosphinoxyd in reichlicher Menge giebt.

## 2) Ueber den Phosphorsäureäther.

Die Einwirkung des wasserfreien Alkohols auf wasserfreie Phosphorsäure verläuft, wie Carius beobachtete (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 121) nach folgender Gleichung:



Am zweckmässigsten operirt man, um diese Zersetzung zu bewerkstelligen, in folgender Art:

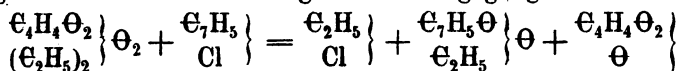
Die wasserfreie Phosphorsäure wird mit ihrem 3—4fachen Volum ganz reinen Aethers übergossen und hierauf die für die Umwandlung der ganzen Phosphorsäuremenge nur zur Hälfte genügende Quantität wasserfreien Alkohols hinzugefügt. Dann lösen sich das neutrale phosphorsaure Aethoxyd und die Biäthylphosphorsäure in dem Aether und die überschüssige Phosphorsäure mit dem gebildeten Wasser vereint bildet eine zähe unlösliche Masse, von welcher man die ätherische Lösung abzieht. Die letztere giebt nach Entfernung des Aethers bei der Destillation eine reichliche Menge des neutralen phosphorsauren Aethers, während die Biäthylphosphorsäure dabei verloren geht. Für den Siedepunkt des neutralen phosphorsauren Aethers fand der Vf. dieselbe Zahl wie Limpricht, aber er theilt nicht des Letzteren Ansicht über seine schwere Zersetzbarkeit durch Wasser. Im Gegentheil beobachtete er, dass bei Zusatz kalten Wassers der Aether sofort sauer reagirt und mit Bleioxyd reichliche Mengen biätherphosphorsauren Bleioxyds liefert.

## 3) Chlorbenzoyl und Bernsteinsäureäther

zersetzen sich nach K. Kraut (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 254) gegenseitig, wenn sie im zugeschmolzenen Rohr bis 250° erhitzt werden.

Das Product der Zersetzung ist eine mit Krystallen erfüllte gebräunte Flüssigkeit, aus welcher beim Oeffnen der Röhre ein mit grün gesäumter Flamme brennbares Gas entweicht.

Die Krystalle, durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, haben 119° Schmelzpunkt und alle Eigenschaften und Zusammensetzung des Bernstein-säureanhydrids; die ölige Flüssigkeit, mit Kalilauge gewaschen, scheidet ein Oel vom Geruch des Benzoëäthers ab, welches sich durch Salpeterschwefelsäure in Nitrobenzoëäther verwandelt. Demnach muss das entweichende Gas Chloräthyl gewesen und die Zersetzung so vor sich gegangen sein:



#### 4) Die Chlorverbindungen des Santonins

von denen bis jetzt blos das von Heldt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 63, p. 10) dargestellte Dichlorsantonin bekannt war, hat F. Sestini (Bullet. soc. chim. mars 1866, p. 202) zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht.

*Trichlorsantonin.* Leitet man in Wasser, welches Santonin suspendirt enthält, Chlorgas, so erhält man bei längerer Einwirkung eine weisse voluminöse Masse, die man durch Auswaschen mit Wasser reinigt und darauf in Alkohol löst. Beim freiwilligen Verdunsten der letzteren scheiden sich alsdann kleine Krystalle, schräge Prismen, ab, die im Lichte nicht zersetzt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren hatten sie die folgende, der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_3$  entsprechende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.		
$\text{C}_{15} =$	180	51,5	51,79	—
$\text{H}_{15} =$	15	4,3	5,02	—
$\text{Cl}_3 =$	106,5	30,5	—	30,41
$\text{O}_3 =$	48	13,7	—	—
		100,0		

Das Trichlorsantonin ist beinahe unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aus der Lösung in Letzterem krystallisirt es in langen seideglänzenden Nadeln. Es widersteht der längern Einwirkung einer Temperatur von 100—113°, scheint also kein Krystallwasser zu enthalten, schmilzt bei 210°, indem es sich leicht bräunt, und wird von alkoholischer Kalilösung in farblose oder schwach gefärbte



ölige Tropfen und durch längeres Kochen in eine scheinbar harzige Masse verwandelt.

*Dichlorsantonin.* Bei kürzerer, nur 10—12 Stunden währender Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Santonin bildet sich ein in Wasser unlöslicher Körper, der aus alkoholischer Lösung in kleinen, warzenförmig gruppirten Tafeln krystallisirt und das Dichlorsantonin von Heldt darstellt, da es 22,4 p.C. Chlor enthielt, eutsprechend der Formel  $C_{15}H_{16}Cl_2O_5$ , welche 22,5 p.C. verlangt. Das Dichlorsantonin löst sich leichter in Alkohol als die vorhergehende Verbindung, sowie gleichfalls in Aether und Chloroform, wird durch alkoholische Kalilösung rothgelb und am Lichte schwach gelb gefärbt, was mit der Angabe von Heldt, dass es sich dabei roth färbe, nicht stimmt, möglicherweise hat derselbe deshalb ein Gemisch von Mono- und Bichlorsantonin untersucht, um so mehr, als er statt 22,5 p.C. Chlor nur 21,8 p.C. gefunden hat.

*Monochlorsantonin* wurde durch Einwirkung von Chlorwasser auf Santonin erhalten. Von dem anhängenden Santonin musste es durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Es stellte eine verworren krystallisirte Masse dar, die am Lichte gelb wurde, und 11,3 p.C. Chlor statt der, der Formel  $C_{15}H_{17}ClO_3$  entsprechenden 12,7 p.C. enthielt.

##### 5) Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche

berichtet R. Bender (Arch. d. Pharm. 126, 212) Folgendes:

Gelegentlich der Obduction einer seit zwei Monaten beerdigten Leiche wurden die Oberflächen des Gesichts, des Magens und der Leber, welche letztere wie alle innern Organe der Leiche noch gut erhalten waren, mit kleinen weissen Flecken bedeckt gefunden, die unter dem Mikroskop meistens amorph erschienen, nur selten tafelförmig und an die sogenannten Wetzsteinformen erinnernd. Mit Natron bildeten sich die charakteristischen Formen des harnsauren Natrons. Auf Platinblech erhitzt gab die Substanz den charakteristischen Geruch nach den Zersetzungsproducten der Harnsäure, es wurde Ammoniak frei und eine braunschwarze Kohle blieb

zurück, die Substanz löste sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, die Lösung reagirte nicht auf Lakmus. Leicht wurde sie von kohlensaurer und essigsaurer Kalilösung aufgenommen, die Lösung in Salpetersäure gab zur Trockne gedampft mit Ammoniak die Murexidreaction, auf weitem Zusatz von Kali färbte sich die rothe Flüssigkeit schön purpurblau. Die Gegenwart von Harnsäure ist also erwiesen, und demnach scheint dieselbe sich als Product der Verwesung erzeugt zu haben.

---

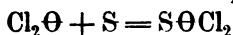
### 6) Botallackit

nennt A. H. Church (Journ. chem. soc. 2. III., p. 213) ein dem Atacamit verwandtes Mineral aus den Botallackminen in Cornwall. Dasselbe kommt in dünnen krystallinischen Krusten auf Schiefer vor, besitzt das spec. Gew. circa 3,6, ist schwach grün gefärbt, und ist unter dem Mikroskop durchscheinend. Strich weiss. Zusammensetzung  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuH}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{aq}$ .

---

### 7) Thionylchlorür,

welches von H. Schiff aus schwefliger Säure und Fünffach-Chlorphosphor zuerst dargestellt wurde, bereitet Würtz (Bull. soc. chim. Avril 1866, p. 243) durch directe Synthese mittels unterchloriger Säure und Schwefel, nach der Gleichung:



indem er unterchlorige Säure über Einfach-Chlorschwefel,  $\text{SCl}_2$ , leitet, der Schwefel suspendirt enthält. Sowie der letztere verschwunden ist, wird die Reaction unterbrochen.

Das Thionylchlorür siedet bei  $78^\circ$  und kann deshalb leicht von dem bei  $139^\circ$  siedenden Einfachchlorschwefel durch Destillation getrennt werden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch dar, deren spec. Gew. 1,675 bei  $0^\circ$  beträgt. Mit Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und schweflige Säure.

---

## 8) Umwandlung des Chlorbenzoyls in Benzylalkohol.

Von der Betrachtung ausgehend, dass die Formel der Chlorverbindung eines Säureradicals von der des entsprechenden Aldehyds sich durch das Plus von Chlor und das Minus von Wasserstoff unterscheidet, z. B.:  $C_7H_5\Theta Cl$  und  $C_7H_6\Theta$ , hat E. Lippmann versucht, das Chlorbenzoyl in Bittermandelöl zu verwandeln (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 252).

Zu dem Zweck war es nöthig, jegliche Anwesenheit von Wasser zu vermeiden und der Vf. behandelte deshalb ein auf flüssiges Natriumamalgam (mit wenig Na-Gehalt) gegossenes Chlorbenzoyl mit trockenem Chlorwasserstoffgas. Das Resultat war, dass bei der fractionirten Destillation des mit Kalilösung zersetzten und mit Aether ausgezogenen Products nicht Bittermandelöl, sondern Benzylalkohol gewonnen wurde. Der Schluss ist demnach gerechtfertigt, dass zuerst sich Bittermandelöl bildete und dann erst durch Einwirkung des Wasserstoffs auf dieses Benzylalkohol.

## 9) Malaguti's Zinkoxyd-Ammoniak-Krystalle.

Bei Berechnung der Bd. 97, p. 511, mitgetheilten Analyse von Malaguti scheint eine Verwechslung von Zinkoxyd und metallischem Zink vorgekommen zu sein, denn das Aequivalent des ersteren ist nicht 32, sondern  $32 + 8 = 40$ . Die Formel ist dann nicht



sondern



Stockholm, October 1866.

A. Müller.

## XXV.

### Ueber die Flüchtigkeit (Sublimation) einiger Körper in der Weissglühhitze.

Von

**Dr. L. Elsner.**

(Aus: Chem.-techn. Mitth. Heft 7. 1857—1858. p. 36 u. folgend.)

(Vom Verf. für dies. Journ. bearbeitet.)

Ich habe über das Verhalten einiger Körper in der *Weissglühhitze* des Porcellangutofenfeuers in der königlichen Berliner Porcellanmanufactur verschiedene Versuche angestellt, deren Resultate mir von allgemeinem Interesse zu sein scheinen.

Schon Frick, früher Director der genannten Porcellanmanufactur, hatte die Beobachtung gemacht, dass Stabeisen in einer Kapsel, worin gewöhnlich die Porcellangeschirre gebrannt werden, während eines Porcellanbrandes dem Gutofenfeuer ausgesetzt, schmilzt, sich verschlackt und das Eisenoxyd sich verflüchtigt. Ich habe diese Beobachtung vollständig bestätigt gefunden.

Nach meinen, nach der Mischungsmethode mehrfach angestellten Versuchen, kann die Temperatur des Gutofenfeuers auf 2500 bis 3000°C. angenommen werden. — Nachstehende Körper habe ich mit Bezug auf ihre Flüchtigkeit in der Weissglühhitze einigen Versuchen unterzogen.

#### **Kohlenstoff.**

Bekanntlich haben schon Davy und Despretz gefunden, dass Kohlenstoff im luftleeren Raume sich verflüchtigt und die Wandungen der Glasgefäße, in denen der Versuch angestellt wird, mit verflüchtigtem Kohlenstoff sich bedecken. Sie entluden einen starken galvanischen Strom durch Kohlen spitzen, welche in einem luftleeren Raume sich befanden. Durch diesen Versuch war demnach bewiesen, dass Kohlenstoff durch einen starken elektrischen Strom verflüchtigt werden kann. Die Verflüchtigung des Kohlenstoffs bei Darstellung des elektrischen Lichtes ist eben so erwiesen.

Aber auch in anhaltender *Weissglühhitze* ist Kohlenstoff flüchtig, denn werden z. B. verglühte und wie gewöhnlich glasurte Porcellangeschirre in vorher verglühte, also von allem Wassergehalt gänzlich befreite *Graphit*-Zusatz enthaltende Thonkapseln eingesetzt und in diesen verglühten Kapseln die Geschirre hierauf dem *Gutofenfeuer* während der Dauer eines Porcellanbrandes ausgesetzt, so finden sich die fertigen Geschirre nach dem Ausnehmen aus den Kapseln durch und durch *grauschwarz* gefärbt und mit einer spiegelnd hellgrauen Glasur bedeckt, welche Erscheinung doch nur darin ihren Grund haben kann, dass sich *Kohlenstoff* in der *Weissglühhitze* des Porcellangutfeuers verflüchtigt und auf diese Weise die Masse der porösen verglühten Geschirre durchdringend, Letztere schwarzgrau gefärbt hat.

Mit Zächöl, Terpentinöl gänzlich durchdrungene Leinwandläppchen, welche Goldabgänge der Malereien enthielten, wurden behufs der Reduction des Goldes in glasurten Porcellantiegeln, welche mit glasurten Porcellandeckeln zugedeckt waren, dem Gutofenfeuer ausgesetzt: beim Oeffnen des erkalteten Tiegel fanden sich nicht allein die innern Wandungen desselben, sondern auch die innere Seite des Deckels mit einem grauschwarzen, fast schwarzen, glänzenden Ueberzug bedeckt, eine Erscheinung, die nur von dem Kohlenstoff der verkohlten Läppchen herrühren konnte.

### Metalle.

Eine Probe reines *Silber*, auf einem glasurten Porcellanscherben aufgestrichen, und im Emailfeuer eingebrannt, hatte sich im Gutofenfeuer gänzlich verflüchtigt.

Eine Probe reines *Gold* hatte sich, bei gleicher Behandlung, im freien Gutofenfeuer gänzlich verflüchtigt.

Ein im Emailfeuer eingebrannter, mit glänzendem *Platinluster* in diesem Feuer bedeckter Pfeifenkopf von glasurtem Porcellan wurde während eines Porcellanbrandes dem freien Gutofenfeuer ausgesetzt. Beim Ausnehmen fand sich, dass der glänzende Platinluster verschwunden war; dasselbe Resultat ergab eine, mit Platinluster im Emailfeuer eingebrannte Porcellanplatte, d. h. im freien Gutfeuer war der Platinluster

verschwunden. Platinmohr, in einem kleinen Porcellantiegel dem Gutofenfeuer ausgesetzt, war zu kleinen, metallischglänzenden Kügelchen geschmolzen. — Deville fand beim Schmelzen grosser Massen Platin, dass das in demselben enthaltene Gold und *Palladium* sich verflüchtigen.

### Metalloxyde.

Mit *schwarzem*, leichten *Kobaltoxyd* wurden einige Conturen auf die innere Fläche eines verglühten Porcellanschälchens aufgetragen und in dasselbe ein anderes auf die Art eingesetzt, dass die Wandungen beider Schälchen mehrere Linien von einander entfernt blieben, so dass keine Berührung zwischen beiden stattfinden konnte. Damit die Schälchen nicht an einander haften konnten, dort, wo sie am Boden sich berührten, war der Boden des bemalten Schälchens mit feingepulverter, im Gutofenfeuer unveränderlicher Porcellanerde (*Kaolin*) bestreut worden, ausserdem stand das obere Schälchen auf einem mehrere Linien hohen Porcellanringe. So vorgerichtet wurden die Schälchen dem Gutofenfeuer während eines Porcellanbrandes ausgesetzt. Nach dem Ausnehmen finden sich an der äussern *untern* Seite des obern Schälchens deutlich *hellblaue* Conturen, entsprechend den mit schwarzem Kobaltoxyd gemalten Conturen der obern Seite des untern Schälchens, es musste sich demnach Kobaltoxyd in der hohen und anhaltenden Temperatur des Gutofenfeuers verflüchtigt haben.

Ein in ganz ähnlicher Weise ausgeführter Versuch wurde mit *kohlensaurem Nickeloxyd* angestellt. Nach der Einwirkung des Gutofenfeuers auf die beiden Schälchen fanden sich auf der äussern untern Seite des obern Schälchens ausserordentlich deutlich scharf ausgeprägt in *hellbrauner* Farbe die Conturen der auf die innere Seite des untern Schälchens mit kohlensaurem Nickeloxyd aufgetragenen Zeichnungen. Das verflüchtigte Nickeloxyd hatte sogar theilweise die ganze Dicke des obern Schälchens durchdrungen und dasselbe durch und durch hellbräunlich gefärbt.

*Rothes Eisenoxyd* wurde auf den Boden einer Kapsel geschüttet, welche mit einer andern Kapsel bedeckt worden

war und so dem Gutofenfeuer ausgesetzt. Bei dem Ausnehmen fand sich die obere innere Seite der Deckkapsel von verflüchtigtem Eisenoxyd deutlich *gelblich-röthlich* gefärbt, eben so zeigten sich deutlich bräunlich-gelbe Conturen an der äussern Seite des obern Schälchens in einem auf ähnliche Weise wie die frühern angestellten Versuche. Diese Beobachtung bestätigt die oben schon erwähnte Erfahrung von Frick. Bei Steinkohlenfeuer zum Brennen der Porcellane finden sich die Kapseln im Verglühofen gänzlich rothbraun gefärbt, herrührend von Eisenoxyd, entstanden durch Oxydation des Schwefelkies der Steinkohlen beim Verbrennen derselben in den Feuerungen des Gutofens, die doch mehrere Fuss *unter* dem Verglühofenraum liegen.

Mit *schwarzem Kupferoxyd* wurden Conturen auf die obere Seite eines verglühten Porcellanschälchens aufgetragen, ein anderes in das erstere hineingestellt und so, wie schon erwähnt, beide dem Gutofenfeuer ausgesetzt. Nach dem Ausnehmen fand sich die untere Seite des obern Schälchens deutlich schmutzig *gelblich-bräunlich* gefärbt.

*Gelbes Uranoxyd* wurde auf die innere Seite eines verglühten Porcellanschälchens aufgestrichen, und in dasselbe ein anderes verglühtes hineingestellt und beide, so vorgerichtet, dem Gutofenfeuer ausgesetzt, beim Ausnehmen fanden sich auf der äussern untern Seite des obern Schälchens sehr deutlich, in *hell-bräunlich-grauer* Färbung die Conturen wieder, welche auf die innere Seite des untern Schälchens aufgemalt worden waren — mithin ist auch Uranoxyd, bei der hohen Temperatur des Gutfeuers, flüchtig.

*Grünes Chromoxyd*, eben so wie angegeben, auf ein verglühtes Porcellanschälchen aufgestrichen, in welches ein anderes hineingestellt worden war und beide dem Gutfeuer ausgesetzt, ergab einen *grünlichen* Anflug, auf der äussern Seite des obern Schälchens, also auch dieses Oxyd ist flüchtig.

In allen erwähnten Fällen erscheinen die Conturen an der äussern Seite des obern Schälchens, durch die verflüchtigten Metalloxyde hervorgebracht, — als ein zarter, farbiger, meistentheils scharf begrenzter Anflug.

*Iridiumoxydschwarz*, auf glasurtes Porcellan aufgetragen, im Emailfeuer eingebrannt und hierauf die Probe dem Gutfeuer ausgesetzt, war fast gänzlich verschwunden, kaum war ein sichtbarer Schein übergeblieben; demnach ist auch dieses Oxyd bei hoher Temperatur zu verflüchtigen. —

Erinnert man sich hiebei der von Heine beobachteten Thatsache (Poggendorff's Annalen **33**, 336; **34**, 531) einer *künstlichen* Erzeugung von *Feldspathkrystallen* in der Vorwand eines Kupferschmelzofens zu Hettstädt, welche sich nur aus den Bestandtheilen dieses Minerals, im gasförmigen Zustande, konnten gebildet haben, so dürfte die Annahme nicht zu gewagt erscheinen, dass, bei entsprechender Temperatur, alle Körper als flüchtig zu bezeichnen sein möchten, indem die Flüchtigkeit vieler Körper bei verhältnissmässig weit niedriger Temperatur doch schon längst bekannt ist.

Darf man hiebei noch weiter gehen, so würden weiter fortgesetzte, auf physikalisch-chemischem Wege gemachte Erfahrungen in obiger Beziehung mit dazu beitragen können, die genialen Theorien von Herschel und Laplace, über die Bildung der Weltkörper überhaupt zu unterstützen; denn, lässt sich durch die Erfahrung feststellen, dass alle jetzt festen Körper zu verflüchtigen sind, so können dieselben in frühern Erd-Perioden in einem *nicht* festen expandirten Zustande existirhaben und durch Condensations-Processe erst später fest geworden sein; und hierauf gründet sich doch eigentlich obige geniale Weltenbildungs-Theorie; Anschauungen, freilich, welche hier, wie einsichtlich, nur andeutungsweise, annähernd hingestellt werden können, immerhin jedoch an geeigneter Stelle einige Beachtung zu beanspruchen, geeignet erscheinen dürften.

---



## XXVI.

## Ueber das Verhalten einiger Mineralien und Gebirgsarten bei sehr hoher Temperatur.

Von

Dr. L. Elsner.

(Aus: Chem.-techn. Mitth. H. 14, p. 135 u. folgend.)

(Vom Vf. für dies. Journ. bearbeitet.)

Das Verhalten der Mineralien und Gebirgsarten bei einer sehr hohen Temperatur ist nicht allein von rein wissenschaftlichem, sondern auch von chemisch-technischem Interesse, ich habe daher eine Reihe von Mineralien und Gebirgsarten der hohen Temperatur eines Porcellangutofenfeuers ausgesetzt, wie ich es in ähnlicher Weise mit den bekannteren Metallen und Metalloxyden vor einiger Zeit gethan habe, um deren Flüchtigkeit bei hoher Temperatur zu constatiren (s. vorstehende Abhandlung). Die respectiven Mineralien und Gebirgsarten wurden zerkleinert und in verglühte Porcellangefäße gethan. Die Gefäße mit ihrem Inhalt wurden in eine Brennkapsel eingefüllt, mit einer Kapsel zugedeckt und auf diese Weise dem Feuer eines Porcellanbrands ausgesetzt. Die Temperatur bei diesen Versuchen wurde, durch mehrere Versuche, durch die Mischungsmethode bestimmt und zu 2500 bis 3000° C. gefunden.

Die Mineralien sind nachstehend in ihrer alphabetischen Reihenfolge aufgeführt; hierauf folgt die Untersuchung der Gebirgsarten. Die erhaltenen Resultate sind nun nachstehende:

## I. Mineralien.

Ich bemerke gleich hier im Eingange, dass ich absichtlich nicht die Fundorte bei den einzelnen Mineralien angegeben habe, da ich gefunden habe, dass die respectiven Mineralien, von den *verschiedensten* Gegenden der Erde, welche ich der hohen Temperatur ausgesetzt habe, stets ein und dasselbe Resultat ergeben haben, daher mir die Angabe des Namens des untersuchten Minerals im Allgemeinen genügend erschien.

*Almandin* (edler Granat), tief dunkelroth gefärbte Krystalle (kieselsaures Eisenoxydul mit kieselsaurer Thonerde als Monosilicate), war im Gutofenfeuer zu einer leicht flüssigen rothbraunen Masse geschmolzen; diese Masse hatte das Schmelzgefäss durchdrungen.

*Bergkrystall* (Quarz, Kieselerde), durchsichtige, klare, farblose Bruchstücke, waren im Gutofenfeuer nicht geschmolzen, hatten jedoch ein trübes, milchweisses Ansehen angenommen.

*Epidot* (Pistazit), dunkelgrüne Krystallbruchstücke, (kieselsaures Eisenoxydul, kieselsaurer Kalk, kieselsaure Thonerde, als Monosilicate), waren im Gutofenfeuer zu einer leicht flüssigen, glasartigen, braunschwarzen Masse geschmolzen; diese Masse hatte das Schmelzgefäss durchdrungen.

*Feldspath*, in fleischfarbenen Bruchstücken (kieselsaures Kali, kieselsaure Thonerde als Trisilicate) waren im Gutofenfeuer zu einer weissen emailähnlichen Masse geschmolzen. Nach den Untersuchungen von Hayes hat sich nach der Schmelzung die chemische Zusammensetzung des Feldspaths nicht verändert. Das färbende Eisenoxyd war in das nicht färbende Oxydul übergegangen.

*Glimmer* (2axiger, Trisilicat von Kali mit Monosilicaten von Eisenoxyd und Thonerde), lithionhaltig, bronzebraune, tafelartige Krystallstücke, waren im Gutofenfeuer zu einer dichten schwarzen, pechähnlichen Masse geschmolzen.

*Hornblende* (Trisilicat von Kalkerde mit Bisilicat von Eisenoxydul und Magnesia), dunkelbraun grünliche Krystallbruchstücke, waren im Gutofenfeuer zu einer olivenbraunen Masse geschmolzen. Verhalten des Augit wie Hornblende.

*Lepidolith* (2axiger Glimmer), pfirsichblüthrothe, krystallinische Bruchstücke aus Mähren, waren im Gutofenfeuer zu einer farblosen, durchsichtigen, glasartigen Masse geschmolzen. (Das färbende Manganoxyd war hierbei in das nicht färbende Manganoxydul übergegangen.)

*Pargasit* (Varietät der Hornblende), kleine meergrüne, durchsichtige, krystallinische Bruchstücke, waren im Gutofenfeuer zu einer olivengelblichen Masse geschmolzen.

*Strahlstein* (Varietät der Hornblende), dunkelgrün kry-

stallinische Stücke, waren zu einer olivengelblich bräunlichen Masse geschmolzen.

*Topas* (kieselsaure Thonerde mit Fluor-Aluminium, Thonerde), brasilianische und sächsische (Monosilicat), klare, gelblich gefärbte, durchsichtige, säulenförmige Krystallbruchstücke. Die Stücke waren selbst nach zweimaligem Aussetzen der hohen Temperatur eines Porcellanbrandes *nicht im mindesten* geschmolzen, zeigten auch keine Spuren einer Schmelzung, nur hatten sie gänzlich ihre Durchsichtigkeit verloren und waren durch und durch von matt kreideweisser Farbe, daher als *unschmelzbar* zu bezeichnen. Die Topase der verschiedensten Orte, auch *Pyknit*, verhielten sich gleich.

*Tremolit* (kieselsaurer Kalk mit kieselsaurer Magnesia), eisenfreie, weisse, derbe, krystallinische, strahlenförmige Masse, war nur nach zweimaligem Aussetzen eines Porcellangutofenfeuers zu einer undurchsichtigen weissen Masse geschmolzen.

*Turmalin*, krystallinischer, schwarzer (Alabaschka), im Gutofenfeuer zu brauner Masse geschmolzen.

*Turmalin*, krystallinischer, schwarzer (Andreasberg). Dasselbe Verhalten.

*Turmalin*, rother (Elba), selbst im starken Gutofenfeuer *nicht* geschmolzen, bloss zu weiss-röthlicher Masse gesintert. Der Eisengehalt der *schwarzen* Turmaline ist mit Grund als Schmelzung befördernd anzusehen.

*Vesuvian* (Egeran), kieselsaurer Kalk, kieselsaure Bittererde, als Monosilicate, mit kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Eisenoxyd, als Monosilicate, krystallinische, braune Bruchstücke, waren im Gutofenfeuer zu einer leicht flüssigen, bräunlichen, glasartigen Masse geschmolzen; die Masse hatte das Schmelzgefäss durchdrungen.

*Wollastonit* (Tafelspath), kieselsaurer Kalk als Bisilicat (eisenfrei), weisse, strahlenförmige, krystallinische Stücke, erst nach zweimaligem Aussetzen eines Porcellangutofenfeuers zu einer gelblichgrauen und durchsichtigen Masse geschmolzen, ähnlich wie Tremolit, daher als sehr schwer schmelzbar zu bezeichnen.

*Zoisit*, kieselsaurer Kalk mit kieselsaurer Thonerde als Monosilicate, krystallinische Bruchstücke, im Gutofenfeuer zu

dichter, grauer Masse geschmolzen, mit einigen matt weissen Ausscheidungen (Quarz).

Als allgemeines Resultat obiger Versuche ergibt sich, dass ein *Alkali*-, ein *Eisenoxydul*- oder *Eisenoxyd*-Gehalt, die *Silicate leichtflüssiger* macht, wogegen ein Vorwalten der *Thonerde* (Topase), sowie eine *Abwesenheit* der *Eisenoxyde* (Tremolit, Wollastonit) die *Silicate strengflüssiger* macht.

## II. Verhalten der Gebirgsarten in hoher Temperatur.

Von Gebirgsarten, welche aus Gemengen einzelner Mineralien bestehen, deren Verhalten bei hoher Temperatur schon bekannt ist, lässt sich ihr Verhalten bei hoher Temperatur schon voraussehen, was auch in der That der Versuch bestätigt.

Die der Untersuchung unterzogenen Gebirgsarten waren nachstehende. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie bei den Mineralien angegeben worden ist.

*Granite*, aus verschiedenen Gegenden (Quarz-, Glimmer-, Feldspath-Gemenge), die Einlagerungen der Quarze meistens in Säulenform, der Glimmer in der Tafelform, der Feldspath theils krystallinisch, fleischfarbig, theils schon verwittert. Im Gutofenfeuer war der Granit aus den verschiedensten Gegenden zu einer Masse geschmolzen, deren Hauptbestandtheil aus geschmolzenem Feldspath bestand, mit braunen Flecken von geschmolzenem Glimmer; die ganze geschmolzene Masse war mit einzelnen *matt-weissen* Ausscheidungen von Quarz erfüllt

*Gneis* (Quarz, Glimmer, Feldspath von verschiedenen Gegenden). Im Gutofenfeuer war derselbe zu einer dichten, pechschwarzen, glasartigen, auf der Oberfläche röthlich-braunen Masse geschmolzen; manche Gneise zeigten in der geschmolzenen Masse ganz deutlich parallel abgesonderte, *mattweisse* Ausscheidungen von *Quarz*.

*Glimmerschiefer* aus verschiedenen Gegenden (Glimmer und Quarz). Im Gutofenfeuer zu einer rothbraunen, inwendig schwarzen, fettglänzenden Masse geschmolzen, im Innern erfüllt mit *mattweissen* streifigen Ausscheidungen von Quarz.

*Kohlenschiefer*, aus dem schlesischen Kohlengebirge (Nie-

derschlesien). Im Gutofenfeuer zu einer rothbraunen inwendig porösen Masse geschmolzen.

*Pläner Sandstein* (kalkhaltig). Im Gutofenfeuer zu einem leichtflüssigen, grünlich grauen, klaren Glase geschmolzen.

*Keupersandstein*. Im Gutofenfeuer zu einer gelbbraunlichen, glasglänzenden, inwendig porösen Masse geschmolzen.

*Gabbro*, krystallinisches Gemenge von braunem Diallage und dichtem Labrador. Im Gutofenfeuer zu einer glasartigen schwarzen Masse geschmolzen.

*Kalkschiefer*. Im Gutofenfeuer zu einer auf der Oberfläche rothbraunen Masse geschmolzen; im Innern zeigte sich die Masse matt, olivenbraun, blasig.

*Grauer, rother und schwarzer Pechstein* (Albit-ähnliche Zusammensetzung) in derben Stücken. Im Gutofenfeuer zu einer weissgrauen emailähnlichen dichten Masse geschmolzen.

*Perlstein*, von verschiedenen Gegenden (feldspathähnliche Zusammensetzung), derbe Stücke. Im Gutofenfeuer zu einer schwarzbraunen, dichten, glasartigen Masse geschmolzen.

*Hornblendgestein*, derbe, schwarze, krystallinische Stücke. Im Gutofenfeuer zu einer schwarzen, glasartigen Masse geschmolzen.

---

*Basalt* von verschiedenen Gegenden. Im Gutofenfeuer zu einer pechschwarzen, fettglänzenden, dichten Masse geschmolzen.

*Bimstein* (Lipari). Im Gutofenfeuer zu grauschwarzer, obsidianähnlicher, glasartiger Masse geschmolzen.

*Dolerit*. Im Gutofenfeuer zu einer schwarzen, auf der Oberfläche rothbraunen, glasartigen Masse geschmolzen.

*Lava* (Vesuv, Torre del Greco), dichte, graue Masse, mit eingesprengten Augit-Krystallen. Im Gutofenfeuer zu einer röthlich-braunen, fettglänzenden Masse geschmolzen.

*Obsidian* (Lipari, Mexiko), pechschwarze, glasglänzende Massen. Im Gutofenfeuer zu einer schwarzen, glasartigen Masse geschmolzen, von dem Ansehen der zum Versuch angewandten Obsidiane.

*Porphyre* (Feldspath- und Augit-Porphyre). Feldspath-Porphyre: Im Gutofenfeuer zu einer weissen, feldspathähn-

lichen Masse geschmolzen, oberflächlich mit braunen Flecken bedeckt, im Innern theilweise mit mattweissen Ausscheidungen von Quarz erfüllt. — Augit-Porphyr (Melaphyr). Im Gutofenfeuer zu einem rothbraunen Glase geschmolzen.

*Phonolith* (Klingstein), aus verschiedenen Gegenden. Im Gutofenfeuer zu einer gleichmässig pechschwarzen, fettglänzenden, glasähnlichen Masse geschmolzen.

*Trachyt* (vom Drachenfels). Im Gutofenfeuer zu einer dichten, schwarzen, glasartigen Masse geschmolzen. — Es ist in wissenschaftlicher besonders geognostischer Hinsicht die Beobachtung von Interesse, dass die *Obsidiane ausgenommen*, alle übrigen den obigen Glthversuchen unterworfenen Gebirgsarten, selbst die der vulkanischen Bildung angehörigen, ein ganz anderes Aussehen angenommen haben, als sie in der Natur besitzen. Die krystallinischen Bildungen, z. B. im Granit, im Glimmer, Glimmerschiefer u. s. w. sind gänzlich durch die Einwirkung der hohen Temperatur zerstört, indem Alles zu einer compacten Masse zusammengeschmolzen ist. Die Entstehung der sogenannten krystallinischen Urgebirgsarten, wie eben Granit, Gneis, Glimmerschiefer, ja selbst theilweise der vulkanischen, muss demnach unter ganz anderen, mit den heutigen nicht vergleichbaren, Umständen, entstanden sein, da z. B. alle Basalte 6 p.C. Wasser enthalten; deren näheres Eingehen vorzugsweise in das Gebiet der Geologie resp. Geognosie gehört.

Besonders interessant ist hierbei zu bemerken der Uebergang von Bimstein nach dem Schmelzen in eine obsidianähnliche, glasartige Masse, und spricht die Erscheinung für die Annahme, dass der Obsidian aus Bimstein bei höherer Temperatur entstanden ist. Was die mögliche neptunische Bildung der krystallinischen Urgebirge anbelangt, so ist zum Nachlesen hierüber zu empfehlen das Buch: „Dr. Struve, Ueber die Nachbildung der natürlichen Heilquellen, 1826. Die lehrreichen Resultate von Versuchen, die in dieser Schrift veröffentlicht sind, dürften in der That geeignet sein, einige Andeutungen über die Entstehung krystallinischer Gebirgsbildungen auf neptunischem Wege in der Urzeit zu geben. Herr Prof. Rammelsberg, der mir eine Anzahl Mineralien

und Gebirgsarten freundlichst zur Verfügung gestellt hat, bestätigt die bekannte Erfahrung, dass Mineralien nach dem Glühen ein *geringeres* specifisches Gewicht zeigen als vor demselben, wie früher schon Magnus, Bischoff, Deville und Andere gefunden haben. Sehr merkwürdig in dieser Hinsicht ist das Verhalten von *verglühtem* und *gut gebranntem* Porcellan, wie Laurent, Malaguti und Gustav Rose übereinstimmend gefunden haben, indem bei eingetretener Schwindung des gut gebrannten Porcellans, also bei linearer Zusammenziehung desselben, demohngeachtet sein specifisches Gewicht *geringer* geworden ist, als das des *verglühten*; so zeigt das verglühte Porcellan in Pulverform von Sévres ein spec. Gew. von 2,619, das gutgebrannte 2,242. Das verglühte Porcellan in Pulverform der berliner Manufactur hat ein spec. Gew. von 2,613, dasselbe gut gebrannt 2,452. — In der Sitzung der geologischen Gesellschaft vom 5. April 1865 in Berlin hat über diesen Gegenstand Prof. Rammelsberg noch nachstehende Bemerkungen gemacht.

Hinsichtlich des Verhaltens beim Schmelzen lassen sich die Mineralien in zwei Gruppen theilen, je nachdem sie ihre chemische Zusammensetzung behalten oder eine Veränderung erleiden, wie z. B. Topas, Lepidolith. Die unverändert schmelzenden Mineralien gehen gewöhnlich in einen amorphen Zustand über, wobei ihr specifisches Gewicht sich ändert, wenige Mineralien, wie Korund, Augit, besonders Wollastonit behalten krystallinische Formen und zwar in der Regel die ihnen eigenthümliche, nur bei der Hornblende (vornehmlich dem *Tremolit*) findet ein Uebergang in andere Formen statt (nämlich in Augitformen), zugleich mit einer *Vermehrung* der Dichtigkeit. Die untersuchten Gebirgsarten zeigten nach der Schmelzung ein *geringeres* specifisches Gewicht. Diese Veränderung ist jedoch weniger bedeutend als nach dem Verhalten der Bestandtheile für sich erwartet werden sollte.

## XXVII.

## Zur Kenntniss der Fluorverbindungen des Urans.

Von

Carrington Bolton.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Mai 1866.)

Die Fluorverbindungen des Urans sind nur höchst unvollständig untersucht, das von Berzelius beschriebene Oxyfluorid  $\text{UOFl}^*$ ) ist in der That die einige bis jetzt genauer beschriebene Fluorverbindung dieses Metalles.

Ein genaues Studium dieser Verbindungen führte zu nachstehenden Resultaten.

## Uranbifluorid und Uranoxyfluorid.

Wässrige Flusssäure wirkt ziemlich heftig auf Uranoxyduloxyd unter Bildung einer gelben Lösung und eines unlöslichen grünen Pulvers. Die Lösung enthält das schon von Berzelius beschriebene Uranoxyfluorid  $\text{UOFl}$ ; das grüne Pulver ist Uranbifluorid und hat die Zusammensetzung  $\text{UFl}_2$ . Es gelingt nicht das Uranoxyfluorid aus der Lösung krystallinisch abzuscheiden. Beim Verdampfen derselben erhält man ein fast weisses, sehr hygroskopisches Salz, welches sich ebenfalls leicht in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten eine gelbe durchsichtige amorphe Masse. Das Uranbifluorid ist vollständig unlöslich in Wasser und wird von verdünnter Säure kaum angegriffen; die aus dem Uranoxyduloxyd dargestellte Verbindung besitzt die unangenehme Eigenschaft trotz aller Vorsicht leicht durch's Filter zu laufen.

Das Uranbifluorid kann man auch durch Einwirkung von Flusssäure auf Uranoxydul oder auf frisch gefälltes Uranoxydulhydrat erhalten; aber auch der so dargestellte Niederschlag geht ins Filtrat über.

Weit vorthheilhafter lässt sich das Uranbifluorid durch Reduction des Oxyfluorids mittelst Zinnbichlorid darstellen.

\*)  $\text{U} = 120$ .



Die Bildung findet nach folgender Gleichung statt:  
 $2\text{UOFl} + 2\text{KFl} + 2\text{KCl} + \text{SnCl}_2 = 2\text{UFl}_2 + \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Das mittelst Zinnbichlorid bereitete Uranbifluorid lässt sich auf dem Filter gut waschen.

Die Analyse des mittelst Zinnbichlorid dargestellten Bifluorids ergab . . 76,4 und 75,5 p.C. Uran, 24,0 p.C. Fluor die Formel  $\text{UFl}_2$  verlangt . 75,9 p.C. Uran, 24,1 p.C. Fluor.

Wird das Uranbifluorid in einem Strom von trockenem Wasserstoff erhitzt, so bildet sich eine kleine Menge eines rothbraunen Pulvers, welches in Wasser und verdünnten Säuren vollständig unlöslich ist, und dessen Zusammensetzung wahrscheinlich dem ähnlich dargestellten Uransubchlorid entspricht.

#### Doppelverbindungen des Uranbifluorids und Uranoxyfluorids.

Auf Zusatz von Fluorkalium zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd fällt ein citrongelber krystallinischer schwerer Niederschlag aus, welcher in kochendem Wasser löslich ist. Aus einer kochenden wässrigen Lösung setzen sich beim Erkalten kleine gelbe Krystalle ab, welche aus Urankaliumoxyfluorid ( $2\text{UOFl} + 3\text{KFl}$ ) bestehen. — Man erhält dieses Doppelsalz auch durch Lösen von uransaurem Kalium in Flusssäure oder durch Mischen von Fluorkalium mit Uranoxyfluorid, aber diese Methoden sind nicht vortheilhafter, als die zuerst genannte. Durch Abkühlung einer heissen gesättigten Lösung dieses Salzes erhält man eine flache Kruste, auf welcher sich grössere Individuen abgelagert finden.

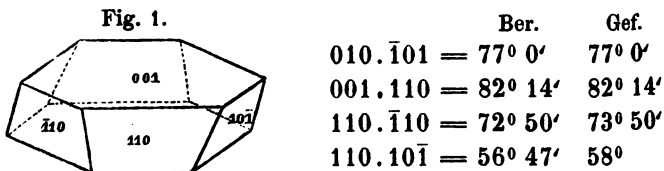
Prof. Victor von Lang hatte die Güte diese Krystalle zu messen und mir nachstehende Resultate mitzutheilen:

Krystallsystem Monoklin.

$$a : b : c = 1,375 : 1 : 3,477$$

$$ac = 99^\circ 40'$$

Beobachtete Formen : (001), (110), ( $\bar{1}01$ ).



Die Krystalle sind, wie Fig. 1 zeigt, durch das Vorherrschen der Fläche (001) tafelförmig.

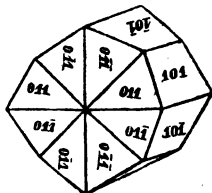
Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung des Salzes werden einzelne wohl ausgebildete Zwillinge-Krystalle erhalten, die wie es scheint, Krystallwasser enthalten. Mangel an Substanz erlaubte jedoch keine genaue Analyse. Die Krystalle gehören dem tetragonalen System an:

$$a : c = 1 : 2,0815$$

Beobachtete Formen: (101), (104), (001).

	Ber.	Gef.
101.001 =	64° 20'	64° 20'
101.10 $\bar{1}$ =	51° 20'	51° 20'
104.001 =	27° 29'	
101.104 =	36° 51'	36° 50'
101.011 =	79° 11'	78° 30'
102.001 =	46° 8'	

Fig. 2.



Die Krystalle sind Durchkreuzungszwillinge nach der Fläche (102), beide Individuen sind gleichförmig ausgebildet. Die Flächen (104), (001) finden sich selten. Der optische Charakter ist negativ.

Beim Erhitzen des Salzes in einem Probirrohr schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder eine gelbe Farbe annimmt. — Bei sehr anhaltendem Erhitzen verliert das Salz einen Theil seines Fluorgehalts.

Die Analyse der monoklinen Tafeln ergab:

49,86 p.C. Uran, 19,12 p.C. Fluor und 23,90 p.C. Kalium.

Die Formel  $2\text{UOFl} + 3\text{KFl}$  verlangt

49,59 p.C. Uran, 19,61 p.C. Fluor und 24,18 p.C. Kalium.

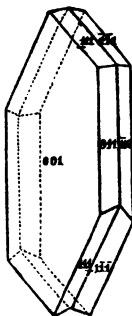
Das entsprechende Natrium-Doppelsalz krystallisirt weit schöner als das Kaliumsalz, ist aber bedeutend schwieriger zu erhalten. Es ist nicht so beständig und zersetzt sich beim Umkrystallisiren, ja selbst schon beim blossen Erhitzen der Lösung.

Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an:

$$a : b : c = 2,0272 : 1 : 0,5222; \quad ac = 94^\circ 51'$$

Beobachtete Formen: (100), (110), ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{1}32$ ).

Fig. 3.



	Ber.	Gef.
110.100	= 45° 40'	45° 40'
$\bar{1}10.\bar{1}00$	= 69° 20'	69° 20'
$\bar{1}11.\bar{1}\bar{1}1$	= 51° 20'	51° 20'
$\bar{1}11.\bar{1}10$	= 57° 11'	55°
$\bar{1}32.100$	= 97° 41'	98°
$\bar{1}32.\bar{1}10$	= 58° 19'	60°

Die Krystalle sind Juxtapositionszwillinge nach der Fläche (100) und erscheinen, wie Fig. 3 zeigt, durch das Vorherrschen dieser Fläche als dünne Tafeln.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

56,9 p.C. Uran und 6,2 p.C. Natrium.

Die Formel  $2\text{UOFl} + \text{NaFl} + 4\text{H}_2\text{O}$  verlangt

56,6 p.C. Uran und 5,42 p.C. Natrium.

Beim Umkrystallisiren zersetzt sich dieses Salz, indem sich kleinere Krystalle bilden, welche zwei Moleküle Wasser weniger enthalten.

Die Analyse des Salzes ergab:

61,3 p.C. Uran und 15,1 p.C. Fluor.

Die Formel  $2\text{UOFl} + \text{NaFl} + 2\text{H}_2\text{O}$  verlangt

61,85 p.C. Uran und 14,69 p.C. Fluor.

Das entsprechende Ammoniumsalz konnte nicht rein erhalten werden; eine Lösung von uransaurem Ammonium in Flusssäure gab wenige und nicht gut ausgebildete Krystalle.

Chlorbaryum giebt in der Lösung des Kalium-Doppelsalzes einen voluminösen citrongelben Niederschlag, der sich bald als ein krystallinisches Pulver absetzt, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

41,1 p.C. Uran, 15,9 p.C. Fluor, 34,6 p.C. Baryum und 3,4 p.C. Wasser.

Die Formel  $4\text{UOFl} + 3\text{BaFl}_2 + 2\text{HO}$  verlangt

40,6 p.C. Uran, 16,1 p.C. Fluor, 34,8 p.C. Baryum und 3,1 p.C. Wasser.

Ameisensäure bewirkt keinen Niederschlag in der Lösung des Urankaliumoxyfluorids, wenn aber die angesäuerte Lösung

der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt wird, beginnt sogleich eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünes Pulver ab, und bei fortgesetzter Wirkung des Lichts wird die Lösung farblos und enthält dann nur eine Spur Uran.

Der so gebildete Niederschlag ist dem Bifluorid sehr ähnlich, kann aber von diesem auf das Bestimmteste dadurch unterschieden werden, dass er beim Erhitzen auf Platinblech unter Zersetzung schmilzt und einen gelben Rückstand von uransaurem Kalium hinterlässt.

In einem Probirröhrchen erhitzt, schmilzt das Salz ebenfalls, aber der Rückstand besteht in diesem Fall aus schwarzem Uranoxydul, welches in geschmolzenem Fluorkalium suspendirt bleibt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ergibt sich nach folgenden Analysen als  $2\text{UF}_1 + \text{KF}_1$ :

Berechnet 64,1 p.C. Uran und 10,4 p.C. Kalium.

Gefunden 63,4 p.C. Uran - 10,0 p.C. Kalium.

Die reducirende Wirkung der Ameisensäure unter Einfluss des Sonnenlichts auf eine Lösung des Urankaliumoxyfluorids ist so vollkommen, dass man im Stande ist, aus einer gegebenen Menge des Doppeloxyfluorids das Urankaliumfluorid quantitativ abzuscheiden.

Diese Umsetzung lässt sich durch die Gleichung

$$(2\text{UOFl} + 3\text{KFl}) + 3\text{CH}_2\text{O}_2 = (2\text{UFl}_2 + \text{KFl}) + 2(\text{KCHO}_2) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

versinnlichen.

Oxalsäure zersetzt die Lösung des Urankaliumoxyfluorids in ähnlicher Weise wie die Ameisensäure, jedoch unter Bildung von Nebenproducten; ein braunrother Niederschlag wurde mit dem grünen gemengt erhalten, welcher sich als das zuerst von Ebelmen beschriebene Uranoxydulhydrat erwies.

Ein Versuch, die Reduction, statt durch Einwirkung des Sonnenlichtes, bei höherer Temperatur zu bewirken, misslang. Eine mit Ameisensäure angesäuerte Lösung in einem zuge-schmolzenen Rohr auf  $120^\circ \text{C}$ . erhitzt, blieb unverändert. — Das entsprechende Urankaliumoxychlorid scheint durch gleiche Agentien nicht reducirt zu sein. Bei einer Vergleichung

der Chlor- und Fluorverbindungen des Urans (die Jod- und Bromverbindungen sind noch zu wenig bekannt) zeigt sich als die ausgesprochenste Verschiedenheit die weit grössere Beständigkeit der letzteren. Das Uranbichlorid ist flüchtig, sehr löslich, ja sogar zerfliesslich, die entsprechende Fluorverbindung dagegen ist nicht flüchtig und völlig unlöslich. Gleichen Charakter zeigen die Kalium-Doppelsalze; das Urankaliumoxychlorid lässt sich nur schwierig darstellen, und kann nicht umkrystallisirt werden, während sich das Fluorsalz mit Leichtigkeit erhalten und wiederholt ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt. Es ist bemerkenswerth, dass, während das Fluorsalz sich unter dem gleichzeitigen Einfluss von Sonnenlicht und reducirenden Argentien so sehr empfindlich zeigt, das Chlorid diese Eigenschaft nicht im Geringsten besitzt.

---

 XXVIII.

## Ueber Erbin- und Yttererde.

Die Mittheilungen, welche J. Bahr und Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 1) über diese Erden machen, sind eine wesentliche Correction der Angaben Delafontaine's, des jüngsten Bearbeiters dieses Gegenstandes.

Die Verfasser verarbeiteten den Gadolinit in folgender Weise: Die durch Zersetzung mit Salzsäure nach Abscheidung der Kieselsäure gewonnene Lösung wurde mit Oxalsäure gefällt, die gefallenen ausgewaschenen Oxalate glühte man, löste den Rückstand in Salpetersäure und schied aus dieser Lösung, wie bekannt, durch schwefelsaures Kali die Cerit-oxyde. Die hiernach resultirende Flüssigkeit wurde wieder mit Oxalsäure niedergeschlagen, das Oxalat der Ytterit-Erden geglüht, und der Rückstand nach gehörigem Auskochen mit Wasser (um das kohlen-saure Kali zu entfernen) in Salpetersäure gelöst und wenn die Spectralbeobachtung die Anwesenheit des Didyms anzeigte (was gewöhnlich der Fall war) nochmals mit Kalisulfat, sonst aber mit Ammoniak gefällt, um Kalk und Magnesia in Lösung zu behalten. Die durch Ammoniak gefällten Erden löste man in überschüssiger Salpe-

tersäure und fällte diese Lösung durch Ammoniak, wobei die reinen Ytterit-Erden als Oxalate fielen. Aus diesem Niederschlag liessen sich nur zwei Erden scheiden, nicht wie Delafontaine angiebt, auch eine dritte. Die Trennung dieser beiden Erden, nämlich der Erbin- und Yttererde bewerkstelligten die Verfasser in nachstehender Art:

Die salpetersaure Lösung beider, zur Syrupsdicke abgedampft, schießt in zerfliesslichen Krystallblättern an, welche die neutralen Salze beider enthalten, stärker eingedampft, bis salpetrige Säure eben zu entwickeln beginnt, erhält man eine glasig erstarrende Salzmasse, die in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten rosenrothe Nadeln von zweifach basischem Nitrat der Erbin- und Yttererde giebt. Diese spült man mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser ab und verdampft die Mutterlauge ferner zur Krystallisation, so erhält man einen neuen an Erbinerde reicheren Ansschuss und vereinigt man die so successiv gewonnenen Krystalle und unterwirft sie demselben Verfahren, so gelangt man nach einer überaus grossen Anzahl von Krystallisationen dahin, die Erbinerde so rein als thunlich zu trennen und die Thonerde in der Mutterlauge zu behalten.

Bei den Atomgewichtsbestimmungen der Fractionen in verschiedenen Intervallen stellte sich heraus, dass das Aequivalent des Erbiums etwa auf 56,3 zu setzen sei, also weit höher als das Delafontaine's (39,68), der offenbar eine stark mit Yttererde verunreinigte Verbindung analysirte.

Die *Erbinerde*, Er, durch starkes anhaltendes Glühen des Nitrats oder Oxalats an der Luft bereitet, hat eine schwach rosenrothe Farbe, schmilzt nicht in heftigster Weissgluth und leuchtet mit grünem Licht. Sie löst sich schwer, aber völlig in Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure mit hell rosenrother Farbe zu sauer reagirenden und süss adstringirend schmeckenden Salzen. In Wasserstoff geglüht verliert sie nichts an Gewicht, mit Wasser verbindet sie sich nicht. Ihre Zusammensetzung ist:

		Ber.	Gef.
Erbium . . .	56,3	87,56	87,59
Sauerstoff . .	8	12,44	12,41

*Schwefelsaure Erbinerde* scheidet sich bei  $100^{\circ}$  in glänzenden durchsichtigen luftbeständigen rosenrothen Krystallen aus  $(\text{ErS})_2\text{H}_6$ , die in höherer Temperatur ihr Wasser völlig verlieren und geglüht sich theilweis zersetzen.

*Basisch salpetersaure Erbinerde*,  $\text{Er}_2\text{N}^{\text{III}} + 3\text{H}$ , bildet kleine rosenrothe Nadeln, die luftbeständig sind, erwärmt ihr Wasser und beim Glühen ihre Säure ohne Formveränderung verlieren. Durch Wasser wird es in ein gelatinöses überbasisches Salz zerlegt.

*Oxalsaure Erbinerde*,  $\text{Er}\ddot{\text{O}} + \text{H}$ , fällt aus kochender Lösung als hellrosenrothes sandiges Pulver und verliert sein Wasser nicht früher als es sich zu zersetzen beginnt.

Die Spectralerscheinungen der Erbinerde sind so eigenthümlich charakteristisch, dass sie sowohl die Annahme Popp's über die Nichtexistenz der Erbin- und Terbinerde, wie die Delafontaine's im entgegengesetzten Sinne widerlegen. In Bezug auf die Detailangaben der Verfasser müssen wir auf die Figurentafel zu oben citirter Originalabhandlung verweisen.

Das bemerkenswertheste optische Verhalten, welches keine andere bis jetzt bekannte Substanz besitzt, bietet die feste Erbinerde dar. Wenn man nämlich ein Körnchen salpetersaurer Erbinerde an einem feinen Platindraht glüht und mit nur wenig Phosphorsäure durchtränkt, so leuchtet dasselbe in der blauen Flamme des entleuchteten Gasbrenners mit intensiv grünem Licht, welches in hoher Temperatur einen Hof um das Körnchen bildet. Dabei findet aber in keiner Weise eine Verflüchtigung der Erde statt, sondern dies ist einfach ein Phänomen der Irradiation. Denn bringt man das glühende Pröbchen unmittelbar vor den Spalt des Spectralapparats, so sieht man ein kleines begrenztes continuirliches Spectrum mit sehr hellen Streifen, die weder darüber noch darunter wahrnehmbar sind, wie es doch sein müsste, wenn glühende Dämpfe Spectrallinien darboten. Auch auf andere Art, wie durch successives Vorschieben eines scharfrandigen Schirms zwischen die glühende Erde und das Auge, kann man sich davon überzeugen, dass der Schein um die

Erde verschwindet, sobald sie eben durch den Schirm gedeckt ist. Demnach ist dies die einzige feste Materie, die beim Glühen unmittelbar ein hellgestreiftes Spectrum giebt. Was aber noch besonders bemerkenswerth ist: *die hellen Streifen coincidiren mit den lichtschwächsten dunkeln Absorptionsstreifen, welche die Erbinerdelösungen vor dem Spectralapparat erkennen lassen.* Die Erbinerde ist also eine Substanz, vermittelt welcher die Umkehrung der hellen Spectralstreifen in dunkle auf einfachste Weise hervorgebracht werden kann. Und diese Thatsache zeigt, dass ein Körper die Lage seiner Spectralstreifen wenige Grade über  $0^{\circ}$  und tausende Grade darüber nicht ändert.

Die dunkeln Absorptionsstreifen der Lösungen erfordern besondere Vorsicht bei der Beobachtung, wenn es Vergleichen gilt, wie z. B. beim Didym und Erbium. Es giebt im Spectrum dieser beiden Lösungen zweierlei Streifen, scharf begrenzte Linien und breitere verwaschene Bänder. Die ersteren sind in ihrer Ausdehnung unabhängig von der Intensität der Lichtquellen, die letzteren im Gegentheil sehr abhängig, eben so von Concentration und Dicke der Schicht und Lösung. Man kann solcherlei Lösungen nur mit einander vergleichen, wenn die Lichtstärke so gewählt wird, dass man die Lichtmaxima derselben oder die Lichtminima der dunkeln Streifen mit dem Auge zu erkennen vermag. Werden diese Bedingungen hergestellt, so findet man, dass das Absorptionsspectrum der Didymlösung keine einzige Linie besitzt, die auch im Absorptionsspectrum der Erbinerde vorkäme. Und wenn man die angebliche Erbinerdelösung Delafontaine's in solcher Weise prüft, so zeigt sich, dass sie ein Gemisch aus Erbinerde und Didymoxyd ist, die wiederholt mit schwefelsaurem Kali behandelt, zuletzt nur die Absorptionsstreifen der Erbinerde zeigt.

Aus den Spectralbeobachtungen der Erbium- und Didymverbindungen ergibt sich ferner der wichtige Schluss, dass die Streifen im glühenden Spectrum dem Oxyd angehören, denn sie zeigen sich, wiewohl umgekehrt und darnach ganz im Einklang mit Kirchhoff's Theorie, in den Lösungen, während man von den andern Stoffen, die in Gestalt der ver-



schiedensten Verbindungen als glühende Dämpfe Spectrallinien darbieten, nicht mit Sicherheit weiss, ob sie unzersetzt oder als Metalle diese Linien gewähren.

Alle bisher untersuchten Erbiumverbindungen haben die Absorptionsstreifen an derselben Stelle und auch die festen durchsichtigen Verbindungen und selbst die undurchsichtigen, von denen man Sonnenlicht reflectiren und in den Spectralapparat gelangen lässt.

Die *Yttererde*, welche in den salpetersauren Mutterlaugen (s. oben) von der Erbinerde sich befindet, ist verunreinigt mit kleinen Antheilen der letzteren und in der Regel auch noch mit Didym. Die Lösung wird daher zuerst wieder mit Kalisulfat behandelt, dann die Erden gefällt, in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und bis zu schwachem Glühen erhitzt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Diese Lösung behandelte man in ähnlicher Weise wie früher die basisch-salpetersaure Erbinerde in fractionirter Krystallisation und vereinigte schliesslich die Producte der dritten Serie mit einander, welche keine Spur Absorptionsspectrum mehr zeigten, um sie mit Oxalsäure zu fällen. Das geglühte Oxalat war die reine Yttererde, deren Aequivalent aus dem Sulfat ermittelt, sich zu 30,85 herausstellte.

Sie ist ein zartes fast weisses Pulver, welches mit rein weissem Licht glüht, weder schmelzbar noch flüchtig, in Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure nur beim Erwärmen völlig löslich ist und ungefärbte Lösungen von saurer Reaction und stüss adstringirendem Geschmack giebt. Zusammensetzung

	Aeq.	Ber.	Gef.	
Y	30,85	79,41	79,44	79,38
O	8	20,59	20,56	20,62

*Schwefelsaure Yttererde* gleicht dem Sulfat der Erbinerde in allen Stücken mit Ausnahme der Farbe. Es ist farblos und besteht aus  $3\ddot{Y}\ddot{S} + 8\ddot{H}$ .

*Basisch salpetersaure Yttererde*,  $\ddot{Y}_2\ddot{N} + 3\ddot{H}$ . Völlig farblose, zerfliessliche Nadeln, die sich sonst wie das entsprechende Erbinerdesalz verhalten und eben so gewonnen werden.

*Oxalsäure Yttererde*,  $\ddot{Y}\ddot{C} + \ddot{H}$ . Bei  $100^\circ$  weisses staubiges

Pulver, ganz von den Eigenschaften des entsprechenden Erbin-  
erdesalzes.

Eine dritte Erde vermochten die Vff. weder nach Mo-  
sander's noch nach Delafontaine's Methode aufzufinden  
und die einzige Andeutung dafür, nämlich die gelbe Farbe  
der Yttererden, setzen sie auf Rechnung der schwer ent-  
fernbar kleinen Spuren von Cer- und Didymoxyd.

Rücksichtlich der quantitativen Ermittlung der Erbin-  
und Yttererde neben den Ceritoxyden verweisen wir auf das  
Original, wo zugleich eine spectralanalytische Titrirmethode  
für die Ausmittlung der relativen Mengen Lanthans und  
Didyms angegeben ist und geben hier nur noch das Ergeb-  
niss der Analyse des Gadolinit. Dasselbe führt zu der  
Formel  $2\text{Y}_3\text{Si} + \text{BeSi}$ , in 100 Theilen:

		Sauerstoffgehalt	Verhältniss
Kieselerde . . . .	22,61	11,97	2
Beryllerde . . . .	6,96	4,40	1
Eisenoxyd . . . .	4,73	1,42	
Eisenoxydul . . . .	9,76	2,17	2
Yttererde . . . .	34,64	7,13	
Erbinerde . . . .	2,93	0,36	
Ceroxydul . . . .	2,86	0,42	
Didymoxyd . . . .	8,38	1,48	
Lanthanoxyd . . . .	2,21		
Magnesia . . . .	0,15	0,06	
Kalkerde . . . .	0,83	0,24	
Natron . . . .	0,38	0,10	
Wasser . . . .	1,93	—	
	<u>99,37</u>		

XXIX.

Fortgesetzte Untersuchungen über Ilmenium  
und Aeschynit.

Von,

R. Hermann.

Bei Gelegenheit meiner Bemerkungen zu Marignac's  
Untersuchungen über Niobium und Ilmenium habe ich bereits  
angegeben, dass ein aus den Säuren des Aeschynits bereitetes  
Kalium-Ilmenfluorid mehr Fluor enthielt, als der ilmenigen

Säure (II) entsprach und dass daher der Aeschynit, ausser ilmeniger Säure auch noch Ilmensäure (II) enthalten müsse. Ich habe daher aus einer grösseren Menge der Säuren des Aeschynits die Kalium-Metallfluoride bereitet, dieselben einer fractionirten Krystallisation unterworfen und die dabei erhaltenen Salze näher untersucht.

Zu diesem Zwecke wurde Aeschynit mit seiner achtfachen Menge saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss gebracht und das Salz mit warmem Wasser ausgewaschen. Dabei blieben A-Sulfate der Säuren des Ilmeniums, stark durch Titansäure verunreinigt, ungelöst. Man schmolz diese A-Sulfate wiederholt mit grösseren Mengen sauren schwefelsauren Kali's und wusch aus, wobei Titansäure gelöst wurde; doch gelang es nicht die Säuren des Ilmeniums auf diese Weise vollständig von Titansäure zu befreien. Bei meinen früheren Untersuchungen über Ilmenium bewerkstelligte ich diese Trennung dadurch, dass ich die Säuren des Ilmeniums mit Natron verband und die Natronsalze durch Krystallisation reinigte. Diese Operation wurde aber bei der gegenwärtigen Arbeit unterlassen. Man schmolz die titanhaltigen Säuren des Ilmeniums mit Kalihydrat und löste mit Wasser. Dabei wurde ein Theil der Titansäure abgeschieden, ein anderer Theil ging aber mit den Säuren des Ilmeniums in Lösung. Man fällte diese alkalische Lösung durch überschüssige Salzsäure und Ammoniak, wusch den Niederschlag aus, löste ihn noch nass in überschüssiger Flusssäure und versetzte die Lösung mit einer Auflösung von 1 Atom Fluorkalium auf 1 Atom Ilmenium. Dabei bildete sich sogleich in der stark verdünnten Auflösung eine Ausscheidung von schleimigem Ansehen. Dieselbe bestand aus Kalium-Siliciumfluorid, dessen Silicium von der Bergart herrührte, die dem Aeschynite beigemischt war. Man filtrirte die Flüssigkeit von diesem Niederschlage ab, verdampfte bis zur anfangenden Krystallbildung und liess die Flüssigkeit bei der Temperatur des Zimmers langsam verdunsten. Dabei bildeten sich kleine, sandartige Krystalle. Unter der Lupe erschienen sie als kurze vierseitige, fast rechtwinklige Prismen, von würfelförmigem Ansehen. Es war das Salz Nr. 1. Seine Menge betrug 113 Gran.

Nachdem die Bildung dieses Salzes aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit stark eingekocht. Beim Abkühlen bildeten sich jetzt grosse, fast rechtwinklige, vierseitige Tafeln. Diese waren farblos, durchsichtig und hatten Perlglanz. Ihr Gewicht betrug 63 Gran. Es wurde mit Salz Nr. 2 bezeichnet.

Die von diesem Salze abgegossene Flüssigkeit wurde wieder eingedampft und krystallisirt. Jetzt erhielt man ein Gemenge aus tafelförmigen und prismatischen Krystallen. Man löste dieses Salz in wenig kochendem Wasser. Beim Erkalten schieden sich jetzt blos tafelförmige Krystalle ab, von der äusseren Beschaffenheit des Salzes Nr. 2. Das Gewicht dieser Krystalle betrug 42 Gran. Es wurde mit Salz Nr. 3 bezeichnet.

Die von obigem Gemenge von tafelförmigen und prismatischen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde mit der Mutterlauge der Krystalle No. 3 vereinigt und wieder verdampft. Aus der jetzt stark sauren heissen Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten lange Prismen ab. Die Form derselben war monoklinoëdrisch. Sie bestanden aus scharfen rhombischen Prismen mit einer auf die scharfe Seitenkante aufgesetzten schiefen Endfläche. Diese Prismen hatten ganz das Ansehen des von Marignac beschriebenen nadelförmigen, sauren Kalium-Niobfluorürs ( $3KFl + Nb_2Fl_3 + HFl$ ). Seine Zusammensetzung war aber eine ganz andere. Das Gewicht dieser Krystalle betrug 26 Gran. Sie wurde mit No. 4 bezeichnet.

Diese verschiedenen Salze wurden jetzt näher untersucht und zwar auf folgende Weise. Durch Erhitzen wurde der Wassergehalt bestimmt. Das entwässerte Salz wurde in etwas verdünnter überschüssiger Schwefelsäure gelöst, zur Trockene verdunstet und geschmolzen. Nach der Lösung des schwefelsauren Kali's in Wasser blieben die Säuren des Ilmeniums ungelöst. Dieselben wurden unter Zusatz von festem kohlen-sauren Ammoniak über der Lampe geglüht und dadurch von aller Schwefelsäure befreit. Die Lösung des schwefelsauren Kali's wurde eingedampft, das schwefelsaure Kali gewogen und daraus der Gehalt an Kalium berechnet. Das Verhältniss dieses Kaliums zu dem Gewichte der gefundenen Säuren

gab das Aequivalent der Säuren des Ilmeniums, aus dem sich leicht erkennen liess, welche Art der Ilmensäuren man vor sich hatte.

### 1) Zusammensetzung des Salzes No. 1.

Dieses Salz schied sich zuerst aus einer titanhaltigen Lösung der Kalium - Ilmenfluoride als ein sandartiges Pulver ab, das unter der Lupe betrachtet, aus kleinen würfelförmigen, fast rechtwinkligen, kurzen Prismen mit der Basis bestand.

Beim Erhitzen verlor das Salz 6,25 p.C. Wasser.

Nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure blieb ein in der Hitze stark gelb gefärbtes saures Salz. Man behandelte dasselbe mit warmem Wasser, wobei A-Sulfat der ilmenigen Säure ungelöst blieb. Mit dem schwefelsauren Kali war schwefelsaure Titansäure in Lösung übergegangen. Man fällte sie durch Ammoniak, vereinigte sie mit dem A - Sulfate der ilmenigen Säure und glühte unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak. Dabei blieben 39,04 p.C. metallische Säuren.

Man schmolz diese Säuren mit einem grossen Ueberschusse von schwefelsaurem Kali. Dabei lösten sich 19,87 p.C. Titansäure, mit 11,98 Theilen Titan und ungelöst blieben 19,17 p.C. ilmenige Säure, mit 15,59 Theilen Ilmenium.

Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit blieben 58,30 p.C. schwefelsaures Kali mit 26,22 Theilen Kalium. Das Salz bestand also aus  $3(\text{KFl}, \text{TiFl}_2 + \text{H}) + (\text{KFl}, \text{Il}_2\text{Fl}_3 + \text{H})$ .

Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
3Ti	910,8	11,88	11,98
2Il	1309,4	17,08	15,59
4K	1955,2	25,51	26,22
13Fl	3039,4	39,66	39,96
4H	450,0	5,87	6,25
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	7664,8	100,00	100,00

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sehr interessant, da sie beweist, dass auch bei künstlichen Salzbildungen heteromere Verbindungen stattfinden können, die bisher nur bei Mineralien beobachtet wurden. Ausserdem wirft sie Licht auf das häufige Auftreten von Titansäure in Niobmineralien. Darnach können sich Titanfluorid ( $\text{TiFl}_2$ ) und Ilmenfluorür ( $\text{Il}_2\text{Fl}_3$ ), so wie Titansäure und ilmenige Säure, trotz ihrer

verschiedenen stöchiometrischen Constitution, gegenseitig Atom für Atom vertreten und Verbindungen von gleicher Form bilden.

### 2) Zusammensetzung von Kalium-Ilmenfluorür.

Aus vorstehendem Salze wurde die ilmenige Säure ab-  
geschieden und mit derselben Kalium-Ilmenfluorür gebildet.

Dasselbe bildete farblose, perlmutterglänzende Blättchen  
von dem Ansehen der Boraxsäure. Das Salz verlor durch  
Erhitzen 7,14 p.C. Wasser. Die Quantität der ilmenigen  
Säure betrug 43,30 p.C. = 35,23 Ilmenium.

Das schwefelsaure Kali betrug 55,09 p.C. = 24,76 Kalium.

Demnach war das Salz nach der Formel  $(2KFl, Il_2Fl_3 + 2H)$  zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
2Il	1309,4	35,57	35,23
2K	977,6	26,55	24,76
5Fl	1169,0	31,77	32,87
2H	225,0	6,11	7,14
	<u>3681,0</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das Kalium-Ilmenfluorür hat daher ganz dieselbe Zusam-  
mensetzung, wie das Kalium-Niobfluorür, das nach Marig-  
nac's Analyse berechnet, ebenfalls die Formel  $(2KFl, Nb_2Fl_3 + 2H)$  hat. Dass ich etwas zu wenig Kalium und zu viel  
Fluor erhielt, hatte seinen Grund in einem geringen Titan-  
Gehalte der ilmenigen Säure, da sich diese Säuren nicht voll-  
kommen durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali  
trennen lassen.

### 3) Zusammensetzung des Salzes No. 2.

Dasselbe erzeugte sich nach der Ausscheidung des Ka-  
lium-Titan-Ilmenfluorürs und bildete grosse tafelförmige Kry-  
stalle, von der oben beschriebenen Form.

Das Salz verlor durch Erhitzen 6,50 p.C. Wasser.

Das Gewicht der Säure betrug 46,14 p.C.

Das schwefelsaure Kali wog 53,30 p.C. = 23,96 Kalium.

Das Salz bestand aus  $(2KFl, Il_2Fl_3 + 2H) + (2KFl, 2TiFl_3 + 2H)$ .

Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
4II	2618,8	32,47	31,72
4K	1955,2	24,24	23,96
13Fl	3039,4	37,71	37,82
4H	450,0	5,58	6,51
	<u>8063,4</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

#### 4) Zusammensetzung des Salzes No. 3.

Dasselbe hatte ganz das Ansehen des Salzes No. 2, nur waren die tafelförmigen Krystalle dünner und kleiner, als die des letzteren Salzes.

Durch Erhitzen entwichen 6,75 p.C. Wasser.

Die metallischen Säuren betrug 43,10 p.C.

Das schwefelsaure Kali wog 57,45 p.C. mit 29,97 Kalium.

Das Salz bestand aus  $(2\text{KFl}, 11_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}) + (3\text{KFl}, 211\text{Fl}_3 + 3\text{H})$ . Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
4II	2618,8	29,43	29,55
5K	2444,0	27,46	26,97
14Fl	3273,2	36,79	36,73
5H	562,5	6,32	6,75
	<u>8898,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

#### 5) Zusammensetzung des Salzes No. 4.

Dasselbe krystallisirte aus der sehr sauren Mutterlauge, aus der sich vorstehend beschriebene Salze bereits vollständig abgesetzt hatten, in langen monoklinoëdrischen Prismen.

Beim Erhitzen des Salzes verflüchtigte sich Fluorwasserstoffsäure, deren Quantität 8,15 p.C. betrug. Die Quantität der Ilmensäure betrug 36,39 p.C. mit 24,96 Ilmenium.

Das schwefelsaure Kali betrug 63,07 p.C. mit 28,34 Kalium.

Das Salz bestand mithin aus:  $(3\text{KFl}, 211\text{Fl}_3 + 2\text{HFl})$ .

Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
3II	1309,4	24,37	24,96
3K	1466,4	27,29	28,34
9Fl	2104,2	39,18	38,55
2HFl	492,6	9,18	8,15
	<u>5372,6</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ich habe vorstehend beschriebene Salze benutzt, um mit den aus ihnen abgeschiedenen Säuren des Ilmeniums, deren

Zusammensetzung jetzt genau bekannt war, folgende Untersuchungen vorzunehmen:

- a) ihr spec. Gew. zu bestimmen;
- b) das Verhalten ihrer B-Sulfate gegen Salzsäure zu untersuchen;
- c) ihre Reactionen kennen zu lernen und endlich:
- d) die Quantität von ilmeniger Säure und Ilmensäure zu berechnen, welche im Aeschnite enthalten sind.

a) **Specificisches Gewicht der Säuren des Ilmeniums.**

Die ilmenige Säure ( $\text{Hl}$ ), aus dem Salze No. 1, hatte ein spec. Gew. von 3,96.

Die ilmenige Ilmensäure ( $\text{Hl}\text{Il}_2$ ) aus dem Salze No. 2 hatte ein spec. Gew. von 3,74.

Die ilmenige Ilmensäure ( $\text{Hl}\text{Il}_2$ ) aus dem Salze No. 3 hatte ein spec. Gew. von 3,86.

Die Ilmensäure ( $\text{Il}$ ) aus dem Salze No. 4, hatte ein spec. Gew. von 3,91.

Die Säuren des Ilmeniums zeigen daher nur geringe Unterschiede im spec. Gew., unterscheiden sich aber auffallend von der niobigen Säure durch ihre viel geringere Schwere. Das spec. Gew. der niobigen Säure beträgt, nach den übereinstimmenden Versuchen von H. Rose und mir 5,0. Wenn dagegen Marignac angiebt, dass dasselbe nur 4,50 betrage, so beruht dieses auf einem Irrthum. Marignac fand ja selbst, dass seine Säure noch eine andere Substanz enthielt, die ein geringeres Aequivalent und andere Eigenschaften wie niobige Säure besass und die wahrscheinlich Ilmensäure war.

b) **Verhalten der B-Sulfate der Säuren des Ilmeniums gegen Salzsäure.**

Nach meinen früheren Versuchen lassen sich die Säuren des Ilmeniums von der niobigen Säure durch Kochen ihrer B-Sulfate mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. scheiden, wenn man dabei auf 20 Gran wasserfreier metallischer Säuren 5 Unzen Salzsäure verwendet. Doch habe ich dabei angegeben, dass diese Scheidung keine vollständige sei, da die gelösten Säuren des Ilmeniums stets geringe Mengen niobiger Säure und die ungelöste niobige Säure stets noch Ilmensäure



enthielten; deshalb müsste man diese durch Salzsäure vorläufig geschiedenen Säuren mit Natron verbinden und durch Krystallisation reinigen. Eine Verbesserung dieses Verfahrens würde darin bestehen, aus den vorläufig durch Salzsäure geschiedenen Säuren, Kalium-Metallfluoride darzustellen und diese einer fractionirten Krystallisation zu unterwerfen. Dabei hat man zugleich den Vortheil, aus der Proportion von Metall und Fluor den Oxydationsgrad der Säuren bestimmen zu können, die man unter Händen hatte.

Durch nachstehende Versuche habe ich die Löslichkeit der B-Sulfate der reinen Säuren des Ilmeniums in Salzsäure bestimmt, wobei immer die noch nassen B-Sulfate von 20 Gran wasserfreier Säure mit 5 Unzen Salzsäure von 1,09 spec. Gew. bis zum Kochen erhitzt wurden. Hierbei zerfielen:

a) Ilmenige Säure (II) in:

Gelöste Säure . . .	58,0
Ungelöste Säure . . .	42,0
	<hr/>
	100,0

b) Ilmenige Ilmensäure (II<sub>2</sub>) in:

Gelöste Säure . . .	49,0
Ungelöste Säure . . .	51,0
	<hr/>
	100,0

c) Ilmensäure (II) in:

Gelöste Säure . . .	22,50
Ungelöste Säure . . .	77,50
	<hr/>
	100,00

Aus diesen Versuchen folgt, dass die ilmenige Säure viel löslicher in schwacher Salzsäure ist, als die Ilmensäure. Ausserdem geht aus diesen Versuchen hervor, dass die B-Sulfate der Säuren des Ilmeniums durch vorgängige Umwandlung in Kalium-Ilmenfluoride die Eigenschaft verlieren, sich vollständig in schwacher Salzsäure zu lösen. Dieser Umstand erklärt die von Marignac beobachtete Thatsache, dass er aus einer niobigen Säure mit dem spec. Gew. von 4,50, die also offenbar noch viel Säuren des Ilmeniums enthielt, durch Behandeln mit Salzsäure keine Ilmensäure abscheiden konnte, weshalb Marignac zu der irrigen Ansicht verleitet wurde, dass das Ilmenium gar nicht existiren solle.

- c) Ueber eine entscheidende Reaction, vermittelt welcher sich die Säuren des Ilmeniums leicht von der niobigen Säure unterscheiden lassen.

Der Grund, weshalb sich die Existenz des Ilmeniums, als eines eigenthümlichen Metalles, so schwer beweisen liess, lag in dem Mangel einer entscheidenden Reaction. Die Säuren des Ilmeniums lassen sich zwar schon durch das Löthrohr von der niobigen Säure unterscheiden, da sie in der inneren Flamme braune Gläser geben, während die niobige Säure, unter gewissen Handgriffen, unter diesen Umständen violette Gläser erzeugt; aber diese Probe erfordert viel Uebung und Erfahrung, wenn sie nicht täuschen soll. Andere Charaktere sind das niedrige spec. Gew. der Säuren des Ilmeniums und ihre grössere Löslichkeit in schwacher Salzsäure. Aber diese Verschiedenheiten liessen sich möglicher Weise durch einen verschiedenen Sauerstoffgehalt dieser Säuren erklären.

Unter diesen Umständen war es nicht zu verwundern, wenn ich selbst wieder an der Selbstständigkeit des Ilmeniums irre wurde, und die Ilmensäure als niobige Niobsäure betrachtete, besonders deshalb, weil ich keinen wesentlichen Unterschied in dem Atomgewichte von Ilmenium und Niobium finden konnte, und weil die Reactionen der Ilmensäuren und Niobsäuren gegen Zink, Kaliumeisencyanür und Gallusgerbsäure fast vollständig übereinstimmten. Erst nachdem ich gefunden hatte, dass das metallische Ilmenium das spec. Gew. von 3,63 besitzt, während das des metallischen Niobiums, nach H. Rose, im Mittel 6,47 beträgt, stellte sich bei mir die Ueberzeugung der Existenz des Ilmeniums wieder fest.

Gegenwärtig habe ich aber eine Reaction aufgefunden, durch welche sich die Säuren des Ilmeniums auffallend von der niobigen Säure unterscheiden. Dieselbe besteht nämlich in dem ganz verschiedenen Verhalten dieser Säuren beim Kochen mit starker Salzsäure und Zinn. Um diese Probe anzustellen, schmelze man diese Säuren mit Kalihydrat, löse in Wasser, fälle die Hydrate durch Salzsäure und Ammoniak, bringe die Hydrate auf ein Filter und lasse abtropfen. Die noch nassen Hydrate rühre man mit Salzsäure von 1,15 spec. Gew. zu einem dünnen Brei an, bringe das Gemenge in einen

kleinen Glaskolben und setze dazu einige Blättchen Zinnfolie. Beim Erhitzen des Gemenges bis zum Kochen zeigen sich folgende Erscheinungen ;

Das Hydrat der niobigen Säure färbt sich blau, nach Zusatz von Wasser entsteht eine dunkelblau gefärbte Lösung, die auch beim Filtriren dunkelblau durch's Filter geht.

Die Säuren des Ilmeniums färben sich unter diesen Umständen nur bei der ersten Einwirkung der Hitze blau. Diese Farbe verschwindet aber bald und geht in *braun* über. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine *dunkelbraune* Lösung, die auch braun durch's Filter geht.

Lösungen der Säuren des Ilmeniums in Salzsäure werden daher durch Zinn zu braunem Oxyde reducirt, während die niobige Säure unter diesen Umständen durch Zinn bloß bis zum blauen Oxyde reducirt wird.

Was die anderen Reactionen der Säuren des Ilmeniums anbelangt, so verhielten sie sich ganz so, wie ich sie bereits früher angegeben habe.

Lösungen der Säuren des Ilmeniums in Salzsäure werden nach Zusatz von Zink zuerst blau. Diese Farbe verschwindet aber sehr rasch und geht durch grün in braun über. Nach längerer Einwirkung setzen sich Flocken von braunem Oxyd ab, das sich unter Einfluss der Luft sehr bald in weisse ilmenige Säure verwandelt. Lösungen der Säuren des Ilmeniums in Kalihydrat gaben nach Zusatz von Gallusgerbsäure und Salzsäure einen nussbraunen Niederschlag.

Dieselben Lösungen gaben nach Zusatz von Kaliumeisen-cyantr und Salzsäure braune Niederschläge, etwas dunkler als Eisenoxydhydrat.

d) Ueber die im Aeschynite enthaltenen Proportionen von ilmeniger Säure und Ilmensäure.

Die im Aeschynite enthaltenen Proportionen von ilmeniger Säure und Ilmensäure wurden durch die Analyse der Kalium-Ilmenfluoride gefunden, die mit der aus diesem Minerale abgeschiedenen Ilmensäure dargestellt worden waren.

Man erhielt nämlich bei der oben beschriebenen fractionirten Krystallisation dieser Fluoride :

	Ilmenige Säure	Ilmensäure
a) 113 Gran Kalium-Titan-Ilmenfluorid mit . . .	21,65	—
b) 63 „ Kalium-Ilmenfluorid No. 2 „ . . .	12,27	13,10
c) 42 „ „ „ No. 3 „ . . .	7,62	7,95
d) 26 „ „ „ No. 4 „ . . .	—	8,53
	41,64	29,58

Als Zusammensetzung des Aeschnyts hatte ich gefunden:

Niobige Säure . . .	3,30
Ilmensäure . . .	29,00
Titansäure . . .	15,05
Thonerde . . .	22,91
(Ce, La, Di) . . .	15,96
Yttererde . . .	5,30
Eisenoxydul . . .	6,00
Kalk . . .	1,50
Glühverlust . . .	1,70
	100,72

Da nun 71,22 Theile der in vorstehender Analyse als Ilmensäure bezeichnete Substanz bei der fractionirten Krystallisation ihrer Kalium-Metallfluoride zerfielen in:

Ilmenige Säure . . .	41,64
Ilmensäure . . .	29,58
	71,22

so bestanden obige 29 Theile Ilmensäure aus:

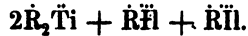
Ilmenige Säure . . .	16,72
Ilmensäure . . .	12,28
	29,00

Der Aeschnyt bestand mithin aus:

	Sauerstoff	Gef.
Niobiger Säure . . . 3,30	0,61	3,72
Ilmeniger Säure . . . 16,72	3,71	
Ilmensäure . . . 12,28	3,87	2,95
Titansäure . . . 15,05	5,97	4,53
Thorerde . . . 22,91	2,77	7,89
(Ce, La, Di) . . . 15,96	2,32	
Yttererde . . . 5,30	1,05	
Eisenoxydul . . . 6,00	1,33	
Kalk . . . 1,50	0,42	6
Glühverlust . . . 1,70		
	100,72	

Der Aeschnyt enthält daher 3 Säuren von verschiedener stöchiometrischer Constitution, nämlich Ti, Il und II. Da nun

der Sauerstoff der Basen zu dem der Titansäure und dem der Ilmensäuren sich nahe wie 6 : 4 : 3 : 3 verhält, so besteht der Aeschynit aus :




---

### XXX.

## Ueber die Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron und Kali.

Von

**R. Hermann.**

Um Ilmensäure und ilmenige Säure im isolirten Zustande aus der Säure des Aeschynits zu erhalten, kann man zwei Wege einschlagen.

Die eine Methode besteht darin, mit der Säure des Aeschynits Kalium - Ilmenfluoride darzustellen und diese der fractionirten Krystallisation zu unterwerfen. Dabei krystallisirt zuerst Kalium-Ilmenfluortür, hierauf scheiden sich Verbindungen von Kalium-Ilmenfluortür und Kalium-Ilmenfluorid ab und erst zuletzt krystallisirt aus der sauren Mutterlauge Kalium - Ilmenfluorid. Durch Zersetzung dieser Verbindungen durch Schwefelsäure erhält man die Ilmensäure im isolirten Zustande.

Die zweite Methode der Scheidung der Ilmensäuren besteht darin, dass man die Ilmensäuren mit Kalihydrat schmilzt. Bei der Behandlung des Salzes mit Wasser scheidet sich ilmen-saures Kali, als ein schwerlösliches weisses Pulver ab, während das ilmenigsaure Kali, welches viel löslicher ist, als das ilmen-saure Kali gelöst wird und aus der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit durch Alkohol abgeschieden werden kann.

#### 1) Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron.

Man schmelze die durch eine der vorstehenden Methoden isolirten Säuren des Ilmeniums mit Natronhydrat, löse die Salze in kochendem Wasser und lasse krystallisiren.

## a) Ilmensaures Natron.

Das ilmensaure Natron bildet weisse, farblose, durchsichtige, blättrige Aggregate mit lebhaftem Perlmutterglanze. Beim Erhitzen wurden die Krystalle trübe und undurchsichtig, schmolzen aber nicht. Sie verloren dabei 29,33 p.C. Wasser. Mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd geschmolzen, wurden die entwässerten Krystalle leicht gelöst. Ammonium fällt aus dieser Lösung Ilmensäurehydrat, welches nach dem Glühen 54,97 p.C. Ilmensäure hinterlies. Man erhielt also:

Ilmensäure . . . . .	54,97
Natron . . . . .	15,70
Wasser . . . . .	29,33
	<hr/>
	100,00

Das Salz bestand also aus:  $\text{Na}_2\text{Il}_3 + 13\text{H}$ .

Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
3Il	2864,1	78,55	77,78
2Na	781,8	21,45	22,22
	<hr/>		
	3645,9	100,00	100,00

Im wasserhaltigen Zustande bestand das Salz aus:

		Ber.	Gef.
NaIl <sub>3</sub>	3645,9	71,36	70,67
13H	1462,5	28,64	29,33
	<hr/>		
	5108,4	100,00	400,00

## b) Ilmenigsaures Natron.

Wenn man ilmenige Säure mit Natronhydrat schmilzt und das Salz in möglichst wenig kochendem Wasser löst, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit das ilmenigsaure Natron pulverförmig ab. Erst bei längerem Stehen der Flüssigkeit bilden sich Krystalle. Dieselben bestehen aus reif-ähnlichen, blättrigen Aggregaten:

Das krystallisirte Salz bestand aus:

Ilmenige Säure . . . . .	57,12
Natron . . . . .	13,04
Wasser . . . . .	29,84
	<hr/>
	100,00

Es war also  $\text{NaIl} + 8\text{H}$ . Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
Il	1609,4	80,46	81,41
Na	390,9	19,54	18,59
	<hr/>		
	2000,3	100,00	100,00

Im wasserhaltigen Zustande bestand das Salz aus :

		Ber.	Gef.
Na Ïl	2000,3	68,98	70,16
8H	900,0	31,02	29,84
	<u>2900,3</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Bei meinen früheren Versuchen erhielt ich mit entwässertem ilmenigsauren Natron 19,58 — 19,66 p.C. Natron. Ausserdem enthielten die krystallirten Salze 7, 8, 9 und 13 Atome Wasser. Dieser so verschiedene Wassergehalt des ilmenigsauren Natrons hing mit der Temperatur zusammen, bei welcher die Salze krystallisirt wurden. Das Salz mit 13 Atom Wasser wurde bei einer Kälte von  $-10^{\circ}$  R. erhalten. Es bildete blättrige Krystalle, die sich dadurch auszeichneten, dass sie beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmolzen, was bei den anderen Salzen nicht der Fall war. Sie verloren alle beim Erhitzen ihr Krystallwasser, ohne dabei ihre Form zu verändern.

Zu bemerken wäre noch, dass die geglühten Natronsalze der Säure des Ilmeniums beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd sehr leicht gelöst werden. Das geglühte niobigsaure Natron wird zwar auf diese Weise ebenfalls vollständig gelöst, doch braucht man dazu viel mehr schwefelsaures Ammoniumoxyd und muss man viel längere Zeit erhitzen, um alles zu lösen. Das geglühte tantalsaure Natron wird beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd nur sehr wenig angegriffen. Um dieses Salz zu lösen, muss man es im wasserhaltigen Zustand verwenden. Die Säuren des Ilmeniums behalten daher auch unter diesen Umständen ihren Charakter der viel leichteren Löslichkeit in Säuren bei.

## 2) Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Kali.

### a) Ilmensaures Kali.

Dieses Salz wurde mit Ilmensäure dargestellt, die theils aus saurem Kalium-Ilmenfluorid, theils aus ilmensaurem Kali abgeschieden worden war.

Man schmolz die Ilmensäure mit Kalihydrat, behandelte das Salz zuerst mit wenig kochendem Wasser. Dabei blieb

ilmensaures Kali als ein weisses Pulver ungelöst, das mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde.

Das mit der aus dem Fluoride abgeschiedenen Säure bereitete Salz (a) bestand aus:

Ilmensäure . . . . .	60,91
Kali . . . . .	25,54
Wasser . . . . .	13,55
	<hr/>
	100,00

Das aus der aus dem Kalisalze abgeschiedenen Säure bereitete Salz (b) bestand aus:

Ilmensäure . . . . .	60,95
Kali . . . . .	24,22
Wasser . . . . .	14,83
	<hr/>
	100,00

Diese Kalisalze waren daher übereinstimmend nach der Formel  $K_2\text{Il}_3 + 6\text{H}$  zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

	Ber.	Gef.	
		a.	b.
$3\text{Il}$	2864,1	70,86	71,56
$2\text{K}$	1177,6	29,14	28,44
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	4041,7	100,00	100,00

Im wasserhaltigen Zustande bestanden diese Salze aus:

	Ber.	Gef.	
		a.	b.
$K_2\text{Il}_3$	4041,7	85,69	85,17
$6\text{H}$	675,0	14,31	14,83
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	4716,7	100,00	100,00

#### b) Ilmenigsaures Kali.

Zur Darstellung des ilmenigsauren Kali's wurde ilmenige Ilmensäure mit Kalihydrat geschmolzen und das Salz mit wenig heissem Wasser behandelt. Dabei blieb das ilmensaure Kali grösstentheils ungelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen concentrirt, wobei sich das gelöste ilmensaure Kali als ein weisses Pulver abschied. Die hiervon abgegossene concentrirte Lösung des ilmenigsauren Kali's wurde mit Alkohol vermischt. Dabei schied sich ilmenigsaures Kali als ein weisses Pulver ab. Man trocknete dasselbe über Schwefelsäure, wobei es zu harten Stücken mit erdigem Bruche eintrocknete.



Das Salz enthielt 21,14 p.C. Wasser. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd entwickelte das Salz viel Kohlensäure, deren Quantität 7,89 p.C. betrug. Durch Fällen der Säure mit Ammoniak erhielt man 68,07 p.C. ilmenige Säure. Nach Abzug der Kohlensäure, die das Salz während des Trocknens angezogen hatte, würde das wasserfreie Salz bestanden haben aus:

Ilmenige Säure . . . . .	73,90
Kalk . . . . .	26,10
	100,00

Das Salz war also  $\text{K}\ddot{\text{H}} + 5\ddot{\text{H}}$ . Diese Formel giebt:

	Ber.	Gef.
$\ddot{\text{H}}$ 1609,4	73,22	73,90
$\text{K}$ 888,8	26,78	26,10
2198,2	100,00	100,00

und im wasserhaltigen Zustande:

	Ber.	Gef.
$\text{K}\ddot{\text{H}}$ 2198,2	79,63	78,86
$5\ddot{\text{H}}$ 562,5	20,37	21,14
2760,7	100,00	100,00

### XXXI.

## Beiträge zur Kenntniss und zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von

Prof. Dr. Rudolf Wagner in Würzburg.

Es giebt im Pflanzenreiche zwei Arten von Gerbsäuren, nämlich eine pathologische und eine physiologische.

$\alpha$ . Die *pathologische* Gerbsäure, gewöhnlich Tannin genannt, ist mit Sicherheit nur in pathologischen Gebilden der Species *Quercus* und *Rhus* nachgewiesen worden, nämlich in den in Folge des Stiches der Weibchen der Gallwespe sich bildenden Galläpfeln an den jungen Zweigen und Blattstielen von *Quercus infectoria*, *Q. cerris*, *Q. austriaca*, *Q. ilex*, ferner in den unter dem Namen der (pathologischen) Knopperrn bekannten, aus dem Saft der jungen Eicheln (aber nicht der Frucht-

becher, wie man früher annahm), ebenfalls durch Veranlassung einer Cynipsart sich bildenden Auswüchse, endlich in den chinesischen und japanesischen Galläpfeln, welche durch Blattläuse (*Aphis*) auf zwei Sumacharten, der *Rhus javanica* und *Rh. semialata* hervorgerufen werden. Dass diese Gerbsäure in anderen Rhusarten, in der Eicheurinde, im chinesischen Thee sich finde, beruht, wie ich gefunden habe, auf einem Irrthum.

Diese pathologische Gerbsäure ist dadurch charakterisirt, a) dass sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren, sowie durch Gährung und Fäulniss sich spaltet und als Spaltungsproduct Gallussäure liefert; ausserdem bildet sich bei der Spaltung durch Wasseraufnahme ein zuckerähnlicher Körper, wahrscheinlich Glykose, welcher jedoch bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. etc. auftritt. Das Mengenverhältniss der Gallussäure zu dem Zucker ist noch nicht festgestellt. b) Sie ist die einzige unter den Gerbsäuren, welche Pyrogallussäure ( $C_6H_6O_3$ ) zu liefern vermag. c) Sie fällt Leim vollständig aus der wässerigen Lösung, ist aber nicht geeignet, Corium in technisch brauchbares und der Fäulniss widerstehendes Leder überzuführen.

$\beta$ . Die andere Art der Gerbsäure — sie sei *physiologische* Gerbsäure genannt — ist diejenige, die in den Gerbematerialien der Rothgerber, namentlich in der Eichen-, Fichten-, Weiden-, Buchenrinde, dem Bablah, der Valonia, den Dividivischoten und dem Sumach (von *Rhus typhina* und *Rh. coriaria*) sich findet und von der pathologischen Gerbsäure dadurch sich unterscheidet, dass sie durch Gährung und durch Einwirkung verdünnter Säuren sich nicht spaltet (ein für die Gerbezwecke höchst bedeutsames Verhalten), als Zersetzungsproduct nie Gallussäure und bei der trocknen Destillation nie Pyrogallussäure, sondern stets Oxyphenensäure (Brenzcatechin  $C_6H_6O_2$ ) liefert, und endlich Corium in Leder (in technischem Sinne) überzuführen vermag. Die so leicht durch ihr Verhalten zu neutralen Eisenoxydsalzen zu erkennende Oxyphenensäure kann in vielen Fällen als Mittel zum Nachweise der physiologischen Gerbsäure in Pflanzentheilen angewendet

werden \*). Obgleich vor einigen Jahren, als das constante Vorkommen von Oxyphensäure in dem rohen Holzessig nachgewiesen wurde, behauptet worden ist\*\*), dass die Oxyphensäure nicht nur direct aus einer Gerbsäure, sondern auch aus einem anderen (in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslichen) Bestandtheil der Hölzer entstehen kann, so glaube ich doch annehmen zu müssen, dass dieser Bestandtheil zu der Gerbsäure in der innigsten Beziehung steht und auf keinen Fall Cellulose ist. Baumwolle z. B. liefert bei der trocknen Destillation keine Spur von Oxyphensäure\*\*\*).

Nur die physiologische Gerbsäure ist in der That eine gerbende Säure. Die pathologische Gerbsäure wird nie bei dem eigentlichen Gerbproceß des Rothgerbers, sondern nur als Adjuvans, zum Färben und Erschweren (der Seide), zur Tintebereitung, zur Darstellung der Gallussäure und der Pyrogallussäure benutzt. Beide Arten von Gerbsäure haben das mit einander gemein, dass sie auf die Papillen der Schleimhaut der Zunge durch theilweises Incrustiren derselben eigenthümlich einwirken und das hervorrufen, was man mit dem Namen „adstringirender Geschmack“ zu bezeichnen pflegt; Leim aus der wässerigen Lösung fällen, indessen Niederschläge erzeugen, die sich in vieler Hinsicht verschieden verhalten; der durch pathologische Gerbsäure bewirkte Leimniederschlag fault sehr leicht, während der mit Eichengerbsäure (d. h. nicht im Berzelius'schen Sinne, sondern eine Gerbsäure aus der Eichenrinde) hervorgebrachte Leimniederschlag unter denselben Verhältnissen unter Wasser aufbewahrt, nach vier Wochen noch völlig unverändert sich erwies; mit den sauerstoffreichen Oxyden einiger Metalle wie des Eisens und Vanadins dunkle Färbung bewirken und, was mit dem vorerwähnten Verhalten zusammenhängt, vielen sauerstoffreichen Ver-

\*) Dies. Journ. 52, 450; 55, 66.

\*\*) Dies. Journ. 62, 508.

\*\*\*) Ich nehme hier die Gelegenheit wahr, wiederholt auf die Wichtigkeit der Oxyphensäure, die mit geringen Schwierigkeiten aus den flüssigen Producten der trocknen Destillation des Gelbholzes in grosser Menge gewonnen werden kann, für photographische Zwecke aufmerksam zu machen. Vergl. Dingler's polyt. Journ. 185, 375.

bindungen, wie dem Silber- und Goldoxyd, der Chromsäure, der Uebermangansäure etc. den Sauerstoff mit grosser Begierde entziehen. Beide Gerbsäuren, die pathologische wie die physiologische, werden durch Alkalien bei Luftzutritt in kurzer Zeit unter Bildung von Humuskörpern zersetzt.

Zur Ermittlung des Atomgewichts der physiologischen Gerbsäure, die in dem wichtigsten der Gerbematerialien, der Eichenrinde, sich findet, wurde die Zusammensetzung des gerbsauren Cinchonins bestimmt. Es wurde zu dem Ende eine Abkochung von Eichenspiegelrinde nach dem Filtriren mit einer wässerigen Lösung von neutralem schwefelsauren Cinchonin (völlig rein und von derselben Probe, die zu allen spätern Versuchen diente) gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd gekocht und dadurch in gerbsaures Bleioxyd übergeführt. Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoffgas (bei andern Versuchen auch durch fortgesetztes Kochen mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Natron) zersetzt und die durch Erwärmen von allem Schwefelwassertoff befreite und vom Bleisulfuret getrennte hellbraun gefärbte Flüssigkeit darnach mit Cinchoninlösung gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und gewogen, nach dem Wägen in Wasser suspendirt, zu der Flüssigkeit übermangansaures Kali tropfenweise zugesetzt, bis zur vollständigen Zerstörung der Gerbsäure. Zur Ermittlung der Cinchoninmenge waren drei Wege möglich, nämlich 1) die von Monier\*) vorgeschlagene Gerbstoffbestimmung zu benutzen und ganz einfach zur Zerstörung der Gerbsäure in obigem Niederschlage eine titrirte Lösung zu verwenden; die verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung hätten dann sofort die Menge der Gerbsäure angegeben, aus welcher durch Subtraction von dem ursprünglich angewendeten Quantum des gerbsauren Cinchonins die Menge der Base erhalten worden wäre; 2) das früher (1862) von mir vorgeschlagene jodometrische Verfahren; 3) die directe Bestimmung des Cinchonins, welches in Form von bei

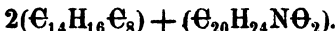
---

\*) Compt. rend. t. 46, p. 577; Dingl. polyt. Journ. 118, 209; Wagner's Jahresbericht 1858, p. 511.

120° getrocknetem neutralen schwefelsauren Cinchonin gewogen wird \*).

1,554 Grm. bei 120° getrockneten gerbsauren Cinchonins ergaben 0,430 Grm. Cinchonin.

Da nun das Atomgewicht des Cinchonins nach der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O = 308$ , so ist das der Eichengerbsäure 813. Zum Fällen von 1,00 Grm. Eichengerbsäure braucht man 0,3715 Grm. Cinchonin, entsprechend der Formel \*\*) des gerbsauren Cinchonins:



Das neutrale schwefelsaure Cinchonin von der Formel  $2(C_{20}H_{24}N_2O), SO_3, H_2O + 2H_2O$  enthält 82,133 p.C. Cinchonin, mithin entsprechen 0,3715 Grm. Cinchonin 0,4523 Grm. neutralem schwefelsauren Salze. Diese Verhältnisse wurden der unten zu beschreibenden Methode der Gerbstoffbestimmung in den wichtigeren Gerbematerialien zu Grunde gelegt.

Da der Werth der Gerbematerialien allein von der Menge der in ihnen enthaltenen physiologischen Gerbsäure abhängig ist, so war es von Wichtigkeit, eine Prüfungsmethode zu haben, welche den Gehalt an Gerbstoff auf einfache und leicht ausführbare Weise mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit zu ermitteln gestattet. Und in der That hat es nicht an Vorschlägen, mitunter selbst sehr beachtenswerthen, gefehlt. Das Problem ist aber, trotz der vorzüglichen kritischen Arbeiten von F. Gauhe \*\*\*) und von W. Hallwachs †) bei weitem noch nicht gelöst. Auch nachstehende Bestimmungsmethode wird im günstigsten Falle die Frage nur einen Schritt weiter der Lösung zugeführt haben.

Die bisher üblichen Methoden der Gerbsäurebestimmung (wobei durchgängig ein fehlerhaftes Princip angewendet und

\*) Es wurde der letztere Weg gewählt und aus dem Abdampfungs-rückstand der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit das Cinchoninsulfat mit Alkohol extrahirt.

\*\*) Damit stimmt auch die Angabe Henry's überein, dass 1 Th. Gerbstoff 0,37 Th. Cinchonin fällt. Dies. Journ. (1835) 3, 1.

\*\*\*) Fresenius' Zeitschrift 1864, p. 122—133.

†) Gewerbeblatt für Hessen 1865, p. 409 u. 419; Fresenius' Zeitschrift im Bericht: Specielle analytische Methoden 1.

bei der Bestimmung der physiologischen Gerbsäure vom Tannin der Galläpfel ausgegangen wurde) sind folgende:

I. Die Gerbsäure wird aus der Abkochung des Gerbematerials mit Leim oder mit Corium ausgefällt.

α. Das Corium wird (bei 100 — 120° getrocknet) vor und nach dem Versuche gewogen; die Gewichtszunahme giebt die Menge der Gerbsäure (Davy);

β. die Gerbsäure wird mit titrirter Leimlösung ausgefällt (von Fehling\*);

γ. die Gerbsäure wird mit einer mit Alaun versetzten titrirten Leimlösung ausgefällt (G. Müller\*\*); diese Methode wurde von Prof. Fraas\*\*\*) handlicher gemacht;

δ. es wird das spec. Gew. der Abkochung mittelst eines Aräometers bestimmt, die Gerbsäure darauf mit Hilfe von Thierhaut entfernt und von Neuem das spec. Gew. der Flüssigkeit ermittelt. Die Abnahme des spec. Gew. ist dem Gerbstoffgehalt der ursprünglichen Flüssigkeit proportional (G. Hammer †).

II. Die Gerbsäure wird durch eine titrirte Chamäleonlösung zerstört:

α. und zwar mit Chamäleonlösung allein (E. Monier ††);

β. oder mit Chamäleonlösung und einem Indicator, wofür Löwenthal †††) Indigschwefelsäure oder ein indigschwefelsaures Salz anzuwenden vorschlug, indem der Versuch gezeigt hatte, dass Gerbsäure und Indig zu gleicher Zeit und zwar der Art oxydirt werden, dass mit dem letzten Antheil von Gerbsäure auch das letzte Atom Indigblau verschwindet.

III. Die Gerbsäure wird durch essigsaures Kupferoxyd ausgefällt und das Verhältniss zwischen Gerbsäure und Kupferoxyd im Niederschlage

\*) Dingl. polyt. Journ. 180, 53; Wagner's Jahresbericht 1858, p. 512.

\*\*) Wagner's Jahresbericht 1856, p. 510; 1859, p. 573.

\*\*\*) Ergebnisse landwirthschaftlicher und agriculturchemischer Versuche. München 1861, 3. Heft, p. 41—44.

†) Dies. Journ. 81, 159; Dingl. polyt. Journ. 159, 300; Wagner's Jahresbericht 1860, p. 529.

††) Compt. rend. t. 46, 577; Dingl. polyt. Journ. 118, 209.

†††) Dies. Journ. 81, 150.

α. volumetrisch (H. Fleck \*), oder

β. durch Wägen des Kupferoxydes nach dem Glühen des Niederschlages (Sackur und E. Wolff \*\*)

bestimmt.

IV. Die Gerbsäure wird durch eine mit essigsauerm Natron versetzte Lösung von essigsauerm Eisenoxyd gefällt (R. Handtke \*\*\*).

V. Die von R. Wildenstein †) in Vorschlag gebrachte Gerbstoffbestimmungsmethode — nur anwendbar bei solchen Gerbematerialien, deren Gerbstoff durch Eisenoxydsalze schwarz gefällt wird, also gerade bei den meisten der in der Gerberei zur Anwendung kommenden *nicht* — ist eine chrometrische Probe und gründet sich auf die hellere oder dunklere Färbung, welche Streifen von schwedischem Filtrirpapiere mit einer Auflösung von citronensaurem Eisenoxyd imprägnirt annehmen, wenn man sie in nicht zu concentrirte Abkochungen der Gerbematerialien taucht.

VI. Nach der Methode von H. Risler-Beunat ††), die auf einem von Persoz †††) vorgeschlagenen Verfahren fusst, wird die Gerbsäure durch Zinnchlorürlösung gefällt und in dem aus gerbsauerm Zinnoxidul bestehenden Niederschlage die Menge des beim Glühen gebildeten Zinnoxides ermittelt.

VII. Die Gerbsäure wird (nach Gerland †\*) mit einer mit Salmiak versetzten titrirten Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali gefällt.

VIII. Die von M. Mittenzwey †\*\*) vorgeschlagene Methode der Bestimmung von Gerbsäure basirt sich auf die Sauerstoffabsorption durch die Gerbsäure in alkalischer Lösung.

\*) Gerberzeitung 1860, Nr. 2, 3 u. 4; Wagner's Jahresbericht 1860, p. 531.

\*\*) Krit. Blätter für Forst- und Jagdwirtschaft 1861, p. 167—205; Wagner's Jahresbericht 1861, p. 624.

\*\*\*) Dies. Journ. 82, 345.

†) Fresenius' Zeitschrift 1863, p. 137.

††) Fresenius' Zeitschrift 1863, p. 287.

†††) Persoz, Traité de l'impression des tissus I, p. 282.

†\*) Fresenius' Zeitschrift 1863, p. 419.

†\*\*) Dies. Journ. 91, 81; Fresenius' Zeitschrift 1864, p. 484.

IX. Commaille's Methode\*) endlich gründet sich darauf, dass die Gerbsäure bei Gegenwart von Blausäure durch Jodsäure oxydirt wird.

Es ist nicht meine Absicht, vorstehende Methoden, welche von mir (bis auf die Commaille'sche Probe, die selbstverständlich für technische Zwecke nicht anwendbar ist) auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden, einer kritischen Beleuchtung zu unterwerfen, da die von mir erhaltenen Resultate im Wesentlichen mit den Beobachtungen und Ansichten von Gauhe, Hallwachs und Bolley\*\*) übereinstimmen. Es sei nur bemerkt, dass ich mit den Proben von Fehling-Müller und H. Fleck stets leidlich übereinstimmende und technisch brauchbare Zahlen erhielt. Hammer's Probe ist äusserst sinnreich, es bedarf jedoch noch eines gründlichen Studiums der physiologischen Gerbsäure, um die Probe zur Ermittlung des Werthes der Gerbematerialien anwenden zu können. Mittenzwey's Methode endlich ist nur in gewissen Fällen anwendbar, da sehr viele organische Körper mit der Gerbsäure die Eigenschaft theilen, in alkalischer Lösung Sauerstoff zu absorbiren. Der Umstand übrigens, dass die Temperatur- und Luftdruckverhältnisse genau berücksichtigt werden müssen, machen die Probe Mittenzwey's, so genial und so beachtenswerth sie auch für die analytische Chemie, für den technischen Gebrauch unbequem.

Eine handliche Methode der Gerbstoffbestimmung, die vergleichbare und für die Technik brauchbare Resultate liefert, gehörte immer noch zu den frommen Wünschen der technischen Chemiker. Ist es mir nun auch nicht gelungen, die Lücke auszufüllen, so hoffe ich doch mit nachstehender Mittheilung einen Beitrag zur Lösung der Frage gegeben zu haben, welchen ich der Prüfung der Betheiligten anempfehle.

Der nahe liegende Gedanke, die Gerbsäuren, die häufig ohne weiteres der Klasse der Glykoside beigesellt werden, zu spalten und die Gerbsäurebestimmung einfach auf eine saccharometrische Probe zurückzuführen, konnte nicht realisirt wer-

\*) Fresenius' Zeitschrift 1864, p. 488.

\*\*) Schweiz. polyt. Zeitschr. 1864, p. 164.



den, ferner, falls auch eine Spaltung einträte, die Gleichung, welche die Zersetzung ausdrückt, eine constante und glatte sein müsste, wenn sie als Basis einer Untersuchungsmethode dienen sollte.

Die Eigenschaft der Alkaloide mit der Gerbsäure schwerlösliche Verbindungen zu bilden, eine Eigenschaft, die schon von O. Henry zur Alkalometrie in Vorschlag gebracht worden war, lässt sich mit Erfolg zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterien anwenden, wobei freilich nicht zu übersehen ist, dass der Niederschlag in Wasser nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, daher die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt sein darf. Die Alkaloide fällen ferner neben der Gerbsäure noch einige als Säuren sich verhaltende Farbstoffe (namentlich gelbe Pigmente, die Ruberythrinäure der Krappwurzel dagegen wird durch Alkaloide nicht gefällt), so dass bei der Werthbestimmung solcher Gerbmaterien, die wie z. B. das Fisetholz und das Gelbholz neben der Gerbsäure noch gelbe Pigmente enthalten, die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Bei den Gerberinden, dem Sumach und ähnlichen Materialien aber sind die erhaltenen Zahlen zufriedenstellend.

Bei meinen Versuchen wählte ich als Alkaloïd aus nabeliegenden Gründen das Cinchonin; da die Base jedoch nicht verloren geht, so könnten ebenso gut auch Chinin, Morphin, Strychnin etc. Anwendung finden. Das durch Umkrystallisiren gereinigte neutrale schwefelsaure Cinchonin, wie es die Chininfabriken liefern, ist von constanter Zusammensetzung; eine Beimengung von Cinchonidin ist in Folge der Isomerie beider Basen unschädlich.

Es wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Gerbsäuren des Sumachs und ähnlicher Gerbematerialien sich analog der Gerbsäure der Eichenrinde verhalten und mit dem Cinchonin zu Verbindungen zusammentreten, analog der oben erwähnten Verbindung  $2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8) + (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O})$ .

Zuerst hatte ich die Absicht, die Gerbsäure aus der Abkochung des Gerbematerials durch überschüssiges Cinchonin zu fällen und den Ueberschuss des Cinchonins im Filtrat auf jodometrischem Wege nach der von mir im Jahre 1862 vor-

geschlagenen Probe \*) zu bestimmen. Schwierigkeiten in der Ausführung und Mangel an Uebereinstimmung in den Resultaten veranlassten mich jedoch, vorläufig von weiteren Versuchen in der angedeuteten Richtung abzusehen. Ein anderer Weg, der von mir mit Erfolg betreten wurde und welcher die Gerbstoffbestimmung in gewisser Hinsicht zu einer colorimetrischen machte, war der, dass mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin die Gerbsäure ausgefällt und als Indicator für die Beendigung der Probe zur Cinchoninlösung eine höchst geringe Menge von essigsäurem Rosanilin gesetzt wurde.

Die neutralen Rosanilinsalze werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt und wäre das Rosanilin nicht ein Collectivname für ein Gemenge von homologen Phenyl- und Tolylderbindungen, sondern eine chemische Verbindung mit constantem Atomgewichte, so würde man sicher auch das Rosanilin oder eine ähnliche von dem Anilin derivirende Base zur Gerbstoffbestimmung verwenden können. In Combination mit Cinchoninlösung ist dagegen das Anilinroth ein vortreffliches Mittel, die Gerbsäure zu fällen, da die Beendigung der Probe durch die röthliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit angezeigt wird.

Die zu den Gerbstoffbestimmungen dienende Cinchoninlösung wird auf die Weise erhalten, dass man

4,523 Grm. neutrales schwefelsaures Cinchonin in Wasser bis zu 1 Liter löst und die Lösung mit essigsäurem Rosanilin (0,08 bis 0,10 Grm.) roth färbt. 1 C.C. der Lösung entspricht 0,01 Grm. Gerbsäure, oder, wenn man 1 Grm. Gerbematerial zum Versuche anwendet, 1 p.C. Es ist vortheilhaft, die Lösung mit etwa 0,5 Grm. Schwefelsäure anzusäuern, da hierdurch die Unlöslichkeit des Niederschlags erhöht und dessen Absitzen befördert wird.

Bei allen unten angeführten Gerbstoffbestimmungen wurden 10 Grm. der gerbstoffhaltigen Substanz durch Auskochen mit destillirtem Wasser erschöpft und die Abkochungen nach dem Filtriren auf 500 C.C. gebracht. 50 C.C. davon

\*) Fresenius' Zeitschrift 1862, p. 102.

(1 Grm. Gerbematerial entsprechend) wurden mit der Cinchoninlösung gefällt, bis die über dem flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr trüb war, sondern eine schwach röthliche Färbung die Ausfällung der Gerbsäure anzeigte. Bei einiger Uebung ist es übrigens leicht, sofort aus der Beschaffenheit des Niederschlags und der Leichtigkeit, mit welcher er aus der Flüssigkeit sich absetzt, Schlüsse auf das Stadium der Probe zu ziehen, da der Niederschlag um so eher sich zusammenballt und die darüber stehende Flüssigkeit um so klarer erscheint, je näher der Punkt kommt, bei welchem alle Gerbsäure gefällt ist.

Bei vergleichenden Proben zweier Sorten eines und desselben Gerbmateri als ist es oft genügend, wenn statt mit Bürette, nur mit der Pipette gearbeitet wird, und man 50 C.C. der Abkochung mit z. B. 15 C.C. der Cinchoninlösung und 50 C.C. derselben Abkochung mit 10 C.C. der Cinchoninlösung versetzt. Sollten 15 C.C. Cinchoninlösung zu viel und 10 C.C. zu wenig sein, so lässt sich durch Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten (wo in dem gegebenen Falle auf 1 Grm. Gerbematerial 12,5 C.C. Cinchoninlösung kommen), wodurch man z. B. erfahren würde, ob der Gerbstoffgehalt mehr als 12,5 p.C. oder weniger, in jedem Falle aber mehr als 10 p.C. und weniger als 15 p.C. beträgt. Weitere Nutzenwendungen dieser Modification ergeben sich von selbst.

Nach vorstehender Methode untersucht, ergaben die Gerbematerialien folgende Gerbstoffgehalte:

Eichenspiegelborke . . . . .	10,80 p.C.
Gewöhnliche Eichenrinde . . . . .	6,25 "
Fichtenrinde . . . . .	7,33 "
Buchenrinde . . . . .	2,00 "
Sumach (I. Sorte) . . . . .	16,50 "
Sumach (II. Sorte) . . . . .	13,00 "
Valonia (I. Sorte) . . . . .	26,75 "
Valonia (II. Sorte) . . . . .	19,00 "
Dividivi . . . . .	19,00 "
Bahlah . . . . .	14,50 "
Entülte Weinkerne . . . . .	6,50 "
Hopfen (Ernte 1865) . . . . .	4,25 "

Die Niederschläge, aus gerbsaurem Cinchonin (nebst etwas gerbsaurem Rosanilin) bestehend, werden gesammelt

und von Zeit zu Zeit verarbeitet, indem man dieselben mit überschüssigem Bleizucker und Wasser kocht, bis die röthliche Farbe der Niederschläge in eine braune übergegangen und alles Cinchonin in Lösung getreten ist. Aus der noch siedendheiss filtrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des Bleis durch überschüssige Schwefelsäure abgeschieden und die vom Bleisulfat getrennte röthlich gefärbte Cinchoninlösung durch Eindampfen (erforderlichen Falles unter Zusatz von Schwefelsäure) etc. etc. in neutrales schwefelsaures Cinchonin übergeführt.

Da Cinchonin durch verdünntes Chamäleon nicht angegriffen, die Gerbsäure durch letztere aber sofort zerstört wird, so kann die Regenerirung der Niederschläge auch durch übermangansaures Kali geschehen.

---

## XXXII.

### Chemisch-technische Mittheilungen aus dem technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums.

Von

**Dr. P. Bolley,**

Prof. der technischen Chemie am schweiz. Polytechnikum.

(Aus Bd. 11 der schweiz. polytech. Zeitschr. mit späteren Zusätzen vom Verf. mitgetheilt.)

#### 1) Zur Kenntniss der Krapp-Pigmente.

Im Jahre 1864 habe ich \*) Mittheilung einiger Versuche gemacht, deren Ziel die Feststellung des Aequivalentgewichtes des Purpurins und Alizarins war. Der hierzu eingeschlagene Weg war die Bestimmung der Oxalsäure- und Phtalsäuremengen, die sich bei Behandlung der beiden Pigmente mit Salpetersäure ergaben; das zu den Versuchen angewandte Material war nicht Krapp selbst, sondern die nach der Methode von E. Kopp dargestellten Präparate Purpurin und grünes Alizarin, welche die grosse Mühe der unmittelbaren Extraction ersparen. Ich erinnere, dass ich in der besagten Mittheilung zu zeigen bemüht war, dass die Zahl der Kohlen-

\*) Schweiz. polyt. Zeitschr. 9, 18; dies. Journ. 91, 229.

soffatome in Purpurin und Alizarin, die bisher nach dem Vorschlag von Strecker zu 18 und zu 20 angenommen waren, als gleich gross anzunehmen sei, weil die Mengen der durch Oxydation erhaltenen Oxalsäure gleich gross ausfallen. Dieselbe Ansicht sprach Schützenberger\*), wiewohl von verschiedenen Betrachtungen geleitet aus. Wenn Schützenberger in der sehr viel Neues und die Frage Förderndes enthaltenden Arbeit im Uebrigen abweichende Ansichten über die Zusammensetzung des Purpurin und Alizarin kundgibt, so wird nachfolgend Gelegenheit gegeben sein, diese Divergenzen zu besprechen. Ich halte es aber für ein wichtiges Resultat, dass die beiden Pigmente auf gleiche Kohlenstoffatomzahl gebracht sind, (ob diese 40 oder 20 sei, ist vorläufig gleichgültig), denn die unzweifelhaften Verwandtschaftsbeziehungen, in welchen sie zu einander stehen, gewinnen durch diese Annahme festern Halt. Herr Schützenberger hatte die Freundlichkeit, mir eine Reihe der von ihm dargestellten reinen Pigmente zuzuschicken, und verband den Wunsch damit, ich möge die Analysen derselben wiederholen, um mich zu überzeugen, dass in dem Purpurin des Handels nach E. Kopp'scher Methode aus Elsässer Krapp dargestellt, verschiedene Körper enthalten seien, die sich daraus durch rectificirtes Benzol bei einer Temperatur von 50—60° C., ferner durch Alkohol von 86 p.C. bei 50° C., und endlich durch kochendes Benzol ausziehen und durch kochenden Alkohol weiter trennen lassen. Herr Rosa aus Pesth unterzog sich eifrigst mit mir dieser Arbeit, die aber bald auf etwas erweiterte Gebiete führte.

Schützenberger und Schiffert unterschieden durch Anwendung der genannten Scheidungsmittel

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| 1) Purpurin (Oxylizarin) | $C_{40}H_{12}O_{14}$ [ $\Theta_{20}H_{12}\Theta_7$ ] **) |
| 2) Pseudopurpurin        | $C_{40}H_{12}O_{15}$ [ $\Theta_{20}H_{12}\Theta_9$ ]     |

\*) Sur les matières colorantes contenues dans la garance d'Alsace, par P. Schützenberger et H. Schiffert. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse. Févr. 1864, p. 70 et Bulletin de la société chim. Jul. 1865, p. 12. Auszug i. Compt. rend. Dies. Journ. 96, 263.

\*\*) Ich stelle die von Schützenberger gebrauchten Formeln ( $\Theta = 12$ ,  $\Theta = 16$ ) neben die ältern, von welchen ich aus Rücksicht auf

3) Orangegelber Farbstoff  $C_{40}H_{16}O_{18}$  [ $C_{20}H_{16}O_9$ ]

4) Gelber Farbstoff  $C_{40}H_{12}O_{12}$  [ $C_{20}H_{12}O_6$ ]

Die Formel für letztern Körper hält Schützenberger für zweifelhaft, da nur zu einer einzigen Analyse Material zu Gebote stand.

In meiner frühern Arbeit habe ich zu den Oxydationsversuchen Purpurin genommen, dass aus dem Kopp'schen Präparate durch Ausziehen mit heissem Weingeist und wiederholtes Umkrystallisiren erhalten, und an welchem constatirt worden, dass es sich gegen Alaunlösung und Alkalien wie das von den verschiedenen Autoren beschriebene Purpurin verhalte. Wenn seither durch die Schützenberger'schen Versuche dargethan ist, dass man aus diesem käuflichen Körper Verschiedenartiges durch Anwendung von Benzol darstellen kann, so ist diese Wahrnehmung ohne wesentlichen Einfluss auf meine damaligen Resultate, weil erstens das eigentliche Purpurin die Hauptmasse des Kopp'schen Rohpurpurins ist und sich in kochendem Alkohol gut löst, und weil ferner die etwa in geringer Menge damit gemengt gewesenen Stoffe nach Schützenberger in ihrer Zusammensetzung nicht in so grossem Maasse von demselben abweichen, dass der von mir gezogene Schluss unsicher würde.

Ehe ich die vorgenommenen Untersuchungen beschreibe, habe ich die allgemeine Bemerkung zu machen, dass ich mir erlaubt habe, die Rohformeln, die sich aus den analytischen Resultaten ergaben, in einer Weise abzuleiten und neben die Procenthalte zu stellen, die von der gebräuchlichen Darstellung abweicht. Die Kohlenstoffatomzahl 20 oder 40 für das Alizarin ist eine nicht unwahrscheinliche, jedenfalls die bekannteste, wenn auch nach meiner Meinung nicht eine sicher begründete. Ich finde in fremden und eignen Untersuchungen für jetzt keine Nöthigung, eine andere Anzahl von Kohlenstoffatomen anzunehmen, und habe schon oben angegeben, dass ich die gleiche Atomzahl mit Schützenberger für das Purpurin annehme. Der von Schützenberger vorge-

---

die Mehrzahl der in der Praxis befindlichen Leser chemischer und technischer Schriften bisher nicht abgehen zu können glaubte.

schlagenen Verdoppelung  $C_{20}$  können wir uns vor der Hand im Sinne einer Rohformulirung der Analysen fügen; sie gewährt die übersichtlichere Anschauung der Zusammensetzung einiger hierher gehörenden Verbindungen. Ich habe nun direct und ohne Abrundung die Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs auf 40 Kohlenstoffatome bezogen, aus den Analysen berechnet und glaube, es wird bei dem Vielerlei ähnlicher Substanzen für den Leser der Eindruck des Chaotischen durch diese Versinnlichungsweise gemindert.

Herr Rosa befolgte zur Darstellung der von Schützenberger hervorgehobenen Verbindungen wesentlich das Verfahren, das von diesem Chemiker angegeben war.

Unsere Untersuchungsergebnisse sind folgende:

### I. Purpurin.

Es ist analysirt worden: (1 u. 2) Purpurin von Schützenberger, überschrieben „Purpurine cristallisée puis broyée“  $C_{40}H_{12}O_{14}$ .

Ferner (3) eine andere Probe von Schützenberger, bezeichnet „Autre échantillon de purpurine supposée pure mais non analysée“. Diese beiden waren nicht sublimirte Substanz.

Endlich (4) Purpurin, das von Rosa dargestellt und von mir sublimirt worden war.

1, 2 und 3 war von meinem Assistenten Dr. Brigel, 4 von mir analysirt worden.

Es lieferte:

	I.	II.	III.	IV.
C =	62,47	61,89	60,76	61,62
H =	3,64	3,63	3,94	3,69
O =	33,89	34,48	35,30	34,69

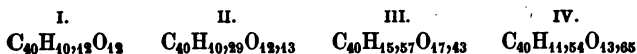
Schützenberger und Schiffert erhielten im Mittel von 5 Analysen

C =	65,70
H =	3,30
O =	31,00

Die Formel  $C_{40}H_{12}O_{14}$  bedarf

C =	65,93
H =	3,29
O =	30,78

Wird in obigen 4 Analysen die Anzahl der Kohlenstoffatome auf 40 angesetzt, so lassen sich dieselben in folgender Weise darstellen:



und es geht unzweideutig aus sämtlichen Analysen hervor, dass sich die analysirten Substanzen nur durch grössern oder geringern Wassergehalt unterscheiden, und dass man sie unter die allgemeine Formel  $C_{40}H_nO_{n+2}$  bringen kann. Es wäre

- α) No. 1 und 2 . . . . . =  $C_{40}H_{10}O_{12}$   
 β) Schützenberger's Purpurin =  $C_{40}H_{12}O_{14}$   
 γ) No. 4 . . . . . =  $C_{40}H_{11,5}O_{13,5}$   
 δ) No. 3 . . . . . =  $C_{40}H_{15,5}O_{17,5}$ .

Die im hiesigen Laboratorium analysirten Substanzen hatten *sämmtlich* wenigstens 6 Stunden im Luftbade bei nahezu 100° C. zugebracht.

Schützenberger und Schiffert geben nicht an, bei welcher Temperatur ihr Purpurin getrocknet wurde. Ihre Formel  $C_{40}H_{12}O_{14}$  [ $C_{20}H_{12}O_7$ ] ist jedenfalls für die wasserfreie Substanz umzuändern in  $C_{40}H_{10}O_{12}$ .

Es ist die Wahrnehmung, dass krystallisirte Farbstoffe das Wasser sehr hartnäckig zurückhalten, durchaus nicht neu; Abweichungen wie die obigen haben sich z. B. beim Quercitrin stets ergeben.

Dass das gereinigte Purpurin mehr Sauerstoffatome enthalte, als zur Wasserbildung nöthig sind, kann ich nach diesen Resultaten nicht mehr für zweifelhaft halten, und die Abweichung der Analysen von Debus\*), der im Mittel von dreien

$$\begin{aligned} C &= 66,40 \\ H &= 3,82 \\ O &= 29,68 \end{aligned}$$

erhielt und daraus die Formel  $C_{15}H_5O_5$  ableitete, die später von Strecker in  $C_{18}H_6O_6$  umgewandelt wurde und meiner eignen frühern, welche die Formel  $C_{20}H_6O_6$  wahrscheinlich machten, lassen sich nur auf Beimengungen wasserstoffreicherer Körper zurückführen. Debus bediente sich zur Trennung

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, 351.



seines Purpurins (Oxylizarinsäure) von Alizarin (Lizarinsäure) der Alaunlösung gegen die sich nach unsern Beobachtungen andere der im Kopp'schen käuflichen Purpurin vorkommende Substanzen, wie das reine Purpurin verhalten \*).

## II. Reduction des Purpurins.

Es waren die unten zu beschreibenden Versuche, das Purpurin sowohl als das Alizarin mit reducirenden Substanzen zu behandeln, schon eingeleitet als die zweite Abhandlung von Schützenberger in der Uebersetzung in diesem Journal 96, 263, mir zu Gesicht kam.

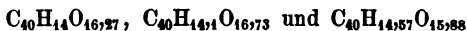
Schützenberger erhielt durch Phosphorjodür sowohl

\*) Zu vorstehender Notiz giebt der Herr Verf. folgende spätere Berichtigung:

Herr Schützenberger in Paris macht mich brieflich auf einen Irrthum aufmerksam, der sich in die Berechnung der Formel des Purpurins aus den Analysen eingeschlichen hat.

Die Analysen I, II und IV ergaben Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, die durch einen Divisionsfehler des Kohlenstoffatoms in die Procente Kohlenstoff als durch  $C_{40}H_{10}O_{12}$  in I und II und  $C_{40}H_{11,5}O_{13,5}$  ausdrückbar angegeben wurden, während sie

I. II. II.



entsprechen. Es ergibt sich hieraus, dass die von Schützenberger angegebene Formel  $C_{40}H_{12}O_{14}$  der wasserfreien Substanz entspricht und dass in den dahier ausgeführten Analysen sich ein etwas grösserer Wassergehalt findet.

Gleichzeitig bemerkt Herr Schützenberger, dass er in seiner Abhandlung im Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse als Trocknungstemperatur  $150^{\circ}$  angegeben habe, während in dem oben citirten Aufsätze gesagt ist, er habe nicht mitgetheilt, bei welcher Temperatur sein Purpurin getrocknet wurde. Der letztere Ausspruch ist veranlasst durch den Umstand, dass in der zweiten Abhandlung des Herrn Schützenberger, welche die erste recapitulirt, und die in dies. Journ. 96, 263 übersetzt ist, sich keine Angabe über die Trocknungstemperatur findet, und diese lag bei Redaction oben genannter Notiz vor.

Diese Versehen ändern in der Hauptsache nichts, dass Herr Schützenberger's Wahrnehmung, das Purpurin enthalte  $H_nO_{n+1}$ , richtig ist.

Die in der Notiz „Zur Kenntniss der Krapp-Pigmente“ als noch offen bezeichneten Punkte werden im technischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums gegenwärtig weiter verfolgt, und die Veröffentlichung der Resultate wird bald stattfinden können. By.

mit Purpurin als Pseudopurpurin den orangegelben Farbstoff bei 180° C. in einer verschlossenen Röhre einwirkend oder durch eine alkalische Purpurinlösung mit Zinnchlorür und nachherigem Zusatz von Salzsäure ein Reductionsproduct von gelber Farbe, das durch Krystallisation und Sublimation gereinigt, bei 120° C. getrocknet in 2 Analysen ergab

	1	•	2
C =	69,00		69,74
H =	3,74		3,91

Er leitet dafür die Formel  $C_{40}H_{12}O_{12}$  ( $C_{20}H_{12}O_6$ ) ab und hält es für eine Isomerie des Alizarins. Nach mehreren in ähnlicher Absicht angestellten Versuchen war Herr Rosa auf meinen Rath bei der Einwirkung von Aetzkalkilauge, in welche Zink und Eisenspähne geworfen wurden, auf das Purpurin stehen geblieben. Schon nach mehreren Stunden geht die rothe Lösung in Orange über und wird nach 1—2 Tagen gelbbraun, ohne jede Spur von Roth. Die Einwirkung geschieht bei gewöhnlicher Temperatur in einem Glasballon, der mit durchbohrtem Kork versehen ist, durch welchen zwei rechtwinklig gebogene Röhren gesteckt sind. Die eine dient dazu, um Wasserstoffgas oder Kohlensäure in den Ballon zu leiten, sie mündet unmittelbar unter dem Kork, während die andere bis an den Boden des Ballons reicht und mit einem zweiten Ballon in Verbindung steht, worin sich Salzsäure befindet, und in welchem durch den Druck des Wasserstoffs oder kohlen-sauren Gases die alkalische Flüssigkeit gehoben wird. Sobald die Reduction für beendet angesehen werden kann, wird die Flüssigkeit durch Gasentwicklung in einem angefügten Kolben in die Säureflasche gedrängt, wodurch der Farbstoff gefällt wird. Man bringt die saure Flüssigkeit des zweiten Ballons, worin die braungelben Flocken sich befinden, sofort auf ein Filter, das unter einer mit Wasserstoffgas gefüllten Glocke steht, und wäscht mit gekochtem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer abläuft, und trocknet den Niederschlag bei mässiger Temperatur. Er scheint, sobald er einmal zusammengeballt ist, nicht stark durch den Sauerstoff der Luft verändert zu werden, wenigstens bleibt die Farbe des trocknen Pulvers unverändert gelbbraun.

Die Analyse dieses Körpers ergab Resultate, die von denjenigen Schützenberger's abweichen.

1 und 2 sind mit dem nicht sublimirten Körper von Herrn Rosa, 3 mit dem sublimirten von mir erhalten.

	I.	II. "	III.
C =	70,58	70,91	71,01
H =	4,77	4,89	4,91
O =	24,65	24,20	24,08

Es erfordert die Formel  $C_{40}H_{16}O_{10}$

C =	71,30
H =	4,76
O =	23,8

Es ist möglich, dass die Reduction bei Schützenberger nicht vollkommen war, oder dass sein Product Sauerstoff aufnahm. Das reducirte Purpurin ist ein viel mehr Wasserstoff enthaltender Körper, als das Alizarin.

Dasselbe ist sehr leicht in langen goldgelben glänzenden Nadeln sublimirbar; stellt man das Pulver mit Papier bedeckt nur bei 120° C. in den Trockenkasten, so färbt sich die untere Seite des Papiers gelb und auf dem Pulver selbst sieht man einen Anflug kleiner Kryställchen. Das reducirte Purpurin ist in Alkohol und Aether mit hellgelber Farbe leicht löslich, weniger leicht in Wasser, auch wenig in Benzol; die Lösungen halten sich an der Luft lange unverändert. In Alkalien löst es sich bei Luftabschluss gelb, es wird aber die Lösung durch Luftberührung roth. Es löst sich auch mit gelber Farbe in Alaunlösung.

### III. Pseudopurpurin.

Es war von Herrn Schützenberger mir etwas von dieser Substanz übergeben worden, das überschrieben war „a donné C 61,06 H 2,95“. Diess Resultat ist unter den 4 Analysen, die er mittheilt, nicht angeführt, obschon es denselben sehr nahe kommt. Herr Dr. Brigel machte zwei übereinstimmende Analysen von der überschickten Substanz, sie lieferten

	I.	II.
C =	63,01	C = 63,62
H =	3,69	H = 3,63
O =	33,30	O = 32,75

Dieselben entsprechen



Schützenberger leitet aus den 4 Analysen, die er mit Schiffert machte, die Formel  $C_{40}H_{12}O_{18} = (C_{20}H_{12}O_9)$  ab und nennt den Körper Trioxylicarin.

Die hier erhaltenen ganz gut stimmenden Resultate lassen den Körper als von ähnlicher Zusammensetzung wie das Purpurin erscheinen: es würde ihnen die allgemeine Formel  $C_{40}H_nO_{n+2}$  zukommen, und es fielen beide zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  der obigen Purpurne von ungleichem Wassergehalt mit den Formeln  $C_{40}H_{13}O_{15}$  und  $C_{40}H_{14}O_{16}$ .

Von Herrn Rosa wurde das Pseudopurpurin in einer zur Analyse nicht ausreichenden Menge erhalten. Wenn das Gläschen, worin Herr Schützenberger sein Präparat schickte, vielleicht aus Versehen eine unrichtige Ueberschrift bekam, so wäre der Widerspruch ziemlich gelöst.

#### IV. Orangegelber Farbstoff.

Eine Analyse, die mit einem Theile des mir von Herrn Schützenberger zugesandten Orangefarbstoffs vorgenommen wurde, ergab die Resultate I., eine andere, die Herr Rosa mit der von ihm dargestellten Substanz ausführte, die Resultate II.

	I.	II.
C =	62,66	61,01
H =	4,41	4,57
O =	32,93	34,42

Dieser Procentgehalt entspricht



Die Formeln ergeben ein Wasserstoffatom mehr als Sauerstoff ( $C_{40}H_{n+1}O_n$ ), während Schützenberger diesem Orange auf Grundlage von 5 Analysen die Formel  $C_{40}H_{16}O_{18} = (C_{20}H_{16}O_9) = (C_{20}H_{12}O_7 + H_4O_2)$  giebt, wonach es ein Hydrat des Purpurins wäre. Nach unsern Analysen stellte es sich eher als ein Alizarin mit 3 oder 4 Atomen Wasser dar,  $C_{40}H_{13}O_{12} + 3HO$  oder  $C_{40}H_{13}O_{12} + 4HO$ .

Das Orange löst sich in Kalilauge mit rother Farbe, die einen deutlichen Stich in's Violette hat, d. h. carmoisinartig

ist, ähnlich einer Fuchsinlösung in dünner Schichte oder einer amoniakalischen Carminlösung.

*Der gelbe Farbstoff*, den Schützenberger aus dem Kopp'schen Rohpurpurin ausschied, und der nach seinen Angaben auch von Herrn Ch. Lauth entdeckt wurde, war von Herrn Rosa nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten worden.

#### V. Alizarin.

In dem deutschen Auszug aus Schützenberger's zweiter Abhandlung, der sich in diesem Journal a. a. O. findet, heisst es: „Dem wichtigsten Farbstoff des Krapps, dem Alizarin, wird gewöhnlich die Formel  $C_{20}H_6O_6$  ( $C_{10}H_6O_3$ ) zugelegt, und da Bolley an der Richtigkeit dieser Angaben neuerdings gezweifelt hat, so habe ich mit völlig reinem, schön krystallisirtem Alizarin wiederholte Analysen angestellt, die die obige Formel nur bestätigen.“ Ich habe in meiner fröhern Abhandlung über die Zusammensetzung der Krapp-Pigmente allerdings mich dem Proteste angeschlossen, den Schunck gegen die Strecker'sche Formel aussprach, meine Ansicht aber nicht auf eigene, sondern mehrere Analysen von Schunck und von Debus gestützt.

Schunck ertheilt dem krystallisirten und sublimirten Alizarin die Formel  $C_{14}H_5O_4 + 3HO$ , während Debus  $C_{30}H_{10}O_9$  aus seinen Analysen ableitet. Wolff und Strecker haben nur den Kohlenstoffgehalt des Alizarins bestimmt. Analysirt wurde der Körper ausser von Schunck und Debus noch von Robiquet, von Schiel, seither von Schützenberger, und in Folge der Widersprüche neuerlichst von Rosa und mir.

Stellen wir alle diese Analysen zusammen und berechnen aus jeder derselben die sich ergebenden Atome an Wasserstoff und Sauerstoff, wenn der Kohlenstoff zu 40 Atomen angenommen wird, so werden wir am deutlichsten erkennen, dass mit einer einzigen Ausnahme *alle* für einen Wasserstoffüberschuss sprechen, der in der Mehrzahl der Fälle so bedeutend ist, dass er nicht als Beobachtungsfehler angesehen werden kann. Wenn die ältern Analysen, da man noch gewohnt war, die organische Substanz im Mörser mit dem hygroskopischen

pulverigen Kupferoxyd zu mengen, ein Hinzukommen von Wasser von Aussen befürchten lassen, so trifft dieser Zweifel nicht diejenigen von Schunck und Debus (1848), welche mit dem nicht hygroskopischen chromsauren Bleioxyd ausgeführt wurden. Die unsrigen wurden alle im Schiffehen mit vollkommen trockenem Luft- und Sauerstoffstrom vorgenommen.

Es erhielt Schunck \*)

a) mit lufttrocknem Alizarin:

	I. **)	II. **)	III.
C =	56,97	56,94	57,02
H =	4,19	5,13	5,87
O =	38,84	37,93	37,11

diess entspricht:

I.	II.	III.
$C_{40}H_{16,76}O_{20,74}$	$C_{40}H_{21,16}O_{19,9}$	$C_{40}H_{24,7}O_{19,5}$

b) mit, bei 100° getrocknetem Alizarin:

	IV.	V.	VI.
C =	69,09	69,15	69,14
H =	3,88	4,04	4,11
O =	27,03	26,81	26,75

diess entspricht:

IV.	V.	VI.
$C_{40}H_{13,4}O_{11,7}$	$C_{40}H_{14}O_{11,5}$	$C_{40}H_{14,9}O_{11,6}$

c) mit sublimirtem Alizarin:

	VII.	VIII.
C =	69,48	69,73
H =	3,75	3,71
O =	26,77	26,56

welches entspricht:

VII.	VIII.
$C_{40}H_{12,9}O_{11,5}$	$C_{40}H_{12,8}O_{11,4}$

d) später erhielt Schunck \*\*\*) (1852) mit Alizarin bei 100° getrocknet:

	IX.
C =	69,37
H =	4,07
O =	26,56

entsprechend;  $C_{40}H_{14,9}O_{11,4}$ .

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, 175.

\*\*) Schunck schreibt den zu geringen Wasserstoffgehalt einem Wasserverlust beim Reiben im heissen Mörser mit heissem chromsauren Bleioxyd zu.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 336.

Debus \*) erhielt:

	X.	XI.	XII.
C =	68,95	68,98	68,98
H =	3,79	3,80	3,78
O =	27,26	27,22	27,22

diess entspricht:

X.	XI.	XII.
$C_{40}H_{13,1}O_{11,8}$	$C_{40}H_{13,2}O_{11,8}$	$C_{40}H_{13,1}O_{11,8}$

Schiel \*\*) erhielt a) mit krystallisirtem Alizarin:

XIII.
C = 76,20
H = 3,93
O = 28,87

was entspricht:  $C_{40}H_{14,0}O_{12,8}$ .

b) mit sublimirtem Alizarin:

XIV.
C = 67,71
H = 4,51
O = 27,87

was entspricht:  $C_{40}H_{16,0}O_{12,4}$ .

Robiquet \*\*\*) erhielt:

XV.
C = 69,72
H = 3,74
O = 26,54

was entspricht:  $C_{40}H_{12,8}O_{11,4}$ .

Schützenberger †) erhielt:

XVI.	XVII.
C = 68,70	69,06
H = 3,48	3,52
O = 27,82	27,42

welches entspricht:

XVI.	XVII.
$C_{40}H_{12,1}O_{12,1}$	$C_{40}H_{12,2}O_{11,9}$

Rosa erhielt:

XVIII.	XIX.
C = 69,52	69,57
H = 3,85	3,85
O = 26,63	26,78

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, 351.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm.

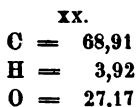
\*\*\*) Annal. de Chim. et Phys. [2], t. 84, p. 225.

†) a. a. O.

entsprechend:



Ich selbst erhielt (von dieser Analyse wird unten nochmals die Rede sein):



was entspricht:  $\text{C}_{40}\text{H}_{13,5}\text{O}_{11,8}$ .

Wird die Analyse I beseitigt, was aus den von Schunck angegebenen Gründen geschehen muss, und weil sie nicht einmal zu einer Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  verwendbar wäre, da sie zu wenig Wasserstoff angiebt, so bleibt von sämmtlichen übrigen 19 Analysen nur No. XVI von Schützenberger, welche direct zu einem sogenannten Kohlenhydrate führt, und XVII, die sich einem solchen nähert. In allen übrigen ist, bei der Annahme, das Alizarin enthalte 40 Atome Kohlenstoff, der Wasserstoffüberschuss über den Sauerstoff durch  $\text{H}_{12+1}\text{O}_{12}$  oder  $\text{H}_{12+2}\text{O}_{12}$ , ja bei einigen selbst durch  $\text{H}_{12+3}\text{O}_{12}$  und darüber ausdrückbar, in welch letztern Fällen (III und XIV) ich geneigt bin, Wasserzutritt während der Analyse anzunehmen. Wie ich in meiner frühern Abhandlung bemerkte, schliesst sich die Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{13}\text{O}_{12}$  am genauesten an die grosse Mehrzahl der Analysen an, und diejenige  $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_6$  lässt sich aus mehreren Analysen, wie V, VI, IX, XX, ohne Zwang ableiten.

Ich habe übrigens in meiner früheren Abhandlung, zu einer Zeit, da ich eigene Analysen des Alizarins noch nicht gemacht hatte, auf die Aenderung der geltenden Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_6$  nicht grosses Gewicht gelegt, und war nur durch den Umstand dazu aufgefordert worden, auf ihre Schwächen aufmerksam zu machen, weil ich an eine Isomerie von Alizarin und Purpurin nicht glauben konnte, für welch letzteres, aus den Analysen von Debus und denjenigen, die ich mit dem weingeistigen Extractrückstand des Kopp'schen Purpurins anstellte, auch die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_6$  abgeleitet worden war. Da nun die neuere Untersuchung des von Schützenberger und Schiffert weiter gereinigten Purpurin zu einer von



$C_{20}H_6O_6$  verschiedenen Formel führte, fallen die genannten Bedenken weg. Aber auf dem Boden des Positiven stehend, muss man an der Formel  $C_{20}H_6O_6$ , die Schützenberger in  $[C_{20}H_{12}O_6]$  umwandelt, Zweifel aufrecht erhalten. Um diese Zweifel vollkommen zu rechtfertigen, musste ich den langen Weg der Zusammenstellung und Zergliederung aller bekannten Analysen einschlagen \*).

#### VI. Reduction des Alizarins.

Wird Alizarin, so wie oben für das Purpurin angegeben wurde, mit Kalilauge, in der sich Zink und Eisenstücke befinden, zusammengebracht, so ändert sich die Farbe der anfangs violetten Lösung in Braungelb. Die Umänderung geschieht aber etwas langsamer, als beim Purpurin, und hinzutretende Luft stellt leicht an der Oberfläche der Flüssigkeit das Blauroth her. Das angewandte Alizarin war aus dem E. Kopp'schen „*Alizarine verte*“, welches bekanntlich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Krapp dargestellt wird, durch Alkohol ausgezogen und durch Krystallisation gewonnen worden. Weil die Möglichkeit vorlag, die schweflige Säure, eine selbstreducirende Substanz, könne an der Reducirbarkeit dieses Alizarins durch eine schon eingeleitete Veränderung Ursache sein, hat Herr Rosa auf meinen Wunsch Alizarin nach der Schunck'schen, von Wolff und Strecker etwas modificirten Methode dargestellt. Aber auch dieses verhielt sich in dem beschriebenen Reducionsverfahren ganz gleich. Es ist ganz und gar kein Zweifel, dass das Alizarin reducirbar ist. Die durch Säure gefällte Substanz ist braungelb, und bleibt es beim Trocknen, auf Papier gestrichen erscheint sie gelb. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als in Aether und Alkohol, die Lösungen sind gelb. Mit einer alkalischen Lösung zusammengebracht, färbt es diese bald violett, wohl durch Wiederverwandlung in Alizarin.

Obschon die weingeistige ätherische und wässrige Lö-

---

\*) Stimmt der in der Phtalreihe so lange gesuchte und nun von Gries und Martius gefundene Körper  $C_{20}H_6O_6$  vielleicht deshalb nicht mit Alizarin, weil dieses anders zusammengesetzt ist, und ist die Annahme einer Isomerie unnütz?

sung des reducirten Körpers so wie er selbst im trocknen Zustande gelb oder braungelb bleiben, kann diese Erscheinung doch nicht wie beim Purpurin als ein Beweis seiner Unveränderlichkeit durch Sauerstoffzutritt angesehen werden, denn wie bekannt, ist das Pulver gefällten Alizarins häufig braungelb, und dessen Lösungen auch nicht entschieden roth, sondern mehr gelb. Es ist im Gegentheil aus den Analysen des Körpers zu entnehmen, dass er nur schwer vor einer Rückbildung in Alizarin bewahrt werden kann.

Herr Rosa erhielt mit nicht sublimirter von ihm dargestellter Substanz:

	I.	II.
C =	62,31	63,30
H =	4,44	4,19
O =	33,25	32,41

was entspricht:



Der Wasserstoffüberschuss über den Sauerstoff ist, wie man sieht, jedenfalls nicht grösser als im Alizarin, es erscheint vielmehr der Körper als ein Alizarin mit 3 Atomen Wasser in II, mit 4 Atomen in I.

Diess Ergebniss veranlasste mich unter Anwendung möglichster Sorgfalt gegen Luftzutritt, Alizarin zu reduciren und aus der Lösung zu fällen. Die frisch gefällte Substanz wurde mit ausgekochtem Wasser rasch ausgewaschen und zwischen Papier ausgepresst, sodann schnell in frischem Papier getrocknet.

Die Analyse ergab:

C =	61,97
H =	4,89
O =	33,14

Diess entspricht  $C_{40}H_{18,79}O_{16,0}$ , was einen entschieden grössern Wasserstoffüberschuss bekundet, als er im Alizarin vorkommt.

Wird das Alizarin als  $C_{40}H_{13}O_{12}$  angesehen, so wäre dieser Körper  $C_{40}H_{13}O_{12} + H + 4HO$ . Wenn man aber bei der Formel  $C_{20}H_6O_6$  bleiben will, so wäre es  $C_{20}H_6O_6 + 1H + 2HO$ . Auf alle Fälle ein Hydrür des Alizarins, das sich unter gleichzeitiger Aufnahme von HO bildet.

Da wir beobachteten, dass die gelbe, durch das Reducionsmittel entstandene Substanz in der Hitze zu langen gelbrothen Nadeln sublimirt, machte ich eine weitere Analyse mit dem zwischen 2 Uhrgläsern sublimirten Körper. Die Ergebnisse derselben sind aber von der Art, dass angenommen werden muss, es entstehe durch Sublimation Alizarin. Ein ziemlich voluminöser kohligter Rückstand ist auch bei sorgfältigst geleiteter Erhitzung nicht zu vermeiden, wodurch dargethan ist, dass Zersetzung stattfindet. Ob vielleicht bei Erhitzung unter vollkommenem Sauerstoffabschluss, etwa in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre, die Sublimirbarkeit der Substanz an sich ohne Zersetzung ausführbar wäre, konnte aus Mangel an Material nicht entschieden werden. Die Analyse des Sublimates ist oben bei Alizarin sub. No. XX angeführt.

Es ergeben sich aus diesen vergleichenden Untersuchungen mehrerlei Unterschiede, deren Ursachen mir unklar sind. Einiges mag sich aus dem Umstande erklären lassen, dass alle die angewandten Scheidungsmittel nicht absolute Scheidungen geben und dass trotz der Unbestreitbarkeit der von Schützenberger beobachteten Thatsache, dass sich aus dem Kopp'schen Purpurin mehrerlei ausziehen lasse, dennoch von der einen Substanz etwas der andern beigemischt sein mag. Immer deutlicher tritt uns die Ueberzeugung entgegen, dass die Chemie der Krapp-Pigmente von einem Abschluss noch sehr weit entfernt ist. Als Hauptresultat geht aus den Untersuchungen Schützenberger's und dem obigen hervor, dass das *Purpurin ein Oxyd des Alizarin ist*, über den Wassergehalt desselben herrscht eine für diese Materien unwichtige Differenz. Die Anschauungen über die Zusammensetzung des Alizarin, ob es ein Kohlenhydrat sei oder ein Atom H im Ueberschuss habe (wenn 40 Atome Kohlenstoff darin angenommen werden, was in diesem Falle geschehen muss), gründen sich auf laxere oder strengere Deutung der Analysen, für die eine spricht Einfachheit, für die andere genauerer Anschluss an die Analysen. Ueber diese Abweichungen wird man erst hinwegkommen, sobald Untersuchungen auftreten, die über die Zusammensetzung des Pigmentes

haltbare theoretische Aufschlüsse geben; Spaltungen z. B. Wie die Sache in diesem Augenblick steht ist die Wahl der Formel ohne grossen Einfluss auf andere Betrachtungen, wenn man nicht die Formeln der spaltharen Ruberythrin säure Rochleder's (die aber auf die Purpurinbildung ohnehin nicht passt und darum als sehr zweifelhaft gelten muss) hierher zählen will. Die Zusammensetzung des sogenannten Pseudopurpurs und des Orangefarbstoffs erscheinen als noch vollkommen unaufgeklärt.

#### VII. Ueber die Möglichkeit der Umwandlung des Purpurins in Alizarin.

Schiel\*) führt an: „Indem ich einen Platintiegel von 3 Cm. Höhe zu  $\frac{1}{4}$  mit Krapp-Purpur füllte, auf den  $\frac{2}{3}$  Tiegel einen mit etwas Papier zugestopften kleinen Trichter setzte, und im Sandbad auf der Lampe vorsichtig erhitzte, erhielt ich eine Menge der schönsten Krystalle von kirschrother Farbe bis zu einer Länge von  $2\frac{1}{2}$  Cm. Diese Krystalle geben jedoch mit Kali nicht mehr eine *rothe*, sondern eine *violette* Lösung. Der in dem Tiegel zurückbleibende Theil giebt, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, mit Kali dieselbe violette Farbe.“

Wolff und Strecker\*\*) sagen in einer Anmerkung zu ihrer Abhandlung über die rothen Farbstoffe des Krapps: „Die Angabe Schiels, dass der sublimirte Krapp-Purpur (Purpurin) sich mit blauer Farbe in Kalilauge löse, können wir nicht bestätigen; wiederholt sublimirtes Purpurin wurde von Kalilauge mit rein hochrother Farbe aufgenommen.“ Ich habe früher schon angegeben, dass ich die der Schiel'schen widersprechende Erfahrung von Wolff und Strecker bestätigen müsse.

Auch jetzt noch steht fest, dass das sublimirte Purpurin die unveränderte Reaction des unsublimirten hat. Herr Rosa hatte sich bei den vielfachen vorgenommenen Sublimationsversuchen mit den verschiedenen erhaltenen Producten überzeugt, dass im kohligten Rückstand stets noch Farbstoff vor-

\*) A. a. O.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 75, 1.

handen sei und fand beim Uebergiessen eines solchen Purpurinrückstands mit Kalilauge, dass sich dieser blauviolett färbte. Das brachte die Notiz Schiel's in Erinnerung und gab Anlass zu weiterer Verfolgung des Verhaltens. Man konnte aus den bisherigen Beobachtungen schliessen, dass zur Hervorbringung der dem Alizarin eigenen Reaction eine Hitze erforderlich sei, welche etwas höher liegt, als die zur Sublimation nöthige, weil das Sublimat nicht, wenigstens am häufigsten nicht, der in dem Kohlenrückstand aber eingeschlossene Theil des Purpurins, der höhere Hitze erfuhr, die Reaction gab.

Es wurden mehrere Portionen Purpurin in zugeschmolzenen Röhren in ein Oelbad gebracht und auf 210 — 220° C. erhitzt und es zeigte sich, dass der sublimirte an dem obern Röhrenende angesetzte Theil des Farbstoffs nach dem Herausnehmen und Uebergiessen mit Kalilauge die blaue Reaction sehr schön zeigte, ja die Lösung war viel tiefer blau als die des gewöhnlichen sublimirten Alizarins. Auch der kohlige Rückstand gab eine blaue, wenn auch trübe alkalische Lösung, die etwas verdünnt filtrirt, und mit Salzsäure versetzt einen rothgelben Körper fallen liess, der sublimirbar und in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich war.

Fünf Röhren wurden mit Purpurin versehen und zugeschmolzen in einen Papinianischen Topf auf 150° C. erhitzt, bei dieser Temperatur eine herausgenommen und mit der Hitze allmählich gestiegen und eine Röhre um die andere weggenommen bis zuletzt auf 220° C., bei welcher Temperatur die letzte Röhre entfernt wurde. Es zeigte sich, dass die ersten Röhren nur schwach, die letzten aber stark die violette Färbung mit Aetzkali gaben.

Ein Versuch, Purpurin in überhitztem Wasserdampf, dessen Temperatur zuletzt auf 185° C. gestiegen war, zu sublimiren, ergab, dass die anfänglich übergegangenen Partien kaum verändert waren, während die letzten bei höherer Temperatur sublimirten den violetten Stich in alkalischer Lösung deutlich zeigten.

Da die blaurothe Färbung mit Alkalien die deutlichst charakterisirende Reaction des Alizarins gegenüber dem Pur-

purin ist, mag es als zulässige Conjectur erscheinen, die beschriebenen sehr deutlichen Wahrnehmungen einer Umwandlung des Purpurins in Alizarin zuzuschreiben.

Diese Umwandelbarkeit im grössern Massstabe und ohne zu starke Verluste, wäre ein für die gesammte Krappindustrie unberechenbarer Gewinn. Anzudeuten ist noch, dass möglicherweise das Einschliessen der türkischrothgefärbten Garne und Stoffe in Autoclaven, um sie einige Stunden lang einer höhern Temperatur, zum Behufe des „Schönens“ oder „Avivirens“ auszusetzen, eine Umwandlung des Purpurins in Alizarin, beziehungsweise des Purpurinlackes in Alazarinlack zum Erfolg hat. Freilich ist eine solche Annahme vor der Hand nur mit allem Vorbehalt zu machen.

### VIII. Färbeversuche.

Es wurden Zeugstücke, die für Roth, Violett, Braun (Puce) und Schwarz gebeizt waren, mit destillirtem Wasser und gleichen Gewichtsmengen der folgenden Farbstoffe zusammengebracht und zusammen auf einem Dampfbade, in der für solche Versuche gebräuchlichen Weise, einer allmählichen Zunahme der Hitze ausgesetzt. 1) Alizarin. 2) Reducirtes Alizarin. 3) Purpurin. 4) Reducirtes Purpurin. 5) Orange-farbstoff. 6) Pseudopurpurin. Nachdem die Färbung tief genug erschien, wurden die Zeugstückchen herausgenommen, in die Gläser auf 1 Centigramm Farbstoff 1 Centigramm Kreidepulver gegeben und mit neuen Stückchen Zeug gefärbt. Der ganze hiefbei bemerkbare Unterschied war, dass 1, 2, 3 und 6 nach dem Kreidezusatz stärker in die ungebeizten Stellen einschlugen als vorher.

Die erhaltenen Farben zeigten folgende Nuancen :

	Roth	Violett	Braun	Schwarz
1. <i>Alizarin</i> ,	satt, gelblicher Ton	etwas graulich	weniger satt als Purpurin	tief.
2. <i>Reducirtes Alizarin</i> ,	Durchweg dem Alizarin sehr ähnlich.			
3. <i>Purpurin</i> ,	ziemlich feurig gelblich	mehr röthlicher Stich	sehr tief	gut gesättigt.

	Roth	Violett	Braun	Schwarz
4. <i>Reducirtes Purpurin,</i>	schmutzig gelb ohne allen rothen Ton	matt gelblich	fahles Rehbraun	höchstens braun.
5. <i>Orange,</i>	Dem Alizarin ähnlich, aber weniger intensiv.			
6. <i>Pseudopurpurin,</i>	Alle Töne etwas tiefer als mit Purpurin.			

## Nach dem Kochen mit Seife.

	Roth	Violett	Braun	Schwarz
1. <i>Alizarin,</i>	feurig roth	bläulicher Stich	tiefes Rothbraun	sehr vollkommen.
2. <i>Reducirtes Alizarin,</i>	Fast nicht verschieden von Alizarin.			
3. <i>Purpurin,</i>	etwas mehr gelblich als von Alizarin	rötheres Violett als Alizarin	wie Alizarin	wie Alizarin
4. <i>Reducirtes Purpurin,</i>	rosa	matt	lederfarben trüb	nur braun.
5. <i>Orange,</i>	etwas gelblich	gräulicher Stich	weniger rothbraun als Alizarin	nicht ganz tief.
6. <i>Pseudopurpurin,</i>	Nicht von Purpurin zu unterscheiden.			

Es geht mehrerlei Lehrreiches aus dieser Tabelle hervor.

1) Dass das reducirte Alizarin sich beinahe ganz wie Alizarin verhält, wodurch die obige Beobachtung der leichten Zurückführbarkeit in Alizarin eine Bestätigung findet.

2) Dass dagegen das reducirte Purpurin auffallend verschiedene Resultate vom Purpurin giebt, indem es wenig und in allen Beizen mit grüngelblichem Stiche färbt.

3) Dass dieser Körper sich am energischsten durch Seife verändert, indem das schmutzige Gelb auf der Rothbeize in schönes Rosa umgewandelt wird.

4) Dass das Pseudopurpurin sich ganz ähnlich wie Purpurin verhält, ja fast etwas besser als dieses; die Zusammensetzung beider liess erwarten, dass sie sich auch beim Färben gleich verhalten.

## 2) Ueber die vergleichungsweise Verseifbarkeit der starren und flüssigen Glyceride (des Palmitins, Stearins und Oleïns)

findet sich, gelegentlich der Besprechung des „Globularzustandes“ der Fette beim Verseifungsprocess eine Notiz von Knapp in Dingl. polyt. Journ. 180, 314, welche darum von besonderem Interesse ist, weil sie eine über diese Frage entstandene Controverse ihrer Lösung näher zu bringen scheint. Knapp beschreibt einen von ihm angestellten Versuch, der darin bestand, dass er Talg in Aether löste, diese Lösung auf eine Natronlauge von 20 p.C. Natrongehalt goss und das Ganze stehen liess, wodurch sich drei Schichten bildeten: „zu unterst die gelbe Lauge, darüber eine im Ansehen dem Opodeldoc ähnliche warzige Zwischenlage, die dem Schütteln widerstand, ohne zu zerreißen; obenauf eine Schicht Aether, reichlich Talg enthaltend \*), der auch nach längerer Zeit nicht verschwand.“ Zu dieser Beschreibung macht er die folgende Anmerkung:

Werden die festen Neutralfette (Palmitin etc.) schon früher verseift als die flüssigen (Oleïn)?

Diese Frage wird verneint von Maskelyne\*\*). Er sagt: Da bei der Verseifung des Pflanzentalg's zuerst vorzugsweise das Oleïn zerlegt wird, so lässt sich auch hierauf ein Verfahren zur Darstellung von reinem Palmitin gründen, indem man den Pflanzentalg mit nur wenig wässrigem Kali kocht und das unzerlegt gebliebene Palmitin öfters umschmilzt und mit heissem Wasser auszieht, und dann wiederholt umkrystallisirt.

In Gmelin's Handbuch 7, 1509 und 1510, finden sich dicht neben einander zwei widersprechende Angaben. Die eine besagt: Das Oelfett (Trioleïn) wird durch Alkalien leichter verseift, als Talg und Trockenfett, während die andere

\*) Es ist bemerkenswerth, dass dieser unverseifte Rückstand nicht mehr den anfänglichen Schmelzpunkt des Talges, sondern einen Schmelzpunkt besitzt, der so tief unter dem des Talges liegt, dass der Rückstand kaum zum Gestehen zu bringen ist. Anm. v. Knapp.

\*\*) Jahresbericht der Chemie, Jahrg. 1855, p. 520; auch pharm. Centralblatt, Jahrg. 1855, p. 417. Auszug aus Quarterly Journ. of the Chemic. Society. Vol. VIII, p. 1—14.



heisst: wird Olivenöl 24 Stunden mit kalter Natronlauge hingestellt, so bleibt das Triolein allein *unverseift* übrig. (Kerwick.) Seite 1543, beim Stearin heisst es: Bei der schwieriger als bei dem Olein erfolgenden Verseifung des Stearins werden 95,5 p.C. Stearinsäure etc. erzeugt. (Heintz.)

Eingedenk dieser widersprechenden Angaben musste ich die Notiz Knapp's für wichtig genug halten, um seine beiläufige Beobachtung genauer zu verfolgen.

Herr Jokisch aus Moskau wiederholte den Knapp'schen Versuch, ganz wie er von diesem Chemiker beschrieben wurde. Der Schmelzpunkt des Talges, der angewandt wurde, war 49° C. Die Natronlauge wurde gelblich, die Seifenschicht bildete sich ebenfalls. Die Flasche wurde so gut als möglich verschlossen gehalten und vor Verdunstung von Aether geschützt. Nach dem 1., 2. und 3. Tage, nach einer Woche, nach zwei Wochen und nach drei Wochen wurde etwas von der ätherischen Lösung abgehoben und nach dem Verdunsten des Aethers auf den Schmelzpunkt untersucht. Die Flasche aber wurde immer wieder wohlverschlossen zur Ruhe gestellt, Der Schmelzpunkt des unverseiften Fettes blieb stets unverändert: 49° C.

Weil es denkbar war, dass die Menge der gebildeten Seife im Vergleich zu dem Fette zu gering war, um durch Palmitin- und Stearinsäureentzug den Schmelzpunkt wesentlich herabdrücken zu können, wurde die Seifenschicht herausgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen fetten Säuren wurden mit Aetzammoniak verseift, die Ammoniakseife mit Bleizucker zerlegt, die Bleiseife gut getrocknet, dann mit Aether behandelt, und zuletzt, sowohl der in Aether gelöste als der ungelöste Theil nochmals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Quantitäten der so ausgeschiedenen flüssigen und festen fetten Säuren wurden, weil zu vieles verloren worden war, nicht bestimmt, allein die Menge der Oelsäure war jedenfalls nicht so unbedeutend, dass der Versuch Andeutung gäbe, es seien vorzugsweise die starren Säuren in die Verseifung eingegangen. Vielleicht löst sich der Widerspruch dieser Versuche und des Knapp'schen dadurch, dass bei letzteren etwas Aether ver-

dunsten und auf die Seifenschicht sich eine entsprechende Menge Stearin niederschlagen konnte?

Um von einer andern Seite das Anziehungsvermögen der Oelsäure und Stearinsäure gegen Alkali zu ermitteln, veranlasste ich Herrn Jokisch, reine Natronölseife darzustellen, diese in Alkohol zu lösen und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung käuflicher Stearinsäure (Schmelzpunkt  $57^{\circ}$  C.) zu mischen. Nachdem einige Tage in gelinder Wärme digerirt worden war, wurde der Weingeist abdestillirt, auf den Rückstand Wasser gegossen, damit erwärmt und die aufschwimmende Fettschicht abgehoben. Dieselbe wurde mehreremale mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Erkalten ihr Schmelzpunkt bestimmt, er war unverändert  $57^{\circ}$  C. geblieben. Die Seifenlösung wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene fette Säure war bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz klare gelbliche Flüssigkeit. Die Stearinsäure hatte in diesem Versuche die Oelsäure nicht ausgetrieben. Aus beiden Versuchen geht ein stärkeres Anziehungsvermögen der Stearinsäure zu dem Alkali nicht hervor.

### 3) Weinanalyse.

Das bekannte Verfahren von Berthelot und Fleurier\*) zur Bestimmung des Weinstein, der freien Weinsäure und der übrigen im Weine sich findenden Säuren ist als Methode so sinnreich und neu und brachte so überraschende Resultate zu Tage, dass sie die Aufmerksamkeit in hohem Grade verdient. Theils um die von den beiden Entdeckern desselben an französischen Weinen beobachtete Constitution auch an andern Weinen zu controliren, theils um einige unaufgeklärte Punkte der Methode etwas genauer zu untersuchen, hat Herr Jokisch auf meinen Wunsch die Analyse eines Markgräfler Weissweines vorgenommen.

Es ergab sich hierbei, dass auch dieser Wein sehr viele andere Säuren im Vergleich zur Weinsäure enthielt. Berthelot und Fleurier erhielten in einem Weine, den sie als Beispiel anführen:

\*) Vgl. Schweiz. polyt. Zeitschr. 1864, p. 15; dies. Journ. 93, 15.

1. Totalsäure, äquivalent krystallisirte Weinsäure	0,74 p.C.
Der Markgräfler . . . . .	0,795 "
Davon fanden sie Weinsäure (frei und als Weinstein) . . . . .	0,16 "
Im Markgräfler wurde gefunden . . . . .	0,434 p.C. Weinstein,
und freie Weinsäure . . . . .	0,068 p.C.

Diess entspricht zusammen 0,241 p.C. Weinsäure, es bleibt daher für andere Säuren  $0,795 - 0,241 = 0,554$  p.C. anderer Säuren, während jener französische Wein 0,58 anderer Säuren enthielt.

Es stimmt also erstens, dass der von Herrn Jokisch untersuchte Wein ungefähr eine Weinsteinmenge enthält, die dem Sättigungsverhältniss des etwas weingeisthaltigen Wassers entspricht. Berthelot und Fleurier fanden, dass dieses Verhältniss sich äusserst selten überschritten finde. In einer Flüssigkeit, die aus 90 Wasser und 10 Alkohol bestand, blieb 0,3 p.C. Weinstein gelöst. Freie Säuren, wenn nicht in sehr grossem Ueberschuss vorhanden, ändern diess Verhältniss nicht wesentlich, wie die französischen Chemiker beobachteten.

Weil der in Aetheralkohol erfolgende Niederschlag als doppelt weinsaures Kali aus der durch Titirung gefundenen darin enthaltenen Weinsäure berechnet wird, wünschte ich zu erfahren, wie gross etwa der Fehler sei, da der Niederschlag ohne Zweifel auch andere weinsaure und vielleicht andere Salze enthielt. Herr Jokisch untersuchte den Niederschlag und fand darin 2,76 p.C. Kalk, was 16,59 saurem weinsauren Kalk entspricht, welches wohl als das im Weine, der freie Säure enthält, vorkommende Kalksalz angesehen werden kann. Die 2,76 p.C. Kalk würden also ( $\text{CaO} = 28$ ,  $\text{KaO} = 47$ ) ungefähr 4,67 Kali entsprechen, der Unterschied also etwa 2 p.C. von Weinstein betragen, ein Fehler, der nicht grösser ist, als der durch unvollkommene Fällung des Weinstains in Aetheralkohol entstehende. Immerhin kann er berücksichtigt werden.

Berthelot und Fleurier empfehlen endlich das Barytwasser als Normalflüssigkeit für die Säurebestimmungen. Da diese in den Laboratorien nicht gebräuchlich, auch schwerer haltbar ist als normale Aetznatronlauge, hat Herr Jokisch

auf mein Ersuchen das Verhalten des Barytwassers mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatron verglichen. Die Erscheinungen hatten beim Baryt nichts, was diesem den Vorzug gäbe. Die Resultate fielen bei Natronlauge etwas höher aus.

Es wurde nämlich durch

Normalbaryt	$\frac{1}{10}$ Normalnatron erhalten
0,434 p.C. Weinstein	0,479 p.C. Weinstein
0,068 p.C. Weinsäure	0,071 p.C. Weinsäure.

Die Unterschiede sind also erst in den Hundertelsprocenten des Weinsteingehalts bemerkbar.

#### 4) Notiz über die Chlormagnesia (unterchlorigsaurer Bittererde) als Bleichmittel.

Man findet nicht selten für das Bleichen zarterer Stoffe die Lösung der Chlormagnesia an der Stelle des entsprechenden Natron-, Kali- oder Kalksalzes oder des Chlorwassers empfohlen, ohne dass angegeben wäre, worin wohl der Vortheil zu suchen sei. Als einfachstes Mittel der Darstellung wird die Fällung klarer Chlorkalklösung durch Bittersalzlösung vorgeschrieben. Durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Suspension gebrannter Magnesia kann das bleichende Magnesiasalz auch gewonnen werden; der erstere Weg ist indess der einfachere und wohl auch der billigere. Um eine Chlormagnesialösung mit einer Chlorkalklösung von gleicher Stärke in ihrem Verhalten vergleichen zu können, habe ich Herrn Jokisch aus Moskau bestimmt, die folgenden Versuche anzustellen.

Zuerst wurde eine klare Chlorkalklösung dargestellt. Ein gewisses Volum derselben wurde einerseits mit einem gleichen Volum Wasser, andererseits mit einem gleichen Volum Bittersalzlösung unter starkem Schütteln gemischt, so dass nach Absitzenlassen des Gypses gleiche Volumina der beiden Flüssigkeiten gleiche Mengen bleichenden Chlors, was chlorometrisch bestimmbar war, enthielten.

Es wurden nun

1) In gleiche Maasse der stark verdünnten Flüssigkeiten indigblau-gefärbte Stücke von Wollenstoff gebracht und beob-

achtet, dass die Entfärbung in der Chlormagnesia rascher vor sich ging als im Chlorkalk.

2) Gleiche Volumina beider Bleichlösungen wurden in offenen Gläsern drei Tage lang neben einander stehen gelassen und dann chlorometrisch untersucht. Das wirksame Chlor der Chlormagnesia verhielt sich zu dem des Chlorkalks wie 48:65. Die erstere Flüssigkeit war also, sich selbst überlassen, die leichter zersetzbar.

3) Da der Chlorkalk, als Nebenwirkung des Kalks, beim Bleichen von Stroh eine vorgängige Bräunung hervorbringt, wurde auch Stroh in beiden Flüssigkeiten zu bleichen versucht. Bei Chlormagnesia trat die Bräunung nicht ein, das Stroh bleichte sich etwas schneller und schien auch etwas fester geblieben zu sein als das im Chlorkalk gebleichte.

Diese nach verschiedenen Richtungen bessern Resultate, scheinen zurückführbar zu sein, theils auf die leichtere Zersetzbarkeit der unterchlorigsuren Magnesia als des Salzes mit schwächerer Basis, theils auf die Unlöslichkeit der Magnesia in Wasser und das Fehlen der Nebenwirkungen einer ätzenden alkalischen Erde.

Es wurde bei den Versuchen bemerkt, dass Bittersalz vorkommt, das ziemlich viel Mangansalze enthält. In diesem Falle tritt Röthung der Lösung unter Schwächung der Bleichkraft ein.

---

5) Ueber die Sauerstoffaufnahme der Zinnbleilegirungen ist meines Wissens nicht vieles bekannt, obschon die Frage, in welchem Verhältniss jedes der Metalle beim Erhitzen an der Luft Oxyd bilde, nicht ohne Interesse ist. Einmal lässt sich hierbei ein Schluss ziehen auf die vergleichsweise Oxydirbarkeit der beiden Metalle; es kann ferner beim häufigen Umschmelzen eine Veränderung in der Zusammensetzung des nicht oxydirten Theiles stattfinden, und kann beim Erzeugen des zu Email dienenden Oxydgemisches, falls nicht die ganze Legirung in Oxyd umgewandelt wurde, ein Gemenge entstehen, in welchem die beiden Bestandtheile anders vertheilt sind, als in der Legirung. Herr Crinsoz stellte aus gegebenen Legirungen der beiden Metalle auf meine Veranlassung durch

Erhitzen an der Luft und Umrühren das Oxydationsproduct dar und trennte diess durch Schlämmen von dem nicht oxydirten Metall und analysirte.

Die Resultate waren:

Die Legirung bestand:	Das Oxydgenenge enthielt:
I. Sn = 86,90	Sn = 96,09
Pb = 13,10	Pb = 3,91
II. Sn = 61,24	Sn = 64,60
Pb = 38,76	Pb = 35,40
III. Sn = 41,41	Sn = 41,90
Pb = 58,59	Pb = 58,10
IV. Sn = 12,42	Sn = 27,73
Pb = 86,58	Pb = 72,27

Es zeigt sich also, dass stets das Zinn mehr der Oxydation unterliegt als das Blei. Die beiden Metalle verhielten sich unter diesen Umständen also ähnlich wie in Flüssigkeiten. Verdünnte Essigsäure soll ja aus solchen Legirungen, wenn sie nicht grossen Bleiüberschuss enthalten, nur Zinn lösen. In der elektrischen Spannungsreihe verhält sich das Zinn auch als das positivere gegenüber dem Blei.

Wenn obige Zunahme des Zinns in den analysirten „Aschen“ nicht in Beziehung steht zum Zinngehalte der Legirungen, so kommt diess jedenfalls daher, dass ungleiche Quantitäten Asche in den einzelnen Versuchen erzeugt wurden. Je grösser die Menge des oxydirten Theils im Vergleiche zum nichtoxydirten ist, um so mehr muss begreiflicher Weise dessen Zusammensetzung mit derjenigen des Metallischgebliebenen correspondiren, da zuletzt sowohl alles Zinn als alles Blei in die Asche eingeht.

## 6) Ein gelber krystallinischer Farbstoff,

im Indigo vorkommend, wurde jüugst im technischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums beobachtet. Herr Crinsoz von Morges stellte, zum Behufe der Indigprüfungs-methode von Ullgren, Indigblau durch Behandeln von Bengalindigo mit Weingeist und Kali und Sublimation dar. Es ergab sich zu Anfang der Erhitzung zwischen zwei Uhrgläsern ein goldgelber, in feinen Nadeln anschliessender Anflug, der aber, wie spätere Versuche erwiesen, sich auch aus dem rohen Ben-

galindigo, jedoch nicht so rein, sondern etwas vermengt mit einer mehr bräunlichen, ölartigen Flüssigkeit, erhalten lässt.

Die Temperatur der Verflüchtigung liegt bei ungefähr 130° C. Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem etwas mehr löslich, ohne dass er dem Wasser saure oder alkalische Reaction ertheilt. Die Lösung in Weingeist enthält sehr wenig von dem Körper, ist grüngelb gefärbt und wird entfärbt durch Natronlauge, nicht durch Ammoniak. In wässriger Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure löst er sich, Wasser fällt nicht die schwefelsaure Lösung, doppelt chromsaures Kali und Schwefelsäure verändern diese nicht. In Salpetersäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe. Dieselbe enthält keinen Stickstoff, wenigstens konnte mit Natronkalk in einer freilich sehr kleinen Menge der gelben Nadeln kein solcher nachgewiesen werden. Zur Analyse wurde bis jetzt zu wenig davon erhalten. Dieser gelbe Körper ist nicht der gleiche, den Berzelius bei der Destillation von Indigroth erhielt. Jener löst sich auch in starker Aetzlauge nicht und wird durch Salpetersäure augenblicklich roth.

---

### XXXIII.

#### Ueber die Niederschläge in den Weinen.

Im Verlauf seiner weitem Studien über die Weine hat Pasteur (Compt. rend. t. 60, 1109) auch die Niederschläge, welche in dem auf Flaschen gefüllten Wein sich zu bilden pflegen, untersucht.

Dieselben bestehen theils aus krystallinischen Theilen, nämlich weinsauren Salzen des Kali's und Kalks, theils aus amorphen. Erstere sind in der Regel schwer, haften niemals an der Glaswand und setzen sich leicht zu Boden mit Ausnahme des nur selten, doch bisweilen in seidenglänzenden Nadeln abgeschiedenen Weinstein. Ihr Einfluss auf die Qualität des Weins ist so gut wie Null, eben so wenig beeinträchtigen sie die Klarheit wesentlich.

Die amorphen Niederschläge dagegen gehören dem

Farbstoff des Weins an und zeigen sich unter dreierlei Formen.

1) In durchscheinenden gelbbraunen, bisweilen violetten Blättchen ;

2) in rothbraunen oder violetten, dicht an einander liegenden Granulationen ;

3) in Körnern von solcher Regelmässigkeit, dass man sie für Zellen zu halten geneigt ist.

Alle drei Arten sind oft vereint und haften so fest an der Glaswand, dass man den Wein ganz klar abziehen kann. Sie beeinträchtigen daher die Klarheit nicht und wenn auch der Wein in Folge ihrer Bildung etwas an Farbe verliert, so verbessert er sich doch dadurch an Güte. Es wäre sehr wünschenswerth und steht nach des Vfs. neuer Methode auch in Aussicht, dass man diese Niederschläge schon auf dem Fass hervorrufen kann.

Die Ursache für die Entstehung der weinsäuren Niederschläge liegt theils in Temperaturveränderungen, theils in Modificationen der Zusammensetzung. Die amorphen dagegen verdanken ihre Bildung der Einwirkung des Sauerstoffs. Diess letztere hat der Vf. durch Experimente erhärtet, in denen er verschiedene Weine ohne oder mit Luft in Röhren einschmolz, vorausgesetzt, dass sie von Ferment oder dessen Keimen frei waren. Die Röhren ohne Luft enthielten nie einen Niederschlag, die mit Luft stets und zwar entsprechend der Menge der letzteren und der gleichzeitigen Einwirkung des Lichts, aber auch im Dunkeln bilden sie sich, wiewohl langsam. Der Zutritt der Luft in die Tonnen oder Flaschen, die mit Wein gefüllt sind, geschieht entweder durch die Poren des Holzes oder durch die Pfropfen oder beim Umfüllen.

Bei dieser Farbstoffabscheidung blasst die Farbe des Weins ab und er bekommt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, wie der gekochte oder auf Reisen gewesene. Der Vf. erklärt sich die schnellere und stärkere Veränderung des weit über's Meer transportirten Weins aus der stärkeren Berührung mit Sauerstoff in Folge des Durchschüttelns im Fass, wobei häufige schroffe Wechsel des innern Drucks stattfinden und darum schneller Austausch des Stickstoffs und der Koh-



lensäure gegen Luft. In Flaschen müsste sich also der Wein unversehrt erhalten. Weine, die auf 60°—80° erhitzt werden, setzen nichts ab und nehmen nicht den Geschmack des gekochten an.

Eine dritte Art Niederschlag, und zwar die gefährlichste, besteht aus kryptogamischen Vegetationen, welche alle jene früher beschriebenen Krankheiten (s. dies. Journ. 93, 171) hervorrufen. Diese Ausscheidungen haften nicht an der Gefäßwand, wenn sie nicht von den vorher beschriebenen überlagert sind, sondern sie verursachen bei der geringsten Bewegung des Gefäßes eine Trübung von beträchtlichem Umfang, da sie ausserordentlich leicht sind. Sie sind gefährlich, sowohl wegen der chemischen Zersetzung, die sie hervorrufen, als wegen der Neubildung gewisser Substanzen und der Schade, den sie veranlassen können, ist unberechenbar. Die meisten Weine sind von ihnen behaftet und sie sind die indirecte Ursache von den hohen Preisen feiner Weine. In einer frühern Mittheilung hat der Vf. Mittel angegeben, sich gegen den Nachtheil dieser Fermente zu schützen.

---

### XXXIV.

#### Ueber Conservirung und Verbesserung der Weine.

Indem Pasteur in Folge seines Studiums der verschiedenen Fermente des Weins (dieses Journ. 93, 171) auf verschiedene Mittel sann, die schädlichen Einwirkungen derselben zu verhüten und unter diesen als das bequemste und sicherste die Anwendung der Wärme ausfindig machte (Compt. rend. t. 60, 899) hatte dasselbe Mittel zur Verbesserung rücksichtlich der Haltbarkeit schon längere Zeit vorher de Vergnette-Lamotte angewendet (Compt. rend. t. 60, 895). Dieser Weinbauer hatte auf Grund der Erfahrung, dass ein nach Calcutta verschickter und von dort zurückgebrachter Burgunder mit Ausnahme der Farbe nichts an seiner Güte verloren, einige Versuche gemacht, durch Anwendung von Wärme die aufgefüllten Weine haltbarer zu machen, weil er von dem Gesichtspunkt ausging, dass die Wärme bei jener Sendung

nach den Tropen die wohlthätige Einwirkung gehabt hätte. Er setzte also eine Anzahl Flaschen eines Burgunders mit 12,8 p.C. Alkohol von schön violettrother Farbe zwei Monate einer Temperatur von höchstens 50° aus und lagerte den Wein nachher im Keller. Der Geschmack desselben war nicht mehr fruchtartig, sondern wie der von spanischen Weinen, und seine violette Farbe war verloren gegangen. Bei Fortsetzung des Experiments gelangte man endlich zur völligen Entfernung der rothen Farbe, er nahm die Farbe der Zwiebelschalen an, und sein Geschmack wurde ein ganz anderer als der des un-erhitzten, der nach einiger Zeit durch die Mycodermen krank wurde. Die Wärme hatte also den Wein gerettet und der Vf. sieht hierin künftig ein treffliches Mittel jener unheilvollen Verwüstungen, welche 1859 das Beaujolais und 1861 den Süden heimgesucht, vorzubeugen. Er spricht seine Ansicht dahin aus, dass durch Niederschlagung des Farbstoffs auf die Gefässwände die Bildung der Mycodermen verhindert werde.

Wenn der Wein die Wirkung der Wärme erleiden soll, so versteht es sich von selbst, dass die Flaschen nicht bis unter den Propfen voll sein dürfen, denn die Ausdehnung der Flüssigkeit würde Sprengung der Flasche oder Herauswerfen des Korkes veranlassen. Andererseits sei es gut, nicht zu viel Luft darin zu lassen, um die Entstehung der Essiggäh- rung zu verhüten. Pasteur dagegen hat die Erfahrung ge- macht, dass bis unter den Propfen gefüllte und mit Bindfaden zugebundene Flaschen ganz wohl erhitzt werden können, ohne dass die Flasche gesprengt wird. Der Kork hebt sich nur, der Bindfaden hält fest und nacher drückt man den Kork wieder in den Hals der Flasche und verpicht sie.

Während Pasteur und auch Lamotte ihre Versuche in geheizten Kästen machten, schlägt letzterer auch als genü- gend die Sommerwärme des Juli zu benutzen vor, indem man die Flaschen unter dem Speicherdach aufschichtet, dabei aber nur 2 Jahre alte Weine wählt. Für die Burgunderweine hält er die Anwendung der Wärme nur dann anwendbar, wenn sie auf Flaschen sind, denn in Tonnen soll leicht Essig- gäh- rung eintreten.

In einer späteren Mittheilung fasst Pasteur (Compt. rend. t. 61, 275) die schon früher (dies. Journ. 93, 160) angeführten Wirkungen des Sauerstoffs auf den Wein zusammen und hebt von Neuem als Resultat seiner weiteren Forschungen hervor, dass nur der Sauerstoff es sei, der den Wein aus jungen zu alten mache, ihn reife. Dabei aber ist die Entstehung von kryptogamischen Parasiten unvermeidlich und diese sind die Ursache seiner späteren Verderbniss, wenn nicht ihre Keime zerstört werden. Dazu gibt es kein besseres Mittel als Erwärmung des Weins auf 60—70° während einiger Minuten, wobei er weder seine Farbe (dagegen sprechen die früheren Angaben), noch sein Bouquet verliert und keinen Absatz bildet. Sein Geschmack bleibt dabei so unverändert, dass feine Weinkenner den erhitzten vom unerhitzten kaum unterscheiden können und seine Haltbarkeit lässt nichts zu wünschen übrig. Eine Probe desselben Weins, nicht erhitzt, hatte nach 3 Monaten einen dicken schwebenden Bodensatz und unangenehmen Geschmack. Selbst in halbgefüllten Gefässen wird der erhitzte Wein nicht sauer, auch wenn er 30—35° C. bekommt.

In seiner Schrift über die Erhaltung der Weine hat Pasteur (Compt. rend. t. 61, 866) de Vergnette-Lamotte als Ersten erwähnt, der die Anwendung der künstlichen Wärme in dieser Rücksicht versucht hat. Es ist aber später zu ersehen, dass diess nicht richtig sei, sondern dass schon Appert in seinem traité des conserves analoge Versuche mittheilt. Dieser Experimentator schickte einige, auf 17° C. erhitzte Flaschen Beaune nach St. Domingo und verglich sie nach ihrer Rückkunft mit Proben desselben aber unerhitzten Weins, die in Frankreich geblieben waren. Die in Domingo gewesene war ungleich feiner als die in Frankreich aufbewahrte Probe.

## XXXV.

## Mittheilungen aus der Chromometrie.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

## I. Chromometrische Methoden.

## A. Beleuchtung.

a) *Fensterladen*. In den letzten Jahren habe ich ausschliesslich das directe Sonnenlicht benutzt. Ich stelle jetzt das Chromometer so nahe als möglich am Fenster, in der Fensternische auf dem sogenannten Fensterbrett, oder, wenn dieses zu schmal ist, auf einem feststehenden Tischchen unmittelbar davor auf. Das Sonnenlicht wird mittelst einer Blechtafel, welche mit 3 horizontalen und 2 verticalen Reihen von Oeffnungen verschiedener Gestalt und Grösse versehen ist, eingelassen.

Die 2 untersten Oeffnungen sind kreisrund mit 60 Mm. Durchmesser und stehen etwa 100 Mm. vom untern Rand der Blechtafel ab. Ungefähr 30 Mm. höher sind 2 ebenfalls kreisrunde Oeffnungen von 75 Mm. Durchmesser eingeschnitten und abermals 30 Mm. höher befinden sich 2 elliptische Oeffnungen von 60 Mm. horizontalem und 90 Mm. verticalem Durchmesser.

Diese 3 Paar Oeffnungen bilden 2 verticale Reihen mit einem Abstand der Mittelpunkte von ungefähr 240 Mm. Alle Oeffnungen können mittelst Blechschiebern, welche in ober- und unterhalb aufgelötheten Falzen leicht verschiebbar sind, lichtdicht verschlossen werden.

Die Blechtafel selbst ist statt der untern Glastafel in dem Fensterflügel eingesetzt, vor welchem die Untersuchungen vorgenommen werden. Ihre Oeffnungen gestatten bei verschiedenem Sonnenstand gleichzeitig mit 2 Chromometern zu arbeiten, ohne dass letztere ihren Platz wesentlich zu verändern brauchen.

Gut ist es, wenn man über Fenster nach Osten, Süden und Westen, schlimm, wenn man nur über ein Fenster nach Osten oder Westen disponiren kann.

b) *Lichtschirme*. Um das Auge vor blendendem Lichtreflex zu schützen, bindet man an das Fussgestell des Chromometers einen 150 Mm. breiten und 200 Mm. hohen Pappschirm, der so ausgeschnitten ist, dass er den freien Zutritt des Sonnenlichts zum Spiegel nicht hindert.

Nach oben verlängert man den Schirm beliebig mittelst eines Stückes steifen grauen Papiers, welches zwischen Pappschirm und Noniuscylinder lose eingeschoben wird. Unter Umständen macht sich auch das Bedürfniss eines schmalen Pappschirms oberhalb des Lichtventiles in der Blechscheibe fühlbar, z. B. wenn das Auge des Beobachters von unten her durch Schneelicht geblendet wird. Es sind ausserdem kleine freistehende Pappschirme zuweilen recht nützlich.

c) *Verdunkelung des Zimmers*. Je finsterner der Arbeitsraum ist, desto sicherer lassen sich die Neutralisationsfarben im Chromometer beobachten. — Aber um so schwieriger ist es auch, die nöthigen Ablesungen, Aufzeichnungen und am Apparat nöthigen Handarbeiten vorzunehmen. Am besten wäre es, wenn die letztgenannten Aufgaben von einer andern Person ausgeführt würden. Ist man aber auf sich allein angewiesen, so muss man sich mit einem vermittelnden, möglichst farblosen Halbdunkel begnügen.

Man schliesst zu dem Zwecke alles Licht vom Fenster bis über Mannshöhe sorgfältig ab und dämpft das Licht vom übrigen Theile des Fensters mittelst weisser Papier- oder Battistgardinen. Besser noch ist es, das ganze Fenster bis auf einen kleinen Theil am obern Ende dicht zu verhüllen und ein hinreichend starkes Strahlenbündel auf einen gegen das Fenster geneigten weissen Schirm an die Decke oder Rückwand des Zimmers reflectiren und zerstreuen zu lassen.

Um jeder Zeit darüber sicher zu sein, dass der Himmel wenigstens vor der Sonne wolkenfrei ist, stelle man eine Wache aus, da die eigene Ausschau aus dem verdunkelten Zimmer nach der Sonne die Sehnerven allzustark erschüttert.

d) *Schiefstellung*. Für Beobachtung mit directem Sonnenlicht hatte die anfängliche Form des Spiegelkästchens, die freilich auch nur für Benutzung des zerstreuten Wolkenlichts berechnet war, die Unzuverlässigkeit mit sich, dass der Spiegel

bei hohem Sonnenstand und verticaler Aufstellung des Chromometers durch dieses selbst beschattet wurden. Man half sich zunächst durch Schiefstellung des Apparates mittelst eines untergelegten kleinen Brettchens, an welchem 2 ganz kurze feste und ein längerer vertical verstellbarer Fuss angebracht waren und veränderte bei Gelegenheit das Spiegelkästchen dahin, dass theils seine Diaphragmabdeckung an der Vorderseite so weit als möglich abgeschnitten, theils der Abstand zwischen Diaphragma und Spiegel etwas vergrößert wurde.

Für Gegenden mit über  $60^\circ$  Polhöhe sind die letzterwähnten Veränderungen des Chromometers bei höchstem Sonnenstand ausreichend. Für geringere Breitengrade muss man ausserdem seine Zuflucht zur Schiefstellung nehmen. Durch wenig Wachs verhindert man das Abgleiten der Complementärplatte und Contrastscheibe, wenn man nicht vorzieht, einen besonderen Halter für dieselben anzuwenden.

e) *Lichtconcentration*. Da die chromometrischen Beobachtungsfehler im umgekehrten Verhältniss zur Stärke des verwendbaren Lichtes abnehmen, so muss man darauf bedacht sein, eine möglichst intensive Lichtquelle sich zu verschaffen. Eine Lupe oberhalb des Indexröhrchens erleichtert die Auffindung des Neutralisationspunktes, indem sie das ganze Gesichtsfeld mit dem Bilde der Sonne ausfüllt, schwächt aber in gleichem Maasse die Intensität. Bei starker Lichtabsorption ist man daher genöthigt, die Neutralisation nach der Farbe des unvergrößerten Sonnenpunktes (denn grösser als ein mittlerer Stecknadelkopf erscheint das Sonnenbild im Chromometer nicht) zu beurtheilen. In diesem Falle vertauscht man die Lupe mit einem fein durchbohrten Kartenblatt.

Einschaltung einer lichtsammelnden Convexlinse und einer die Strahlen wieder parallelisirenden Concavlinse zwischen Spiegel und Objectglas steigert die Lichtintensität zu wenig im Verhältniss zur Complication.

Anwendung eines concaven statt des planen Spiegels mit strahlenparallelisirender Linse im Diaphragma giebt nur bei hohem Sonnenstande befriedigende Resultate.

Wenn man mit concentrirtem Sonnenlicht arbeiten will,

wird man sich wohl eines Heliostaten mit Sammelapparat bedienen müssen, von welchem die concentrirten und wieder parallelisirten Strahlen auf den Planspiegel des Chromometers geworfen werden, wie jetzt die directen Sonnenstrahlen, vorausgesetzt, dass man nicht vorzieht, das Chromometer nach Art eines astronomischen Fernrohres umzugestalten. In beiderlei Weise verliert das Chromometer an Bequemlichkeit und Billigkeit.

Wahrscheinlich wird man in Zukunft für hohe Intensitäten künstliches Licht benutzen lernen. Vorläufig giebt es hinreichend viele Fragen, welche nach der gegenwärtigen einfachen Methode mit directem Sonnenlicht gelöst werden können.

### B. Contrastscheiben.

Die Aufsuchung des Neutralisationspunktes wird durch Benutzung von Contrastfarben wesentlich gefördert. Wie früher erwähnt, kann man sich für diesen Zweck farbloser biplaner Glasplättchen von verschiedener Dicke bedienen, welche auf dem Boden des Objectcylinders so ausgelegt werden, dass sie für die Hälfte des Gesichtsfeldes die wirksame Flüssigkeitssäule um ihre Dicke verkürzen.

Man kann aber auch ausserhalb der Objectflüssigkeit durch entsprechend gefärbte Glasplatten die Complementärplatte für das halbe Gesichtsfeld ein wenig verstärken oder abschwächen.

Für Untersuchungen bei zerstreutem Tageslicht ist die erstere Methode vorzuziehen, denn es ist leichter, sich biplane reine gefärbte Glasplättchen zu verschaffen, als buntes Glas von zweckmässiger Nuance und Intensität.

Für Beobachtung bei directem Sonnenlicht aber, wobei oberhalb des Indexröhrchens eine Lupe \*) angewendet wird, kann man gefärbte Contrastscheiben kaum entbehren, da die

\*) In den letzten drei Jahren habe ich mancherlei Lösungen bei directem Sonnenlicht und mit Hilfe einer Sammellinse beobachtet, ohne nur ein einziges Mal vom Wärmefocus auf der Netzhaut unangenehm berührt zu werden. Ich erwähne diess, weil Tyn dall neuerdings in einem besonderen Versuche nachgewiesen hat, dass die Netzhaut gegen Wärmestrahlen gefühllos oder gewissermaassen blind ist. Dagegen

ungefärbten innerhalb der Objectflüssigkeit auf dem Boden des Objectcylinders nur ausnahmsweise in oder nahe dem Focus der Lupe liegen und deshalb gewöhnlich nicht deutlich zu erkennen sind. Ihre Begrenzung aussen an der Bodenplatte des Indexröhrchens aber, wo der Abstand von der Lupe constant wäre, stösst auf zu viele praktische Schwierigkeiten.

Umgekehrt ist die Beschaffung passender gefärbter Contrastscheiben für Beobachtung mit directem Sonnenlicht weniger umständlich, als man im Voraus anzunehmen geneigt ist. Die Hauptsache ist, dass man möglichst reines und helles Glas wählt, von einer Intensität, welche den 100. bis 150. Theil derjenigen der Complementärplatte ausmacht. Auf die Nuance kommt es weniger an, eben wegen der verhältnissmässig geringen Intensität der Contrastscheibe; denn sollte die Nuance auch um ein Viertel abweichen, so macht das für  $\frac{1}{150}$  nur  $\frac{1}{600}$  aus, d. h. einen Bruchtheil, der weit innerhalb der gegenwärtigen Fehlergrenze liegt.

Mit einem schwach rothen, gelben, grünen und blauen Glase reicht man für alle Fälle aus; man kann sich sogar mit 2 Gläsern behelfen. Die Intensität bestimmt man so, dass man den Einfluss einer grösseren Anzahl (z. B. 10) Plättchen derselben Glasart über einander gelegt, auf die wirksame Säule einer möglichst vollkommen parallelen oder auch complementär gefärbten Lösung feststellt. Die Intensität zu kennen, ist übrigens nur nöthig, wo es sich um Untersuchung einer gewissen Lichtquelle handelt.

### C. Complementärringe.

Es ist oft die Aufgabe zu lösen, zwei oder mehrere Flüssigkeiten auf ihr gegenseitiges chromometrisches Verhältniss ohne Vermischung zu untersuchen. Für diesen Zweck wurden die Chromometer bald nach ihrer ersten Construction durch Hinzugabe des „Complementärcylinders“ mit Einsatzring, Deckel und Messingmantel berührt (s. dies. Journ. 66,

---

kann ich nicht genug ermahnen, vor Benutzung der Lupe zuzusehen, dass nicht der Focus des ungeschwächten Sonnenlichts auf die Netzhaut geleitet werde. Die sonst unfehlbar entstehende gewaltsame Blendung könnte im Wiederholungsfalle zur Erblindung führen.



195). Ich begnügte mich damals mit einem einzigen Einsatz- oder Complementärring von 20 Mm. Höhe, habe mir aber seit der Zeit mehrere Sätze verschieden hoher Ringe zugelegt. Wenn man 3 oder 4 Sätze von je 5 Ringen zu *ungefähr* 4, 5, 6, 7 und 8 Mm. Höhe besitzt, so kann man sich durch verschiedene Combination der Ringe und mit jenem 20 Mm. hohen, eine sehr grosse Anzahl Höhen zwischen 4 und 50 Mm. Höhe herstellen. Für Höhen unter 4 Mm. benutze ich biplane Glasstreifen, welche seitlich auf den Boden des Complementärcylinders ausgelegt die Deckplatte tragen. Es ist nicht so schwierig, biplanes Glas von 0,2 bis 4 Mm. Dicke und darüber zu erlangen. Auf diese Weise wird man in den Stand gesetzt, parallel begrenzte Flüssigkeitssäulen von beliebiger aber leicht messbarer Höhe innerhalb weiter Grenzen in das Chromometer einzuschalten.

Die Fälle, wo eine solche Einschaltung von wesentlichem Nutzen ist, sind nicht selten. Sie gestattet die Benutzung complementärfärbter Lösungen statt gläserner Complementärcombinationen, welche, wenn sie aus *gewöhnlichen* bunten Glas dargestellt sind (beiderseitig geschliffenes farbiges Planglas habe ich trotz vielfacher Anfragen und Bemühungen noch nicht erlangen können!), im Vergleich mit ersteren 20—30 p.C. Licht verschlucken, also die Fehlergrenze erweitern.

Die Einschaltung ist ferner von Vortheil, bei Lösungen, welche im Objectcylinder Unannehmlichkeiten verursachen, sei es durch Flüchtigkeit, sei es durch zerstörende Einwirkung auf Kitt und Metall, z. B. Aether, starke Salzsäure, starke Lauge u. s. w.

Es ist endlich bei Untersuchung schwachgefärbter Lösungen oft eine sehr willkommene Hülfe, die Flüssigkeitsfarbe des Objectcylinders durch Einschaltung einer *gleichen* Lösung verlängern oder dieselbe durch Einschaltung einer *intensiven* Lösung von gleicher Nuance („Parallellösung“) verkürzen oder unter Umständen durch Einschaltung eines lichtabsorbirenden Complementärgemisches die Lichtintensität entsprechend vermindern zu können, z. B. für Aufsuchung des Neutralisationspunktes *eigener* Complementation von Chromalaunlösung (dies. Journ. 95, 40).

#### D. Untersuchung verdünnter Lösungen.

Anfänglich benutzte ich Objectcylinder von ungefähr 60 Mm. Höhe, habe mir aber allmählich ein grösseres Sortiment mit 25 bis 200 Mm. innerer Höhe anfertigen lassen. Für die Benutzung der längeren sind einige Zusätze zum Chromometer selbst nöthig geworden, sowohl „Verlängerungen“ als 2 verschieden lange Indexröhrchen.

Die „Verlängerungen“ sind ganz nach Art der messingernen Umhüllung oder des „Mantels“ des Complementärcylinders, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Oeffnung des Diaphragma weit genug gemacht wird, um dem Glasylinder der Objectcylinder den Durchgang zu gestatten. So wird der Mantel des Complementärcylinders selbst zu einer Verlängerung von 30—40 Mm. Höhe. Hat man ausserdem eine Verlängerung von 60—70 Mm. und eine von 100 Mm. innerer Höhe, so ist man hinreichend ausgerüstet.

Das Indexröhrchen war ursprünglich bestimmt, so eingestellt zu werden, dass seine Bodenplatte diejenige des Objectcylinders berührte, wenn der Nullpunkt des Scalencylinders mit dem Nullpunkte des Noniuscylinders zusammenfiel. Statt jener minutiösen Einstellung auf die Nullpunkte, ziehe ich jetzt vor, ein Indexröhrchen mit festem Halse, ohne Stellschrauben anzuwenden, welches ein wenig zu lang ist, um den Scalencylinder bis zur Coïncidenz der Nullpunkte eingeschoben zu lassen. Man notirt für den betreffenden Objectcylinder den tiefstmöglichen Stand des Scalencylinders nach dem Noniuscylinder, zur Correction der unmittelbaren Ableseung bei chromometrischer Beobachtung.

Man bestimmt hierauf auch den Unterschied der „Bodenhöhen“ für die übrigen Objectcylinder, relativ zum ersten Objectcylinder oder dem benutzten Indexröhrchen.

Dass diese Bestimmungen der Correctionsgrössen nicht für alle Temperaturen gelten, ist selbstverständlich, da Messing und Glas verschiedene Ausdehnungscoëfficienten haben. Der hieraus erwachsende Fehler ist jedoch nur für sehr intensive Lösungen von Bedeutung, nicht für Flüssigkeitssäulen von 50 und mehr Mm.

Neben dem erwähnten „normalen“ Indexröhrchen benutze ich wenigstens noch 2 andere; ein *kurzes*, welches bei tiefster Stellung des Scalencylinders einen 30—40 Mm. grossen Abstand zwischen seiner Bodenplatte und der des Objectcylinders lässt. Es kommt zur Verwendung, wenn man höhere Flüssigkeitssäulen bei verhältnissmässig geringer Ausziehung des Scalencylinders messen will. Der Abstand zwischen den Bodenplatten bei Coincidenz der Nullpunkte am Scalencylinder wird natürlich als Correction zu der Höhe der beobachteten wirksamen Flüssigkeitssäule addirt, ebenso wie oben die durch Einschaltung einer „Verlängerung“ bewirkte Erhöhung des Noniuseylinders über den normalen Stand. Vereinigt man das kurze Indexröhrchen nicht direct mit dem Scalencylinder, sondern lässt seinen Hals (Messingfassung) von einem auf dem Scalencylinder aufgesetzten Complementärring getragen werden, so vertritt das kurze Indexröhrchen die Stelle eines noch kürzeren.

Ein *langes* Indexröhrchen kommt dagegen zur Verwendung, wenn die Einschaltung einer etwas zu langen „Verlängerung“ die Erreichung des Neutralisationspunktes mittelst des normalen Indexröhrchens unmöglich macht; das „lange“ Indexröhrchen kann 15—20 Mm. länger als das normale gewählt werden. Die durch dasselbe bewirkte Erhebung des Noniuseylinders bei tiefstmöglichem Stand ist von der abgelesenen Höhe der wirksamen Flüssigkeitssäule abzuziehen.

#### E. Untersuchung geringer Mengen Lösung.

Steht von einer Lösung nicht so viel zu Gebote, dass sie im Objectcylinder eine zur Farbenneutralisation hinreichend hohe Säule bildet, so hilft man sich entweder durch Verdünnung der Lösung oder durch peripherische Ausfütterung des Objectcylinders mittelst eines dickwandigen gläsernen „Füllringes“ oder nach einer unter C angegebenen Weise oder durch Einschaltung einer parallelgefärbten Glasplatte, welche einen geringeren oder grösseren Theil der Complementärplatte neutralisirt.

## F. Bestimmung des Farbenabstandes verschiedener Lösungen.

Die Farbe irgendwelcher durchsichtiger Medien (auf Oberflächenfarben habe ich meine Untersuchungen noch nicht ausgedehnt, gedenke es aber bald zu thun) lässt sich qualitativ und quantitativ in zweierlei Weise kennzeichnen, entweder nach der Complementärfarbe oder nach der Parallelfarbe bestimmter chemischer Verbindungen.

Die Kennzeichnung nach Complementärfarbe setzt eine bestimmte Lichtquelle voraus. Leider kann das directe Sonnenlicht nicht als solche gelten, es wechselt nach Helligkeit und Färbung; der letztere Wechsel bedingt die Anwendung einer verschieden nuancirten und verschieden intensiven Complementärfarbe. Man darf hoffen, dass man im künstlichen Licht (elektrischem oder Kalk-, oder Magnesium- oder Phosphor-Licht) eine passende constante Lichtquelle finden wird. Man hat dann in der Complementärfarbe den einfachsten und unmittelbarsten Ausdruck für eine zu kennzeichnende Farbe.

Vorläufig ist man hauptsächlich auf Kennzeichnung durch Parallelfarbe angewiesen; man hat zu untersuchen, in welchem Verhältniss eine gewisse Menge Complementärfarbe von dem analytischen Object und seiner bestimmten chemischen Verbindung neutralisirt wird.

Wir haben im Vorstehenden der Einfachheit wegen angenommen, dass für die zu kennzeichnende Farbe entweder eine vollkommen complementär oder parallelgefärbte bestimmte chemische Verbindung zu finden sei. Diess wird jedoch nur selten zutreffen; in der Regel wird man sich mit einer nahezu complementären oder parallelen Verbindung begnügen und den in diesem Falle bei der Neutralisation verbleibenden „Farbenrest“ durch eine „Ergänzungsfarbe“ hinwegnehmen müssen. Es ist z. B. Kupfervitriol nicht vollkommen complementär zu Eisenrhodanid; es verbleibt ein grüner Farbenrest, der durch Kobaltvitriol (alle genannten Verbindungen in wässriger Lösung) hinweggenommen werden kann. Untersucht man Eisenrhodanid mit einer für Ferridacetat dienlichen Complementärplatte, so erhält man einen rothen Farbenrest, der durch

Nickelvitriol weggenommen werden kann. Eine für Eisenrhodanid passende Complementärplatte lässt dagegen mit Ferridacetat einen grünen Farbenrest, den Kobaltvitriol beseitigen kann. Die zur Neutralisation des Farbenrestes dienende dritte Farbe nenne ich „Ergänzungsfarbe“. Für die nahezu parallele Farbe wird durch die Ergänzungsfarbe der „Farbenabstand“ bezeichnet, „additiv“, wenn die Ergänzungsfarbe dem analytischen Object, „subtractiv“, wenn sie der Complementärfarbe näher steht. In den obenerwähnten Fällen bildet Kobaltvitriol zu Eisenrhodanid und Ferridacetat die additive, zu Kupfervitriol aber, die subtractive Ergänzungsfarbe, wie diess auch Nickelvitriol zu Eisenrhodanid thut.

Um Farbenabstände zu bestimmen, kann man in dreierlei Weise verfahren.

a) Man neutralisirt die Complementärplatte der verwandten Farbe so gut als möglich durch die analytische Objectlösung; man gränzt darauf die gefundene wirksame Säule mit Hülfe von Complementärringen in einem passend grossen Complementärcylinder biplan ab, schaltet sie in das Chromometer ein und untersucht, welche Säule von der nun im Objectcylinder befindlichen Ergänzungslösung zur Beseitigung des Farbenrestes nöthig ist.

Der Deutlichkeit wegen wählen wir die Bestimmung des Farbenabstandes zwischen stark und schwach ammoniakalischer Kupfervitriollösung mittelst einer für erstere abgepassten Complementärplatte und einer wässerigen Nickelvitriollösung.

Die Neutralisation der Complementärplatte sei durch 6,4 Mm. schwach ammoniakalische Kupferlösung bis auf einen, weder gelblich noch bläulich, rothen Farbenrest erfolgt; so bringt man 6,4 Mm. der letzteren Lösung biplan begränzt in den Apparat, stellt darüber einen Objectcylinder mit Nickelvitriollösung und ermittelt nach Auflegung der Complementärplatte, wie gewöhnlich, die zur möglichsten Neutralisirung des Farbenrestes nöthige Menge Nickellösung. Der Farbenrest war rein roth, Nickelvitriol aber neutralisirt vollständig nur ein gewisses Bläulichroth oder Violett, giebt also hier kein rein weisses, sondern ein gelbes Neutralisationsbild.

Man vergrössert darum mittelst anderer Ringe die (6,4 Mm. hohe) Säule der schwach ammoniakalischen Kupferlösung, bis mit der Complementärplatte ein violetter Farbenrest bleibt, der durch (3,38 Mm.) Nickellösung völlig neutralisirt wird. Es geschehe diess bei 6,7 Mm. schwach ammoniakalischer Kupferlösung. Wird die Complementärplatte durch 12,1 Mm. der stark ammoniakalischen Kupferlösung neutralisirt, so sind 12,1 Mm. der letzteren Lösung „coloräquivalent“ mit 6,7 Mm. der schwach ammoniakalischen Kupferlösung plus 3,38 Mm. Nickellösung und letztere Grösse giebt den Farbenabstand zwischen schwach und stark ammoniakalischer Kupferlösung an, additiv zu jener.

Die ersten Versuche nach dieser Methode stellen die Geduld des Experimentators auf eine harte Probe. Wenn man aber gelernt hat, die Nuance der für die Ergänzungslösung nöthigen Complementärfarbe einigermaßen sicher zu schätzen, findet man leicht die einzuschaltende Höhe der Objectlösung.

Nachdem man die den Farbenrest neutralisirende Höhe der Ergänzungslösung ermittelt hat, ist es in den Fällen, wo grössere Genauigkeit gewünscht wird, gerathen, das Resultat so zu controliren, dass man die gefundene Ergänzungssäule (hier 3,38 Mm. Nickellösung) biplan einschliesst, durch ihre Einschaltung in den Apparat die Complementärplatte für den vorliegenden Zweck modificirt und danach die zu völliger Farbenneutralisation nöthige Menge des analytischen Objects (hier der schwach ammoniakalischen Kupferlösung) wie gewöhnlich bestimmt.

b) Man neutralisirt, wie unter a) die Complementärplatte so gut als möglich durch die analytische Objectflüssigkeit. Man stellt dann über das Indexröhrchen auf den Scalencylinder ein kurzes calibrirtes Objectglas, giesst aus einer Bürette in dasselbe so viel von der Ergänzungslösung, dass der von der Objectflüssigkeit verbliebene Farbenrest genau beseitigt wird und notirt die wirksamen Flüssigkeitssäulen des analytischen Objects und der Ergänzungslösung.

Das Objectglas für die Ergänzungslösung lässt man von einem kurzen zweiten Messingrohr getragen werden, welches auf die Deckplatte des Scalencylinders gestellt wird und

etwas über die auf dem Indexröhrchen ruhende Complementär- und Contrastscheibe hervorragt.

Das genannte Objectglas muss (nach früher angegebener Methode) so calibriert sein, dass die Höhe der Flüssigkeitssäule nach der Anzahl der eingegossenen Cubikcentimeter Lösung mit Correction für den Meniscus bekannt ist. Für bedeutendere Höhen von Ergänzungslösung kann man Objectcylinder mit Millimetertheilung benutzen.

Durch entsprechendes Auf- und Niederschieben des Scalencylinders mit dem darin befestigten Indexröhrchen giebt man dem Farbenrest die zur Neutralisation durch die Ergänzungslösung nöthige Nuance.

Zur Beobachtung des Sonnenbildes durch die Ergänzungslösung hindurch bedient man sich einer so viel stärkern Lupe, als zur Paralyisirung der durch den Meniscus bedingten Lichtdivergenz nöthig ist.

Die Benutzung dieser Methode für die Bestimmung des Farbenabstandes setzt voraus, theils dass die Oberfläche der Ergänzungslösung während der Beobachtung vollkommen gegen Wellenerzitterung geschützt ist, theils dass das Chromometer vertical steht, nicht geneigt, wie man es bei sehr hohem Sonnenstand nach jetziger Construction haben muss.

Die Methode b) führt weit schneller zum Ziel als die vorher beschriebene, aber die Ablesung des Standes der Ergänzungslösung in der Bürette stört das Auge in der Beurtheilung des Neutralisationspunktes, indem es mehr oder weniger farbenblind wird. Auch ist die Verminderung der Ergänzungslösung durch theilweises Rücksaugen in die Bürette ziemlich umständlich.

c) Um die mit Methode b) verknüpften Uebelstände zu umgehen, beabsichtige ich, mich eines kurzen massiven Flintglasscylinders von der Dicke eines Indexröhrchens zu bedienen, der unten plan- und rechtwinklig gegen die Axe abgeschliffen, seitlich mit einer Millimetertheilung versehen und oben durch eine angeschliffene Convexität von ca. 50 Mm. Brennweite begrenzt ist. In einer der Decke des Scalencylinders ähnlichen Messingplatte mit einiger Reibung verschiebbar auf dem obern Rand des Objectcylinders für die Ergänzungs-

lösung getragen, wird er die zur Neutralisation des Farberestes nöthige Säule Ergänzungslösung ebenso bequem finden lassen, als diess mittelst des gewöhnlichen Indexröhrchens bezüglich der Neutralisation der Complementärplatte durch die Objectflüssigkeit geschieht. Ich hoffe, das mit manchen Unzuträglichkeiten behaftete bisherige Indexröhrchen in Zukunft durch die obenerwähnten, allerdings viel theureren massiven „Indexstäbe“ ersetzen zu können. Die Anfertigung derselben ist durch die politischen Störungen der jüngsten Vergangenheit verzögert worden.

## II. Farbenwechsel des Sonnenlichts.

In meinen Beiträgen zur Chromometrie des Extractbrauns (Journ. f. analyt. Chem. 3) habe ich eine Beobachtungsreihe angeführt, welche mit *gelblichem* Sonnenlicht erhalten worden war. Damals hing die gelbliche Färbung unverkennbar mit einer Verschleierung der Sonne durch leichtes Gewölk zusammen. Es wechselt die Färbung des Sonnenlichts aber auch bei anscheinend völliger Abwesenheit von Wolken vor der Sonnenscheibe und in der Umgebung.

Der Farbenwechsel des Sonnenlichts unter verschiedenen Umständen ist meines Wissens noch nicht quantitativ bestimmt worden; ich will darum im Nachstehenden einige hierauf bezügliche Materialien mittheilen, welche ich im Laufe meiner chromometrischen Untersuchungen gesammelt habe.

Bei Benutzung des diffusen Wolkenlichts für Chromometrie machte sich bald die Farbenwandlung der Beleuchtung unangenehm bemerkbar. Vergleichsweise hiermit zeichnet sich das directe Sonnenlicht von wolkenfreiem Himmel vortheilhaft durch Färbungsconstanz aus, aber allmählich kam ich zu der Ueberzeugung, dass die beobachtete Constanz doch keine vollkommene sein könne. Die Entscheidung über geringe Färbungsunterschiede war indess nicht leicht.

Zuvörderst musste die *Zuverlässigkeit meiner* chromometrischen *Methode* bewiesen werden. Hierüber wurde die befriedigendste Auskunft durch so gut wie gleichzeitige Mes-



sungen desselben Farbenobjects in zwei nebeneinander aufgestellten Chromometern gewonnen.

Ich musste mir ferner *Sicherheit über die Färbungsconstanz* der complementirend neutralisirten *Farbenmedien* verschaffen. Es war endlich *die Empfindungsconstanz* des beobachtenden Auges darzuthun.

Da man bekanntlich von der gelben Färbung des künstlichen (Kerzen-) Lichts im Fieberzustand auffällig stärker berührt wird, als im gesunden Zustande; da ferner das rechte und das linke Auge (wenigstens die meinigen) complementär neutralisirtes Licht (Blau und Orange, Violett und Grün) verschieden nancirt empfindet, ähnlich wie Personen mit feinem Gehör die Höhe eines und desselben Tones durch das rechte und linke Ohr verschieden beurtheilen (eine Einrichtung der Natur, wodurch die richtige Auffassung innerhalb zweier enger Contrastgränzen wesentlich gefördert wird), so konnten ja auch die Verschiedenheiten der chromometrischen Resultate bei völliger Constanz der Färbung sowohl des Sonnenlichts als der complementirenden Medien ganz und gar subjectiv sein. Genau genommen kann die Frage über *Empfindungsconstanz* nur nach der Uebereinstimmung der Beobachtungen mehrerer Individuen, nicht eines einzigen, entschieden werden. Inzwischen gilt mir, nach meinen vielfachen Experimenten, die Empfindungsconstanz innerhalb der jetzigen Beobachtungsgrenzen als hinreichend vollkommen.

Ueber die Farbenconstanz der gefärbten Medien, sowohl der Lösungen als Gläser, erlangt man Auskunft durch zu verschiedenen Zeiten wiederholte chromatische Messungen. Bleibt für verschiedene Objecte das gegenseitige Verhältniss des chromometrischen Effectes gleich, so muss auf die Constanz ihrer Färbung geschlossen werden, denn dass Gläser aus verschiedenen Glashütten und Lösungen von verschiedener Zusammensetzung während gleicher Zeit in *gleichem* gegenseitigen Verhältniss qualitativ und quantitativ chromatisch sich verändern sollten, ist eine ebenso unstatthafte Annahme, als der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass die zu verschiedenen Zeiten beobachtete Verschiedenheit des chromometrischen Effectes bei gleichbleibendem gegenseitigen Verhältniss

durch die *chromatische Veränderlichkeit des Sonnenlichtes* bedingt sei.

Es ist an sich höchst unwahrscheinlich, dass ältere farbige Gläser bei gewöhnlicher Temperatur nicht chromatisch constant seien. Es deutet auch keine meiner Beobachtungen darauf hin. Mit frisch dargestellten Gläsern habe ich nicht experimentirt. Dagegen hat sich die Veränderlichkeit der Lösungen als eine sehr häufige Erscheinung herausgestellt. Jede Störung des chemischen Gleichgewichts des gelösten und darum chemisch leichtbeweglichen färbenden Körpers äussert sich chromatisch. Dieser Umstand macht die Chromometrie so schätzenswerth für Untersuchung chemischer Veränderungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes, erheischt aber um so grössere Vorsicht im Urtheil über Färbungsconstanz der Lösungen.

Unter den von mir untersuchten Lösungen von Ferridacetat fanden sich einige, deren Färbung leicht als veränderlich zu erkennen war. Die Veränderlichkeit ging zum Theil bis zur Ausscheidung eines unlöslichen basischen Ferridsalzes. Die stark essigsauren Lösungen dagegen haben sich während der seit ihrer Darstellung verflossenen 3 Jahre, unter Lichtabschluss und bei ca.  $18^{\circ}$  meist als unveränderlich erwiesen.

Weniger sicher sind Lösungen von dem zu Ferridacetat complementären Kupferoxydammoniak, vielleicht nur, weil es schwerer ist, sie vor Aushauchung von Ammoniak und Absorption von Kohlensäure zu schützen.

Die von mir bisher geprüften Chloride sind in wässriger Lösung durchaus als sehr wandelbar befunden worden. Aus Chloriden entstehen salzsaure Oxyde, deren Färbung mit derjenigen der Sulfate oder Nitrate u. s. w. gleich zu sein scheint.

Die Lösungen des Ferridacetats und Kupferoxydammoniaks sind dadurch bemerkenswerth, dass sich nach ihnen die hauptsächlichsten chromatischen Veränderungen des Wolken- und Sonnenlichts messen lassen.

Ich habe früher schon darauf aufmerksam gemacht, dass ein reiner Abendhimmel nach Sonnenuntergang ein interessantes Beispiel der Farbencomplementation darbietet: am

Horizont Orangefärbung, im Zenith Azurblau; dazwischen eine allmähliche Verwaschung bis zu einer neutralen Zone, welche weder blau noch gelb ist, sondern eigentümlich milchweiss. Dieselben Erscheinungen beobachtet man im Chromometer mit genannten Lösungen entweder successive durch Heben und Senken des Indexröhrchens, oder, wenn man will, auch gleichzeitig mittelst eines schief abgeschnittenen Indexröhrchens durch Einstellung auf den Neutralitätspunkt. Die (concentrirte) Ferridacetatlösung erscheint in dünner Schicht gelblich, in dicker blutroth, wie die Abendröthe oder die Sonnenscheibe selbst an duftigen Abenden.

Abendroth und Himmelsblau lassen sich complementär vereinigen, wenn man das erstere, welches lichtstärker ist, von einer biplanen (unbelegten Spiegel-) Glasscheibe in das Auge reflectiren lässt und durch das Glas hindurch einen Theil des blauen Himmelsgewölbes betrachtet.

Eine Zusammenstellung meiner (gelegentlichen) Beobachtungen über die Färbung des Sonnenlichts zu verschiedenen Jahreszeiten kann ich erst vorlegen, wenn ich die chromometrischen Resultate mitgetheilt haben werde, welche in den letzten drei Jahren durch Untersuchung verschiedener Lösungen des Platinchlorids und Eisenacetats gewonnen worden sind. Als ein wunderbares Ergebniss will ich hier nur erwähnen, dass die Färbung des Sonnenlichts (nach Ferridacetat gemessen) den 15. November dieses Jahres fast absolut mit der vom 12. November vorigen Jahres übereinstimmt, während zu anderen Jahreszeiten bis 14 Pc. mehr blau gefunden worden ist.

Meine heutige Mittheilung gilt einer *Versuchsreihe über die Färbung des Sonnenlichts zu verschiedener Tageszeit.*

Zur Messung dienten 2 starksaure Ferridacetatlösungen, die eine mit der Bezeichnung IV,  $\frac{3}{4}$  Jahre zuvor dargestellt durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, in 100 C.C. bei ca.  $19^{\circ}$  enthaltend 0,808 Gramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; die andere E<sup>c</sup>, vor etwas mehr als 3 Jahren dargestellt durch Fällung einer Ferridammonsulfat- (Eisenalaun-) lösung mit einem geringen Ueberschuss von Baryumacetat, unter Zusatz von freier Essigsäure, in 100 C.C. enthaltend 0,488 Grm.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Verhältniss der Eisengehalte in E<sup>c</sup> und IV wie 1 zu 1,655. Nachstehende Tabelle giebt Aufschluss über den chromatischen Effect genannter Lösungen gegen eine und dieselbe gläserne Complementärplatte, zu verschiedener Tageszeit des letztverflossenen 23. August, an welchem während des Vormittags der Himmel ganz wolkenfrei war und nur gegen Abend wenige leichte Wölckchen mit schwachem Nordwind am westlichen Himmel vorüberzogen. Der Sonnenuntergang war ganz wolkenfrei, jedoch duftig, wie er nach heiteren Sommertagen zu sein pflegt. Der Himmel übrigens etwas mehr bewölkt.

**Beobachtungen**  
über die Färbung des Sonnenlichts  
den 23. August 1866.

Tageszeit	Ferridacetatlösung		Bemerkung	
	Name	neutralisirende Flüssigkeitssäule		
<b>Vormittag</b>				
6 <sup>o</sup> 45'	IV	8,34 Mm.	Die blaue Farbe des Complementärglases wird bis auf einen geringen Rest Roth neutralisirt.	
7 <sup>o</sup> —	E <sup>c</sup>	13,56 "		
7 <sup>o</sup> 30'	}	8,28 "		
8 <sup>o</sup> 20'		8,25 "		
9 <sup>o</sup> 30'		8,25 "		
10 <sup>o</sup> 30'		8,38 "		
11 <sup>o</sup> —		8,34 "		
<b>Nachmittag</b>				
6 <sup>o</sup> —	}	7,67 "	Das Gesichtsfeld erscheint beim Neutralisationspunkt schon 6 Uhr kaum merkbar röthlich und wird allmählich immer bleicher aber auch lichtschwächer.	
6 <sup>o</sup> 12'		12,30 "		
6 <sup>o</sup> 15'		12,10 "		
6 <sup>o</sup> 20'		E <sup>c</sup>		11,85 "
6 <sup>o</sup> 25'		11,75 "		
6 <sup>o</sup> 28'		11,55 "		
6 <sup>o</sup> 30'		6,80 "		
6 <sup>o</sup> 35'		6,70 "		
6 <sup>o</sup> 36'		IV		6,55 "
6 <sup>o</sup> 37'		6,40 "		
6 <sup>o</sup> 40'	6,37 "			
6 <sup>o</sup> 47'	Untergang der Sonne.			

Wir finden nach der vorstehenden Tabelle, dass während des Vormittags von 1 $\frac{1}{2}$  bis 5 $\frac{1}{4}$  Stunden nach Sonnenaufgang der chromometrische Effect der Ferridacetatlösungen ziemlich constant ist, dagegen am Abend in den letzten Stunden

vor Sonnenuntergang beschleunigt (scheinbar) zunimmt, indem von Lösung IV bei Sonnenuntergang eine Flüssigkeitssäule von 6,37 Mm. die Farbe der Complementärplatte neutralisirt, wozu 40 Minuten früher 7,67 Mm. und des Vormittags einmal 8,38 Mm. nöthig waren.

Die grösste Differenz beträgt 2,01 Mm. einer Ferridacetatlösung von 0,808 Grm. Eisenoxyd in 100 C.C.; diese Differenz wird ausgedrückt durch die Ferridconstante \*)  $2,01 \times 0,808 = 1,624$  oder durch die Atomconstante  $\frac{1,624}{80} = 0,0203$ .

Nach Sprachgebrauch ist also das Licht der untergehenden Sonne im Vergleich mit dem der Vormittagssonne um so viel gelber gefunden worden, als durch eine Schicht Ferridacetat mit der Atomconstanten 0,0203 ausgedrückt wird. In Wirklichkeit ist aber das Licht der untergehenden Sonne nicht nur nicht gelber geworden, sondern hat selbst noch an Gelb verloren. Dass es gelber erscheint, beruht darauf, dass es viel mehr von seinen blauen Strahlen eingeblüsst hat als von seinen gelben, welche also procentisch überwiegend werden. Der Beweis hierfür liegt in der bei Sonnenuntergang beobachteten Lichtschwäche, welche um so auffälliger ist, als die um ein Viertel verkürzte wirksame Flüssigkeitssäule des Ferridacetats so viel weniger Licht verschluckt.

Das Licht der untergehenden Sonne unterscheidet sich von dem der Vormittagssonne durch geringere Intensität im Ganzen und geringeren Gehalt an Blau im Besonderen. Den ersteren Unterschied vermag ich nicht in Zahlen anzugeben. Der letztere ist oben negativ durch die Atomconstante 0,0203 ausgedrückt worden. Positiv kann er durch die Constante der dem Ferridacetat complementären Menge Cuprammoniumlösung ausgedrückt werden. Nimmt man an, dass reinstes Sonnenlicht ohne farbigen Rest durch gleiche Aequivalente

---

\*) „Constante“ nenne ich das Product vom Gehalt des färbenden Körpers nach Grammen in 100 C.C. Lösung, multiplicirt mit der Höhe der wirksamen Flüssigkeitssäule nach Millimetern.

Diese „Constante“ (genauer „Procentconstante“) dividirt durch das Atomgewicht des färbenden Körpers (1 Atom Wasserstoff = 1 Grm.) giebt mir die „Atomconstante“.

Eisen (also  $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in saurer Ferridacetalösung und gehörig stark ammoniakalischer Cuprammoniumlösung verschluckt wird, so fehlt im Licht der Abendsonne relativ zu den gelben Strahlen so viel Blau, als durch eine Menge Cuprammoniumlösung ausgedrückt wird, deren Atomconstante = 0,0406 ist, also z. B. durch eine 10 Mm. dicke Schicht einer Cuprammoniumlösung von 0,00406 Atomgehalt oder 0,1624 Grm. Kupferoxyd in 100 C.C.

---

Die hier quantitativ bestimmte chromatische Verschiedenheit, welche sich im Licht der Sonne zu verschiedener Tagesstunde gezeigt hat, kann allerdings zum Theil auf einer Farbenwandlung des Sonnenlichts an sich beruhen, ist aber zunächst und überwiegend auf die Verschiedenheit des Sonnenstandes zum Beobachter und die der Atmosphäre zurückzuführen.

Jemehr der beobachtete Sonnenstand vom Zenith sich entfernt und dem Horizont sich nähert, in um so höherem Grade werden die Sonnenstrahlen an der Erdatmosphäre durch Spiegelung und Brechung verändert. Hierzu addirt sich der Einfluss, welchen die Veränderung der Atmosphäre während der Zeit vom Sonnenaufgang zum Untergang ausübte, zu Folge theils grösseren Wassergehaltes, theils verschiedener Sättigung mit Wassergas bei verschiedenem Wärmegrad und Druck, theils auch zu Folge verschiedenen Staubgehaltes. Der Einfluss des letzteren ist jedoch im vorliegenden Fall gleich Null zu setzen, da die Beobachtung bei Nordwind auf dem Lande ausserhalb der Stadt und nördlich davon angestellt worden ist.

Der chromatische Einfluss des Sonnenstandes wird sich leicht feststellen lassen; nachdem diess geschehen, wird *die Chromometrie des Sonnenlichts zweifelsohne werthvolle Aufschlüsse über den jeweiligen Zustand der Atmosphäre geben*. Es liegt jedoch diese Anwendung der Chromometrie meinen Studien fern und wird dieselbe der Meteorologie *ex professo* weiter zu verfolgen überlassen bleiben.

---

Als Resultat früherer Beobachtungen habe ich vor 2 Jahren mitgetheilt, dass 1 Atom Eisen in Form von saurer Ferridacetatlösung bei vorzüglich reinem Sonnenschein nahezu 1 Atom Kupfer entsprechend stark ammoniakalischer Kupfervitriollösung chromatisch neutralisirt. Nach der hier vorgelegten Versuchsreihe leuchtet ein, dass die Frage, ob *complementäre Lösungen nach dem Verhältniss der chemischen Aequivalente sich chromatisch neutralisiren?* genau genommen nur ausserhalb der Erdatmosphäre experimentell festgestellt werden kann. Wenn jedoch anzunehmen ist, dass verticales Sonnenlicht in reiner Luft chromatisch nur wenig verändert wird, so muss obige Frage hinreichend genau innerhalb oder in der Nähe der Wendekreise beantwortet werden können. Jedenfalls werden *dort* angestellte Beobachtungen das Aequivalentverhältniss zwischen Eisen und Kupfer besser erreichen lassen, als Untersuchungen unter fast 60° Polhöhe.

### III. Chromatische Verschiedenheiten einiger ammoniakalischer Kupfervitriollösungen.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über den Chromatismus des Extractbrauns und Ferridacetats hatte ich gefunden, dass ammoniakalische Kupfervitriollösungen je nach der Alkaleszenz nicht nur alle rothgelben Lösungen innerhalb der Nuancen jener Körper, sondern sogar noch einige Nuancen ausserhalb dieser beiden Gränzen neutralisiren können, und hatte im Besondern einige Kupferlösungen zur Complementirung mehr oder weniger saurer (oder chemisch richtiger: mehr oder weniger neutraler) Ferridacetatlösungen verwendet. Es lag mir nun daran, die Farbenqualitäten und Quantitäten einiger ammoniakalischer Kupfervitriollösungen genauer zu kennen, um darnach einen Maassstab für die chromatischen Verhältnisse jener Eisenlösungen zu gewinnen. Die Resultate der hierdurch veranlassten und nach oben beschriebenen Methoden ausgeführten Untersuchungen sind in umstehender Tabelle (S. 358 und 359) übersichtlich zusammengestellt und in angedeuteter Weise berechnet.

Die Kupferlösungen VI, 1—5 sind den 22. März 1866

mittelst eines Ammoniaks dargestellt, welches, wie sich später zeigte, während der Verwahrung eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlensäure angezogen hatte.

Für die Lösungen VII, 2a—5, welche den 29. März dargestellt wurden, hat eine Lösung von sowohl anderem Kupfervitriol als anderem fast kohlensäurefreien Ammoniak gedient.

1 Atom Kupfer, Ammoniak u. s. w. bedeutet die 1 Grm. Wasserstoff äquivalente Gewichtsmenge des betreffenden Körpers.

Als „freies Ammoniak“ gilt die nach Sättigung der Schwefelsäure im Kupfervitriol verbleibende Menge.

Unter „wirksamer Säule“ ist wie immer der Abstand zwischen Bodenplatte des Objectcylinders und Indexröhrchens, bei Einstellung des letzteren auf den Neutralitätspunkt zu verstehen.

Zur chromatischen Neutralisirung der ammoniakalischen Kupfervitriollösungen wurde eine gläserne Complementärcombination angewendet, welche früher für Messung des Kupfers in Fehling'scher Zuckertitrirungsflüssigkeit gebildet worden war. Eine solche alkalische Kupferartrat-lösung ist grüner als Cuprammoniumlösung; es verbleibt daher bei Anwendung der Tartratcombination auf Cuprammoniumlösung ein rother Farbenrest, zu dessen Neutralisation im vorliegenden Falle eine neutrale Nickelvitriollösung von 0,2 Atom ( $H = 1$  Grm.) in 100 C.C. benutzt wurde.

Um die bei derartigen Versuchen sehr kostbare Zeit möglichst zu sparen, ist jener Farbenrest nicht immer völlig durch Nickellösung beseitigt worden, in einzelnen Fällen ist zu viel Nickellösung activ gewesen. Es musste darum die Höhe der wirksamen Nickellösung nach der Art des Farbenrestes durch Vermehrung oder Verminderung corrigirt werden.

Da die verschieden stark ammoniakalischen Kupferlösungen die constante Complementärplatte nur mit Hinzutreten einer gewissen Menge Nickellösung neutralisiren, so können die wirksamen Flüssigkeitssäulen der Kupferlösungen und somit auch deren Intensitäten nicht unmittelbar verglichen werden, man muss zuvor die Nickellösung bezüglich der von ihr bewirkten Lichtabsorption auf ammoniakalische Kupfer-



Chromatische Werthe und Differenzen  
verschieden

Ammoniakalische Kupfervitriollösung						
Name	Gehalt in 100 C.C.		Verhältniss zwischen Kupfer und Ammoniak	wirksame Säule	Ergänzende Nickel- lösung Ia	Farbebild
	Kupfer	freies Ammoniak				
VI, 5	0,012 Atom	0,144 At.	1 : 12	12,75 Mm.	1,33 Mm.	schwach rötlich
				12,78 "	1,54 "	—
4		0,120 "	1 : 10	12,70 "	2,59 "	—
3		0,096 "	1 : 8	12,90 "	3,00 "	schwach rötlich
2		0,072 "	1 : 6	12,93 "	4,17 "	—
1		0,048 "	1 : 4	13,20 "	5,55 "	kaum grünlich
VII, 2b	0,024 Atom	0,048 "	1 : 4	13,50 "		schwach grünlich
				13,80 "	4,70 "	rötlich
2a		0,096 "	1 : 4	6,35 "		—
				6,32 "	5,96 "	grün
3		0,072 "	1 : 3	6,35 "		grünlich
4		0,056 "	1 : 2,33	6,55 "		schwach grünlich
5		0,040 "	1 : 1,67	6,85 "		kaum grünlich
			6,90 "	5,12 "	schwach rötlich	

Anmerkung. Die benutzte Complementärplatte zeigte sich durch das Sationsbild.

noniakalischen Kupfervitriollösung bei  
moniakgehalt.

glänzende Nickel- lösung Ia		Ammoniakalische Kupfervitriollösung			
corrigit nach dem Farbenrest		Corrections- factor für die Ergänzung	Wirksame Säule corrigit nach der Er- gänzung	Intensitäts- verhältnis bei gleichem Kupfergehalt	Farbendiffe- renz nach Atomcon- stanten der Nickellösung
— Mm.	— Mm.	—	— Mm.	—	—
,5 "	12,7 "	$\frac{1}{1-0,042}$	13,3 "	$\frac{1}{13,3}$	—
,6 "	12,8 "	$\frac{1}{1-0,0725}$	13,8 "	$\frac{1}{13,8}$	0,22
,4 "	12,9 "	$\frac{1}{1-0,095}$	14,25 "	$\frac{1}{14,25}$	0,38
,2 "	13,0 "	$\frac{1}{1-0,122}$	14,7 "	$\frac{1}{14,7}$	0,54
,4 "	13,2 "	$\frac{1}{1-0,157}$	15,5 "	$\frac{1}{15,5}$	0,78
,3 "	13,5 "	$\frac{1}{1-0,154}$	15,8 "	$\frac{1}{15,8}$	0,76
— "	— "	—	— "	—	—
,7 "	6,3 "	$\frac{1}{1-0,136}$	7,25 "	$\frac{1}{14,5}$	0,64
— "	— "	—	— "	—	—
,0 "	6,4 "	$\frac{1}{1-0,145}$	7,45 "	$\frac{1}{14,9}$	0,70
,3 "	6,6 "	$\frac{1}{1-0,154}$	7,75 "	$\frac{1}{15,5}$	0,76
,6 "	6,8 "	$\frac{1}{1-0,162}$	8,13 "	$\frac{1}{16,3}$	0,82
— "	— "	—	— "	—	—

twas zu schwach und gab darum ein zu helles, etwas blendendes Neutrali-

lösung reduciren. Wenn auch nicht absolut richtig, so geschieht das doch sehr annähernd durch folgende Berechnung.

Bei Benutzung von directem Sonnenlicht erhält man durch Neutralisation von 20 Mm. Kupferlösung von der Art der Nummer IV, 4 mittelst Ferridacetat eine passende Helligkeit des Gesichtsfeldes beim Neutralisationspunkte. Dasselbe findet statt bei Neutralisation von 52 Mm. der hier benutzten Nickellösung (Ia) mittelst einer Combination von Kobaltvitriol und Cuprammonium. Es sind also 20 Mm. Kupferlösung IV, 4 und 52 Mm. Nickellösung Ia (ganz oder wenigstens nahezu coloräquivalent\*).

Die hier angewendete (Kupfertartrat-) Complementärplatte ist coloräquivalent mit der Summe von 12,8 Mm. Kupferlösung VI, 4 und 2,6 Mm. Nickellösung Ia; ihre Intensität ist im Vergleich mit derjenigen, welche durch chromatische Neutralisation mittelst complementärer Lösungen (statt Glasplatten) erhalten wird

$$= \frac{12,8 \times 52 + 2,6 \times 20}{20 \times 52} = 69 \text{ p.C.}$$

Die (Tartrat-) Complementärplatte wird durch die 12,8 Mm. Kupferlösung VI, 4 zu

$$\frac{12,8 \times 52}{12,8 \times 52 + 2,6 \times 20} = 92,75 \text{ p.C.}$$

und die 2,6 Mm. Nickellösung Ia zu

$$\frac{2,6 \times 20}{12,8 \times 52 + 2,6 \times 20} = 7,25 \text{ p.C.}$$

neutralisirt. Hiernach entspricht 1 Mm. Nickellösung Ia

$$\frac{7,25}{2,6} = 2,8 \text{ p.C.}$$

der Intensität der benutzten (Kupfertartrat-) Complementärplatte.

Wenn das Intensitätsverhältniss zwischen Complementärplatte und Ergänzungsflüssigkeit bekannt ist, erfolgt die Be-

\*) Für gleiche Atome Nickel in neutraler und Kupfer in ammoniakalischer Vitriollösung (VI, 4) ergibt sich hieraus das Intensitätsverhältniss von  $20 \times 0,012 : 52 \times 0,2 = 2 : 43,3$ . Das Verhältniss kann von der Wahrheit nicht viel abweichen. Versuche zu genauerer Ermittlung sind eingeleitet und sollen ihrer Zeit mitgetheilt werden.

duction der letzteren auf die Objectlösung nach der allgemeinen Gleichung

$$\frac{w}{1 - e p} = W$$

worin bedeutet:

- $w$  die beobachtete Höhe der wirksamen Säule der Objectlösung  
 $e$  die beobachtete Höhe der wirksamen Säule der Ergänzungslösung  
 $p$  das Intensitätsverhältniss zwischen 1 Mm. Ergänzungslösung und der benutzten Complementärplatte und  
 $W$  die Menge der Objectlösung, welche coloräquivalent mit der Complementärplatte ist, d. h. dieselbe ganz neutralisiren würde, wenn es die Qualität der Farbe erlaubte.

Für Kupferlösung VI, 4 ist sonach  $W = 13,8$  Mm.,

da  $w = 12,8$  Mm.

$e = 2,6$  „

und  $p = 0,0725$ .

In derselben Weise sind die wirksamen Säulen der übrigen Kupferlösungen corrigirt worden.

Durch umgekehrte Proportionirung der corrigirten Säulen ergaben sich die (wahrscheinlichen) Intensitäten der geprüften Kupferlösungen.

Die letzte Columne enthält die chromatischen Differenzen der Kupferlösungen, ausgedrückt in Atomconstanten einer neutralen Nickelvitriollösung.

Die aus den hier mitgetheilten Untersuchungen abgeleiteten Resultate bestätigen die Schlüsse, zu welchen mich die vor 12 Jahren gleich zu Anfang meiner chromometrischen Studien gemachten Beobachtungen geführt hatten.

Je nach der Ammoniakmenge wechselt die Färbung der ammoniakalischen Kupferoxydlösungen und deren Intensität. Schwächer ammoniakalische Lösungen sind röther und weniger intensiv, stärker ammoniakalische sind grüner und mehr intensiv. Ein Vergleich der Lösungen VI, 1—5 und VII, 2 b mit den Lösungen VII, 2 a und VII, 3—5 lehrt, dass der Ein-

fluss des Ammoniaks mehr dem Procentgehalt als dem Verhältniss zum Kupfer proportional ist. Einerseits muss man schliessen, dass es wenigstens *zwei* verschiedene Verbindungen zwischen Kupferoxyd und Ammoniak giebt, vielleicht Cuprammoniumsulfat  $\text{CuO} \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$  und  $\text{CuO} \cdot \text{H}_3\text{N}^*$ .

Andererseits muss man annehmen, dass die Verbindung zwischen Kupferoxyd und Ammoniak eine sehr lose ist, so dass ihr Wasser Ammoniak zu entziehen vermag und zwar desto mehr, je mehr ersteres *räumlich* vorherrscht und die Atome des Kupferoxydammoniaks räumlich von einander entfernt. Durch Ammoniakentziehung bewirkt eine geringere Wassermenge Rothfärbung und Schwächung der Intensität, eine grössere aber veranlasst Ausscheidung unlöslichen Kupferoxydhydrats oder eines basischen Salzes.

Die grösste Intensitätsverschiedenheit findet sich unter obigen Kupferlösungen zwischen VII, 5 und VI, 5; das Verhältniss ist wie 13,3 zu 16,3 = 1 : 1,225.

In einem früheren vorbereitenden Versuche (den 22. Mai 1866), wo mit einer unbeweglichen (fest abgegränzten) Säule der Kupferlösung und derselben Kupfertartratcombination (No. I), sowie derselben Nickellösung (Ia), nach der oben unter I F a beschriebenen Methode experimentirt wurde, bedurften

---

\*) Die am wenigsten ammoniakalischen Kupferlösungen, welche ich darzustellen vermochte, enthielten auf 1 Atom Kupfervitriol 1,602 und 1,607 Atom Ammoniak, also 0,6 Atom „freies Ammoniak“. Sie sind nur in sehr concentrirtem Zustande darstellbar und zersetzen sich auch in diesem binnen kurzer Zeit. Weniger ammoniakalische Lösungen waren auch durch Mithilfe von Alkohol nicht zu erlangen.

Obige Lösungen mit 0,6 Atom freiem Ammoniak waren noch wesentlich röther als Lösung VII, 5 mit 1,67 Atom freiem Ammoniak. Ihre Färbung ist nicht mittelst Nickelvitriol durch Ergänzung bestimmt worden, zeigte sich aber noch zu grün, um Platinchloridlösung (welche weniger roth als Extractbraun ist) zu neutralisiren.

Die stärkst ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, welche ich untersucht habe, enthielt in 100 C.C. 0,28 Atom und relativ zum Kupfer 9,4 Atom freies Ammoniak, sie war beinahe so grün als Fehling's alkalische Tartratlösung.

Alkalische Kupfertartratlösung ist übrigens um so grüner, je weniger alkalisch sie ist, umgekehrt, als sich die ammoniakalische Kupfervitriollösung verhält.

12,1 Mm. (anscheinend zu wenig) } ergänzender  
 Kupferlösung VI, 5 . . . 2,7 Mm. } Nickel-  
 und 6,72 Mm. Kupferlösung VII, 5 . 6,08 „ } lösung Ia  
 wonach das corrigirte Intensitätsverhältniss von 13,1 : 16,2 =  
 1 : 1,236, also mit dem Resultat vom 6. Juni nicht überein-  
 stimmend sich herausstellt. Der Unterschied beruht theils  
 auf der Methode, theils auf der Beschaffenheit des Sonnen-  
 lights, welches im Mai etwas röther gewesen ist, ob mehr zu  
 Folge des niedrigeren Sonnenstandes (zugleich frühere Jahres-  
 zeit und spätere Tageszeit am Nachmittag) oder der Luftbe-  
 schaffenheit, ist nicht zu sagen.

In Bezug auf chromometrische Bestimmung des Kupfers  
 in ammoniakalischer Lösung sind durch vorliegende Versuche  
 hinreichend quantitative Beweise dafür geliefert, dass auf eine  
 grössere Genauigkeit nur dann zu rechnen ist, wenn die zu  
 prüfende Lösung nahezu die gleiche Zusammensetzung als  
 die Normal- oder Vergleichslösung besitzt.

#### VI. Chromatischer Abstand der neutralen und sauren von der ammoniakalischen Lösung des Kupfervitriols.

Die untersuchten Lösungen waren

a) *neutrale wässerige*, in 100 C.C. 0,2067 At. (H = 1 Grm.)  
 reinen Kupfervitriol enthaltend;

b) *saure*, durch Verdünnung von 80 C.C. der vorigen Lö-  
 sung mit Schwefelsäure von 49 p.C. SO<sub>3</sub> auf 100 C.C., also in  
 diesen enthaltend: 0,1654 At. Vitriol und 0,245 At. freie  
 Schwefelsäure;

c) *neutrale* Lösung mit 0,16 At. Kupfervitriol, anderen  
 Ursprungs, in 100 C.C.;

d) dieselbe *ammoniakalische* Lösung, welche oben mit  
 VI, 5 bezeichnet worden ist, mit einem Gehalt von 0,012 At.  
 Kupfer und 0,144 At. freiem Ammoniak in 100 C.C., übrigens  
 von gleichem Ursprung als Lösung c).

Zur Neutralisation der mit No. 4 bezeichneten (Vitriol-)  
 Complementärplatte wurden den 10. März 1866.

46,2 Mm. der neutralen Lösung a) und

57,9 „ der sauren Lösung b) erfordert,

also ein Verhältniss von 100,0 : 125,3,  
 bei dem Gehaltsverhältniss von 125,0 : 100,  
 woraus hervorgeht, dass die Verdünnung der neutralen Lösung a) mit Schwefelsäure ohne Einfluss auf die Intensität des gelösten Kupfervitriols geblieben ist. Ebenso wenig Unterschied war in der Nuance zu beobachten.

Dieselbe Complementärplatte No. 4 wurde den 29. Mai 1866 durch

61,34 Mm. der neutralen Lösung c) und durch die Summe  
 9,10 „ der ammoniakalischen Lösung d) plus 22,42 Mm.  
 der mehr erwähnten Nickelvitriollösung Ia, zur Ergänzung,

neutralisirt.

Hiernach ist die durch die Atomconstante  $61,34 \times 0,16 = 9,81$  ausgedrückte Menge Kupfer in wässriger Vitriollösung coloräquivalent mit der Summe der durch die Atomconstante  $9,1 \times 0,012 = 0,109$  ausgedrückten Menge Kupfer in stark ammoniakalischer Vitriollösung (von der Beschaffenheit der Lösung VI, 5) plus der durch die Atomconstante  $22,42 \times 0,2 = 4,484$  ausgedrückten Menge Nickel in wässriger Vitriollösung gefunden worden.

In Berechnung der vorhergehenden Versuche wurden 20 Mm. Kupferlösung VI, 4 als coloräquivalent mit 52 Mm. Nickellösung Ia angenommen; letztere würden auch coloräquivalent mit  $\frac{13,3}{13,8} \times 20 = 19,3$  Mm. Kupferlösung VI, 5 (hier d genannt) sein.

Nun wurde die Kupfervitriolcomplementärplatte No. 4 neutralisirt

durch 9,1 Mm. Kupferlösung d (VI, 4) plus 22,4 Mm.  
 Nickellösung Ia;

ihre Intensität ist demnach

$$\frac{9,1}{19,3} + \frac{22,4}{52} = \frac{9,1 \times 52 + 22,4 \times 19,3}{19,3 \times 52} = 90,4 \text{ p.C.}$$

von der bei Anwendung complementärer Lösungen statt Glasplatten zu erwartenden.

An der Neutralisation der Complementärplatte No. 4 theiligt sich

die Kupferlösung d) zu  $\frac{9,1 \times 52}{9,1 \times 52 + 22,4 \times 19,3} = 52,3 \text{ p.C.}$

die Nickellösung Ia zu  $\frac{22,4 \times 19,3}{9,1 \times 52 + 22,4 \times 19,3} = 47,7 \text{ „}$

Hieraus folgt die Coloräquivalenz  
von 9,1 Mm. Kupferlösung d (VI, 5) mit

$\frac{52,3}{100} \times 61,34 \text{ Mm.}$	}	Kupfer- lösung e)
und „ 22,32 Mm. Nickellösung Ia mit		
$\frac{47,7}{100} \times 61,34 \text{ Mm.}$		

oder von  $9,1 \times 0,012 = 0,109 \text{ At.}$  (Kupfer in ammoniakalischer Vitriollösung) mit

$\frac{52,3}{100} \times 61,34 \times 0,16 = 5,13$	}	Atom Kupfer- vitriol
und „ 22,42 $\times 0,2 = 4,484 \text{ At.}$ Nickelvitriol		
mit $\frac{47,7}{100} \times 61,34 \times 0,16 = 4,68$		

Hieraus endlich ergibt sich :

dass Kupfer in ammoniakalischer Vitriollösung von Beschaffenheit der Lösung d (VI, 5)  $\frac{5,13}{0,109} = 17 \text{ Mal intensiver}$  ist als in neutraler oder saurer Lösung, und

dass Nickelvitriol bei gleichen Atomen  $\frac{4,68}{4,48} = 1,05 \text{ Mal intensiver}$  ist als Kupfervitriol.

Nach anderen Beobachtungen scheint der Unterschied in der Intensität des Nickel- und Kupfervitriols grösser zu sein; ich hoffe die Frage später weiter verfolgen zu können.

Es haben überhaupt die hier mitgetheilten Versuche mehr den Zweck, meine chromometrische Methode sachkundiger Prüfung zu unterstellen, als völlig abgeschlossene Ergebnisse in dieser *terra incognita* chemischer Forschung zu liefern.



## XXXVI.

## Die Nitrate des Eisens.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen hat J. M. Ordway (Sill. Amer. Journ. [2], 40, No. 120, 416) neuerdings eine grosse Anzahl Versuche gemacht, welche ermitteln sollten, worauf die grossen Widersprüche in den bisherigen Angaben über diesen Gegenstand beruhen, wodurch die sogenannte Passivität des Eisens hervorgerufen werde u. dgl.

Die Versuche des Vfs. umfassten verschiedene Sorten Roheisens, Stabeisens in Gestalt von gröberem und feinerem Draht oder Drehspänen, auch Stahldraht, ferner Salpetersäure von 1,03 bis über 1,41 spec. Gew. und sehr verschiedene Gewichtsverhältnisse der beiden Agentien zu einander, so wie auch verschiedene Temperaturen beim Beginn der Einwirkung. In Bezug auf letztere ist besonders hervorzuheben, dass *ceteris paribus* die Differenz von 1° C. oft die Art der Einwirkung total veränderte. Wir verweisen rücksichtlich der Einzelheiten der Versuche auf das Original und heben nur die summarischen Resultate hervor, indem wir vorausschicken, dass der Vf. über die Ursache der Passivität des Eisens ebenfalls keine entscheidenden Thatsachen beibringt, sondern sich mit der Mehrzahl begnügt, dieselbe in einer Molekularveränderung des Metalls zu suchen, welche durch eine augenblicklich elektrische Action hervorgerufen wird. Die Erklärung Heldt's für Passivität (dies. Journ. 90, 267) verwirft er, weil er niemals einen Ueberzug von dem Nitrat habe sehen können und dieser jedenfalls durch Erwärmung mit der Säure hätte sich lösen müssen, was in vielen Versuchen nicht geschah.

Die Experimente ergaben Folgendes:

1) Bisweilen ist kaum eine Einwirkung der Säure auf das Eisen bemerkbar, das Metall wird sofort passiv. Diess geschieht am leichtesten mit rother Säure und gekohltem Eisen und mit vorher geglühtem Stahl.

2) Bisweilen findet stille Einwirkung statt und es bildet sich das Nitrat des Eisenoxyduls oder des Oxyds oder auch beider.

3) Manchmal tritt mehr oder weniger schnelle Gasentwicklung ein — meist Stickoxyd — und es entstehen ein saures, normales, basisches oder rostiges (?) Eisenoxydnitrat oder ein Gemisch von Oxydul- und Oxydsalz.

4) In gewissen Fällen entwickelt sich stetig Wasserstoff und es bildet sich salpetersaures Oxydulsalz. In andern Fällen entbindet sich zuerst schnell Wasserstoff, dann verlangsamt sich diese Entwicklung und kommt zum Stillstand, hierauf entweichen reichliche Mengen Stickoxyd und das Endproduct ist ein Eisenoxydsalz.

5) Eine sehr kleine Menge der Säure wird zur Bildung von Ammoniak verwandt und dabei kann sich Stickoxyd oder Wasserstoff oder auch gar kein Gas entwickeln.

6) Bei gemässiger Einwirkung kann Sauerstoff aus der Luft absorbirt und ein grösserer Betrag von Eisenoxyd gebildet werden, als aus den ausgetriebenen Gasen und dem gebildeten Ammoniak zu erschliessen wäre.

Eisenoxydnitratlösungen, aus schwacher Säure und überschüssigem Eisen bereitet, sind gewöhnlich so basisch, dass sie bei Zusatz irgend eines gelösten schwefelsauren Salzes trübe werden. Der Niederschlag — wahrscheinlich dreibasisch schwefelsaures Eisenoxyd — entsteht stets, wenn die salpetersaure Lösung weniger als 2 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Eisenoxyd enthält.

Die Erlangung des normalen Eisenoxydnitrats, welche andere Gelehrte als schwierig angeben, ist nach dem Vf. ganz leicht, da das Salz grosse Neigung zum Krystallisiren hat, und zwar sowohl aus saurer wie aus normaler Lösung. Wenn man die Lösung abdampfen will, muss man nur Sorge tragen, die Temperatur nicht zu hoch zu steigern, und es ist zweckmässig, vor dem Hinstellen zur Krystallisation genug starke Salpetersäure hinzuzufügen. Diese letztere hat nicht blos den Zweck, eine für das auszuscheidende Salz, mit weniger Lösungsvermögen begabte Flüssigkeit herzustellen, sondern auch den Wassergehalt der zu bildenden Krystalle zu bestimmen. Wenn nämlich mehr Wasser vorhanden ist, als zur Bildung von  $\text{Fe}\ddot{\text{N}}_3 + 18\text{H}$  und der Hydratirung der Salpeter-

säure zu  $\text{H}_4\ddot{\text{N}}$  erforderlich ist, so scheiden sich nur die schiefe rhombischen Krystalle des Salzes mit 18 Aeq. Wasser aus, wenn aber der Wassergehalt geringer ist, so entzieht die zugesetzte starke Salpetersäure dem Salz das Wasser bis auf 12 Aeq. und geht selbst in das Trihydrat ( $\text{H}_3\ddot{\text{N}}$ ) über und dann scheiden sich nur cubische Krystalle  $\text{Fe}\ddot{\text{N}}_3 + 12\text{H}$  aus.

Der Vf. ist der Ansicht, dass nur diese beiden Hydrate des salpetersauren Eisenoxyds mit 12 und 18 Aeq. Wasser existiren, dass die zwischenliegenden Gemenge aus beiden sind (Thillaye und Hausmann) und dass Scheurer-Kestner's  $\text{Fe}\ddot{\text{N}}_3\text{H}_2$  ein Gemisch des wasserfreien mit ein wenig cubischen Salzes sei.

Das cubische Salz lässt sich aus dem schiefe rhombischen leicht darstellen, wenn man Krystalle des letzteren in gelinder Wärme so lange schmilzt, bis sie etwa 14 p.C. an Gewicht verloren haben, dann das doppelte Volum von Salpetersäuretrihydrat zuzügt und die Lösung bei Seite stellt. Noch einfacher ist es, das Salz mit 18 Aeq. Wasser zu schmelzen und etwas über 2 Aeq.  $\text{H}\ddot{\text{N}}$  hinzuzusetzen; dabei muss aber Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen bleiben.

---

### XXXVII.

Danalit, ein neues Mineral aus der Familie des Granats.

Eingesprengt in den Rockport-Granit, der bei Cap Ann (Massachusetts) als Baustein gebrochen wird, findet sich dieses Mineral zuweilen in bedeutenden Massen und ist von Jos. Cooke näher untersucht worden (Sillim. Amer. Journ. 42, Jul. 1866).

Farbe: fleischroth bis grau, Strich heller. Glas- bis harzglänzend. Durchscheinend. Bruch halbmuschlig uneben. Spröde. Härte = 5,5—6. Spec. Gew. = 3,427. Aus der unförmlichen Masse lassen sich reguläre Oktaëder mit stark gestreiften Rhombendodekaëderflächen heraus schlagen.

Vor dem Löthrohr: an den Ecken leicht zu schwarzem Email schmelzbar, auf Kohle Zinkbeschlag. Im Kölbchen Farbeverlust ohne Beschlag.

Durch Säuren leicht zersetzbar unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung gallertartiger oder auch pulveriger Kieselsäure. Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile: Kieselerde, Beryllerde, Zink, Mangan, Eisen und Schwefel. Thonerde fehlte gänzlich. Das Eisen war als Oxydul und theilweis vielleicht als Monosulfuret anwesend, denn nach Zersetzung mit Salzsäure fand sich im Rückstand kein Schwefel und ein Magnet zog aus dem Mineralpulver nichts aus.

Die quantitative Analyse, bei welcher zu 1 ein Stück des Krystalls mit fleischrothem Pulver, zu 2 ein anderes Stück mit grauem Pulver diente, gab das Resultat

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde . . . . .	31,69	31,96	31,54	31,74
Eisenoxydul \ . . . . .	29,09	25,71		
Zinkoxyd . . . . .	16,14	19,11	16,90	17,90
Manganoxyd . . . . .	6,47	6,17	6,64	5,83
Beryllerde . . . . .	13,79	13,86		
Schwefel . . . . .	5,02	5,93		
	102,20	102,74		
ab das dem Schwefel entsprechende Aequivalent Sauerstoff . . . . .	2,51	2,96		
	99,69	99,78		

Das Mineral kann nicht gut etwas anderes sein als das isomorphe Gemenge eines Silicats mit den einfachen Sulfureten von Eisen, Zink und vielleicht Mangan, letztere in sehr wechselnden Antheilen und in so inniger Weise, dass man selbst mikroskopisch nichts von ihnen isolirt entdecken kann. Jede Säure, die Schwefelwasserstoff entwickelt, zersetzt auch einen Antheil des Silicats, selbst Essigsäure, die viel Eisen und etwas Beryllerde auszieht.

Berechnet man aus obigen Analysen nach Abzug des dem Schwefel entsprechenden Sauerstoffs den der Basen, so verhält sich dieser zu dem der Kieselsäure = 16,93 : 16,81, oder wenn die Beryllerde als Sesquioxyd betrachtet wird, so ergibt sich der von  $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{Si} = 8,22 : 8,71 : 16,81 = 1 : 1 : 2$ , d. h.  $(\dot{R}_3, \ddot{R})\ddot{Si}_2$ . Diess ist die allgemeine Formel des Granats. Dazu kommt noch eine Menge Schwefelmetalle, deren Schwefelgehalt nahezu  $\frac{1}{6}$  des Sauerstoffgehalts im Silicat ausmacht.

Nach seinem mineralogischen Charakter steht das Mineral zwischen Willemit und Eisengranat, sonst nähert es sich dem Helvin. Die früheren Finder hielten es für Rhodanit und als solches mögen manche Exemplare noch in den Sammlungen figuriren.

Auch bei Gloucester in Massachusetts findet sich dieses Mineral mit grünem Feldspath, hier enthält es aber beträchtliche Mengen Thonerde neben Beryllerde und ist begleitet von Flussspath, der sich nie bei Cape Ann findet. Dagegen ist es auf beiden Fundstätten mit zwei merkwürdigen Lepidolith-Varietäten vergesellschaftet. (Davon später.)

Die quantitative Analyse des Danalit wurde in folgender Art ausgeführt: das Mineral zersetzte man in zugeschmolzenen Röhren durch Salz- oder Salpetersäure, schied die Kieselerde wie gewöhnlich und prüfte sie mit Flusssäure. Im Filtrat wurde das Eisenoxyd als basisch essigsaures niedergeschlagen zugleich mit einem Theil der Beryllerde. Das Filtrat wurde mittelst Brom vom Mangan, mittelst Schwefelwasserstoff vom Zink befreit und liess schliesslich bei Zusatz von Ammoniak den Hauptantheil der Beryllerde fallen. Die Trennung der mit dem Eisenoxyd niedergefallenen Beryllerde von diesem geschah nach H. Deville's Methode, welche der Vf. ein wenig modificirt und dadurch bequemer gemacht hat. Er leitet nämlich über das in einem Platinschiffchen liegende Gemenge der beiden Oxyde, welches in einem 6" langen und  $\frac{4}{10}$ " weiten Platinrohr sich befand, zuerst einen Strom Wasserstoff, indem mit einem einfachen Bunsen'schen Brenner, darauf einen schnellen Strom trocknen Chlorwasserstoff, indem nun mit einer Gebläselampe das Platinrohr erhitzt wurde. Der Gewichtsverlust nach beendigter Operation giebt das Eisenoxyd an und wenn die rückständige gewogene Beryllerde nicht völlig farblos ist, unterwirft man sie noch einmal demselben Verfahren.

## Ueber das Verhalten der Chlorderivate des Benzols zu rauchender Salpetersäure.

Von

Dr. H. Vohl in Cöln.

In den Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, 122 (s. p. 381 d. Bds.) giebt C. Lesimple an, dass er durch die Einwirkung von Chlor auf erhitztes resp. dampfförmiges Benzol ohne Einwirkung des directen Sonnenlichtes  $C_{12}H_6Cl_6$  dargestellt habe.

Dass zur Bildung dieser Chlorverbindung des Benzols das directe Sonnenlicht nicht unumgänglich nöthig ist, ist eine längst bekannte Thatsache und wurde diese Methode schon seit dem Jahre 1860 in meinem Laboratorium in Anwendung gebracht.

Lesimple giebt ferner an, dass er aus dem Trichlorbenzol ( $C_{12}H_3Cl_3$ ), welches er durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf den vorhergehenden Körper darstellt, durch Behandlung mit kochender rauchender Salpetersäure einen neuen Körper, das *Trichlornitrobenzol*,  $C_{12}H_2(NO_4)Cl_3$  erhalten habe.

Mit der Lesimple'schen Angabe steht die von Jungfleisch (siehe Zeitschrift für Chemie von F. Beilstein, R. Fittig und H. Hübner in Göttingen; N. F. 1, 673), dass sich das *Trichlorbenzol nicht nitriren lasse* in directem Widerspruch.

Aus diesem Grunde habe ich es nicht für überflüssig erachtet, die Einwirkung kochender rauchender Salpetersäure auf die Chlorderivate des Benzols einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate ich in Nachfolgendem mittheile.

Lesimple beschreibt das Trichlornitrobenzol als eine in feinen farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt unterhalb des Siedepunkts des Wassers liege und die bei  $273,5^{\circ}$  C. siede. Sie löst sich in Aether und siedendem Alkohol, nicht in Wasser. Weingeistige Kalilauge und Schwefelammonium löst die Verbindung unter Zersetzung

mit rother Farbe auf. Durch Reductionsmittel soll dieselbe in *Trichloranilin* verwandelt werden.

Lesimple theilt nun die Resultate einer Analyse mit, auf welche gestützt er die Formel  $C_{12}H_2(NO_2)Cl_3$  entwickelt, die jedoch eine nähere Beleuchtung erheischt.

Was die Ausführung der Analyse betrifft, so muss bemerkt werden, dass Lesimple die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd unter Mitwirkung eines Sauerstoffstromes machte, jedoch kein *metallisches Kupfer* vorlegte, welches schon bei *stickstoffhaltigen* Substanzen und besonders bei einem Gehalt an *Untersalpetersäure* unerlässlich ist.

Die Stickstoffbestimmung hat Lesimple durch Verbrennen mit Natronkalk resp. vermittelt Platinsalmiak ausgeführt, welche Methode bekanntlich bei Verbindungen, die *Salpeter- oder Untersalpetersäure* enthalten nicht zulässig ist.

Die Zahlenbelege, welche Lesimple bei seiner Formelentwicklung zu Grunde legte, sind folgende:

*Verbrennung mit  $PbO, CrO_3$  im Sauerstoffstrom.*

0,50 Grm. Substanz ergaben  $0,578 CO_2 = C 31,5276$  p.C.

0,50 Grm. Substanz ergaben  $0,047 HO = H 1,0444$  p.C.

*Verbrennung mit  $NaO + CaO$ .*

0,807 Grm. Substanz ergaben  $0,714$  Platinsalmiak =  
N 0,0507 (N ist falsch berechnet; es ist =  $0,0447$  oder  
 $5,4715$  p.C.).

*Glühen mit  $CaO$  zur Bestimmung des Cl.*

1,0165 Grm. Substanz ergaben  $1,945 AgCl = 0,460 Cl$   
(=  $47,21$  p.C. Cl).

Nach der vorstehenden Analyse enthielt demnach der Körper

C	=	31,5276
H	=	1,0444
N	=	5,4715
Cl	=	47,2100
		85,2535
O	=	14,7465
		100,0000

Gestützt auf seine analytischen Belege macht nun Lesimple folgende Aufstellung:

	Ber.		Gef.
C <sub>12</sub> =	72,000	31,70	31,52
H <sub>2</sub> =	2,000	0,88	1,04
N =	14,000	6,19	6,20
Cl <sub>3</sub> =	106,386	47,80	47,00
O <sub>4</sub> =	32,000	13,43	14,24
	226,386	100,00	100,00

Es ist unerklärlich, wie Lesimple zu diesen Zahlen kam, da nach einer richtig ausgeführten Berechnung für die Formel C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub> die procentische Zusammensetzung nachfolgende ist:

	Nach seinen Analysen fand Lesimple aber	
C =	31,8040	31,5276
H =	0,8834	1,0444
N =	6,1841	5,4715
Cl =	46,9932	47,2100
O =	14,1353	14,7465
	100,0000	100,0000

Lesimple hat jedenfalls seine Analyse mit höchst unreiner Substanz angestellt und die erhaltenen Resultate der *wahrscheinlichen* Formel accommodirt.

Behufs Bestätigung der Lesimple'schen Angaben wurde reines Trichlorbenzol in kochender rauchender Salpetersäure gelöst. Die Auflösung, welche nur höchst langsam stattfindet, verlangt einen grossen Säureüberschuss.

Anfangs entwickeln sich Dämpfe von Untersalpetersäure, später, wenn die Flüssigkeit fast farblos geworden ist, tritt auch Chlor auf.

Wenn die Einwirkung lange genug stattgefunden hat, scheidet sich beim Erkalten ein schwerer öllartiger Körper am Boden des Gefässes aus, der schnell krystallinisch erstarrt.

Auf Wasserzusatz lässt die überstehende Flüssigkeit noch eine kleine Menge dieser Substanz zu Boden fallen.

Nachdem der Körper mit Wasser gewaschen worden ist, wird er zur Abscheidung von unzersetztem Trichlorbenzol und einer andern *neuen gebildeten öligen* Substanz, zwischen Filtrirpapier gepresst und aus siedendem Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt.

Der Körper krystallisirt beim langsamen Erkalten, nicht



zu concentrirter alkoholischer Lösungen, in schönen concentrisch gruppirten gelblichen Nadeln, die bei hinreichendem Material zolllang und liniendick sind. Sie schmelzen noch unter der Siedhitze des Wassers. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech zersetzen sie sich, sind leichtlöslich in Aether, siedendem Alkohol und kochender Salpetersäure, unlöslich in Wasser. Er ist unzersetzt destillirbar und giebt heftig reizende Dämpfe aus. Der Kohlen- und Wasserstoff wurde durch Verbrennen mit  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$  bei vorgelegtem metallischen Kupfer; der Stickstoff nach der Dumas'schen Methode und das Chlor durch Zersetzen vermittelst reinem glühenden Kalk, bestimmt.

Nachfolgende Resultate wurden erhalten :

	Im Durchschnitt			
C =	31,7994	31,8460	31,7891	31,8081
H =	0,9633	0,8993	0,9026	0,9217
N =	6,0133	5,9889	6,0936	6,0319
Cl =	46,9670	47,0013	46,9531	46,9738
	85,7430	85,7355	85,7384	85,7355
O =	14,2570	14,2645	14,2676	14,2645
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Aus dieser procentischen Zusammensetzung berechnet sich die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)\text{Cl}_3 = \textit{Trichlornitrobenzol}$ .

Durch eine weitere Zersetzung bildet sich bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf  $\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{NO}_4)\text{Cl}_3$  stets *Binitrobenzol*, welches in der überstehenden Flüssigkeit nachgewiesen wurde. Ausserdem tritt ein anderes *ölartiges chlorhaltiges nitrirtes Product* in erheblicher Menge auf. Es hat eine hellgelbe Farbe, ist schwerer als Wasser und hat einen scharfen eigenthümlichen Geruch.

Ich bin augenblicklich mit der Untersuchung desselben beschäftigt und werde die Resultate z. Z. bekannt machen.

Die Bildung dieser Nebenproducte lässt die von Lesimple aufgestellte Gleichung, nach welcher die Bildung des Trichlornitrobenzols erfolgen soll, als *falsch* erscheinen.

Durch Reduction vermittelst Zinn und Salzsäure hat Lesimple einen Körper erhalten, den er zu Folge seiner Analysen für Trichloranilin hält. Das krystallinische Reductionsproduct ergab bei seiner Analyse wie folgt.

*Verbrennung mit PbO, CrO<sub>3</sub> und vorgelegtem Kupfer.*

0,3765 Grm. ergaben 0,503 CO<sub>2</sub> = 0,1371 C = 36,4111 p.C.

0,3765 Grm. ergaben 0,075 HO = 0,00833 H = 2,2125 p.C.

0,4235 Grm. ergaben 0,566 CO<sub>2</sub> = 0,1545 C (*ist unrichtig und muss C sein* = 0,1527) = 36,0566 p.C.

0,4235 Grm. ergaben 0,0825 HO = 0,00916 H = 2,1629 p.C.

*Zersetzung mit glühendem Kalk.*

0,8195 Grm. ergaben 1,804 AgCl = 0,4461 Cl = 54,0595 p.C.

Demnach

C =	36,4111		36,0566
H =	2,2125		2,1629
Cl =	54,0695		54,0695
	92,6931		92,2890
N =	7,3069		7,7110
	100,0000		100,0000

Sich auf seine Analysen stützend macht nun Lesimple nachfolgende Aufstellung:

	Ber.		Gef.		
			I.	II.	III.
C <sub>12</sub> =	72	36,6	36,4	36,4	—
H <sub>4</sub> =	4	2,1	2,2	2,4	—
N =	14	7,1	—	—	—
Cl <sub>3</sub> =	106,5 (?)	54,1	—	—	54,4
	196,5	99,9			

Zu dieser Aufstellung, welche total falsch ist, ist zu bemerken:

3 Aeq. Chlor sind nicht 106,5, sondern 106,38; die von Lesimple aufgeführte Zahl ist dieselbe, welche sich als *Druckfehler* in dem vortrefflichen Werke Limpricht's über organische Chemie 736, § 399 in der Tabelle bei Trichloranilin befindet. Es ist demnach leicht ersichtlich, dass die berechnete procentische Zusammensetzung nicht richtig sein kann.

Die richtige Aufstellung ist:

	Ber.		von Lesimple <i>wirklich</i> gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>12</sub> =	72	36,6636	36,4111	36,0566	—
H <sub>4</sub> =	4	2,0369	2,2125	2,1629	—
N =	14	7,1290	—	—	—
Cl <sub>3</sub> =	106,38	54,1805	—	—	54,0695
	196,38	100,0000			

Wie leicht ersichtlich, hat auch hier Lesimple die Zahlen seiner analytischen Resultate der *wahrscheinlichsten Formel accommodirt*.

Dass sich aus dem Trichlornitrobenzol durch Reduction Trichloranilin bilde, war schon a priori anzunehmen und hat das Experiment diese Annahme vollkommen bestätigt. Zur Reduction dieser Nitroverbindung habe ich Zink und Salzsäure in der weingeistigen Lösung angewendet und Trichloranilin mit allen seinen von Hofmann angegebenen charakteristischen Eigenschaften erhalten.

Wird  $C_{12}H_6Cl_6$  mit kochender rauchender Salpetersäure behandelt, so löst sich Ersteres langsam in derselben unter Entwicklung von Untersalpetersäure auf. Nach längerem Kochen wird die Lösung farblos und entwickeln sich keine gefärbten Dämpfe mehr.

Beim Erkalten krystallisirt eine Substanz in schönen glänzenden Nadeln heraus, die sich in siedendem Alkohol leicht lösen und in grossen Tafeln und Säulen aus dieser Lösung anschliessen.

Mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt, werde ich in Kurzem weitere Mittheilungen darüber machen.

Cöln im October 1866.

### XXXIX.

#### Synthese der Benzoë-, Toluy-, Xyl- und Zimmtsäure.

Die künstliche Darstellung organischer Säuren durch Addition von Kohlensäure, wie sie von Wanklyn und Harnitz-Harnitzky ausgeführt ist, hat Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, 178) in etwas veränderter Weise an den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe versucht, indem er den gebromten Kohlenwasserstoff mit Natrium und Kohlensäure behandelte. Seine Methode hat vor den früheren den Vorzug, einen genaueren Einblick in die Molekularconstitution sowohl des ursprünglichen gebromten Products als auch der daraus entstehenden Säure zu gestatten, weil die Stelle, an

welcher die Einfügung von  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  statt findet, dieselbe ist, an welcher das Brom seinen Platz hatte. Giebt es daher für ein Bromproduct gewisser Zusammensetzung verschiedene Isomere, so lässt sich die Erzeugung eben so vieler verschiedener isomerer Säuren erwarten.

Die Operation erfordert einen lange andauernden Kohlen säurestrom und zwar zeigte sich die Ausbeute bei Anwendung feuchten Gases reichlicher, als bei trockenem, obwohl die Gleichung für die Reaction die Anwesenheit des Wassers nicht verlangt, sie findet z. B. für Benzoëssäure so statt:



Die *Benzoëssäure* gewann der Vf. aus Brombenzol, welches mit Benzol verdünnt war und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natrium vermischt und im Wasserbad erwärmt wurde. Das Natrium bedeckte sich bald mit blauer Kruste und zerfiel zu blauem Schlamm und nach beendigter Operation wurde die in Wasser gelöste und von öligen Nebenproducten durch Filtration befreite Lösung mit Salzsäure gefällt. Die fallende Benzoëssäure krystallisirte in Nadeln, wie die angebliche Salylsäure, nahm aber nach Sublimation ihre gewöhnliche Gestalt und  $120^\circ$  Schmelzpunkt an. Sie roch ähnlich wie die aus Urin dargestellte.

Aus dem Bibrombenzol Terephtalsäure zu gewinnen, glückte nicht.

Die *Toluylsäure* wurde aus reinem Toluol von  $112,7^\circ$  bis  $113,2^\circ$  Siedepunkt, welches aus krystallisirter Toluolschwefelsäure durch trockne Destillation gewonnen war, bereitet, indem man daraus zunächst reines Bromtoluol von  $185^\circ$  Siedepunkt darstellte. Die resultirende Toluylsäure löste sich schwerer in kaltem und heissem Wasser als die Benzoëssäure, sublimirte in feinen Nadeln oder glänzenden Prismen und hatte  $175^\circ$  Schmelzpunkt. Es scheint dieses die von Noad aus Cymol (Propylmethylbenzol) und von Beilstein aus Xylol (Dimethylbenzol) dargestellte zu sein.

Die *Xylylsäure* wurde aus einem reinen nach Art des Toluols gewonnen Xylol ( $140^\circ$  Siedepunkt) dargestellt, dessen Bromproduct den Siedepunkt  $211,2^\circ$  hatte und mit einem bei  $120^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer

verdünnt wurde. Die Ausbeute war sehr gering. Die Xylylsäure löst sich in kaltem Wasser fast nicht, in heissem nicht bedeutend, in Alkohol und Aether leicht. Sie krystallisirt und sublimirt in Nadeln von  $122^{\circ}$  Schmelzpunkt. Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_2$ . Nach Kekulé's Theorie sollen 4 isomere Säuren von dieser Zusammensetzung existiren, nämlich  $C_6H_3(C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5O_2H$  Dimethylphenylameisensäure = Xylylsäure.

$C_6H_4(C_2H_5) \cdot C_2H_5O_2H$  Aethylphenylameisensäure unbekannt.  
 $C_6H_4(C_2H_5) \cdot C_2H_5O_2H$  Methylphenylameisensäure unbekannt.  
 $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot C_2H_5O_2H$  Phenylpropionsäure = Homotoluylsäure (Hydrozimmtsäure).

Die Oxydationsproducte der Xylylsäure studirt der Vf. eben. Er erwartet zwei neue Säuren, von denen die eine der Terephtalsäure homolog ist, die andere einer neuen Gruppe der aromatischen Tricarbonsäuren angehört. Er muthmasst ferner, dass Beilstein und Kögler, welche jetzt die Oxydationsproducte des Cumols (Trimethylbenzols) untersuchen, auf die Xylylsäure stossen werden.

In derselben Art wie Kekulé die drei genannten Säuren darstellte, hat Dr. Swarts (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 229) die Zimmtsäure gewonnen. Er behandelte Monobromstyrol in ätherischer Lösung mit Natrium und Kohlensäure, las aus der bröcklichen Masse das überschüssige Natrium aus und behandelte dann mit Wasser, Salzsäure und Thierkohle. Die Krystalle bestanden aus Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, letztere ein nothwendiges secundäres Product aus der Zimmtsäure, durch den nascirenden Wasserstoff hervorgerufen. Die Zimmtsäure besass  $129^{\circ}$  Schmelzpunkt.

## XL.

### Umwandlung des Xylols in Toluyl- und Terephtalsäure.

Die Oxydation des Xylols zu Terephtalsäure, welche früher Beilstein (dies. Journ. 96, 274) beobachtete, hat denselben veranlasst, mit Yssel de Schepper die Oxydationsproducte des Xylols auf andere Weise hervorzubringen und

den Verlauf des Processes zu studiren (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 301). Dabei stellte sich einfach heraus, dass das Xylol zuerst in Toluylsäure und diese dann in Terephtalsäure übergeht. Nimmt man als Oxydationsmittel nur Salpetersäure, so bildet sich nur Toluylsäure, erst bei Anwendung von Chromsäure entsteht Terephtalsäure.

Die zweckmässigste Methode der wegen des heftigen Stossens sehr unangenehmen Oxydation ist folgende: man erhitzt in einem grossen Kolben Salpetersäure, die mit ihrem 2fachen Volum Wasser verdünnt und mit einer dünnen Schicht Xylol überschichtet ist, bis nahe zum Kochen, filtrirt nach 2 Tagen die ausgeschiedene Toluylsäure, von welcher das unangegriffene Xylol abdestillirt worden, ab und wiederholt mit letzterem und der auf die frühere Stärke gebrachten Salpetersäure den Process.

Die nach und nach gesammelte Toluylsäure wird getrocknet und destillirt und um die beigemengte Nitrosäure zu zerstören, mit Zinn und Salzsäure gekocht. Die rückständige Masse wird dann in Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und die ausgeschiedene Toluylsäure durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein vom Schmelzpunkt  $176^{\circ}$  erhalten. Diess ist nämlich entgegen allen früheren Angaben der wahre Schmelzpunkt.

Die Vff. haben einige Salze der Säure untersucht, nämlich das *Kalialsalz*,  $C_8H_7K\Theta_2$ , welches sehr leicht löslich ist und aus concentrirter Lösung durch absoluten Alkohol in feinen Krystallen ausfällt.

Das *Kalksalz*,  $(C_8H_7Ca\Theta_2)_2 + 3H_2\Theta$ , krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, ähnlich dem benzoësauren Kalk.

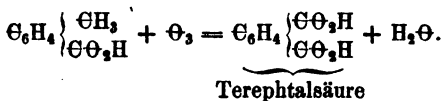
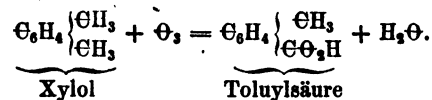
Das *Magnesiumsalz*,  $C_8H_7Mg\Theta_2$ , in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

*Terephtalsäure* erhielten die Vff. durch Kochen der Toluylsäure mit 4 Th. zweifach chromsaurem Kali und 5,5 Th. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war. Die ausgeschiedene Masse wurde durch Kochen mit Wasser von beigemengter Toluylsäure befreit, hierauf in Soda gelöst und durch Salzsäure gefällt. Dabei schied sich blendend weisse Terephtalsäure aus. Man reinigt sie vollends, indem

man sie in ihren krystallisirten Aethyläther überführt. Sie ist  $C_8H_6O_4$ .

Diese Oxydation zeigt die wesentliche Verschiedenheit dieser Toluylsäure von der  $\alpha$  Toluylsäure, die bei der Oxydation nur in Benzoësäure übergeht, indem der aus dem Cyan herrührende Kohlenstoff wieder abgespalten wird.

Da das Toluol = Methylbenzol und das Xylol = Dimethylbenzol ist, so wird nur das Methyl zu  $\text{C}\Theta\Theta_2$  oxydirt und man hat daher folgendes Schema der successiven Umwandlung



## XLI.

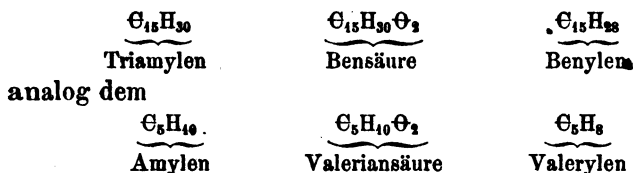
### Benylen, ein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe.

Als A. Bauer mit der Absicht, das Triamylenoxyd darzustellen, Triamylenbromür mit essigsäurem Silberoxyd zersetzte und das gewonnene Product mit Kalihydrät destillirte, erhielt er nicht das gewünschte Oxyd, sondern einen Kohlenwasserstoff, den er *Benylen* nennt, um an seine mit der Bensäure in nächster Beziehung stehende Zusammensetzung zu erinnern (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 249).

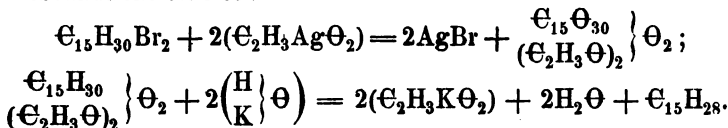
Das Benylen ist eine farblose, dicke und wenig riechende Flüssigkeit, die zwischen 230—240° C. übergang, leichter als Wasser und in niedriger Temperatur sich mit Brom ohne Zersetzung vereinigende Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $C_{18}H_{28}$

		Ber.
C	87,2	86,5
H	13,5	13,4

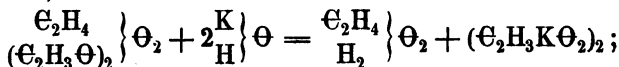
Die Beziehungen des Kohlenwasserstoffs zu seiner Muttersubstanz und zur Bensäure ist diese



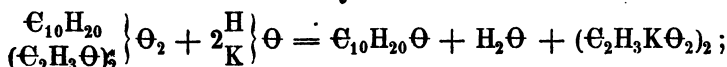
Die Entstehung des Benylens aus Triamylenbromür veranschaulicht sich so :



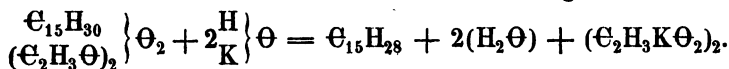
Diese Entstehungsweise des Benylens lehrt in Bezug auf die Zersetzung der essigsauren Verbindungen der sogenannten Glykole, dass durch trocknes Kalihydrat nicht immer das erwartete Glykol selbst oder das Oxyd des Glykols erhalten wird, sondern bisweilen auch nur ein Kohlenwasserstoff. Bei den niedrigeren Gliedern geht die Zersetzung nach Erwarten vor sich, z. B. :



bei höheren resultirt das Oxyd :



bei noch höheren endlich wird mehr Wasser abgeschieden :



## XLII.

### Darstellung des Trichlorbenzols.

(Vergl. dies. Heft p. 371.)

Statt wie Mitscherlich Chlor im Sonnenlicht auf Benzol wirken zu lassen, um die Verbindungen  $C_{12}H_3Cl_3$ ,  $3HCl$  zu bereiten, hat C. Lesimple (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 122) sie durch Einwirkung des Chlors auf Benzoldampf in wenigen Stunden in reichlicher Menge gewonnen. Durch alkoholische Kalilauge zersetzt sie sich sogleich in Chlorkalium und

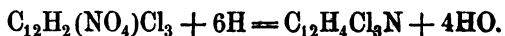


Trichlorbenzol, welches in Wasser untersinkt und ein bei 210° siedendes Oel bildet.

Wird dieses Oel anhaltend mit rauchender Salpetersäure gekocht, bis es verschwunden ist, so bildet sich bei Wasserzusatz ein Bodensatz in Gestalt eines dicken, nach längerer Zeit krystallinisch erstarrenden Oeles. Durch starkes Schütteln mit Wasser kann man die Erstarrung beschleunigen.

Nach gehörigem Waschen mit Wasser und Kalilauge mag man die Krystallmasse aus heissem Alkohol umkrystallisiren, und erhält sie dann als Gewebe feiner farbloser Nadeln, die aus  $C_{12}H_2(NO_4)Cl_3$  bestehen. Das *Trichlornitrobenzol* schmilzt unter 100°, kocht bei 273,5° und destillirt fast unzersetzt über. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Weingeist schwer, in Aether, heissem Alkohol und Benzol leicht löslich. Wässrige Kalilauge ist ohne Wirkung, weingeistige und Schwefelammon lösen es mit rother Farbe.

Aus Nitrobenzol durch Einwirkung von Chlor lässt sich das Trichlornitrobenzol nicht gewinnen, eben so wenig vermochte es der Verf. mit alkoholischem Ammoniak in Dichloranilin überzuführen. Dagegen gelingt es, dasselbe ohne Mühe in *Trichloranilin* umzuwandeln, wenn man es mit Zinn, Alkohol und Salzsäure längere Zeit erhitzt. Aus der erkaltenden Lösung setzen sich Nadeln ab und bei Zusatz von Wasser ein krystallinischer Niederschlag, die man beide durch Kochen der Flüssigkeit zum Schmelzen bringt und dann wieder erstarren lässt. Den Krystallkuchen löst man in kaltem Alkohol, entfernt durch Schwefelwasserstoff das noch anhängende Zinn und lässt krystallisiren. Man erhält die bekannten langen glänzenden Nadeln des Trichloranilins, die bei 96,5° C. schmolzen, bei etwa 270° destillirten, sich nur wenig in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol lösten und mit Chlorkalklösung zinnoberroth, mit Vitriolöl und etwas Salpetersäure tiefblau violett wurden. Mit Aetzkali destillirt, entweicht Ammoniak und Anilin. Die Entstehung des Chloranilins veranschaulicht sich so:



## XLIII.

## Notizen.

## 1) Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Die Methode der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Körper mit Kupferoxyd, unter Einschaltung eines mit Bleisuperoxyd gefüllten Rohres vor dem Chlorcalciumrohr, hat bekanntlich nach Carius den Fehler, dass der Kohlenstoffgehalt entweder zu hoch oder zu niedrig ausfällt, je nach dem bedeutenden oder geringeren Schwefelgehalte.

Warren hat diesen Fehler dadurch vermieden, dass er das Bleisuperoxyd in das Verbrennungsrohr selbst mit hineinbringt (Sill. Amer. Journ. [2] 41, No. 121, p. 40). Die Anordnung ist so zu treffen, dass auf die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd ein etwa 2 Zoll langer leerer Raum folgt, dann ein dichter Asbestpfropf und nachher die Mischung des Bleisuperoxyds mit Asbest um die Oberfläche des Superoxyds zu vergrössern und die Entstehung eines Canals zu verhindern. Die Temperatur, welche dieser 3—4 Zoll langen Schicht mitzuteilen ist, muss nicht höher sein, als um die Verdichtung von Wasser darin zu verhüten.

Nach vollendeter Verbrennung zieht man den Asbest mit dem Bleisuperoxyd in ein Becherglas und behandelt ihn mit einer concentrirten Lösung zweifach kohlen sauren Natrons 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln. Der Theil des Verbrennungsrohres, in welchem das Bleisuperoxyd gelegen, wird ebenfalls mit kohlen saurem Natron ausgewaschen, welches sich in einer unten geschlossenen Glasröhre befindet, in welches man die Verbrennungsröhre so weit als nöthig einsenkt.

Schliesslich wird die kohlen saure Natronlösung abfiltrirt und in ihr die Schwefelsäure wie gewöhnlich ermittelt.

## 2) Cookeit, ein neues Mineral.

Unter diesem Namen beschreibt G. J. Brush (Sillim. Amer. Journ. [2] 41, No. 122, p. 246) ein neues Mineral, auf

welches ihn Prof. Cooke aufmerksam gemacht hatte. Dasselbe zeichnete sich durch sein Löthrohrverhalten aus, indem es wie Vermiculit sich aufblättert und die Flamme carminroth färbt.

Der Verf. entnahm es den Fundorten Hebron und Paris (Maine), wo es mit Turmalin und Lepidolith vorkommt. Es überkleidet die Krystalle des Rubellits oder füllt Höhlungen desselben aus, und ist auch innigst mit Lepidolith vergesellschaftet, indem es kleine perglänzende Blätter bildet; selten tritt es in sechsseitigen, wurmförmig gekrümmten Prismen, wie gewisse Chloritvarietäten auf. Es ist weiss bis gelblichgrün, in dünnen Blättern durchsichtig, von Perlmutterglanz, glimmeriger Structur, Härte = 2,5, spec. Gew. = 2,70. Im Kolben giebt es viel Wasser, welches bisweilen alkalisch reagirt, in höherer Temperatur Fluorkiesel. In der Zange blättert es sich sehr stark auf, schmilzt an den Ecken, färbt die Flamme roth, mit Kobaltsolution wird es blau. Durch Schwefelsäure wird es (vielleicht vollständig) zersetzt.

P. Collier erhielt bei der Analyse folgende procentige Zusammensetzung:

	im Mittel	Sauerstoff
Verlust bei 100° . . . . .	0,38	—
Verlust beim Glühen mit Bleioxyd	13,41	11,91
Fluorkiesel . . . . .	0,47	—
Kieselsäure . . . . .	34,93	18,51
Thonerde (Spur Eisen) . . . . .	44,91	20,97
Kali . . . . .	2,57	1,93
Lithion . . . . .	2,82	

Die Bestimmung der Alkalien geschah durch Aufschliessen mit kohlen saurem Kali und Salmiak, die des Kalis als Kaliumplatinchlorid, die des Lithions theils direct (wie?) theils indirect aus dem Verluste.

Nach obigen Zahlen steht die Zusammensetzung des Cookeits zwischen der des Euphillits und Margarits, so weit man ihr bei Anwendung einer geringen Menge zur Analyse Vertrauen schenken darf.

## XLIV.

## Bildung von Anilinfarben aus Proteïnkörpern.

Von

Dr. Otto E. Erdmann.

Proteïnkörper können in Anilinfarbstoffe umgewandelt werden durch Vermittelung von Vibrionen. Veranlassung zu dieser Entdeckung hat das im August 1866 zu Berlin erneuerte Auftreten des berühmten „Prodigium blutenden Brodes“ gegeben.

Am 28. August 1866 wurde dem Lehrer an der Königlichen Thierarzneischule, Hrn. Müller, ein Kalbsbraten übergeben, welcher im Schrank auf der Oberfläche roth geworden und dadurch bei der Besitzerin Besorgniss (die Cholera grassirte in Berlin) und den Wunsch nach Erklärung dieser Veränderung erregt hatte. Hr. Müller, welcher mich um meine Meinung fragte, war wie ich der Ansicht, dass dies möglicher Weise eine ähnliche Bildung sei, wie sich mitunter auf den sogenannten blutenden Hostien und der rothen behexten Milch\*) gezeigt hat und welche Hr. Ehrenberg als eine eigenthümliche Monadenbildung (*Monas prodigiosa*) bezeichnet hat. Da mir das Vorkommen auf Fleisch unbekannt war, sprach ich die Vermuthung mit der Vorsicht aus, welche die chemische Verschiedenheit der Lagerstätten, hier Fleisch, bei jenen Amylacea, gebot, doch thaten wir, um dies zu prüfen, sofort die nöthigen Schritte, welche unsere Vermuthung nicht nur als eine richtige erwiesen, sondern mich auch zu der Eingangs ausgesprochenen Entdeckung führten.

Ich beginne die Details dieser Untersuchung mit einer Beschreibung des roth gewordenen Bratens.

Derselbe bestand aus den gut durchgebratenen Muskeln einer Kalbskeule und war *auf der Oberfläche* derartig roth, als wenn auf ihm ein Gemisch von Kirsch- und Himbeer-Sauce angetrocknet und durch Abspülen mit Wasser nicht voll-

\*) Rothe Milch hatte Keiner von uns gesehen, während wir Beide ein Stück rother Semmel aus der Sammlung des Herrn Geheimrath Gurlt kannten.

ständig entfernt worden wäre. Das Bindegewebe zwischen den Muskeln war besonders geröthet, wiewohl nicht tief zwischen die Muskeln hinein. Die beginnende Fäulniss zeigte sich an dem eigenthümlichen Geruch.

Die mikroskopische Betrachtung der rothen Substanz, welche einer stark gerötheten Stelle der Oberfläche entnommen wurde, ergab bei 100maliger Vergrösserung Folgendes:

In dem rosaroth gefärbten Gesichtsfeld zeigten sich neben den bekannten grossen Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia grössere und kleinere Kugeln (Fetttröpfchen), die zwar stärker roth als das Uebrige gefärbt, aber nicht die einzigen Träger des rothen Farbstoffs waren, der in verschiedener Intensität im Gesichtsfeld vertheilt, unregelmässig über und zwischen den Muskelfasern lag, von denen nur einzelne roth gefärbt erschienen.

Eine 350malige Vergrösserung liess zahllose punktförmige Vibrionen erkennen. Dicht an einander gedrängt, erfüllten sie das Gesichtsfeld und zeigten kaum eine Bewegung, wenigstens war die Bahn derselben stets nur sehr klein. Wo sie aber im Wasser sich mehr vertheilen konnten, zeigten sie eine lebhafte wimmelnde Bewegung, besonders in der Nähe der Ränder von Luftblasen, gerade „wie man sie in einem Mückenschwarm bemerkt.“ Dann vermochte man auch bei einer 700fachen Vergrösserung zu erkennen, dass sie nicht kugelförmig, sondern ellipsoidisch (stäbchenförmig) sind, der Mehrzahl nach von circa 0,0015—0,0005 Mm. Längs- und 0,0005—0,0002 Mm. Querdurchmesser.

Mit der rothen Substanz dieses Bratens wurden sogleich eine Reihe von Impfversuchen angestellt, um festzustellen, ob diese Rothbildung dieselbe sei, welche man auf den blutenden Hostien gefunden hat.

#### I. Versuch.

##### Fortpflanzung auf Semmel.

Eine Semmel wurde in der gewöhnlichen Weise durchschnitten, ein linsengrosses Stück der rothen Substanz zwischen die Schnitte gelegt und diese nach schwacher Befeuchtung zusammengebunden. Achtzehn Stunden darauf hatte sich der

rothe Farbstoff in geringem Umfange verbreitet, doch erschien eine grössere Fläche wie angehaucht röthlich. Die Semmelscheiben wurden nun stärker befeuchtet und wieder zusammengebunden. Nach 36 Stunden war die rothe Farbe auf einer thalergrossen Fläche und zu einer Tiefe von 2—3 Linien verbreitet, an den äusseren lichter Stellen schön carmoisinroth, an den dunkleren Stellen in der Mitte tief blutroth. Der Geruch der Semmel hatte sich nicht wesentlich geändert; wenn man ihn hätte bezeichnen wollen, würde man ihn schwach säuerlich nennen müssen.

Die mikroskopische Betrachtung bei 100facher Vergrösserung ergab, dass die Stärkekügelchen ungefärbt und nur die stickstoffhaltigen \*) Theile des Mehles roth gefärbt waren. Ganz besonders schön roth zeigten sich einzelne Gruppen noch zusammenhängender Zellen, deren Stickstoffgehalt durch Jod leicht nachgewiesen werden kann. Bei 500facher Vergrösserung wurden wieder die zahllosen Vibrionen sichtbar.

In den folgenden Tagen, während welcher sich deutlich ein Ananasgeruch \*\*) wahrnehmen liess, ergriff die rothe Färbung die ganze Krume der Semmel, bis zur hart gebackenen Kruste. Um die nun eintretende Schimmelbildung \*\*\*) zu hemmen, wurde die Semmel an der Sonne getrocknet, nachdem von ihr noch einige Semmeln und andere Körper geimpft waren.

\*) Der Stickstoffgehalt von Weizenbrod = 1,75 p.C.

„ „ „ Roggenbrod = 1,43 „

nach Vogel, Chem. Centralbl. 1862, p. 334.

Dieser Umstand ist von doppelter Bedeutung erstens für den Ursprung und zweitens für die chemische Natur des Farbstoffs.

\*\*) Wenn übrigens die Rothbildung lebhaft auf recht feuchter Semmel vor sich geht, so stellt sich nach Herrn Müller's Beobachtung auch der säuerlich-süssliche Geruch des in Fäulniss übergehenden Fleisches ein.

\*\*\*) Diese Bildungen können zu Missdeutungen Veranlassung geben, denn mitunter bemerkt man unter dem Mikroskop intensiv-rothe verästelte Fadenpilze und könnte geneigt sein, ihnen eine Rolle bei der Rothbildung zu vindiciren. Das wäre ein Irrthum; denn die Pilze sind erst nachträglich durch den gebildeten Farbstoff gefärbt, wie die anderen stickstoffhaltigen Zellen.

Durch diesen Versuch war die Identität der Rothbildung auf Fleisch und der auf den blutenden Hostien nachgewiesen, auch wohl der Schluss gerechtfertigt, dass die stickstoffhaltigen Körper das Material für die Bildung des rothen Farbstoffs sind. Um diesen Schluss über jeden Einwand, besonders den zu erheben, dass der Farbstoff nur die stickstoffhaltigen Körper färbe, ohne aus ihnen entstanden zu sein, stellte ich die folgenden Versuche II. und III. an.

#### II. Versuch.

##### **Fortpflanzung auf Hühnereiweiss.**

Mit einem linsengrossen Stück der rothen Semmel wurde das Weisse eines recht weich gekochten Eies geimpft. Nach 18 Stunden zeigte sich die Umgebung in  $\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser roth und nach 36 Stunden der grösste Theil der einen Hälfte des Eies. Nach 48 Stunden machte sich der bezeichnende Geruch der eintretenden und rasch fortschreitenden Fäulniss geltend; die Röthung griff nicht weiter um sich, während die vorher stark gerötheten Stellen unter dem Einfluss des sich bildenden Ammoniaks ins Scharlach- und Ziegelrothe, endlich ins Gelbe übergingen. Um der Fäulniss Einhalt zu thun, wurde das Ei im Wasserbade getrocknet, nachdem der gelb gewordene Farbstoff durch Betupfen mit Essigsäure wieder schön carmoisinroth geworden war.

#### III. Versuch.

##### **Fortpflanzung auf Blutserum.**

Serum von frischem Pferdeblut wurde im Wasserbade zum unvollkommenen Gerinnen gebracht; dann wie das Ei geimpft. In 48 Stunden hatte sich die Rothbildung auf eine groschengrosse Fläche und eine Linie Tiefe verbreitet, schritt aber nicht weiter, sondern ging in Folge der Fäulniss mit Ammoniakbildung ins Gelbe über. Auf nicht geronnenem Serum gelang mir die Fortpflanzung der Rothbildung nicht, ebenso wenig auf rohem Fleisch, roher oder gekochter Milch, Leim, Käse, trotz wiederholter Versuche.

## IV. Versuch.

**Fortpflanzung auf Roggenbrod.**

Ein Versuch, auf Roggenbrod die Rothbildung durch Impfung mit rothem Fleisch zu erzielen, gelang, jedoch erst nach sieben Tagen. Am neunten Tage war eine zweithalerstücker-grosse Fläche blutroth geworden und widerstand der in der Umgebung vor sich gehenden Bildung von *Penicillium glaucum* vollkommen. Auch hier zeigte das Mikroskop nur die stickstoffhaltigen Substanzen roth gefärbt.

## V. Versuch.

**Fortpflanzung auf Kartoffeln.**

In der Schale gekochte Kartoffeln, in der Mitte durchschnitten, wurden durch rothe Semmel geimpft und mit den Schnittflächen wieder aufeinander gelegt. Nach 24 Stunden waren die Letzteren schwach und nicht ganz geröthet, aber nach 36 Stunden vollständig ziegelroth geworden. In der Mitte der Flächen zeigten sich deutliche Vertiefungen, in denen der Farbstoff dick und intensiv ziegelroth lag, während andere Stellen, besonders am Rande der Flächen, mehr blut- oder carmoisinroth waren. Schon nach so kurzer Zeit machte sich hier Fäulniss bemerklich durch einen Geruch, der lebhaft an den der Häringe (Trimethylamin) erinnerte. Ein Tropfen Essigsäure machte den ziegelrothen Farbstoff prächtig carmoisinroth.

Wurden die Kartoffelschnitte nicht aufeinander gelegt, so war der sich bildende Farbstoff blutroth, sicherlich weil das gebildete Ammoniak sich verflüchtigen konnte, also den Farbstoff nicht zersetzte.

Unter dem Mikroskop erkannte man bei 100facher Vergrößerung sofort, dass wiederum nur die stickstoffhaltigen Substanzen gefärbt waren, denn, rings umgossen mit der roth gefärbten Flüssigkeit, erschienen die grossen und stark gequollenen Stärkekörner weiss bis auf den kleinen stickstoffhaltigen und deshalb roth gefärbten Kern.

Diese Versuche wurden mehrfach und mit sehr vielen



Substanzen erfolgreich \*) ausgeführt, nämlich ausser den besprochenen mit gekochtem und gebratenem Hühner- und Schweinefleisch, Hammelbraten, Roastbeef, Kalbsbraten u. s. w. Auf dem Hammelbraten wurde die Erscheinung eine sehr tüppige. Eine rothe Gallertschicht bedeckte die Schnitte, von denen sie bei senkrechter Stellung wohl hätte abtropfen können. Hervorzuheben bleibt noch, dass die Rothbildung auf Fleisch nicht blos von der Impfstelle sich verbreitete, sondern sich auch getrennt von dieser auf entfernten Stellen kräftig entwickelte.

#### VI. Versuch.

##### Fortpflanzung ohne Impfung.

Durch die eben erwähnte Beobachtung aufmerksam gemacht, überzeugte ich mich im Verlaufe der Versuche, dass die Luft in meinen Schränken und Zimmern mit dem Impfstoff wie mit einem Contagium erfüllt sei, und dass es daher zur Rothbildung gar nicht einer absichtlichen Impfung bedürfe, sondern nur nöthig sei, die Substanzen in einen Zustand zu versetzen, in dem sich dies Contagium oder die in der Luft vertheilten Impfstoffe auf ihnen fortpflanzen konnten. So gelang die Rothbildung auf angefeuchteten Semmeln und Kartoffeln ohne absichtliche Impfung in meinen Zimmern und Laboratorium, dagegen nicht in dem Laboratorium des von meiner Wohnung entfernten königlichen Cadetten-Corps.

Diess ist in grossen Umrissen ein Bild des Phänomens. Ich schliesse daran die Mittheilung über:

##### Das chemische Verhalten des rothen Farbstoffs.

###### a) Auf Fleisch.

Wurden kleine Stücke des rothen Fleisches mit Wasser übergossen und geschüttelt, so trübte sich letzteres durch vor-

\*) Wenn ich sage erfolgreich, so heisst das: auf den genannten Körpern ist es mir überhaupt gelungen, die Rothbildung zu erzielen. Sehr häufig trat Fäulniss oder Pilzbildung ohne jede Rothbildung ein. In anderen Fällen verbreitete sich von der verblässenden Impfstelle eine gelbe Färbung auf eine grössere Fläche, an deren Peripherie sich erst die Rothbildung mehr oder weniger tüppig entwickelte.

handene Fettkügelchen milchartig und wurde schwach röthlich gefärbt.

Alkohol färbte sich dagegen sofort schön roth mit einem Stich ins Carmoisinrothe, trübte sich aber auch beim Zusatz von Wasser durch ausgeschiedenes Fett. Wurde dies durch zugesetzten Aether von Neuem gelöst, so trat die ursprüngliche Farbe sogleich wieder hervor.

Aether löst den Farbstoff des Fleisches ebenfalls, weil derselbe sich theils im Wasser, theils im Fett vertheilt findet.

Ammoniak oder freies Alkali auf die rothen Stellen gepupft, liess den Farbstoff bald verschwinden, der jedoch beim Zusatz von Säuren sofort wieder lebhaft hervortrat.

Salzsäure zerstört ihn nicht, schien die Farbe fast zu erhöhen; vermuthlich durch Neutralisation des in Folge der Fäulniss entstandenen Ammoniaks.

Andere Säuren verhielten sich wie Salzsäure.

Rauchende Salpetersäure zerstörte ihn.

Chlorwasser desgleichen.

Schweflige Säure desgleichen.

Seide, Wolle, Pilze werden intensiv röth gefärbt, und zwar ächt.

Mit einem grösseren Stück des gerötheten Fleisches wurde eine concentrirte alkoholische Lösung des Farbstoffs hergestellt, welche mit dem Farbstoff auch den Fäulnissgeruch des Fleisches selbst annahm. Ihre Farbennüance war frappant die einer Fuchsinlösung, verblasste aber in 20 Tagen zu einem unreinen Gelb, ohne dass durch Zusatz von Essigsäure eine Herstellung des Farbstoffs eintrat.

Um den sichtlich schwindenden Farbstoff des stark faulenden Bratens zu retten, wurde er abgeschabt, und um das Fett aufzulösen, wohlgemeinter aber unzweckmässiger Weise mit Aether behandelt. Mit dem Fett löste sich aber gleichzeitig auch der Farbstoff, und eine Trennung beider war nicht mehr möglich; mit der Zersetzung des Fettes und anderer gelöster Stoffe ging die des Farbstoffs Hand in Hand.

So zerstörte die beim Fleisch rasch fortschreitende Fäulniss meine Hoffnung, grössere Mengen des Farbstoffs zu erhalten, um ihn chemisch rein darzustellen. Da ich indess eine

ähnliche Beeinträchtigung bei den geimpften Semmeln anfangs nicht beobachtete, so züchtete ich den Farbstoff auf Semmel weiter, mit dem ich ihn ja auch auf Fleisch, wenn auch weniger tüppig, reproduciren konnte.

b) Auf Semmel.

Stücke der rothen Semmel, mit den genannten Reagentien behandelt, lieferten im Allgemeinen dieselben Resultate.

Ein frisch und tief geröthetes linsengrosses Stückchen der Semmel mit 6 C.C. Alkohol übergossen, färbte diesen sofort schön roth, tiefer als sich Wasser von 10° C. mit reinem Fuchsin zu färben vermag, während es sich selbst vollständig entfärbte. Diese Lösung, welche keinen Fäulnissgeruch besass, hatte ihre Färbung im diffusen Tageslicht seit 10 Wochen, wie mir scheint unverändert, beibehalten.

Ein gleiches Stück mit Aether übergossen liess anfangs den Aether ungefärbt, doch färbte sich letzterer im Laufe der Zeit auch roth mit einem Stich ins Gelbe. Das Semmelstück blieb aber in der hellrothen Aetherlösung dunkelroth gefärbt, während die Semmel im Alkohol ihren Farbstoff abgab. Wenn also überhaupt, löst mithin Aether den Farbstoff schwerer, und wahrscheinlich nur deshalb, weil auf der Semmel der Farbstoff in Wasser, auf dem Fleisch in Fett und Wasser vertheilt ist.

Rothe Semmel mit Ammoniak übergossen entfärbt sich, färbte sich aber, nach Verflüchtigung oder Neutralisation desselben durch Säuren, wieder roth.

Chlorwasserstoffsäure zerstört die rothe Farbe nicht.

Chlorwasser entfärbt die Semmel.

Schweflige Säure desgleichen langsam.

Salpetersäure (rauchende) zerstört den Farbstoff.

Der rothe Farbstoff färbt die Finger ächt.

Die Proteinverbindungen im Weiss- und Roggenbrod, Seide\*), Wolle, Fadenpilze wurden in der alkoholischen Lösung so gefärbt, wie in reiner Fuchsinlösung von gleicher Farbennüance.

---

\*) Mein Versuch, Seide mit dem Farbstoff rother Speisen zu färben, ist nicht der erste. (Siehe weiter unten.)

Diese Eigenschaften, welche keiner der bekannten rothen Farbstoffe, mit Ausnahme der Anilinfarben, besitzt, bestärkten mich in der Meinung, welche mir gleich nach den ersten Reactionen durch die Aehnlichkeit der alkoholischen Lösungen mit Fuchsinlösungen fast wider meinen Willen aufgedrängt wurde, dass ich hier einer natürlichen, durch Zersetzung der Proteinkörper gebildeten Anilinfarbe gegenüberstehe. Weiter unten zu erwähnende Untersuchungen des Farbstoffs blau gewordener Milch und vergleichende Versuche mit reinen Anilinfarbstoffen haben mir die Gewissheit gegeben. Diesen Anilinfarbstoffen sind die Pigmente blau und roth gewordener Speisen in Bezug auf Schönheit und tingende Kraft der Lösungen, sowie durch die chemischen Reactionen so ähnlich, dass sich der blaue Farbstoff der Speisen durch keine einzige Reaction von dem Triphenylrosanilin unterscheidet, während der Farbstoff rother Speisen alle Eigenschaften des Rosanilins zeigt, nur in seinem Verhalten zu Salzsäure abweicht.

Wenn auch das chemische Verhalten die Natur des Farbstoffs kennzeichnet, so wird doch jeder Zweifel erst dann gehoben sein, wenn der Farbstoff chemisch rein dargestellt ist. Dazu ist beträchtliches Material erforderlich. Da ferner durch diese Untersuchungen neue Gesichtspunkte für die Theorie der Fäulniss gewonnen sind, so hielt ich es für meine Pflicht, allen sich dafür Interessirenden das Material zu überweisen, um meine Versuche zu wiederholen und ihnen neue hinzuzufügen. Auch dazu bedurfte ich Material, dessen Herstellung bisher meine Aufgabe gewesen ist. In welchem Grade diese mir durch Schimmel und Fäulniss mit obligatem Geruch erschwert wurde, kann man nur aus eigener Erfahrung und daraus entnehmen, dass frische geimpfte Braten schon nach 24 Stunden einen penetranten und sehr verdächtigen Ananasgeruch entwickeln.

Trotz der gewonnenen Einsicht in die chemische Natur des Farbstoffs würde ein Aufschluss über den chemischen Vorgang bei seiner Bildung doch erst von fortgesetzten Versuchen zu erwarten sein, durch welche nachgewiesen würde:

1) Mit welchen Säuren der Farbstoff verbunden ist, da

deren mehrere sein können, wie Essig-, Milch-, Buttersäure, selbst Fettsäuren.

2) Welchen Einfluss der Sauerstoff besitzt; ob die Vibrionen desselben bedürfen oder nicht, oder ob er gar schädlich.

3) Wie sich die Erscheinung im Stickstoff, Wasserstoff, in der Kohlensäure u. s. w. gestaltet.

4) Welche Gase sich dabei bilden.

Mit Quecksilberpumpen würden sich diese Versuche mit nicht zu grossen Schwierigkeiten anstellen lassen unter der Voraussetzung, dass das Phänomen einigermaassen kräftig auftritt. Diess kann man nach meinen Erfahrungen nur im Sommer erwarten.

Bevor ich endlich zu den Details und der Deutung des Phänomens mich wende, möchte ich eine gedrängte Uebersicht über das Vorkommen und die diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten der Herren Sette\*), Nöggerath\*\*) und Ehrenberg\*\*\*) vorausschicken, da ich glaube, dass durch die beim diesjährigen Vorkommen gewonnene Einsicht in die chemische Seite des Phänomens das Interesse an demselben von Neuem wach gerufen ist.

#### Vorkommen des Rothwerdens der Speisen.

Schon im Alterthum scheint das Rothwerden der Speisen bekannt gewesen zu sein; wenigstens darf man diess aus dem Verbot der Pythagoraer (530 v. Chr.), Bohnen zu essen, schliessen, wie hier Dr. Cohn †) durch ein im Lucian ermitteltes Zeugniß nachgewiesen hat.

Das älteste historisch erwiesene Vorkommen ist das des Jahres 332 v. Chr., in welchem Alexander der Grosse bei der Belagerung von Tyrus durch Blut erschreckt wurde, welches aus dem Innern des Brodes eines seiner Soldaten floss. Der

\*) Sette, Schweigger's Jahrbuch der Chemie u. Physik 1827, Bd. 20, p. 396.

\*\*) Nöggerath, Schweigger's Jahrbuch der Chemie u. Physik 1825, Bd. 15, p. 311.

\*\*\*) Ehrenberg, Monatsberichte der Berliner Akademie aus den Jahren 1848, p. 349, 354, 359, 462; 1849, p. 101; 1850, p. 5, 215, 364; 1851, p. 198, 271, 626.

†) Cohn, Monatsberichte der Berliner Akademie 1850, p. 5.

Priester Arietander (*peritissimus vatun*) deutete den Umstand, dass das Blut aus dem Innern des Brodes floss, als ein den Macedoniern günstiges Omen. Die ermuthigten Soldaten eroberten Tyrus (*Curtius Rufus L. IV, c. 2*).

Im Jahre 91 v. Chr. floss in Arctium Blut aus Brod.

Desgleichen im Jahre 583 n. Chr. in Tours in Frankreich.

Von dem Jahre 1004 ab ist dies Blut auf Hostien und Brod in jedem Jahrhundert mehrere Male beobachtet worden, was Hr. Ehrenberg mit grosser Sorgfalt und Benutzung der ihm zu Gebote stehenden Mittel an dem angeführten Orte zusammengestellt hat.

So trat unter Urban IV. im Jahre 1264 dies Phänomen zu Bolsena unweit Civita Vecchia auf. Raphael hat dies Ereigniss zum Gegenstande seines Gemäldes *Miraculo di Bolsena* oder *Missa di Bolsena* gemacht, welches 1512 beendet wurde und das Bildniss des Papstes Julius II. trägt. Die „blutende Hostie“ selbst wird im Dom zu Orvieto aufbewahrt.

1383, als Heinrich von Bülow Dorf und Kirche zu Wilsnack eingäschert hatte, zeigten sich Blutstropfen auf drei Hostien, die man acht Tage später, am 24. August, nachdem es inzwischen geregnet hatte, auf dem Altar fand. In Folge dessen erschien dort Dietrich, Bischof von Havelberg, um Messe zu halten am Altar des „heiligen Blutes“. Diess bewährte später seine Wunderkraft auch bei einer Erkrankung der Kaiserin Elisabeth.

Im Jahre 1510 wurden 38 Juden zu Berlin hingerichtet und zu Pulver verbrannt, wie das Urtheil lautete, weil sie geweihte Hostien so lange gemartert hätten, bis Blut kam.

Diese und alle sonst aufgetretenen Fälle des Prodigiums hatten entweder nur zur Erweckung des religiösen Fanatismus und seiner gewöhnlichen Folgen oder zur Befriedigung des Wunderglaubens derjenigen Geister gedient, „für die sich die übrigen Räthsel der Welt von selbst verstehen.“

Erst im Jahre 1819, als am 2. August in Legnaro bei Padua sich auf Speisen zeigendes Blut eine grosse Aufregung im Volk hervorgerufen hatte, wurde diess Phänomen von einer Regierungs- und Universitätscommission untersucht.

Herr Sette \*), Medico-Chirurg zu Piove, später Medicinalrath bei der Provincial-Regierung zu Venedig, erkannte in dieser Erscheinung einen Vegetationsprocess und zwar wie er glaubte, einer noch unbekanntem staubigen Byssusart. Er konnte der Commission Polenta (Brei von türkischem Weizenmehl), Reissuppe, Stockfisch, gebratene und gekochte Hühner, Rindfleisch und ein Stück frischen Brodes vorlegen, welche alle in verschlossenen Schränken seit 30 Stunden aufbewahrt und mehr oder weniger roth geworden waren. Amtlich wurde hiernach dem Pfarrer die Beschwörung dieser vermeinten Hexerei untersagt. Das Phänomen zeigte sich ohne Uebertragung in *Ponte longo*, durch Uebertragung in *Abano*, *Corresola*, *Udine*, *la Motta* in Friaul. Gegen Ende des Augusts war es in der Umgegend von Legnaro in mehr als 100 Familien, später in 300 Familien täglich zu beobachten. Von Herrn de Col, Hilfslehrer der Chemie an der Universität zu Padua, wurde der Farbstoff in Bezug auf sein chemisches Verhalten untersucht, und sein Werth als Färbemittel für Seide erkannt. Denn es „gelang ihm mehrere Stücke der Seide damit zu färben, woran er alle Abstufungen der Rosafarbe sehr glänzend darstellte.“ Mit Ausgang des Septembers hörte die Erscheinung auf, sich freiwillig zu zeigen, jedoch gelang es Herrn Sette in seinem Hause durch Inficirung mit 5 Monate alten Stücken im April des Jahres 1820 die Erscheinung auf Polenta hervorzurufen. In den Jahren 1820—1824 kam die Erscheinung immer seltener vor. Herr Sette entschied sich schliesslich dafür, dass die Erscheinung eine neue Pilzart sei, die er *Zao-galactina imetrofa* (zadiger Schleim auf Speisen sitzend) nannte, und deren Charaktere er angiebt: Keine Hülle, Substanz gleichartig gallertig, von constanter Gestalt; Entstehungsweise unbekannt.

Am 22. August des Jahres 1821 zeigte sich das Rothwerden der Speisen sehr intensiv in der Gerhardsmühle zu Enkirch an der Mosel. Der Lärm dieser Erscheinung veran-

\*) *Memoria storico-naturale sul arrosimento straordinario di alcune costanze alimentari, osservato nella provincia di Padova, l'anno 1819 letta all' Ateneo di Treviso, nella sera Aprile 1820. Venezia 1824.* 8.

lasste die Coblenzer Regierung eine Untersuchung anzustellen durch den Kreisphysikus Andrä und einen Apotheker, deren Bericht die Angaben und Versuche des praktischen Arztes Dr. Wirth \*) zu Enkirch bestätigte, aus welchen dieser Herr schloss, „dass die Erscheinung von einem dem Auge selbst mit einem Vergrößerungsglase unbemerkbaren Insekt oder Eiern herrühre. Denn, meint Herr Dr. Wirth, „wären es Infusorien, so würden fremde Kartoffeln von anderen Orten mit dem Wasser der Mühle gekocht, auch roth geworden sein, dagegen fremde Kartoffeln mit fremdem Wasser in der Mühle gekocht, die Rothfärbung nicht angenommen haben. Wären es Pilze oder Schimmel, so würden diese wie der dabei Statt findende graue und grüne Schimmel trocken bleiben. Das Rothe zeigt sich als ein kleiner schwarzer Punkt, nimmt mit der Gährung der Kartoffel zu, wird feucht und purpurroth, überzieht zum Theil die Stücke, dringt auch in die Substanz ein, verschwindet aber beinahe ganz bei der gänzlichen Fäulniss, wo der Schimmel bleibt.“ In der zweiten Hälfte des Septembers verschwand die Erscheinung dort vollständig und für immer.

Herr Nees van Esenbeck \*), der diess Phänomen selbst nicht gesehen, sondern nur nach den in Schweigger's Jahrbuch veröffentlichten Actenstücken kannte, glaubte das rothe Wesen für einen Pilz aus der Familie der Schimmelarten (*Mucedines polysporae*), *Polytrichium*, *Collerium*, *Dacrydium* halten zu müssen, liess es aber dahin gestellt, „ob eine Ladung der Luft mit Schimmelsporen oder eine dem *Contagium* ähnliche Infection oder etwas mehr Miasmatisches darunter gedacht werden muss.“

Diess war der Stand der Kenntnisse des Phänomens, als im Jahre 1848 durch Herrn Sanitätsrath Dr. Eckard das erneuerte Auftreten desselben im September zu Berlin beobachtet wurde. Wiewohl keine frische rothe Substanz aus erster Quelle zu erlangen war, gelang doch Herrn Ehren-

\*) Nüggerath, Schweigger's Jahrbuch der Chemie u. Physik 1825, Bd. 15, 311.

\*\*) Schweigger's Jahrb. d. Chemie u. Physik 1825, Bd. 15, 324.



berg\*) die Erneuerung des Phänomens durch Oculiren der trocknen gewordenen rothen Substanz auf frisch gekochten Kartoffeln, auf Schweizerkäse und Weissbrod.

Durch die mikroskopische Untersuchung fand sich Herr Ehrenberg veranlasst, die Färbung für eine thierisch-belebte zu halten und zwar aus folgenden Gründen:

„1) Die gallertartige rothe Substanz, welche meist als dünner Ueberzug die Speisen überzieht und durchdringt, ist keine structurlose gleichartig gallertige Masse, sondern ein unregelmässiger punktartig anfangender Haufe von sehr kleinen bewegten rundlichen Körpern, welche, wenn sie in ein Tröpfchen Wasser gebracht werden, sich sogleich zerstreuen, mithin unter sich zusammenhanglos erscheinen. Diese Körperchen erkennt man nur von 300maliger Vergrösserung an. Bei 800—1000maliger Vergrösserung erscheinen sie  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$  Linie gross. Alle sind in Bewegung und zwar in ungleichartiger, wodurch sie sich von todten Molekülen scharf unterscheiden. Die Bewegung derselben hat noch das Eigenthümliche, dass einzelne im Wasser da wo das Wasser karg zu werden anfängt, zuweilen eine schnellende Bewegung zeigen, der gleich, welche rüsselführende Monaden mittelst ihres Rüssels ausführen.“

„2) Ausser diesen eigenthümlichen selbstständigen Bewegungen der Körperchen habe ich mich zuweilen vom Dasein eines kleinen Rüssels, wie ihn Monaden haben, überzeugt und gesehen, dass er kürzer als der Körper ist. Die Länge solcher Rüssel bedingt bei Monaden die Leichtigkeit oder Schwerfälligkeit ihrer Bewegungen. Diese Bewegungen sind bei den rothen Körperchen nicht all zu lebhaft, was jene Länge des Rüssels erläutern würde.“

„3) Ich habe meist in verdünnten Verhältnissen, wo die Körper sich vereinzeln, 2 zusammenhängende Körperchen in der Art beobachtet, dass die Bewegungsaxe in der Verbindungslinie oder Trennungslinie des Doppelkörperchens lag.

\*) Ehrenberg, Monatsberichte der Berliner Akademie aus den Jahren 1848, p. 349, 354, 359, 462; 1849, p. 101; 1850, p. 5, 215, 364; 1851, p. 198, 271, 626.

Diess ist die Erscheinung einer Selbsttheilung in der Längsaxe bei Monaden-Fortpflanzung.“

„Diese drei Gründe veranlassen mich jetzt mit Bestimmtheit auszusprechen, dass die rothen Gallerten Haufen kleiner Monaden von rother Farbe sind, für welche ich den systematischen Namen *Monas prodigiosa* nun gerechtfertigt halte.“

„*Monas prodigiosa* (*Mucor sanguineus de-Col, Zoogalactina imetropa Sette*) *corpuseulis*  $\frac{1}{3000}$  —  $\frac{1}{8000}$  *lineae longis, subrotundis, singulis hyalinis, acervatis sanguineis, proboscide corpore breviora. In cibis humidis interdum copiosae sanguineas maculas gelatinosas efficiunt.*“

„In police cubico uno 46,656,000,000,000 ad 884,736,000,000,000 vivunt. Habitat in Syria et Europa.“

Später ist das Vorkommen auch in Nordamerika und Australien constatirt.

So weit die früheren Beobachter des Phänomens.

### Specielle Beschreibung der Bedingung und des Verlaufs des Rothwerdens der Speisen.

Eine Beobachtung der oben mitgetheilten Data und der meteorologischen Verhältnisse der Tage, an welchen jene Erscheinung sich in diesem Jahre zeigte, beweist, dass hohe Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Bildung begünstige \*). Auch Herr Sette hat sie in Padua bei trockenem Nordost abnehmen und bei heissem Südost wieder sehr kräftig hervortreten sehen. Mit Ausgang des Septembers hat stets die Erscheinung aufgehört sich freiwillig zu zeigen. Daher scheint es, als wenn eine Uebertragung des Contagiums durch die Luft bei einer gewissen Temperatur unmöglich wird, während die Ansteckung durch Impfung sich selbst im Winter nach 5 Monaten wirksam erwies.

#### Verlauf der Erscheinung.

Wiewohl sich die Erscheinung ändert, je nachdem der Träger verschieden ist oder äussere Umstände ihren Einfluss

\*) Desshalb habe ich, als es kühler wurde, die Impfversuche auf Tellern ausgeführt, unter denen in 12 Zoll Entfernung erbsengrosse Gasflammen brannten und die mit benetzten Glasschalen bedeckt waren.

üben, lassen sich im Wesentlichen zwei Arten der Verbreitung unterscheiden, nämlich :

1) die Verbreitung in Folge absichtlicher Ansteckung durch Impfung ;

2) die Verbreitung durch freiwillige Ansteckung ; welche beide man jedoch häufig an einem und demselben Träger beobachten kann.

### 1) Verbreitung in Folge absichtlicher Ansteckung durch Impfung.

Diese Art der Verbreitung lässt sich am Besten an geimpften Weiss-, Roggen-Brod, auch Kartoffelschnitten verfolgen. Werden diese, um das Trocknen an der Oberfläche zu verhindern, auf einander gelegt, so schreitet die Verbreitung radial von der Impfstelle an der Oberfläche fort, viel langsamer in die Tiefe dringend. Die Vibrionen finden sich an den feuchten Stellen bereits in zahlloser Menge vor, ehe eine Rothfärbung eintritt. Diese rückt radial weiter, bis Trockenheit oder der sich nach einiger Zeit bildende Schimmel ihre weitere Ausbreitung verhindert. Hat jedoch die Uebertragung guten Fortgang, was von dem Alter der Impfschubstanz, Temperatur und Feuchtigkeitsverhältnissen bedingt zu sein scheint, so verbreitet sich häufig die Rothfärbung über den ganzen Träger bevor sich der Schimmel einstellt. Wo dieser eintritt, ist die Invasion der Vibrionen begrenzt. Schimmel und Monaden schliessen sich gegenseitig von einander ab. Zerstört man mechanisch und durch Trocknen den gebildeten Schimmel, so impft sich nach erneuerter Anfeuchtung jenseits der beschimmelten Stellen das Phänomen auf schimmelfreie Stellen freiwillig weiter, in der nun zu beschreibenden Weise.

### 2) Verbreitung durch freiwillige Ansteckung.

Diess ist die ursprüngliche Entstehungsweise ; sie lässt sich beobachten, wenn man noch warme Speisen in die Nähe roth gewordener bringt. Nach 12—18 Stunden erscheinen dann auf der Oberfläche der Speisen an verschiedenen Stellen und gar nicht immer den roth gewordenen Speisen zunächst, sehr kleine, höchstens mohnsamengrosse rothe Kügelchen,

glänzend und schmierig wie Fett. Ihre Zahl nimmt zu und mit ihr die Kügelchen an Grösse. Trocknet jetzt die Oberfläche schnell, so bleiben die einzelnen Häufchen getrennt und die Farbe dringt nur wenig in die Oberfläche der Substanz ein. Bleibt die Feuchtigkeit hinreichend, so vermehrt sich die Zahl der Kügelchen; die vorher einzelnen Häufchen derselben so wie diese selbst fliessen zusammen und bedecken grosse Theile der Oberfläche, von der sie sogar abtropfen können. Diese Kügelchen sind meiner Meinung nach Wassertropfchen, die sich wie Thautropfen bei der Abkühlung auf der stark ausstrahlenden Oberfläche der Speisen absetzen und Eiweiss oder Gluten auflösen, welches unter dem Einfluss der Vibrionen in den rothen Farbstoff umgewandelt wird. Durch weitere Ausstrahlung und Abkühlung wachsen sie bis sie zerfliessen, gerade wie Thautropfen.

Herr Sette, dem diess Phänomen in einer überraschenden Ueppigkeit entgegentrat, berichtet, dass schon einige Stunden früher, ehe das unbewaffnete Auge noch irgend eine Veränderung bemerken konnte, eine einfache aber gute Linse eine weisslich schleimige, körnerartig gebildete Lymphe erkennen liess, welche aus der Oberfläche hervorschwitzte. Plötzlich erschien im Grunde der Feuchtigkeit ein kleiner röthlicher Fleck, der sich nach der Peripherie zu verlief, aber so schnell sich erweiterte, dass die ganze Körpergruppe sehr bald glänzend purpurfarbig wurde, während sie gleichzeitig an Umfang zunahm. Dieses Stadium habe ich nicht beobachten können, vermag es daher nicht zu bestätigen. Doch würde es meiner oben ausgesprochenen Ansicht nicht widersprechen. Jedesmal, wenn ich feuchte Stellen geimpfter oder nicht geimpfter Substanzen untersuchte, deren späteres Rothwerden ich erwartete, aber nicht immer eintreten sah, fand ich stets zahllose Vibrionen von sehr verschiedener Länge, vorzugsweise stäbchenförmige von 2—3—4—5fach grösserer Länge, als diejenigen, welche ich vornehmlich in der rothen Substanz antraf. Den Zusammenhang beider Arten lasse ich einstweilen dahingestellt.

## Deutung des Phänomens.

Ueber die naturhistorische Stellung der hierbei thätigen „kleinsten Wesen“ erlaube ich mir kein Urtheil. Herr Ehrenberg sieht sich durch die oben angeführten Gründe veranlasst, dieselben zu den Monaden zu rechnen. Da ich mich von dem Vorhandensein des Rüssels nicht habe überzeugen können, ohne es läugnen zu wollen, bin ich geneigt, diese Wesen für ähnliche wenn nicht dieselben Vibrionen zu halten, wie sie Herr Pasteur bei der Buttersäure-Gährung beobachtet hat; um so mehr, als man in der blauen und gelben \*) Milch ganz gleiche Wesen findet, die Herr Ehrenberg \*\*) ihrer kettenartigen Form wegen zur Gattung *Vibrio* gestellt hat, nämlich *Vibrio syncyanus* und *Vibrio syncanthus* Ehrenberg = *Vibrio cyanogenus* und *Vibrio xanthogenus* Fuchs\*\*\*). Da aber diese kettenartige Form weder die ausschliessliche noch die gewöhnliche ist, vielmehr dieselben Dimensionsverschiedenheiten und eigenthümlichen Bewegungen bei den Wesen der blauen Milch wie rother Speisen im Mikroskop sich zeigen, so habe ich mich für die Bezeichnung *Vibrio* entschieden.

Ich glaube ferner, dass die Vibrionen sich in einer durch ihre Thätigkeit roth gefärbten Flüssigkeit befinden, selbst nicht roth, sondern farblos sind, weil:

1) die directe Beobachtung durch das Mikroskop sie absolut ungefärbt zeigt; wenn gleich damit weder das Eine noch das Andere bewiesen ist;

2) die durchsichtigen stickstoffhaltigen Körper intensiv roth gefärbt erscheinen, ohne dass man auf ihnen eine besondere Anhäufung der Vibrionen beobachten kann. Der Farbstoff wird also von diesen Proteinkörpern angezogen und gebunden, während in ihrer Umgebung die Vibrionen in der lebhaftesten Bewegung sind. Der Farbstoff musste also vorher frei sein; jedenfalls würden die sich bewegenden Vibrionen

---

\*) Gelbe Milch habe ich nicht beobachten können.

\*\*) Ehrenberg, Monatsber. der Berliner Akademie 1840, p. 202.

\*\*\*) Fuchs, Magazin für gesammte Thierheilkunde, Bd. 7, p. 190 und 194.

der chemischen Anziehung jener Stoffe widerstehen oder wenigstens sich angehäuft auf ihnen vorfinden;

3) die gleichen Beobachtungen lassen sich an blau gefärbten *Caseïnplaques* der blauen Milch machen, allerdings nicht so sicher, wegen der geringeren Intensität und tingirenden Kraft der Farbe;

4) weil ich dieselben Vibrionen in Wasser gefunden habe, welches sich an der Wölbung einer reinen Glasschale niedergeschlagen hatte, die zum Schutz über ein Gefäss mit blau werdender Milch gestellt war. Dieses Wasser enthielt dieselben Vibrionen in einer nicht zu beschreibenden Menge, als wenn es nur aus diesen bestünde; und doch sah es nicht blau, sondern schmutzig milchig aus, ohne ein einziges Milchkügelchen zu enthalten.

Ich fasse daher den gebildeten Farbstoff als ein Product dieser Vibrionen in dem Sinne auf, wie Alkohol, Glycerin, Kohlensäure, Bernsteinsäure, Producte der Hefe in gährenden Flüssigkeiten sind. Dass die stickstoffhaltigen Proteïnstoffe das Material für die Herstellung dieses Zersetzungsproducts liefern, beweisen direct meine Impfversuche, wie es auch die Zusammensetzung der Anilinfarben verlangt. Vergleicht man die procentische Zusammensetzung der Proteïnstoffe mit der der Anilinfarbstoffe:

	Proteïnstoffe		Anilinfarbstoffe	
			Rosanilin	Triphenylosanilin
C =	52,7	— 54,5 p.C.	75,3	83,4
H =	6,9	— 7,3 „	6,6	6,0
N =	15,4	— 16,5 „	13,1	7,7
O =	20,8	— 23,5 „	5,0	2,9
S =	0,8	— 1,6 „	—	—

so braucht man sich nur der schon bekannten Producte der Fäulniss, der Kohlen-, Essig-, Milchsäure, des Ammoniaks, Trimethylamins zu erinnern, um durch Austritt derselben aus dem Atomencomplex der Proteïnstoffe die Bildung des Farbstoffs erklärlich zu finden, ja durch eine Formel repräsentiren zu können. Ich unterlasse diess, weil bei unserer vollständigen Unkenntniss der wahren Atomencongregation der Proteïnstoffe und den so verschiedenen zusammengesetzten Anilinfarbstoffen ein solches Schema keinen anderen Werth haben

würde, als den, der sehr geringen Wahrscheinlichkeit eines einzigen, unter sehr vielen möglichen Fällen.

Eine weitere Bestätigung meiner Ansichten wird man in dem Folgenden finden.

Die vorher berührte Aehnlichkeit der das Blau- und Rothwerden der Speisen bedingenden Vibrionen veranlasste mich, die häufiger auftretende blaue Milch zu züchten, um die dabei obwaltenden Umstände und die chemische Seite dieser Erscheinung zu verfolgen. Ueber diesen Gegenstand liegen Arbeiten von den Herren Fuchs\*), Ehrenberg\*\*) und sehr ausführliche von Herrn Haubener\*\*\*) vor, die zum Theil in Gemeinschaft mit den Herren Prof. Schulze und Trommer ausgeführt worden sind. Da ich das Thatsächliche dieser Arbeiten nur bestätigen kann, so gebe ich die Resultate derselben, soweit sie die hier berührten Fragen angehen, in des Hrn. Verfassers eigenen Worten.

S. 54. „Alle blaue Milch ist charakterisirt durch eine frühzeitige Bevölkering mit Vibrionen. Wie bekannt hat Fuchs zuerst auf die Gegenwart von Vibrionen in blauer Milch hingewiesen, und hierin sogar die ganze Wesenheit gesucht. Das ist unrichtig. Es ist aber vollständig begründet, dass in der blauen Milch ungemein frühzeitig sich Vibrionen erzeugen (ich beobachtete sie unter günstigen Verhältnissen schon vor dem Blauwerden selbst) und in unglaublicher Zahl sich vorfinden; während sie in den benachbarten Stellen später und seltener angetroffen werden.“

S. 71. „24 Stunden nach geschehener Infection wimmelte es in der Flüssigkeit von Vibrionen; Vibrionen verschiedener Art, auch der vermeintliche *Vibrio cyanogenus* nicht angenommen.“

S. 162. „Die Grösse betrug circa  $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{300}$ ““. Sie war sehr schwankend. So fand ich das Infusor stets im Altheeschleim grösser (um die Hälfte und mehr) als in der Milch.“

\*) Fuchs, Magazin für die gesammte Thierheilkunde 7, 133—198.

\*\*) Ehrenberg, Monatsberichte der Berliner Akademie des Jahres 1840, p. 202.

\*\*\*) Haubener, Magazin für die gesammte Thierheilkunde. Bd. 18, p. 1—85, 129—204, 379—382.

Hr. Haubener entscheidet sich schliesslich für die Bezeichnung *Monas*.

S. 193. „Das Blauwerden der Milch ist ein besonders gearteter Zersetzungsprocess, der aber nicht der Milch allein eigenthümlich ist, sondern auch in vegetabilischen Substanzen sich ereignen kann, die eine ähnliche Zusammensetzung, namentlich Casein enthalten.“

S. 82. „Der Zersetzungsprocess beginnt mit der Gerinnung des Käsestoffes.“

S. 66. „Der Sitz der Farbe ist der Käsestoff.“

S. 82. „Ueberall ist das Blauwerden an dem Käsestoff gebunden, dem thierischen wie vegetabilischen. Dieser ist also Erzeugungsstätte und Träger.“

Ueber die chemischen Eigenschaften:

S. 190. „Alle Bemühungen meiner Freunde, der Herren Prof. Hünefeld, Schulze und Trommer, die Natur des Pigments festzustellen, waren vergebens. Es gelang nicht, dasselbe isolirt darzustellen, oder sonst durch geeignete chemische Verfahren zu erkennen. Ich übergehe alle angestellten Experimente und Reactionsversuche, und hebe nur Folgendes, von Dr. Trommer zuerst beobachtet, hervor: „Aetzkalkflüssigkeit verändert die blaue Farbe in ein Pfirsichblüthroth, während Säuren die blaue Farbe wieder herstellen. Bleibt die geröthete Milch durch längere Zeit 18—24 Stunden stehen, so übergeht die Farbe allmählich in ein mehr reines Hellroth (etwa Ziegelfarbe) und Säuren stellen dann die blaue Farbe nicht wieder her.“

S. 64. „Bestimmte Alkalien (Aetzkali und Natron, *nicht Ammoniak*), wandeln die blaue Farbe der Milch in eine rothe um; Säuren stellen die frühere Farbe wieder her.“

S. 156. „Das Ferment der blauen Milch ist flüchtig; es kann sich in die Luft erheben.“

So weit Herr Haubener.

Ich setze hinzu, dass nicht bloss der Käsestoff der Träger und die Erzeugungsstätte des blauen Farbstoffs ist, sondern auch andere Proteinstoffe im Weizenmehl der Semmel, in der Kartoffel und Bohnen, selbst im Fleisch. Denn die Identität des blauen Farbstoffs auf diesen Körpern kann nachgewiesen



werden durch die Trommer'sche Reaction mit Aetzkali und folgende:

Ammoniak verändert die blaue Farbe wenig ins Violette, während Essigsäure sie wieder herstellt.

Salzsäure zerstört sie nicht.

Salpetersäure (rauchende) zerstört sie.

Chlorwasser desgleichen.

Fadenpilze und Seide werden durch sie wie der Käsestoff blau gefärbt.

Die gegebenen Citate beweisen, dass auch dieser blaue Farbstoff gerade wie der rothe ein Zersetzungsproduct der Proteinkörper ist; die genannten Reactionen sind wiederum die charakteristischen der Anilinfarben, speciell desjenigen Anilinblaus, das man nach Herrn Prof. A. W. Hofmann's Untersuchungen als Triphenylrosanilin betrachtet.

Herr Haubener zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die Ursache der Farbstoffbildung nicht die Vibrionen, sondern ein eigenthümliches Ferment sei, in dem er sich auf Liebig's berühmte Ansicht stützt, die *mutatis mutandis* auch heute noch richtig bleibt, dass ein in Zersetzung begriffener Körper die Zersetzung anderer vermittele. Herrn Pasteur's Untersuchungen über Gährung und Fäulniss waren damals (1852) noch nicht angestellt; jetzt, nachdem diese bekannt geworden sind und die Zusammengehörigkeit der Farbstoffe rother und blauer Speisen nachgewiesen ist, habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die Vibrionen die Ursache der Farbstoffbildung, d. h. jenes Ferment sind.

Ja ich bin der Meinung, dass man die Vibrionen der blauen und rothen Speisen so lange zu einer und derselben Gattung\*) rechnen muss, bis man wirkliche Unterscheidungs-

\*) Dass nach den bisherigen Versuchen in der Milch die Röthung des Caseïns auch bei Impfung nicht fortschreitet, könnte man deuten, als wenn sie durch andere als die blauen Vibrionen bewerkstelligt würde, aber mit der Beobachtung mehr übereinstimmend auch so erklären, dass die sich bildende Milchsäure die Rothbildung verhindere. Dafür spricht einmal der Umstand, dass auf dem ammoniakalischen Caseïn des Schweizerkäses die Röthung wirklich fortschreitet, und zweitens, dass roth geimpfte Milch, Kartoffeln, Bohnen, selbst Fleisch unter Umständen blau werden.

merkmale für sie aufgefunden hat; denn die in weiten Grenzen schwankenden Grössenverhältnisse kann man nicht als solche gelten lassen.

Je nach dem Substrat und den einwirkenden Agentien mögen dann nicht blos die Producte andere werden, sondern die Vibrionen selbst sich in so verschiedener Weise entwickeln, dass diese auf die entstehenden Producte bestimmend einwirkt. Diess sind Darwin'sche Grundsätze. Wenn irgendwo eine Anwendung und Prüfung derselben durch directe Beobachtung möglich ist, so könnte diess wohl bei so primitiven Wesen der Fall sein.

Ich halte diese Prüfung durch fortgesetzte Versuche für möglich, desshalb spreche ich diese Vorstellungen aus, zu denen mich meine bisherigen Beobachtungen geführt haben.

---

#### XLV.

### Chemische Untersuchung einiger Ost - Indischen Fettarten.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.

Vor einigen Monaten empfing ich von Hrn. J. E. de Vry einige aus Ostindien stammende Fette, welche er selbst während seines Aufenthalts auf der Insel Java gesammelt hatte, und wurde ich von ihm beauftragt, diese Fettarten in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen.

Wenngleich die von mir unternommene Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, so halte ich es doch für nützlich, schon jetzt einige der erhaltenen Resultate zu veröffentlichen; indem ich mir vorbehalte, später die weiteren Ergebnisse mitzuthellen.

Bevor ich zur speciellen Beschreibung der einzelnen Fette übergehe, erlaube ich mir, kurz anzugeben, auf welche Weise die Untersuchung ausgeführt wurde.

Um zunächst das quantitative Verhältniss der ölsauren zu den anderen Glyceriden zu bestimmen, verseifte ich eine kleine Menge (etwa 10 Grammen) des Fettes mit Kali, und

schied ohne Weiteres aus der vollkommen fertigen und klaren Seife die gesammten fetten Säuren mittelst verdünnter Schwefelsäure ab. Das Gemenge von fetten Säuren wurde mit Wasser gewaschen und mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Natron auf dem Wasserbade getrocknet. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und durch ein im Wasserbadtrichter befindliches Filter gegossen; nachdem durch wiederholtes Kochen mit neuen Portionen Alkohol und Auswaschen des Filters alle Fettsäuren in alkoholische Lösung gebracht waren, wurde letztere mit etwas Wasser vermischt und sodann mit überschüssigem essigsäuren Bleioxyd versetzt. Die gefällten Bleisalze wurden ausgewaschen und danach erst an der Luft, später unterm Exsiccator völlig getrocknet. Von der trockenen Masse wurde sodann eine abgewogene Menge in einem geschlossenen Kolben mit wasserfreiem Aether extrahirt; durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Quantitäten Aether und sorgfältiges Auswaschen wurde die vollständige Trennung des ölsauren Bleioxyds von den Bleisalzen der Säuren  $C_n H_{2n} O_2$  gesichert.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei gelinder Wärme getrocknet und als ölsaures Bleioxyd in Rechnung gebracht. Bisweilen wurde auch der feste Rückstand von Bleisalzen der Säuren  $C_n H_{2n} O_2$  bestimmt.

Ich habe es vorgezogen, diesen langen Weg zur Bestimmung der Oelsäure resp. des Oleins zu gehen, weil ich glaube, dass sonst keine zuverlässige Bestimmung der genannten Körper zu erreichen ist. Wenn man auf gewöhnliche Weise eine Seife durch Chlornatrium ausscheidet, und diese, nachdem sie in Wasser gelöst ist, mit Bleiacetat fällt, so zeigt das Präcipitat bisweilen eine starke Neigung, sich an der Luft gelb zu färben, und durch Verdampfen des ätherischen Extractes bekommt man oft eine schmierige Masse als Rückstand, welche kein neutrales Bleisalz ist. Zuführung von Ammoniak vor der Fällung mit Bleizuckerlösung hat nicht immer das gewünschte Resultat, und es ist dabei immer noch die Möglichkeit vorhanden, dass man dadurch basische fett-saure Bleisalze anstatt neutraler präcipitirt.

Zur Trennung der festen Fettsäuren  $C_n H_{2n} O_2$  von ein-

ander habe ich die Methode von Heintz benutzt. Dabei habe ich die vollständige Entfernung der Oelsäure, die bei Behandlung einer grösseren Menge Fett sehr zeitraubend ist, und wegen des schnellen Verdunstens des Aethers mit vielen Uebelständen verbunden ist, manchmal auf folgende Weise umgangen. Die vollkommen fertige Kaliseife wurde sogleich durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Gemenge von Fettsäuren in nicht zu starkem Alkohol unter Erwärmung gelöst. Die Lösung wurde gut abgekühlt und die nach einigen Stunden auskrystallisirte Masse in einem leinenen Tuche ausgepresst und zur Untersuchung hingestellt. Die abgelaufene Flüssigkeit wurde einige Tage lang der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich durchgehends noch etwas feste Säure ausschied. Diese wird auf einem Filter gesammelt, mit schwachem Weingeist abgewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst. Die zweite Portion feste Säure wurde mit der ersten vereinigt und nach der Methode von Heintz behandelt. Die letzten Mutterlaugen, welche hauptsächlich Oelsäure und die niedrigen Glieder der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  enthalten konnten, wurden mit Wasser einer anhaltenden Destillation unterworfen, um so Laurinsäure, Caprinsäure u. s. w., falls sie zugegen waren, zu gewinnen\*). — Bei einem grossen Gehalt an Oelsäure krystallisirt die Myristinsäure zum grössten Theil aus der weingeistigen Lösung aus; würde sie jedoch in dem Gemenge von festen Säuren nicht aufgefunden, so ist man allerdings genöthigt, dieselbe in der Oelsäure haltenden Mutterlauge zu suchen; mir ist aber ein solcher Fall bei meiner Untersuchung noch nicht vorgekommen.

### 1) Oel von *Canarium commune*.

Das sogenannte Canarie-Oel ist bei einer mittleren Temperatur in unserem Klima fest und gelblich und hat einen nicht unangenehmen Geschmack.

\*) Ich habe mich wiederholt überzeugen können, dass die Laurinsäure sich sehr gut mit Wasser destilliren lässt. Dagegen geht, soweit ich erfahren konnte weder von Myristinsäure, noch von Oelsäure eine merkbare Quantität mit den Wasserdämpfen über.

Nach der oben beschriebenen Methode erhielt ich aus 1,792 Grm. der gemengten trockenen Bleisalze 0,943 Grm. ölsaures Bleioxyd.

Die Oelsäure, aus einer grösseren Menge des Canarie-Oels bereitet, erwies sich als identisch mit der des Olivenöls ( $C_{18}H_{34}O_2$ ); durch Salpetersäure wurde sie nicht roth gefärbt; salpetrige Säure wandelte sie in eine Säure um, welche den Schmelzpunkt und (wie folgende Analysen zeigen) die Zusammensetzung der Elaïdinsäure besass.

- 1) 0,2219 Grm. der Substanz, im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,6256 Grm.  $CO_2$  und 0,2477 Grm.  $H_2O$ .
- 2) 0,2481 Grm. der Substanz, im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,6959 Grm.  $CO_2$  und 0,2746 Grm.  $H_2O$ .

Hieraus berechnet man folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C	76,9	76,5	76,6
H	12,4	12,3	12,1

Was nun die festen Fettsäuren betrifft, so bekam ich bei der ersten Trennung mittelst essigsaurer Magnesia fünf verschiedene Präcipitate. Die daraus abgeschiedenen Säuren hatten folgende Schmelzpunkte:

A	61° C.
B	57° C.
C	53,8° C.
D	53,9° C.
E	50° C.

Eine zweite Trennung jeder dieser Säureportionen für sich gab folgende Ergebnisse:

A	}	1	Schmelzpunkt	67°
		2	"	63°
		3	"	56°
		4	"	53°
B	}	1	"	63°
		2	"	58°
		3	"	55°
		4	"	55°
C	}	1	"	54,3°
		2	"	53,8°
		3	"	53,6°
		4	"	53,2°

D	1	Schmelzpunkt	54,0°
	2	"	53,8°
	3	"	53,6°
	4	"	53,8°
E	1	"	53,7°
	2	"	53,5°
	3	"	53,5°
	4	"	53,3°

Anfangs meinte ich aus diesen Ergebnissen auf die Anwesenheit der Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure schliessen zu dürfen. Bei einer genaueren Untersuchung stellte sich jedoch bald heraus, dass nur die erste und dritte der genannten Säuren zugegen waren, und die Palmitinsäure fehlte, oder wenigstens in so geringer Menge vorhanden war, dass sie in der mir zu Gebote stehenden Säuremenge (etwa 200 Grm.) nicht aufgefunden werden konnte. Als ich nämlich die Säuren A (2—4), B (1—4), C<sub>1</sub> und D<sub>1</sub> nochmals durch fractionirte Praecipitation mit essigsauerm Baryt analysirte, lieferten sie alle wieder Stearinsäure und Myristinsäure, und die mittleren Portionen, mit einem Schmelzpunkt von 53—62°, zeigten immer dasselbe Verhalten; sie zeigten sich stets als Gemenge von Stearinsäure und Myristinsäure.

Folgende Analysen mögen zur Bestätigung der Anwesenheit von beiden letzteren Verbindungen mitgetheilt werden:

Säure A Schmelzpunkt 69° C.

- 1) 0,2110 Grm. (im Sauerstoffstrome verbrannt) gaben 0,5902  $\text{CO}_2$  und 0,2406  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,2296 Grm. (im Sauerstoffstrome verbrannt) gaben 0,6387  $\text{CO}_2$  und 0,2662  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hieraus findet man:

	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
C	76,3	75,8	76,1
H	12,7	12,9	12,7

Säure B Schmelzpunkt 53,8° C.

- 1) 0,2777 Grm. (im Sauerstoffstrome verbrannt) gaben 0,7483  $\text{CO}_2$  und 0,3139  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,3010 Grm. (im Sauerstoffstrome verbrannt) gaben 0,8112  $\text{CO}_2$  und 0,3386  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hieraus findet man:

	1.	2.	$C_{14}H_{28}O_2$
C	73,5	73,7	73,7
H	12,5	12,5	12,3

Das Canariöl enthält also die Glyceride der Oelsäure, Stearinsäure und Myristinsäure, und zwar etwa 5 p.C. Triolein und 49 p.C. Tristearin + Trimyristin. Wenn ich aus der erhaltenen Menge der reinen Säure einen Schluss ziehen darf, so wird die Menge Myristinsäure ungefähr das Dreifache der Menge Stearinsäure sein\*). Laurinsäure wurde nicht gefunden.

## 2) Fangkallak-Fett.

Ueber dieses Fett ist bereits von K. W. van Gorkom eine Untersuchung ausgeführt, welche im *Natuurkundig Tydschrift voor Nederlandsch Indië, Deel 18, Bl. 410* (1859) veröffentlicht ist.

\*) Man wird sich vielleicht verwundern, dass ich, ausgehend von einer bestimmten Menge gemengter Bleisalze die Menge Oelsäure daraus berechne, selbst wenn, wie im vorliegenden Falle, mehr als ein Glied der Reihe  $C_n H_{2n} O_2$  sich vorfindet. Es ist jedoch leicht an einem Beispiel zu zeigen, dass es für die Berechnung der Oelsäure (resp. des Oleïns), sehr wenig ausmacht, ob man die anderen fetten Säuren im Ganzen als  $C_{18}H_{36}O_2$  oder als  $C_{14}H_{28}O_2$  betrachtet. Bei der Trennung der Bleisalze mittelst Aether fand ich 1,792 Grm. des Gemenges zusammengesetzt wie folgt:

0,943 Oelsaures Bleioxyd
0,849 Bleioxydsalze der Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$
1,792

Nehmen wir an, dass diese 0,849 Grm. Bleisalz nur aus stearinsäurem Bleioxyd bestehen; dann haben wir, um das Verhältniss von Trioleïn zu Tristearin kennen zu lernen, erst aus den beiden Bleisalmengen die correspondirenden Quantitäten Trioleïn und Tristearin abzuleiten. Wir finden dann: 0,943 ölsaures Bleioxyd = 0,650 Trioleïn; und 0,849 stearinsäures Bleioxyd = 0,652 Tristearin. Diese zwei Mengen stehen zu einander wie 50 p.C. : 50 p.C. Hätten wir die Menge Bleisalz 0,849 als myristinsäures Salz betrachtet, so würden wir durch Berechnung zu folgendem Ergebniss gekommen sein: 0,943 ölsaures Bleioxyd = 0,650 Trioleïn; und 0,849 myristinsäures Bleioxyd = 0,619 Trimyristin. Die Zahlen 0,650 und 0,619 stehen zu einander wie 51,2 p.C. zu 48,8 p.C.

Bevor ich die Resultate meiner Untersuchung mittheile, erlaube ich mir, Einiges aus der Abhandlung von van Gor-  
kom zu entlehnen, was mir wissenswerth erscheint. „Der  
Baum, von welchem das Fangkallakfett abstammt, von den  
Eingeborenen *Pohon-malam* (Wachsbaum) oder *Pohon Fang-  
kallak* geheissen, ist die *Cylicodaphne sebifera* (syn. *Fetran-  
thera Sebifera*).“

„Die Bereitung eines Fettes aus den Früchten dieser  
Pflanze (*Minjak-Fungkallak*) zur Verfertigung von Kerzen ist  
auf der Insel Java ziemlich allgemein. Nach einem Bericht  
des Hrn. Buschkens, Residenten von Soerakarta, kann man  
von einem ausgewachsenen Baume ungefähr 7000 Früchte  
gewinnen, woraus 100 Kerzen (jede zu etwa 40 Grm.) ver-  
fertigt werden können. Die Flamme dieser Kerzen ist sehr  
hell und setzt keinen Russ ab. Die chinesischen Kerzen-  
fabrikanten benutzen auf Java das Fangkallakfett zur Ver-  
mischung mit anderen Fettarten.“

„Die *Cylicodaphne sebifera*, von Blume beschrieben, ge-  
hört zur Familie der Laurineen, es ist ein gerade aufsteigender  
Baum, etwa 40—50 Fuss hoch, mit horizontalen Zweigen,  
welche fast so lang werden, als der Baum hoch ist; dadurch  
bekommt letzterer solchen Umfang, dass dieser hinsichtlich  
der Cultur zu Schwierigkeiten Veranlassung geben kann. —  
Die Blätter sind lanzettförmig mit spitzer Basis, welche oft  
keilförmig ausgeschnitten ist, die Spitze ist stumpf, die Unter-  
fläche des Blattes silberglänzend. Die Blumen stehen an den  
Zweigen auf sehr kurzen Blumenstielen in der Form einer  
Dolde. Im Involucrum sind 5—7 Blüthen. Die Blumendecke  
ist 5—7spaltig. Die Früchte haben eine Hülse, welche leicht  
zu entfernen ist, und sehen, wenn sie dieser Hülse beraubt  
sind, wie Muskatnüsse aus. Sie sind im Innern hellbraun und  
ganz und gar fleischig. Der Kern ist sanft und schmeckt rein  
fettartig.“

„Der Fangkallakbaum wird in vielen Kampongs, seiner  
Früchte wegen, angepflanzt. Diese werden in einen gut ge-  
schlossenen Kessel mit kochendem Wasser geworfen und so  
lange darin gelassen, bis das Wasser abgekühlt ist. Nachher  
nimmt man die dünne Haut der Frucht weg. Die Kerne



werden sodann durch Sonnenhitze getrocknet, gestampft und warm gepresst.“

„Das Holz lässt sich sehr gut als Werkholz für den Hausbau benutzen.“

Van Gorkom fand in den frischen Früchten (die harte Hülse mit gerechnet) 12 p.C. Wasser und konnte 40 p.C. reines Fett mit Aether daraus ziehen. Das Fett wird nach ihm bei 32° C. weich und war bei 45° C. ganz geschmolzen. Durch warmes Pressen, kalten Weingeist oder sehr verdünntes Alkali lässt sich das Fett in ein weisses Fett und in ein gelbes Oel trennen. Das feste Fett beträgt 85 p.C. des Ganzen. Das flüssige Fett ist Elain, das feste Fett und die daraus bereitete Säure gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Fett			Fettsäure		$C_{15}H_{34}O_2$
	1.	2.		1.	2.	
C	73,07	73,12	C	71,44	71,52	72,00
H	12,83	13,08	H	12,06	12,54	12,08

Nach diesen Ergebnissen und weil der Schmelzpunkt der Säure bei 43° C. lag, kam van Gorkom zu dem Schluss, dass das weisse Fett Laurin sei. Die Eigenschaften der abgeschiedenen Fettsäure stimmten auch ganz mit denen der Laurinsäure überein.

Es schien mir nicht überflüssig, das Fangkallakfett, das ich von Hrn. de Vry empfangen hatte, näher auf seine Bestandtheile zu prüfen, zumal da van Gorkom keinen genügenden Beweis für die Selbstständigkeit des festen Fettes gegeben hat.

Das Ergebniss meiner Untersuchung bestätigte jedoch in jeder Hinsicht die von van Gorkom gefundenen Thatsachen. Durch Extraction der fettsauren Bleisalze mit Aether konnte ich eine geringe Menge einer Verbindung lösen, die sich durch die Eigenschaften der daraus abgeschiedenen flüssigen Säure und ihre Verwandlung in Elaidinsäure als ölsaures Bleioxyd erwies. Leider verunglückte eine Analyse, woraus ich das quantitative Verhältniss des Laurins und Oleins bestimmen

wollte, und zu einer neuen Analyse stand mir kein Material mehr zu Gebote.

Das mit Aether ausgezogene Bleisalz wurde mit Salzsäure zersetzt und die feste Säure nach der Methode von Heintz untersucht. So erhielt ich folgende Säureportionen:

A	Schmelzpunkt	43°
B	"	42,8°
C	"	43°
D	"	42,5°
E	"	42,7°
F	"	42,1°

Durch weitere fractionirte Präcipitation konnte ich aus der Portion A keine Säure mit höherem Aequivalent abscheiden. Eben so wenig konnte ein niedrigeres Glied der Reife  $C_nH_{2n}O_2$  aufgefunden werden.

Die erste Portion A und die letzte Portion F wurden durch Destillation mit Wasser gereinigt und sodann analysirt. Die Resultate waren folgende:

A) 0,2248 Grm. der Substanz gaben 0,5908  $CO_2$  und 0,2447  $H_2O$ .

F) 0,2289 Grm. der Substanz gaben 0,6022  $CO_2$  und 0,2497  $H_2O$ .

Hieraus berechnet man folgende Procente:

	A	F	$C_{13}H_{24}O_2$
C	71,7	71,8	72,00
H	12,1	12,1	12,00

### 3) Vegetable Fallow (Minjak Finkawang).

Das Finkawangfett (*Minjak* malayisch für Fett oder Oel) ist ein ziemlich wichtiges Handelsproduct, und wird von Borneo vorzüglich nach Singapore geführt, von wo es weiter in den europäischen Handel gebracht wird. — Die Eingeborenen benutzen das Fett zum Einschmieren von eisernen Gegenständen, als Nahrungsmittel und auch als Medicament.

De Vriese, welcher sich viel Mühe gegeben hat, um die Herkunft des Finkawangfettes zu erfahren, versichert, dass mehrere Species der Gattung *Hopea* (aus der Familie der *Dipterocarpeen*) Finkawangfett liefern; er nennt besonders die folgenden Arten: *Hopea macrophylla* (de Vriese), *Hopea*

*splendida* (de Vriese), *Hopea balangeran* (Korthalo), *Hopea aspera* (de Vriese), *Hopea lanceolata* (de Vriese), *Hopea seminis* (de Vriese). Es scheint, dass die Eingeborenen die aus diesen verschiedenen Pflanzenarten gewonnenen Fette, ohne einen Unterschied dazwischen zu machen, zusammenwerfen.

Die kleine Menge Finkawangfett, welche mir zu Gebote stand, erlaubte mir nicht, die Untersuchung mit der Sicherheit auszuführen, welche ich zu erreichen wünschte. Dennoch kann ich mit Sicherheit die Stearinsäure und mit Wahrscheinlichkeit die Oleinsäure als Bestandtheile dieses Fettes nennen; die Anwesenheit der Palmitinsäure kommt mir zweifelhaft vor.

Der grösste Theil des Fettes, nach der Methode von Heintz untersucht, gab mir folgende Säureportionen:

A	Schmelzpunkt	67°
B	"	64°
C	"	65°

Als A umkrystallisirt wurde, schied sich eine Säure mit einem Schmelzpunkte von 69° C. aus, die sich durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia nicht weiter trennen liess und sich, wie folgende Analysen zeigen, als Stearinsäure erwies.

- 1) 0,2318 Grm. der Substanz gaben 0,6490 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2678 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,2404 Grm. der Substanz gaben 0,6930 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2859 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hieraus berechnet man:

	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
C	76,3	76,1	76,1
H	12,8	12,8	12,7

Das Umkrystallisiren der Säureportionen B und C leitete ebenfalls sehr leicht zur Bereitung einer reinen Stearinsäure, und die Mutterlaugen der Säure C gaben noch viel von derselben Verbindung. Eine Analyse dieser letzteren Krystalle, einen Schmelzpunkt habend von 68° C., gab folgendes Ergebniss:

0,2592 Grm. der Substanz gaben 0,7184 Grm.  $\text{CO}_2$ , und

0,2961 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ ,

übereinstimmend mit 75,6 p.C. und 12,7 p.C. H.

Es war mir nicht möglich, mit Bestimmtheit nachzuweisen, ob eine geringe Menge Palmitinsäure zugegen war; der niedrige Schmelzpunkt der Säuren B und C würde damit in Einklang sein, lässt sich aber auch aus irgend einer anderen Verunreinigung erklären.

Zur Bestimmung des quantitativen Verhältnisses des flüssigen und festen Fettes zu einander wurden 1,421 neutrale gemengte Bleisalze mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess 0,303 ölsaures Bleioxyd. Hieraus berechnet sich 21 p.C. Triolein und 79 p.C. Tristearin (und Tripalmitin?) Die aus der Hauptmenge abgeschiedene flüssige Säure verhielt sich der gewöhnlichen Oelsäure analog.

#### 4) Fett aus den Kernen der Früchte von *Nephelium lappaceum*.

Herr Dr. de Vry theilte mir über das von ihm aus den Kernen der sogenannten Ramboetanfrucht bereitete Fett Folgendes mit:

„Aus den Kernen dieser angenehmen Frucht konnte ich durch Pressen kein Fett bekommen, wohl aber durch Ausziehen mit Aether; dadurch erhielt ich ein schönes, sehr krystallinisches Fett mit einem hohen Schmelzpunkte von ungefähr  $60^\circ \text{C}$ .“

Ich habe den Schmelzpunkt des Fettes genau bestimmt und fand dafür  $65^\circ \text{C}$ . Nach einmaliger Krystallisation stieg er auf  $68^\circ \text{C}$ . und nach einer zweiten Krystallisation auf  $68,8^\circ \text{C}$ .

Der grösste Theil der etwa 10 Grm. betragenden Fettsäure wurde verseift, was sehr leicht von Statten ging; die Seife wurde durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettsäure ohne Weiteres aus starkem Alkohol krystallisirt. Der Schmelzpunkt der also gereinigten Masse war  $71^\circ \text{C}$ . Dieser hohe Schmelzpunkt und die ganz eigenthümliche Weise des Krystallisirens der Säure liess mich vermuthen, dass sie Arachinsäure sei. In der That konnte ich auch durch wiederholtes Krystallisiren daraus eine Substanz bereiten, welche

bei 75° C. schmolz und, wie folgende Analysen zeigen, auch in ihrer Zusammensetzung mit Arachinsäure übereinkam.

- 1) 0,2147 Grm. der Substanz gaben 0,6043 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2493 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,2200 Grm. der Substanz gaben 0,6213 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2533 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hieraus berechnet man folgende Procente:

	1.	2.	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_2$
C	76,8	77,0	76,9
H	12,9	12,8	12,8

Was nun die übrigen Bestandtheile des Ramboetanfettes anbelangt, so war es mir bei der kleinen Menge des zu Gebote stehenden Materials nicht wohl möglich, zur vollkommenen Gewissheit zu gelangen, um so mehr, da die Menge der Arachinsäure sehr beträchtlich ist, und also für die übrigen Säuren nur sehr wenig übrig blieb.

Ich habe jedoch mit der Mutterlauge die fractionirte Präcipitation mit sehr kleinen Mengen essigsaurer Magnesia ausgeführt und erhielt dabei folgende, so zu sagen, mikrochemische Säureportionen:

A	Schmelzpunkt	69,2°
B	"	66°
C	"	63°
D	"	63°

Ich lasse es dahingestellt, ob man aus diesen Schmelzpunkten auf die Anwesenheit von Stearinsäure und Palmitinsäure schliesse mag.

Eine sehr geringe Menge Oelsäure scheint auch in dem Fette enthalten zu sein.

##### 5) Oel von *Persea gratissima*.

Ueber dieses Oel und über die Pflanze, von welcher es abstammt, berichtet Herr Dr. de Vry mir Folgendes:

„Der *Avocado* (*Persea gratissima*) wächst auf der Insel Java sehr üppig vom Meeresstrande bis zu einer Höhe von 2500 F. über den Meeresspiegel. Jeder Baum trägt Hunderte von Früchten.“

„1450 Grm. Fleisch der reifen Früchte, auf einem Wasserbade ausgetrocknet und nachher mit Aether ausgezogen,

gaben 220 Grm., also 15,1 p.C. eines gelbgrünen Oels. Elf reife Früchte, zusammen 2200 Grm. wiegend, lieferten 1543 Grm. Fleisch. Das Gewicht der Schalen betrug 117 Grm. und das der Kerne 540 Grm. Aus dem ausgetrockneten Frucht-  
 fleische wurden durch kaltes Pressen 210 Grm., also 13,6 p.C. eines dunkelgelben Oels erhalten.“

„Jede Frucht giebt also durchschnittlich 19 Grm. Oel.“

Von diesem Oel standen mir zwei Portionen zu Gebote, welche durch Farbe und Consistenz merklich unterschieden waren. Das durch Extraction mit Aether bereitete Oel war grün und ziemlich dünnflüssig; es war darin nur eine geringe Menge eines festen Fettes zu sehen. Das durch Pressen erhaltene Oel dagegen war gelb, enthielt viel festes Fett und war stark ranzig; ohne Mühe konnte die Anwesenheit von freier fester Säure (Palmitinsäure) darin nachgewiesen werden.

Das flüssige Fett, das den Hauptbestandtheil dieses Oels bildet, erwies sich als gewöhnliches Triolein. Nachdem die in Aether löslichen Bleisalze mit Salzsäure zersetzt waren, bekam ich eine flüssige Säure, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Oelsäure hatte, sich mit Salpetersäure nicht dunkel färbte und durch salpetrige Säure in Elaidinsäure von 45° C. Schmelzpunkt verwandelt wurde. Die folgende Analyse möge als Beleg für die Identität derselben dienen.

0,2206 Grm. der festen Säure gaben 0,6166 Grm.  $\Theta\Theta_2$  und 0,2399 Grm.  $H_2\Theta$ .

Hieraus berechnet man:

	Gef.	$\Theta_{18}H_{34}\Theta_2$
$\Theta$	76,2	76,6
H	12,1	12,1

Was die festen Fettsäuren anbelangt, so trennte ich diese durch Krystallisation des rohen Säuregemisches in 3 Portionen.

- A 1. Krystallisation
- B 2. Krystallisation
- C 3. Portion mit Oelsäure gelöst und von dieser durch Ausziehen der correspondirenden Bleisalze mit Aether getrennt.

Die Portion A einer fractionirten Präcipitation unterworfen, gab folgende Säuren

A 1	61°	Schmelzpunkt
A 2	59,5°	"
A 3	59,8°	"
A 4	58°	"

Eine Analyse der Säure A 1 gab folgendes Ergebniss:  
 0,2005 Grm. der Substanz gaben 0,5528 Grm.  $\text{CO}_2$  und  
 0,2264 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 also 75,3 p.C. C und 12,5 p.C. H, was sehr gut mit der Zusammensetzung der Palmitinsäure übereinstimmt. Der weitere Theil der Säure A 1 wurde jedoch von neuem fractionirt und so erhielt ich die Säuren

A 1 a	Schmelzpunkt	61° C. (nur einige Centigrm.)
A 1 b	"	62°
A 1 c	"	61,8°
A 1 d	"	62°

Eine Analyse der Säure A 1 b gab folgendes Resultat:  
 0,2363 Grm. der Substanz gaben 0,6464 Grm.  $\text{CO}_2$  und  
 0,2652 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hieraus berechnet man:

		$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
C	74,6	75,0
H	12,5	12,5

Die Säure war also Palmitinsäure. Die Säure A 1 a hatte nach dem Umkrystallisiren aus sehr wenig Alkohol, wobei sich fast die ganze Masse wieder ausschied, auch einen Schmelzpunkt von 62° C.

Um nun zu erfahren, ob auch Myristinsäure oder Laurinsäure zugegen war, wurde die Säure C ebenfalls fractionirt. Obgleich die verschiedenen so gewonnenen Portionen einen niedrigeren Schmelzpunkt hatten als 62° C., nämlich

C 1	59° C.	Schmelzpunkt
C 2	58° C.	"
C 3	58° C.	"
C 4	56° C.	"
C 5	flüssig	" (Oelsäure)

so war es sehr leicht nachzuweisen, dass doch keine niedrigere Säure als  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$  zugegen war und dass der niedrigere

Schmelzpunkt durch eine Einmischung von Oelsäure bedingt war. Die Säure C 4 aus sehr wenig Alkohol krystallisirt, zwischen Papier stark gepresst und geschmolzen gab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1898 Grm. der Säure gaben 0,5235 Grm.  $\Theta\Theta_2$  und 0,2146 Grm.  $H_2\Theta$ .

Also 75,2 p.C.  $\Theta$  und 12,6 p.C. H.

Es blieb mir also nur noch übrig, das quantitative Verhältniss des Oleïns zum Palmitins zu bestimmen.

1,612 Grm. der neutralen Bleisalze (aus dem grünen Oel bereitet) wurden mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen 1,151 Grm. ölsaures Bleioxyd, was mit 0,862 Grm. Triolein zu 0,353 Grm. Tripalmitin übereinkommt.

Das Oel von *Persea gratissima* enthielt also 70,9 p.C. Triolein und 21,9 p.C. Tripalmitin.

---

## XLVI.

### Zersetzungsproducte des salpetrigsauren Amyläthers.

E. Chapman hat untersucht, in welche Producte der salpetrigsaure Amyläther unter Anwendung verschiedener Agentien zerfällt und ist dabei auf folgendes Ergebniss gestossen (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 333, 336).

I. Wird der genannte Aether (von 98° C. Siedepunkt unter 750 Mm. B.) sorgfältig getrocknet mit übersättigter wasserfreier Phosphorsäure in Berührung gebracht, so tritt ohne Gasentwicklung eine sehr heftige Reaction ein und es bildet sich eine braune feste Masse.

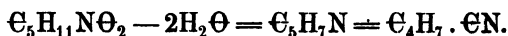
Diese, mit Kali erhitzt, giebt ein stark alkalisches Destillat vom Modergeruch des Patchouli, welches, mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Platinchlorid eine Ausscheidung von Platinsalmiak und davon ein Filtrat liefert, in welchem Kali wiederum Ammoniakgeruch hervorbringt. Beim Erhitzen desselben im zugeschmolzenen Rohr bis 120° C. mit starker Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, aber kein Modergeruch mehr, und die Lösung mit Schwefelsäure abdestillirt,



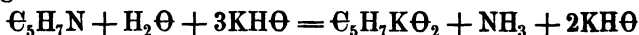
gab Essigsäure. Eben so verhielt sich ein Theil der braunen festen Masse, wenn er unmittelbar mit Schwefelsäure destillirt wurde.

Erhitzt man die schwarze Masse mit Kalihydrat in einem Apparat, so dass das Flüchtige zurückfliessen kann, so entweicht Ammoniak und wenn darauf der Inhalt mit Schwefelsäure destillirt wird, erhält man ein Säuregemisch, in welchem nach bekannten Methoden der fractionirten Sättigung und Destillation Essigsäure und Propionsäure nachzuweisen sind.

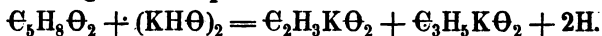
Die Ansichten des Vfs. über die Natur dieses Zersetzungsprocesses sind folgende: wahrscheinlich entsteht aus dem Amyläther zuerst durch Wasserentziehung das Cyanid eines Alkoholradicals aus der Allylreihe (die Ursache des Modergeruchs)



Dieses wird durch Kalihydrat in Ammoniak und eine mit Angelicasäure isomere Säure oder Angelicasäure selbst umgewandelt



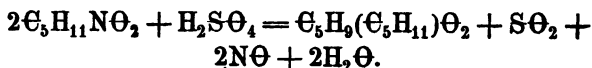
und diese Säure endlich zersplittert sich, wie bekannt, mit Kali in Essig- und Propionsäure



II. Unterwirft man das salpetrigsaure Amyl der Einwirkung von Kalibichromat und Schwefelsäure, so erhält man ein Destillat, welches aus einer wässerigen und oben aufschwimmenden öligen Schicht besteht. Die letztere braut mit kohlensaurem Natron auf, giebt ein Oel vom Geruch der Ananas und eine an Natron gebundene Säure. Das Oel ist valeriansaures Amyloxyd und die Säure Valeriansäure. Die wässerige Lösung enthält keine salpetrige Säure, aber reichliche Mengen Salpetersäure.

III. Wenn salpetrigsaures Amyl mit einem Gemisch aus 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser etwas über 100° C. erwärmt wird, derartig, dass die Aetherart Tropfen nach Tropfen eingebracht wird, so entwickelt sich stetig ein Gas, welches nur aus schwefeliger Säure und Stickoxyd besteht. Die Flüssigkeit enthält valeriansaures Amyl

und eine Spur Valeriansäure. Die Reaction verläuft demnach so:



IV. Concentrirte Jodwasserstoffsäure und salpetrigsaures Amyl wirken auf einander schon in der Kälte. Wenn man den Aether in ein Gemenge concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphors tropfenweis einträgt, so entwickelt sich unter reichlicher Ausscheidung von Jod Stickoxydgas und die Flüssigkeit enthält Jodamyl.

## XLVII.

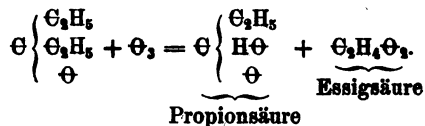
### Die Oxydationsproducte des Propions.

Das nach dem früher (dies. Journ. 97, 442) beschriebenen Verfahren dargestellte Propion, hat Wanklyn in Bezug auf seine Oxydationsproducte untersucht (Journ. of the Chem. Soc. [2] 4, 326).

Es wurde zuvörderst durch sorgfältige Fractionirung von dem höher siedenden Product befreit, dann 10mal destillirt und im trocknen Kohlensäurestrom erwärmt. So gereinigt schmolz es der Vf. mit Kalibichromat und verdünnter Schwefelsäure in eine Röhre ein, die im Wasserbad einige Stunden lang erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entwich kein Gas und die Flüssigkeit lieferte nach mehrmaligem Destilliren ein schwefelsäurefreies Destillat, dessen Barytsalz bei 110° getrocknet 49,75 p.C. Baryum enthielt; der essigsäure Baryt verlangt 53,75, der propionsäure 48,48 p.C. Ba. Ameisensäure war dem Salz nicht beigemischt und als ein Theil davon durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat mit Soda halb neutralisirt und hierauf destillirt wurde, lieferte das mit Baryt gesättigte Destillat ein Salz mit 49,24 p.C. Baryum, eine Zahl, die sich der theoretischen für das propionsäure Salz sehr nähert.

Das hierbei in der Retorte bleibende Natronsalz gab mit Schwefelsäure destillirt eine Säure, welche alle Eigenschaften der Essigsäure hatte.

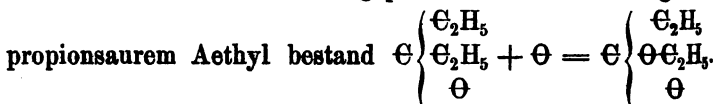
Daraus folgte, dass das Propion bei dieser Oxydation einfach in Propion- und Essigsäure zerfallen war, entsprechend der Gleichung



oder mit gewöhnlichen Formeln  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ .

Hier liegt das erste Beispiel vor, dass ein Keton zerpalten wird in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt als es selbst ist, ohne dass zu gleicher Zeit Entwicklung von Kohlensäure stattfand.

Der Vf. hält es übrigens nicht für unwahrscheinlich, dass die erste Phase des Zersetzungsprocesses in der Bildung von



Diess zugegeben, so würde die Beziehung zwischen seinem Ursprung (aus Aethyl und Kohlensäure) und seiner Oxydation bemerkenswerth sein.

[Es ist höchst auffallend, dass der Vf. in dem ersten Barytsalz seines Säuregemisches, welches dðch nahezu aus den in der obigen Zersetzungsformel angegebenen Aequivalenten an Propion- und Essigsäure hätte bestehen sollen, nicht mehr als 49,75 p.C. Baryum fand, während es doch hätte 54,23 p.C. liefern sollen. Wenn der Vf. daher die Ansicht von jener Spaltung experimentell gewonnen hat, so müssen ihm noch andere Zahlen vorgelegen haben. Er hätte wohl genauer angeben sollen, was in der Beschreibung für die Gewinnung des ersten reinen Bruchtheils der Säure das *after distilling* und *redistilling* bedeutet und wie der etwaige Rückstand dabei zusammengesetzt war. D. Red.]

## XLVIII.

## Ueber Azodinaphthyldiamin.

Zu den früheren Angaben (dies. Journ. 98, 252) über die Entstehungsarten dieser Base fügt Chapman noch eine neue (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 329), von deren wahren Vorgang er jedoch zur Zeit keine Rechenschaft zu geben vermag.

Wenn Naphthylamin in *reiner* concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach etwa 24 Stunden mit Kalilauge gefällt wird, so entsteht nicht ein weisser, sondern ein rother Niederschlag, der durch Säuren violett wird und alle Eigenschaften des Azodinaphthyldiamins besitzt. Auch sein Stickstoffgehalt (14,75 p.C.) stimmt mit dem berechneten (14,14) überein. Wird die Lösung des Naphthyldiamins in Schwefelsäure erwärmt, so färbt sie sich prächtig grün und in Wasser gegossen violett, nach und nach sondert sich das in Wasser unlösliche Salz des Azodinaphthyldiamins aus, welches durch Alkalien orange und durch Säuren wieder violett wurde.

Der Vf. versuchte nun diese Umwandlung des Naphthylamins auch mit anderen Säuren, nämlich Phosphor-, Oxal-, Essig-, Wein-, Citronen-, Salpeter-, Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure und gelangte mit Ausnahme der letzten in der That zu demselben Ziel. Die Salpetersäure muss dabei verdünnt angewendet werden, die andern aber wirken besser in concentrirtem Zustand. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt im Kochen die Umwandlung schnell und es bedarf nur des Zusatzes von Kaliacetat oder -oxalat, um das neue Product zu erhalten.

Beim Kochen der Salzsäure mit Naphthylamin scheint Ninaphthylamin zu entstehen.

Die Färbung, welche Filterpapier, Leinwand, Haut etc. annehmen, wenn sie mit Naphthylamin in Berührung kommen, scheinen diese Färbung ebenfalls dem Azodinaphthyldiamin zu verdanken, wenigstens werden sie durch Alkalien orange und durch Säuren violett.

## XLIX.

## Zur Kenntniss der Chrysamminsäure.

J. Stenhouse und H. Müller theilen über diese Säure und einige ihrer Verbindungen Folgendes mit (Journ. of the Chem. Soc. 1866. [2] 4, 319).

Die sehr langweilige Bereitung der Säure haben die Verf. zwar nicht wesentlich abgekürzt, aber sie geben ein Verfahren an, welches vortheilhafter ist, als alle bisherigen. Der wichtigste Punkt ist der, dass man die Salpetersäure nicht zu lange einwirken lässt, sonst wird viel Chrysamminsäure wieder zerstört, dass man aber auch nicht zu kurze Zeit wirken lässt, sonst verhindere die grosse Menge Aloësäure und harzige Materie die Reinigung der Säure.

In eine weite Retorte giesst man 6 Maasstheile Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. und trägt 2 Theile socotrinische Aloë in kleinen Bruchstücken nach und nach ein; die Einwirkung ist allerdings sehr heftig, später aber unterstützt man sie durch Wärme und giesst die überdestillirte Säure wieder in die Retorte zurtick. Wenn alle Aloë eingetragen ist, wird die Digestion etwa 10 Stunden fortgesetzt, und in den letzten drei Stunden die verdünnte Säure abdestillirt, bis der Retorteninhalt etwa die Hälfte des ursprünglichen Volums ausmacht. Dann fügt man zu diesem allmählich 3 Maasstheile neue Salpetersäure, erhitzt 6—7 Stunden und destillirt schliesslich diese wieder ab. Nun schüttet man den Retorteninhalt in etwa 4 Theile Wasser, sammelt die ausgeschiedene Pikrin- und Aloësäure (wobei Oxalsäure in Lösung bleibt), trocknet sie und behandelt sie wie vorher, aber mit 1 Theil Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht 6—8 Stunden lang. Die nun gebildete Masse von Pikrin-, Aloë- und Chrysamminsäure wird durch heisses Wasser von Pikrinsäure freigewaschen, so lange das Waschwasser orange gelb, nicht roth abläuft. Der Rückstand wird getrocknet und von Neuem mit 2 Theilen starker Salpetersäure etwa 10 Stunden lang digerirt, wobei die meiste Aloësäure in Chrysamminsäure übergeht. Man wäscht nun mit heissem Wasser, bis dieses roth abläuft, kocht

den Rückstand mit 4 Theilen Wasser und wiederholt diese Operation so lange, als das Filtrat hellroth, nicht purpurfarbig ist. Schliesslich löst man den Rückstand in heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Kalk, und erhält beim Erkalten theils kleine rothe Nadeln, theils flockige Massen von chrysamminsaurem Kalk, welche man trocknet und mit halb Weingeist, halb Wasser umkrystallisirt. Ist noch zu viel aloësaure Kalk vorhanden, so verhindert dieser die Krystallisation des chrysamminsäuren, und man muss ihn durch mehrfaches Kochen mit Wasser und Erkaltenlassen, wobei der chrysamminsäure sich wieder ausscheidet, während der aloësaure gelöst bleibt, entfernen.

Die rothen Waschwasser können verwerthet werden zur Gewinnung von Aloëssäure, indem man sie durch Salpetersäure fällt, und die Aloëssäure kann wieder wie oben in Chrysamminsäure verwandelt werden. Die Ausbeute an chrysamminsaurem Kalk beträgt 3—4 p.C. der Aloë.

Man kann auch den bei Bereitung des kalten Aloëextracts hinterbleibenden Rückstand durch Behandlung mit Salpetersäure in Chrysamminsäure überführen, gewinnt aber dann nur die Hälfte an Säure; inzwischen mag es öconomischer sein, als Verwerthung eines sonst werthlosen Abgangs. Auch aus Chrysophan lässt sich Chrysamminsäure darstellen, wie schon früher von H. Müller und Warren de la Rue gezeigt ist.

*Chrysamminsäure.* Aus einer kochenden concentrirten Lösung des Kalksalzes scheidet Salpetersäure die Chrysamminsäure in grossen goldglänzenden Blättern aus, die dem Jodblei sehr ähnlich sind. Das Filtrat davon ist ganz farblos und enthält keine Spur der Säure mehr gelöst. Bei 100° getrocknet hat sie die Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.	
Gr	40,00	39,9	40,57
Ns	13,33	—	—
Hs	0,95	1,12	1,5
Os	45,72	—	—

In Wasser suspendirt, zersetzt sie schon in der Kälte neutrale Lösungen von salpetersaurem und essigsäurem Kupferoxyd, Nickelvitriol, Manganchlorür und andere Salze. Durch

chlorsaures Kali und Salzsäure wird sie allmählich in Chlorpikrin (ohne Spur Chloranil) verwandelt.

*Chrysamminsaure Kalk*  $C_7N_2HCaO_6$  bildet, aus heissem Wasser sich aussondernd, einen Brei hellrother Nadeln, die sich sehr leicht in heissem Alkohol lösen, im Vacuo Wasser verlieren und braun werden, an der Luft jedoch dieses Wasser sogleich wieder absorbiren. Bei  $145^\circ$  ist das Salz wasserfrei und hat die obige Zusammensetzung.

Das *Magnesiumsalz*  $C_7N_2HMgO_6$  scheidet sich aus heisser, nicht zu verdünnter Lösung in breiten rothen Tafeln von hohem Glanz aus. Es ist das schönste Salz der Chrysamminsäure, welches bei  $160^\circ$  obige Zusammensetzung hat, beim Erhitzen auf Platinblech mit schwacher Explosion sich zersetzt und dabei die Magnesia in feinen Flocken herumscleudert.

Das *Kupfersalz* bildet grosse Prismen, die in Alkohol noch löslicher, als das Kalksalz sind und vortheilhaft zur Darstellung und Reinigung der Chrysamminsäure dienen können.

Das *Manganoxydulsalz* hat an seinen dünnen Blättern den schönsten Goldglanz, in durchfallendem Licht ist es blutroth.

Die meisten Salze der Chrysamminsäure lösen sich beträchtlich in verdünntem Weingeist, und lassen sich daraus in deutlichen, wenn auch nicht bestimmbaren Krystallen erhalten.

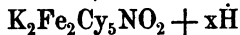
Der *chrysamminsaure Aether* wird nach Stenhouse (J. chem. Soc. [2] 4, 324) auf dieselbe Art wie der Styphninäther (s. dies. Journ. 98, 242) bereitet. Er lässt sich am besten aus Benzin umkrystallisiren, und bildet gereinigt und aus Alkohol krystallisirt blassrothe Nadeln, aus Benzin dagegen harte gelbe Prismen  $C_7N_2H(C_2H_5)O_6$ . Dieselben sind fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in Aether, nicht leicht in Alkohol, besser in Benzin löslich. Sie schmelzen und zersetzen sich ohne Verpuffung.

*Hydrochrysammid* kann ausser auf die schon bekannten Methoden auch leicht erhalten werden, wenn reine Chrysamminsäure mit Zink und verdünnter Säure oder mit Jodwasserstoffsäure und einem Stückchen Phosphor oder mit Wasser und Natriumamalgam digerirt wird.

## L.

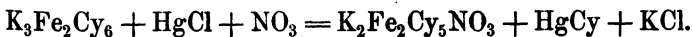
## Ueber Nitroprusside.

Die noch zweifelhafte Zusammensetzung der sog. Nitroprussidverbindungen hat E. Ash. Hadow (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 341) durch einige Versuche aufzuklären unternommen. Er ging von der Ansicht aus, dass wenn die Formel



für das Kalisalz richtig ist, man dieses vielleicht direct auf sehr einfache Weise aus dem Kaliumeisencyanid würde darstellen können. Er leitete daher in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des letzteren Salzes Stickoxyd ein (in einer Kohlensäureatmosphäre), erhielt aber kein Nitroprussidkalium, sondern eine blaue schlammige Masse. Als er aber salpetrige Säure (aus Stärkemehl entwickelt) einleitete, verwandelte sich alles rothe Blutlaugensalz in Nitroprussid. Deshalb nimmt er an, dass die Formel der letzteren nicht  $\text{NO}_2$ , sondern  $\text{NO}_3$  enthalten müsse. Dann stehen auch die Zahlen der Analyse Playfair's in besserer Uebereinstimmung mit den berechneten. Den besten Beweis sieht aber der Verf. in der Rückbildung des Kaliumeisencyanids aus Nitroprussidkalium, welche sofort stattfindet, wenn die Lösung des Nitroprussids mit Kalilauge und etwas Blausäure erwärmt wird. Dabei bildet sich eine Menge salpetrigsaures Kali.

Unter den verschiedenen Methoden für die Verdrängung des Kalis aus dem rothen Blutlaugensalz ist eine, welche der Verf. für geeignet hält, im Grossen zur Bereitung des Nitroprussids angewendet zu werden. Es ist diess die Zersetzung mittelst Quecksilberchlorids und salpetriger Säure, die so vor sich geht:



Um das Salz im Grossen darzustellen, sättigt man starke Natronlauge mit salpetriger Säure und ermittelt den Gehalt an letzterer durch Chamäleon. Hierauf löst man 332 Grains Kaliumeisencyanid und 800 Grains Essigsäure (Beaufoy's) in  $\frac{1}{2}$  Pinte siedenden Wassers und giesst in diese Lösung ein



kaltes Gemisch von 164 Grains Quecksilberchlorid und 80 Grains wirklichem  $\text{Na}\ddot{\text{N}}$  in  $\frac{1}{2}$  Pinte Wasser dazu. Man erwärmt bis  $60^\circ \text{C}$ ., giesst nach Erforderniss zeitweilig mehr salpetrigsaures Natron und Essigsäure hinzu, bis alles Kaliumeisencyanid zersetzt ist, und kocht dann ein, bis die Masse zu einem Teig erstarrt. Diesen presst man aus (wobei essigsaures Kali abfliesst), löst den Rückstand in so viel heissem Wasser, dass beim Erkalten Quecksilbercyanid auskrystallisirt. Die rothe Mutterlauge, die von dem ausgepressten Quecksilbersalz abfliesst, wird eingedampft und liefert grosse Krystallisation von Nitroprussidnatrium, verunreinigt mit Quecksilbercyanid, welches man durch ein grobes Haarsieb trennt.

Die Reaction des Nitroprussids auf Schwefelalkalien ist nur schön mit Monosulfureten, wenn daher Polysulfurete anwesend sind, so zersetzt man diese zuerst durch Cyankalium.

---

## II.

### Eine Cyanverbindung des Grubengases.

Durch Behandlung des Chlorpikrins mit Cyankalium in sehr verdünntem Weingeist hat H. Basset (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 352, Aug. 1866) eine dunkle Lösung erhalten, welche Chlorid, Nitrit, Carbonat und Oxalat des Kalis neben viel Ammoniak, und ausserdem eine in Aether lösliche Verbindung enthielt, welche nach Verdunsten des Aethers als halbfüssige Substanz von unangenehmem Geruch hinterblieb. Sie löste sich überaus leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w. und färbte die Haut hellgelb. Wegen ihrer leichten Veränderlichkeit kann sie nicht bei  $100^\circ$ , kaum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Mit Kalilauge gekocht, giebt sie viel Ammoniak und salpetrigsaures, salzsaures und blausaures Kali.

Die wässerige Lösung gab bei Zusatz von Bleizucker und Ammoniak (ohne bis zur Alkalinität zu schreiten) einen orangefarbenen Niederschlag, der bei  $100^\circ$  noch ganz beständig ist und die Zusammensetzung  $\text{CN}\Theta_2\text{ClCy}_2(\text{Pb}\Theta)_3$  annähernd besass, nämlich in 100 Theilen

			Ber.
Blei . . . .	77,19	76,65	76,24
Chlor . . . .	4,41	4,58	4,35
Kohlenstoff . .	4,50	—	4,42
Wasserstoff . .	0,25	—	—
Stickstoff . . .	—	3,19	5,16

Der Silberniederschlag, ebenfalls orangefarbig, hatte die Zusammensetzung  $3(\text{CN}\Theta_2\text{ClCy}_2) + 4\text{AgN}\Theta_3 + 8(\text{H}_2\Theta)$ . Er schmilzt unter Wasser und giebt dabei sein Wasser ab.

Erhitzt man die Originalsubstanz mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure, so entwickelt sich viel Kohlensäure und Stickstoff nebst etwas Blausäure, ausserdem ein durch Kali nicht absorbirbares entzündliches Gas, welches wahrscheinlich Methylcyantr war, denn über rothglühendes Kupferoxyd geleitet, erhielt man Wasser und Kohlensäure, und in einem leeren glühenden Rohr bildete sich Cyanwasserstoff.

## LII.

### Ueber die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf monobromessigsäures Aethyl.

Von

E. Sell und E. Lippmann.

(Monatsber. der Berl. Akad. Aug. 1866.)

Die Untersuchungen von Frankland und Duppa (Compt. rend. t. 60, pag. 853, avril 1865) haben erwiesen, dass durch die Substitution von Aethyl für Wasserstoff in der Essigsäure eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure erhalten wird; sie erreichten ihren Zweck, indem sie auf Essigäther nach einander Natrium und Jodäthyl einwirken liessen.

Da es nun früher schon Lieben und Bauer (Sitzungsber. der Akadem. d. Wissensch. Wien. Bd. 45, p. 549, 1862) gelungen ist, durch Einwirkung von Monochloräther auf Zinkäthyl eine mit dem Butyläther isomere Substanz zu erhalten, schien es nicht uninteressant, die Einwirkung einer Metallverbindung des Aethyls auf den Monobromessigäther zu untersuchen, um zu entscheiden, ob sich vielleicht auch auf

diese Weise eine mit dem buttersauren Aethyl isomere Verbindung bilde. Die Resultate, welche wir erhielten, zeigten, dass die Reaction nicht in dem gedachten Sinne verläuft; scheinen jedoch einer kurzen Mittheilung werth.

Da die Einwirkung von Zinkäthyl auf monobromessigsäures Aethyl so heftig ist, dass das Product unter Gasentwicklung in eine kohlige Masse zerfällt, wählten wir das beständigere Quecksilberäthyl, welches sich leicht nach Frankland's Vorschrift in beliebiger Menge darstellen lässt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken monobromessigsäures Aethyl und Quecksilberäthyl nicht auf einander ein; setzt man sie aber in einem Kölbchen mit aufrecht stehendem Kühler im Oelbade einer Temperatur von  $150^{\circ}$  aus, so bemerkt man bald eine langsame und regelmässige Gasentwicklung; das Gas wurde durch ein am oberen Ende des Kühlers befindliches Entbindungsrohr aufgefangen und dann mit Brom zusammen gebracht, welches sich direct mit ihm vereinigte.

Das Product, eine ölige Flüssigkeit, stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem Bromäthylen überein, leider aber machte die allzu geringe Menge eine Analyse unmöglich.

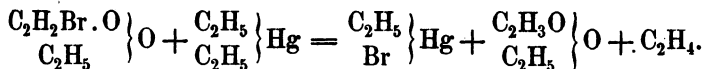
Hat nach etwa achtstündigem Erhitzen die Gasentwicklung aufgehört, so schiessen nach Entfernung des Oelbades in der erkaltenden Flüssigkeit gelblich weisse, glänzende Krystallblättchen an, die abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, vollkommen weiss wurden. Ihre Analyse ergab Zahlen, die sie als das einfach gebromte Quecksilberäthyl  $\left. \begin{matrix} (C_2H_5) \\ Br \end{matrix} \right\} Hg$  charakterisirten, auch die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Verbindung stimmen mit denen der auf andere Weise gewonnenen durchaus überein.

Die Mutterlauge wurde nun der Destillation unterworfen, wo alsdann der bei weitem grösste Theil zwischen  $70^{\circ}$  und  $80^{\circ}$  überging.

Die Analyse der zwischen  $73^{\circ}$  und  $76^{\circ}$  erhaltenen Fraction ergab Zahlen, die sehr nahe mit den für das essigsäure Aethyl berechneten übereinstimmten, dessen Gegenwart sich

übrigens auch augenblicklich durch den höchst charakteristischen Geruch kundgab.

Ein Blick auf die erhaltenen Resultate zeigt den Verlauf der Reaction.



Unter den Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, tritt also das Aethyl nicht ganz an die Stelle des Broms, sondern spaltet sich in Wasserstoff, der das Brom substituirt, während ein zweiwerthiger Kohlenwasserstoff, das Aethylen, frei wird.

Es ist möglich, dass die Natur der angewandten Metallverbindung des Radicals bei dieser Reaction von Einfluss ist, wenigstens steht fest, dass Zinkäthyl anders wirkt als Quecksilberäthyl, einige fernere, hierauf bezügliche Versuche werden darüber Aufschluss geben.

### LIII.

#### Beitrag zur Kenntniss des Luteolin.

Von

**Dr. Ferdinand Rochleder.**

(Sitzungsber. d. k. k. Akad. zu Wien. Juni 1866.)

Das von Chevreul entdeckte Luteolin ist von Moldenhauer in Bolley's Laboratorium, sowie später von Schützenberger und Paraf analysirt worden. Moldenhauer fand im Mittel von fünf Analysen  $\text{C}_{62,778}\text{H}_{3,783}\text{O}_{33,339}$ , was der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{14}\text{O}_{16}$  entspricht. Vergebens war Moldenhauer bemüht, durch die Darstellung und Analyse von Kali-, Baryt-, Kupfer- und Bleiverbindungen das Atomgewicht des Luteolin festzustellen. Das Luteolin liefert mit Basen keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung.

Schützenberger und Paraf fanden bei einer Analyse von Luteolin, das bei 150° C. getrocknet war,  $\text{C}_{62,54}\text{H}_{3,76}$ , sie stellen für das Luteolin die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_{10}$  auf, für eine Bleiverbindung geben sie die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_{10}$ , 2PbO.

In ihrer Untersuchung über das Morin, Maclurin und Quercitrin bemerken Hlasiwetz und Pfaundler, dass die

Zusammensetzung des Luteolin mit der des Paradatiscetin sehr nahe übereinstimmt, sie sagen:

„Das Luteolin scheint demnach wohl als isomer oder metamer mit unserer Substanz (Paradatiscetin =  $C_{30}H_{10}O_{12}$ ) betrachtet werden zu können. Eine Identität beider liegt jedoch nicht vor, denn an einer Probe Luteolin, welche Herr Bolley uns zu überlassen so freundlich war, fanden wir die charakteristischen Farbenreactionen nicht, welche das Paradatiscetin kaum verwechseln lassen. Das Luteolin giebt mit Natriumamalgam in angesäuerter, alkoholischer Lösung die purpurrothe Färbung, welche das Morin und Quercetin auszeichnet, und diese geht durch Alkalien wie dort auch in Grün und weiterhin in Gelb über. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat scheint sich keine Quercetinsäure zu bilden, dagegen entsteht eine krystallisirte Substanz mit der blaugrünen Eisenreaction der Protocatechusäure. Die kleine Menge, mit der wir den Versuch anstellen mussten, reichte nicht hin, auch die Gegenwart von Phloroglucin sicher zu erkennen, obwohl wir an seiner Bildung kaum zweifeln können.“

Das ist nun Alles, was man heut zu Tage über das Luteolin weiss. Ich habe daher Herrn Breuer veranlasst, Luteolin darzustellen und die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf das Luteolin zu untersuchen.

Wau wurde mit Wasser, dem der achte Theil von 50procentigem Alkohol zugesetzt war, ausgekocht, das Decoct siedend heiss abcolirt und das Decoct in einem offenen Kessel erhitzt, bis der Alkohol verjagt war.

Beim Erkalten schieden sich graue Flocken von unreinem Luteolin ab, die auf Filtern gesammelt wurden. Dieses unreine Luteolin wurde in der kleinsten erforderlichen Menge heissen Weingeistes gelöst, die Lösung in Wasser filtrirt und die trübe Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Luteolin wieder auf einem Filter gesammelt und nach der Vorschrift Moldenhauer's weiter gereinigt. Ich habe später gefunden, dass ein Gemisch von Wasser und Glycerin sich gut zum Krystallisiren des Luteolin eignet.

Herr Breuer hat das Luteolin mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit erneuten Mengen von Aether ausgezogen.

Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleizuckerlösung gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volum eingedampft, durch Bleizucker abermals gefällt, und die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit abermals durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit.

Nach Eindampfen im Wasserbade und ruhigem Stehen in einem Exsiccator schieden sich Krystalle von Phloroglucin in reichlicher Menge ab, leicht erkennbar an ihrer Form, ihrem süßsen Geschmacke und ihrer Eisenreaction.

0,4379 lufttrockene Substanz gaben, bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, 0,0986 Wasser ab oder 22,516 p.C.; 0,1307 getrocknete Substanz gaben 0,2729 Kohlensäure und 0,0566 Wasser.

		Ber.	Gef.
C <sub>12</sub>	= 72	57,14	56,95
H <sub>6</sub>	= 6	4,76	4,81
O <sub>6</sub>	= 48	38,10	38,24
	— 126	100,00	100,00

Die durch Bleizucker erhaltenen Fällungen wurden, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmt und im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft. Die auf diese Art erhaltene Masse von Krystallen wurde in Aether gelöst, worin eine kleine Menge eines schmierigen, violetten Nebenproductes ungelöst blieb, der Aether verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuo zur Krystallisation gebracht. Die fast farblosen Krystalle, in wässriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, gaben die blaugrüne Färbung der Protocatechusäure, die durch Sodälösung in Roth übergang.

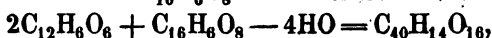
0,1044 lufttrockene Säure gaben, bei 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,0119 Wasser ab und lieferten bei der Analyse 0,1867 Kohlensäure und 0,0341 Wasser.

		Ber.	Gef.
C <sub>14</sub>	= 84	54,54	54,67
H <sub>6</sub>	= 6	3,90	4,09
O <sub>8</sub>	= 64	41,56	41,24
	154	100,00	100,00

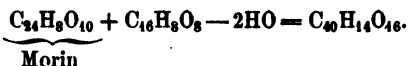
Wie die Entwicklung von Wasserstoffgas bei dem Schmelzen von Luteolin mit Kalihydrat beweist, ward die Spaltung in Protocatechusäure und Phloroglucin unter Aufnahme von Sauerstoff bewirkt. Nimmt man die von Moldenhauer berechnete Formel C<sub>40</sub>H<sub>14</sub>O<sub>16</sub> als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Luteolin an, so würde das folgende Schema den Vorgang ausdrücken:



Man kann nämlich das Luteolin ebensowohl als eine Phloroglucinverbindung, wie als eine Morinverbindung ansehen. In ersterem Falle wäre das Luteolin der neutrale Aether der Säure = C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> und diese Säure zweibasisch.



im zweiten Falle wäre das Luteolin die Verbindung des Morin mit einer der Protocatechusäure homologen Säure:



Die Menge des Phloroglucin ist so bedeutend im Vergleich zur Ausbeute an Protocatechusäure, dass die Bildung von zwei Aequivalenten Phloroglucin gegen ein Aequivalent Protocatechusäure in der That stattzufinden scheint.

#### LIV.

#### Ueber die Nitrobenzoësäuren.

Die beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrobenzoësäuren, welche Mills früher (dies. Journ. 97, 429) beschrieben hat, sind von ihm weiter geprüft worden, um ihre isomere Besonderheit festzustellen, und hierbei gelangte er zu zwei weiteren isomeren Modificationen, welche er  $\gamma$ - und  $\delta$ -Nitrobenzoësäure nennt (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 363).

$\alpha$ -Nitrobenzoësäure. Ihr Schmelzpunkt lag in 9 Versuchen

zwischen  $125,7^{\circ}$  und  $139,2^{\circ}$ ; er wurde immer höher in dem Maasse, wie man die Temperatur über den Schmelzpunkt steigerte, aber unregelmässig. Die Säure hatte die theoretisch verlangte Zusammensetzung  $C_7H_5NO_4$ . Sie wurde mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, und im erkaltenden Filtrat schieden sich glänzende abgeplattete Nadeln aus. Der Verf. bestimmte die Löslichkeit des Salzes in verschiedenen successiven Krystallisationen, indem er durch Verdampfen der über den ausgeschiedenen Krystallen stehenden Lösungen die Menge des darin enthaltenen Salzes (bei  $150^{\circ}$  getrocknet) ermittelte und auf wasserhaltiges  $C_7H_4BaNO_4 + 2H_2O$  berechnete.

Es löste sich bei

+ 6,6 1 Theil	wasserfreies Salz	in 431,3	Wasser
+ 8,6 1	„	in 425,1	„
+ 8,8 1	„	in 456,7	„
+ 10 1	„	in 469,6	„

Die aus dem wiederholt krystallisirten Salze durch Schwefelsäure abgeschiedene lufttrockene Nitrobenzoësäure löst sich in 745,6 Th. Wasser. Das Barytsalz bleibt unverändert im Ansehen, auch wenn es durch Erhitzen wasserfrei gemacht ist. Die  $\alpha$ -Nitrobenzoësäure schmilzt unter Wasser in sehr geringer Wärme.

*$\beta$ -Nitrobenzoësäure.* Zur Bestimmung der Löslichkeit neutralisirte der Verf. gesättigte Lösungen der Säure mit Kalk oder Baryt und bestimmte nach dem Verdampfen den Gehalt an Base. Direct verdampfen kann man die Lösung der Säure nicht, ohne grossen Verlust durch Verflüchtigung zu erleiden. Es löst sich 1 Th. Säure in 1327 Th. Wasser von  $16^{\circ}$  und in 1326,5 Th. Wasser von  $15^{\circ}$ .

Eine von Abel aus dem Cumol dargestellte Nitrobenzoësäure hatte den Schmelzpunkt  $236,3^{\circ}$  und alle Eigenschaften der gewöhnlichen  $\beta$ -Säure.

Die von Zinin aus Desoxybenzoïn dargestellte Säure (dies. Journ. 89, 92), deren Zinksalz Sokoloff analysirte (dies. Journ. 93, 428) löst sich in 1200 Th. Wasser von  $17^{\circ}$  und ihr Zinksalz in 152,7 Th. Wasser von  $17^{\circ}$  (Sokoloff in 135 Th.) Der Verf. analysirte das Zinksalz und fand für die



Formel  $C_7H_4ZnN\Theta_4 + H_2\Theta$  15,07 p.C. Zink, entsprechend der Rechnung 15,01.

Das Kalisalz gleicht dem Naphthalen.

*γ-Nitrobenzoësäure.* Wenn Benzoësäure kurze Zeit mit der gewöhnlichen Schwefel-Salpetersäuremischung bei 100° digerirt wird, so scheidet sich bei Wasserzusatz eine Nitrobenzoësäure aus, die in mehreren Eigenschaften von den anderen Modificationen sich unterscheidet.

Ihr Barytsatz hat dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften wie das der *α*-Nitrosäure; es löst sich wasserfrei bei

+ 15°	in 437,1	Theilen	Wasser,
+ 14,5°	in 442,1	"	"
+ 20°	in 414	"	"
+ 17°	in 421	"	"

Die Säure schmilzt zwischen 134,7° und 142,9° und schmilzt leicht unter Wasser. Der Schmelzpunkt steigt sich hier wie bei der *α*-Säure unter denselben Bedingungen.

*δ-Nitrobenzoësäure.* Die Darstellung dieser Säure ist so unklar beschrieben, dass wir es für besser halten, des Verf. Angaben wörtlich zu übersetzen: „Nach der Abscheidung des vorigen (*γ*) Säurehydrats durch Wasser lässt man die Mutterlauge einige Zeit ruhig stehen, filtrirt nöthigenfalls und fällt genau durch kohlen-sauren, salpetersauren oder Aetzbaryt. Bei neuem Filtriren und Eindampfen zur Trockne erhält man einen Rückstand, dessen Menge im Verhältniss steht zur Länge der ursprünglichen Digestion. Er hat die Zusammensetzung des Nitrobenzoësäurehydrats. Man reinigt ihn am besten zuerst durch Pressen, dann durch Ueberführung ins Barytsalz, welches mit kleinen Mengen kalten Wassers hinter einander gewaschen und umkrystallisirt wird. So entfernt man etwas gelben Farbstoff und anhängende Salpetersäure. Das Säurehydrat kann auf gewöhnliche Weise bereitet werden. Es schmilzt leicht unter heissem Wasser.“

Das aus der Säure bei der 3. Krystallisation dargestellte Barytsalz hatte die Zusammensetzung  $C_7H_4BaN\Theta_4 + 2H_2\Theta$  und löste sich in 309,3 (das wasserfreie in 259,2) Theilen Wasser von 9,7°. Die Krystalle gleichen denen des *α*- und *γ*-Nitrobenzoats. Der Schmelzpunkt einer dreimal um-

krystallisirten Säure lag in 10 Versuchen zwischen  $140,1^{\circ}$  und  $141,5^{\circ}$ .

Die Barytsalze der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Säure verändern sich ein wenig bei  $150^{\circ}$ , das der  $\alpha$ -Säure nicht.

Die Schlussfolgerungen, die der Verf. aus den bisherigen Angaben zieht, sind diese:

1) Der Schmelzpunkt der Säuren, welcher bei den verschiedenen Modificationen zwischen  $128^{\circ}$  und  $141^{\circ}$  liegt, steigt in dem Maasse, wie mehr Kraft zu ihrer Darstellung angewendet worden ist (*with the amount of force expended in their preparation*) und in demselben Verhältniss werden ihre Barytsalze leichter zersetzbar. Das  $\alpha$ -Säurehydrat schmilzt zuerst bei  $128^{\circ}$ ; das  $\gamma$ -Säurehydrat bei  $136^{\circ}$  und das  $\delta$ -Säurehydrat bei  $141^{\circ}$ .

2) Ebenso wirkt eine längere Erhitzung auf Erhöhung des Schmelzpunktes der Säure, so dass der von der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Säure schliesslich sich der von der  $\delta$ -Säure nähert.

Das  $\alpha$ -saure Barytsalz gewinnt durch kurzes und mässiges Schmelzen die Löslichkeit des  $\delta$ -Salzes. Die Barytsalze der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Säure behalten bei wiederholter Krystallisation keine constante Löslichkeit, dagegen thut diess das  $\gamma$ -Salz.

Ueber die Methode der Schmelzpunktbestimmung sagt der Verf. nichts Speciellles, auch nicht darüber, ob er den Argwohn hat, dass bei längerem Schmelzen der Säure kleine Mengen Nebenproducte entstehen, die etwa von Einfluss auf den Schmelzpunkt sein könnten.

---

## LV.

### Untersuchungen über einige Bestandtheile des Roggensaamens.

Von

**H. Ritthausen.**

Der Roggensaamen war schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung verschiedener Chemiker. Von den älteren dieser Untersuchungen sind mir, nach auszüglichen Mit-

theilungen, nur die von Heldt\*) und Einhof\*\*) bekannt und beziehen sich diese auf den angeblich im Roggen enthaltenen Pflanzenleim. Aus neuerer Zeit stammen die Mittheilungen von von Bibra\*\*\*), welcher alle Bestandtheile, die im Weizenkleber von ihm aufgefunden wurden, auch im Roggen gefunden haben will, aber wie ich nachher zeigen werde, ebenso wie die früheren Forscher, nur unreine Präparate unter den Händen gehabt hat. Pflanzenleim ist nicht darin enthalten. Von der Substanz, die er als Pflanzenleim ansah, sind nur Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ausgeführt worden, die die Zahlen 15,73, 15,50 und 15,52 für N und 0,973, 0,950 für S ergaben. Analysen des Caseïns wurden, wie es scheint, nicht gemacht, wenigstens nicht mitgetheilt; die in Alkohol und Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanz soll, so wird angenommen, dem Fibrin des Weizens entsprechen, obwohl ihr verschiedene Eigenschaften des Kleber-Fibrins abgehen. Ueber die Eigenschaften des Pflanzenleims u. s. w. bemerkt von Bibra: „Albumin und Pflanzenleim des Roggens sind, wie fast alle anderen aus demselben dargestellten Substanzen, etwas dunkler als jene des Weizens, was von dem Farbestoff der äusseren Schale des Kerns herührt. Im Uebrigen verhalten sie sich gegen Säuren und andere Reagentien wie jene.“

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen des Weizenklebers †), nach welchen derselbe aus vier, sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Proteïnkörpern zusammengesetzt ist, gaben mir Veranlassung, andere Getreidesaamen auf den Gehalt an dem einen oder dem anderen dieser Materien zu untersuchen, und dabei die Natur der in ihnen enthaltenen Proteïnkörper, so weit diess möglich, näher zu bestimmen. Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt, welche ich bis jetzt beim Roggen erhalten habe.

\*) Löwig, Chemie der organ. Verb. Bd. 1, p. 526.

\*\*) Franz Schulze, Lehrbuch der organ. Chemie f. Landwirthe, 2. Abth., p. 409.

\*\*\*) v. Bibra, die Getreidearten und das Brot, p. 291.

†) Dies. Journ. 85, 113; 86, 257; 88, 141; 91, 296.

**Proteinstoffe des Roggens.**

Die Darstellung solcher Körper aus dem Roggen bietet nicht geringe Schwierigkeiten. Da man weder von feinem Schrot, noch von Mehl, ähnlich wie bei Weizen Kleber gewinnen kann, so sind sie aus dem Gemenge mit einer grossen Masse anderer Substanzen abzuscheiden, und nicht leicht in reinem Zustande, ebensowenig leicht in grösseren Quantitäten darzustellen, besonders erschwerend wirkt hierbei ein in Weingeist lösliches Gummi, das (im Nachfolgenden ist Näheres über dasselbe angegeben), allmählich zwar unlöslich wird, aber kaum vollständig getrennt werden kann. Stark braun gefärbte stickstoffhaltige Materien ferner hängen den Proteinkörpern hartnäckig an. Da kalter Weingeist nur wenig löst, auch wenn ihm geringe Mengen Säuren (Essigsäure, Weinsäure z. B.) zugesetzt sind, so muss ausgekocht werden, unzweifelhaft wird aber bei der Hitze von 85—90° C. ein Theil der löslichen Substanz durch die Wirkung der Wärme, ähnlich wie beim Kleber, in unlösliche Modification übergeführt. In kalihaltigem Wasser lösen sich wohl namhafte Quantitäten auf, und ist aus dieser Lösung das nachfolgend beschriebene Para-Casein zu gewinnen, doch erhält man sehr viel Flüssigkeit, aus welcher sich durch Fällung nicht viel ergibt; Concentration durch Eindampfen im Wasserbade kann aber wegen der hierbei eintretenden Veränderung der gelösten Substanzen nicht angewendet werden, selbst wenn man mit Essigsäure schwach übersättigt hat. — Nach mancherlei, mit mehr oder weniger Erfolg gekrönten Versuchen bin ich bei folgenden Behandlungsweisen stehen geblieben, bei deren Anwendung es gelang 2 Stoffe darzustellen, deren einer am meisten mit dem Mucedin des Weizens übereinkommt, der andere aber die Zusammensetzung des Para-Caseins (Legumin) hat; *Pflanzenleim* und *Kleber-Fibrin* habe ich nicht auffinden und nachweisen können.

**a) Para-Casein oder Gluten-Casein (Legumin).**

Die Darstellung dieser Substanz ist verhältnissmässig einfach. Feines Roggenschrot wird mit viel Wasser, das in 1000 Th. 2 Th. Kalihydrat enthält, übergossen und der Ein-

wirkung desselben bei der Temperatur von 1—2° C. mehrere Tage hindurch, die ersten 24 Stunden unter häufigem und heftigem Umrühren, überlassen. Die unlöslichen Massen setzen sich nach etwa 3—4 Tagen vollständig ab; die bräunlich-gelbe, völlig klare Lösung über denselben wird mit dem Heber abgezogen, erforderlichen Falls zur Abscheidung von Kleinenresten noch filtrirt und dann mit Essigsäure sehr schwach übersättigt. Es scheidet sich, hat man nur geringen Ueberschuss an Säure angewendet, eine grauweisse schleimige flockige Substanz ab, die man, nachdem sie sich in längerer Zeit abgesetzt hat und die Mutterlauge mit dem Heber weggenommen ist, mit starkem Weingeist mischt und nach mehrfach wiederholtem Behandeln mit solchem, durch absoluten Alkohol möglichst vollständig entwässert, wenn nöthig, nun noch mit Aether digerirt und den Rest des Aethers mit absolutem Alkohol hinwegnimmt, zuletzt, wenn durch Filtriren der Alkohol möglichst beseitigt ist, in der Leere über Schwefelsäure trocknet. Zur Abkürzung des Trocknens in der Leere kann auch durch feines Leinen filtrirt und ein grosser Theil des Alkohols durch Auspressen mit der Hand zuvor entfernt werden; man hat dann aber die Substanz möglichst rasch in den Trockenapparat zu bringen, da sie in Berührung mit feuchter Luft sich schwärzlich färbt. Bei der Behandlung mit Alkohol, welche in gewöhnlicher Zimmertemperatur geschehen kann, verliert die Masse ihre anfängliche schleimige Consistenz, und schrumpft zu kleinen, aber sehr voluminösen lockeren Flöckchen zusammen, zugleich werden durch die anfangs sehr verdünnten weingeistigen Lösungen sonst vorhandene Stoffe in Lösung erhalten und mit jenen beim Abgiessen oder Abnehmen mit dem Heber von der decantirten Substanz weggeschafft. Immer habe ich bis zuletzt mittelst Decantiren ausgewaschen.

Um eine möglichst gute Ausbeute an Material zu gewinnen, muss das Roggenschrot mehrere Male mit Kältigem Wasser bei der oben angegebenen Temperatur behandelt werden; doch ist schon bei der 3. Portion die Menge der durch Essigsäure gefällten Substanz gering.

Die Substanz bildet in der Leere, ohne dass sie vorher

ausgepresst worden ist, völlig getrocknet, eine lose zusammenhängende, scheinbar homogene Masse von gelblich-grauer Farbe und mit erdigem Bruch; vor dem Trocknen ausgepresst ist sie bröcklich und sieht weiss-schmutzig-grau oder bläulich-grau aus, in Folge wohl der wenn auch kurz andauernden Berührung mit feuchter Luft.

Zur Bestimmung des C und H verbrannte ich im Platinschiffchen mit darüber geleitetem Luft-, später Sauerstoffstrom; bei allen Analysen blieb im Schiffchen 2—3 Mgrm. einer mineralischen Substanz, in Form eines geschmolzenen klaren Tröpfchens zurück, vielleicht, zufolge eines geringen Gehalts der Substanz an Phosphor, — Phosphorsäure. Stickstoff bestimmte ich in bekannter Weise durch Auffangen des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Klauge. Schwefel ist wie früher bei den Proteinstoffen des Weizens durch Schmelzen mit reinem Kalihydrat und Salpeter bestimmt worden. Substanz bei 125—130° getrocknet.

Es wurde erhalten von

- 1) 0,295 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,550 CO<sub>2</sub>  
= 0,150 C und 0,1835 HO = 0,0204 H.
- 2) 0,2805 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,526 CO<sub>2</sub>  
= 0,1434 C und 0,169 HO = 0,0188 H.
- 3) 0,285 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,532 CO<sub>2</sub>  
= 0,1451 C und 0,165 HO = 0,0183 H.
- 4) 0,4635 Grm. Substanz 0,090 NH<sub>3</sub> = 0,074 N.
- 5) 0,751 Grm. Substanz 0,057 BaS = 0,0782 S.

Eine geringe Menge phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die aber nicht gewogen ist, wurde in einem besonderen Versuch mit 1 Grm. Substanz aus der Schmelze mit Kali und Salpeter erhalten.

Nach diesen Resultaten berechnet sich für aschefreie Substanz:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
C	51,1	51,4	51,2	—	—	p.C. 51,23
H	6,9	6,7	6,5	—	—	6,70
N	—	—	—	15,96	—	15,96
S	—	—	—	—	1,04	1,04
O	—	—	—	—	—	25,07

Hiernach kommt diese Substanz des Roggens in ihrer Zusammensetzung *fast genau* mit dem *Para-Casein des Klebers*, das man auch wohl mit *Gluten-Casein* bezeichnen kann, überein; ebenso mit dem Legumin nach verschiedenen Analysen von Rülmg und Norton, von denen ich einige anführe:

	Gluten-Casein		Legumin der Erbsen		
a) des Weizens *)	b) des Roggens	c) nach Rülmg **)	d) Desgl. **)	e) nach Norton **)	
nach Ritthausen					
C	51,0	51,23	50,68	50,51	50,72
H	6,7	6,70	6,74	6,93	6,56
N	16,1	15,96	16,50	16,58	15,77
O	25,4	25,07	25,60	25,42	23,87
S	0,8	1,04	0,48	0,56	0,77
					2,31 Phosphor.

Die Analysen der verschiedenen Forscher über Legumin haben allerdings so mannigfaltige und so sehr abweichende Resultate gegeben, dass man unmöglich annehmen kann, sie haben ein und dieselbe Materie und immer reine Substanzen unter den Händen gehabt; 50,5 p.C. und 54,3—55,05 p.C. C, 14,0 und 18,77 p.C. N, sind zu verschiedene Zahlen, als dass man sie für ein und dieselbe Materie gelten lassen darf. Ich wählte darum zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des Gluten-Caseins die Analysen solcher Materien aus, die, so weit man ersehen kann, mit diesem, wenn auch nicht identisch, doch nahezu übereinstimmend sind.

Das getrocknete Gluten-Casein des Roggens ist völlig unveränderlich an der Luft, aber mit Wasser angefeuchtet, färbt es sich bald dunkel und verwandelt sich zuletzt in eine dunkelbraune hornartige Masse †). Das Casein des Weizens

\*) Dies. Journ. 91, 303.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 58, 303. (Nach Gerhardt, *Traité de chim. organ.* 4, 490.)

\*\*\*) Sillim. Amer. Journ. [2] 5, 22; Liebig und Kopp, *Jahresbericht* 1, 845.

†) Eine solche Dunkelfärbung ist schon von Einhof beobachtet worden, derselbe hielt aber die Substanz für Eiweiss. Schulze sagt bei Anführung der Untersuchungen Einhof's: „Wird die wässrige Lösung von Roggenmehl bis nahe zum Kochen erhitzt, so coagulirt das darin gelöst enthaltene Eiweiss und setzt sich in käsigen Flocken ab, welche nach dem Trocknen ein schwärzliches Ansehen darbieten.“

zeigt ein ähnliches Verhalten, färbt sich aber bei derselben Behandlung weniger dunkel. In den nachstehend angegebenen Reactionen stimmen beide meist ganz überein.

Es wird nach dem Trocknen, weder von kaltem noch warmem Wasser, darin nur zu voluminösen Flocken aufquellend, gelöst, ebensowenig von Weingeist jeder Concentration. Dagegen löst es sich schon in der Kälte, obwohl langsam, völlig klar in kali-, natron- oder ammoniakhaltigem Wasser (mit 0,1—0,2 p.C. KH) zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit\*), aus welcher es durch Säuren, bis zu sehr schwach saurer Reaction hinzugefügt, unverändert wieder in grauweissen schleimigen Flocken gefällt wird.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst unvollständig in der Kochhitze unter Bildung gelblichweisser Flocken; die gelbe Lösung färbt sich mit Kali übersättigt braungelb.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure quillt die Substanz zunächst zu schleimigen schwarabraunen Flocken auf, löst sich dann aber allmählich zu einer braunen Flüssigkeit mit Stich ins Violette; Wasser fällt daraus schmutzig blaugraue Flocken.

In sehr verdünnter Essigsäure erfolgt zuerst Aufquellung zu bräunlichen voluminösen Flocken, die sich dann schon in der Kälte zum Theil, in der Kochhitze aber ziemlich vollständig zu einer trüben bräunlichgelben Flüssigkeit lösen; aus welcher durch Uebersättigung mit K oder NH<sub>3</sub> unveränderte Substanz gefällt wird; Ferro- und Ferridcyanalium fällen in dieser Lösung ebenfalls. Theilweise Lösung in verdünnter Essigsäure erfolgt auch dann noch, wenn man die Substanz vorher kurze Zeit mit Wasser gekocht hat; es ist dann nur ein grösserer Theil unlöslich und die Fällungen durch Kali oder Ammon sind käsig-flockig, so dass angenommen werden kann, es werde durch Kochen der Cohäsionszustand geändert. Bei längerem Kochen mit Wasser geht diese Löslichkeit in Säuren und auch Alkalien fast vollständig verloren. Essigsäurehaltiger Weingeist löst geringe Mengen Substanz auf.

\*) Eine solche Lösung zeigte sich, in zugestüpseltem Glase bei Zimmertemperatur aufbewahrt, nach 3 Wochen noch völlig unverändert.



Im Allgemeinen scheint es, dass sich die frisch gefällte Substanz leichter und in grösserer Menge löst als die getrocknete, da z. B. bei Fällung mit Essigsäure ein nicht grosser Ueberschuss der letzteren hinreicht, die Fällung sofort wieder aufzulösen.

Die Lösung in alkalihaltigem Wasser kann zur Gewinnung von mancherlei Verbindungen mit Metalloxyden oder deren Salzen benutzt werden; die Fällungen sind voluminös und schleimigflockig. Ferro- und Ferrideyankalium *fällen nicht*; Salmiaklösung und ein Gemisch von Magnesiumsulfat mit Salmiak geben nicht in der Kälte, dagegen beim Kochen weisse käsige Niederschläge, ebenso Lösungen von Kalksalzen.

Schwefelsäurehydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, bewirkt nach kurzem Kochen, ebenso wie bei Gluten-Casein des Weizens, Lösung zu einer tiefbraungelben klaren Flüssigkeit; da sich nun unter denselben Bedingungen Pflanzenleim, Mucin und Glutinfibrin mit *schwach violetter* Farbe auflösen, nach Zusatz aber von etwas Gummi oder Zucker eine ähnliche Braunfärbung zeigen, freilich unter Abscheidung schwarzbrauner Flocken, so war ich geneigt, die als Gluten-Casein beschriebenen Materien für Gemenge eines jener Stoffe mit irgend einem Kohlenhydrat zu halten. Man wird indess bei dem sonstigen Verhalten derselben genöthigt, sie als eigenthümlichen reinen Körper zu betrachten, der die Eigenschaft besitzt, sich abweichend von andern Proteinstoffen, mit dieser Farbe in Schwefelsäure zu lösen. Weiteren Untersuchungen muss vorbehalten bleiben, zu ermitteln, ob das Pflanzen-Casein der Leguminosen sich ebenso verhält.

Die Nachweisung nun eines mit dem Bestandtheil der Leguminosen übereinstimmenden, diesem mindestens sehr ähnlichen Körper in Weizen und Roggen hat insofern wohl einiges Interesse, als hiermit die Annahme fällt, es sei das Pflanzen-Casein oder Legumin den Saamen der Leguminosen eigenthümlich und nur in diesen enthalten; dasselbe scheint vielmehr ebenso allgemein verbreitet zu sein, als Albumin, wenigstens in den Saamen der Getreidearten.

Ich erhielt aus dem Roggenschrot wenig über 1 p.C. an

troeknem Gluten-Casein; der Gehalt ist ohne Zweifel aber weit grösser; in den Fällungsfüssigkeiten bleibt ein grosser Theil gelöst und das Rohmaterial kann nach dem eingeschlagenen Verfahren nicht wohl vollständig erschöpft werden. Dass ein geringer Theil der Substanz sich zu Folge der Mitwirkung verschiedener Stoffe schon in Wasser löst und demnach bei Behandlung von Mehl oder Sehrot mit kaltem Wasser in diesem enthalten sein muss, beim Ansäuern und Erwärmen desselben mit dem Eiweiss zusammen gerinnt, darf noch erwähnt werden.

#### b) Mucedin.

Zur Darstellung der in Weingeist löslichen Proteinstoffe habe ich viele Versuche ausgeführt. Die Ausbeute ist in allen Fällen gering, so dass man veranlasst wird, anzunehmen, der Gehalt an solchen Substanzen sei überhaupt im Verhältniss zum Weizen gering.

Die am meisten befriedigenden Resultate erhielt ich bei folgendem Verfahren:

Feines Roggenschrot wurde in einer Zinnblase fünfmal nach einander, immer mit dem etwa gleichen Gewicht Weingeist von 82 p.C. Tr. (0,857 spec. Gew.) ausgekocht und jedesmal kochend heiss durch einen Spitzbeutel filtrirt. Es ergab sich so eine von gelöstem Fett braunroth gefärbte Lösung, die nach 24 Stunden einen schleimigflockigen Niederschlag, die durchs Filter gegangenen kleinen Mengen Stärke und Schrottheilchen enthaltend, abgesetzt hatte. Zur Reinigung wird dieser Niederschlag zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether, bis alles Fett entfernt ist, behandelt und, nachdem der Aetherrest durch Alkohol gewaschen ist, in 80proctg. Weingeist kochend gelöst, die Lösung nun durch Papier klar filtrirt, mit der Vorsicht, dass man möglichst wenig von den trübenden und unlöslichen Materien mit aufs Filter bringt; den decantirten Rückstand kocht man noch einigemal mit Spiritus aus, so lange noch merkliche Mengen Substanz gelöst werden und die Lösung filtrirbar ist. Die vereinigten bräunlichgelben Lösungen scheiden durch Erkalten den grössten Theil des Gelösten als schleimigflockige

Substanz von hellgrauer Farbe wieder ab, die mit dem aus der Mutterlauge durch Abdestilliren des Alkohols und Erkalten gewonnenen Theil vereinigt, mittelst Alkohol vollständig entwässert und in der Leere über  $\text{SO}_2$  getrocknet wird. Nach diesem löst man in verdünnter Essigsäure, fällt mit Kali einen Theil der Substanz, wobei alles Gummi mit niederschlägt, und neutralisirt dann die verbliebene klare Flüssigkeit, wobei sich eine gelbliche, zähschleimige, seidenglänzende, etwas fadenziehende Masse ausscheidet. Diese kann in mehrere, nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedene Körper nicht weiter zerlegt werden, sondern erweist sich als vollkommen homogen. Sie wird mit Alkohol gewaschen, entwässert, in der Leere getrocknet und ist dann ziemlich fest, spröde und von gelblich grauer Farbe.

Die von jener ersten Fällung decantirte alkoholische Lösung concentrirte ich durch Destillation bis auf  $\frac{1}{8}$  ihres anfänglichen Volumens; Erkaltung bewirkte abermals Ausscheidung einer nicht grossen Menge, doch mit sehr viel bräunlichem Fett gemengten, Substanz, die wie oben angegeben behandelt und von Fett völlig befreit, gelblichgrau aussah und sich mit Hinterlassung von weisslichen Flocken in siedendem Spiritus von 85 p.C. Tr. bräunlichgelb löste. Durch fractionirte Fällung der essigsäuren Lösung, bereitet aus in der Leere getrockneter Substanz mittelst Kali, kann ein ziemlich reiner, mit dem früheren übereinstimmender Körper gewonnen werden.

Aus der vom 2. Niederschläge abfiltrirten Mutterlauge lässt sich, verdampft oder destillirt man allen Weingeist fort, noch eine geringe Quantität des Proteinstoffes gewinnen, die aber mit grösseren Mengen einer tief rothbraun gefärbten Materie, vermuthlich des Farbstoffs in der Schale des Korns, und mit Gummidextrin verunreinigt ist. Hat man das erhaltene Product entfernt und getrocknet, dann in Essigsäure gelöst, so fällt bei fractionirter Fällung die färbende Materie nebst Gummi und Dextrin mit dem ersten Niederschläge beinahe vollständig aus, während der spätere Niederschlag ziemlich rein ist.

Zur Darstellung unreiner Körper aus diesen zuletzt ge-

fällten Niederschlägen fand ich am besten, sie zusammen wiederum in Essigsäure zu lösen und durch fractionirte Fällung nochmals zu scheiden; Behandlung mit Weingeist von verschiedener Stärke führt nicht zum Ziel.

Die tiefbraunroth gefärbte Materie in den erhaltenen Niederschlägen suchte ich zwar zu isoliren, aber, wie ich glaube, ohne besonderen Erfolg; sie löst sich in 60 pctg. Weingeist vollständig auf mit tiefbraunrother Farbe, in Essigsäure nicht völlig klar mit schmutzig dunkelgrüner Farbe in auffallendem, und röthlichbrauner in durchfallendem Licht. Sie enthält Stickstoff; ich fand in zwei Analysen 8,3 und 9,7 p.C. N, wonach ich annehmen musste, dass die angewandte Substanz ein Gemenge sei.

Zur Beurtheilung der Reinheit des dargestellten Productes, sofern es eine Beimischung von Gummi, Dextrin oder eines anderen Kohlenhydrats betrifft, sind folgende Reactionen recht brauchbar und leisteten gute Dienste:

1) Das Verhalten derselben gegen reine Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, nach kurzem Kochen; sofern sie frei sind von Gummi und ähnlichen Körpern, lösen sie sich bald mit blassrother oder schwach rosarother Farbe völlig klar auf, mit diesen gemengt mehr oder weniger dunkelbraun und unter Bildung schwarzer Flocken, die sich nach Verdünnung mit Wasser langsam zu Boden setzen. Pflanzenleim, Mucin und Glutenfibrin aus Weizen in reinem Zustande lösen sich mit geringer violett-rother Färbung auf.

2) Das Verhalten der essigsäuren Lösungen gegen wenig schwefelsaures Kupferoxyd und Kali; wenn die Substanz frei ist von Dextrin und Zucker, färbt sich die Lösung nach geringem Erwärmen schön violettroth, bei Anwesenheit dieser aber um so tiefer blau, ohne dass beim Kochen Reduction eintritt, je mehr davon vorhanden ist.

Zur endgültigen Entscheidung über die Reinheit ist die Elementaranalyse indess unentbehrlich; ich habe sie oft anwenden und namentlich Stickstoffbestimmungen in grosser Zahl ausführen müssen, die, das sei hier gleich bemerkt, immer unter Anwendung titrirter Schwefelsäure ausgeführt sind.

Es ist mir nun *nicht gelungen, mehrere, in Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich verschiedene Stoffe zu gewinnen*; vielmehr zeigen die aus dem 1. und die aus dem 2. und 3. Niederschläge der ursprünglichen Lösung dargestellten reinen Substanzen sich so ähnlich und kommen in ihrer Zusammensetzung so nahe überein, dass ich sie, trotz einiger Verschiedenheiten, für identisch erklären muss. Bei sorgfältiger Erwägung ihrer einzelnen Reactionen ergibt sich ferner, dass sie keinem der Stoffe im Weizenkleber vollkommen gleichen, am meisten aber dem Mucedin; ich trage daher kein Bedenken, die *in Alkohol lösliche Substanz des Roggens als Mucedin* zu bezeichnen.

Die Elementaranalysen von den reinen Präparaten ergaben folgende Resultate:

Die Substanz zu den Bestimmungen 1, 2 und 7 ist aus dem 1. Niederschläge dargestellt, die Substanz zu 3 und 5 aus dem 2. und 3. Niederschläge und zu 6 ist von einer anderen, mit Weingeist aus Roggen bereiteten Lösung gewonnen. Getrocknet bei 125—130° C.

- 1) 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,547 CO<sub>2</sub> = 0,1492 C, 0,169 HO = 0,0188 H, 0,0015 Grm. Asche.
- 2) 0,3025 Grm. Substanz gaben 0,5915 CO<sub>2</sub> = 0,1613 C, 0,182 HO = 0,0202 H, 0,001 Grm. Asche.
- 3) 0,286 Grm. Substanz gaben 0,563 CO<sub>2</sub> = 0,1535 C, 0,179 HO = 0,0199 H.
- 4) 0,422 Grm. Substanz gaben 0,0708 N.
- 5) 0,282 Grm. Substanz gaben 0,0477 N.
- 6) 0,3355 Grm. Substanz gaben 0,0565 N.
- 7) 0,660 Grm. Substanz gaben 0,024 BaS = 0,0033 S.

Nach Abrechnung der Asche erhält man folgende Prozentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel
C	53,67	53,50	53,67	—	—	—	—	53,61 p.C.
H	6,73	6,70	6,95	—	—	—	—	6,79 "
N	—	—	—	16,78	16,91	16,84	—	16,84 "
O	—	—	—	—	—	—	—	22,26 "
S	—	—	—	—	—	—	0,50	0,50 "

Die Zusammensetzung für Mucedin des Weizens und Roggens ist demnach wie folgt:

	Weizen	Roggen
C	54,11	53,61
H	6,90	6,79
N	16,63	16,84
O	21,48	22,26
S	0,88	0,50

Einige noch anzuführende Bestimmungen mögen nur dazu dienen, die Erfolge der angewendeten Verfahren zur Reindarstellung der Substanz näher zu beleuchten.

Die 1. Fällung aus der alkoholischen Lösung enthielt nach dem Entfetten und Umkrystallisiren aus Weingeist 15,5 p.C. N; die 2. Fällung, d. h. die nach Abdestilliren des Weingeistes erhaltene 13,73 p.C. N; die 3. Fällung, bei weiterem Concentriren, 16,03 p.C. N. Der 2. Niederschlag nun gab bei partieller Fällung seiner essigsaurer Lösung als erstes Product ein Gemenge mit 14,2 p.C. N, als zweites Mucedin mit 16,78 p.C. N.

Da ich in den späteren Ausscheidungen der ursprünglichen Lösung Pflanzenleim vermuthete, so habe ich vielfach die Zerlegung der gereinigten Producte versucht in der Weise, wie sie mir zur Gewinnung von Pflanzenleim aus Kleber gedient hatten. Ich erhielt so aus Substanzen mit 16,6—16,7 p.C. N Fällungen von gleichem N-Gehalt, bei Anwendung einer weniger reinen Substanz eine solche mit 52,97 C, 6,88 H, 16,65 N, in einem anderen Falle bei fractionirter Fällung aus essigsaurer Lösung mit K wieder eine Materie mit 53,2 C, 7,1 H, 16,44 N. Nach diesen und vielen anderen ähnlichen Resultaten musste die Meinung, dass auch etwas Pflanzenleim vorhanden sein könnte, ganz aufgegeben werden.

Von den Eigenschaften des Roggen-Mucedins, die im Wesentlichen mit denen der gleichen Substanz des Weizens übereinstimmen, verdienen folgende noch besonders erwähnt zu werden.

Es ist in *heissem Wasser ziemlich löslich*; das Ungelöste vertheilt sich darin, ohne Klumpen zu bilden, so gleichmässig, dass die Lösung milchig trübe erscheint, setzt sich aber beim **Erkalten** bald wieder ab, ohne wesentliche Aenderung seiner Löslichkeitsverhältnisse, wenn man nur kurze Zeit gekocht hat. Verdünnte Essigsäure z. B. löst dann noch fast völlig

klar, Alkalien fällen aber die Substanz von anderer, als der ursprünglichen Consistenz; die Fällung ist zäher und zusammenballend. Anhaltendes Kochen bewirkt theilweise, zuletzt völlige Umwandlung in unlösliche Modification, vermuthlich unter Zersetzung. Die heiss filtrirte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten unter allmählicher Abscheidung zäher Flöckchen, während ein Rest gelöst bleibt. In der Lösung konnte weder saure noch alkalische Reaction nachgewiesen werden. Weingeist von 30 p.C. Tr. löst in der Kälte nur wenig auf, die Löslichkeit wächst aber beträchtlich bis zur Stärke des Weingeistes von etwa 60—65 p.C., so dass eine heiss bereitete Lösung in diesem nur dann nach dem Erkalten eine Fällung giebt, wenn sie sehr concentrirt ist und stark abgekühlt wird, und nimmt mit steigender Concentration wieder ab; es wird daher durch Zusatz von Alkohol zu der oben erwähnten Lösung ein grosser Theil der Substanz ausgefällt. Die auf irgend eine Weise aus weingeistiger Lösung ausgeschiedene Substanz ist in Consistenz, Durchsichtigkeit und Farbe, je nach der Stärke des Weingeistes, in dem gelöst war, etwas verschieden, bildet meist eine röthlichgelbe, durchscheinende und lose zusammenhängende, gallertähnliche Masse, die bisweilen deutlich flockig erscheint, bisweilen auch, namentlich bei Fällung aus gesättigter Lösung durch Alkohol, sich allmählich als völlig homogene durchscheinende Schicht absetzt. Mit Alkohol übergossen und der entwässernden Wirkung desselben einige Zeit ausgesetzt, erstarrt diese gallertähnliche Substanz zu einer gelblichgrauen undurchsichtigen, nach dem Trocknen in der Leere ziemlich harten und schweren Masse.

Weingeistige Lösung über  $\text{SO}_3$  langsam bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, liefert einen bräunlich rothgelben, durchsichtigen Rückstand, der dem in gleicher Art getrockneten Pflanzenleim, mehr noch dem Mucedin des Weizens, ähnlich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse für verdünnte organische Säuren und für Alkalien sind wie die des Mucedins aus Weizen. Sehr stark verdünnte Lösung in alkalischem Wasser giebt, mit Säuren neutralisirt, keinen Niederschlag.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht löst in der Hitze, unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen, zu einer

klaren, nach dem Erkalten mit Ausscheidung weisslicher Flocken sich trübenden gelben Flüssigkeit.

Schwefelsäure, verdünnt mit 1 Vol. Wasser, giebt beim Kochen eine *völlig klare, röthliche* Lösung, die, erkaltet, auch durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wird.

Eine sehr schwach saure, essigsäure Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul in *weissen Flocken* gefällt.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass die aus der weingeistigen Abkochung des Roggens zuerst gefällte Substanz sich in ihrer Consistenz von den später erhaltenen Producten unterscheidet, da sie im frischen, wie im getrockneten Zustande zäher und fester ist und damit dem Glutenfibrin sich nähert; da nun die weingeistige Lösung während der Verdampfung bei einer gewissen Concentration auch Häutchen bildet, so ist die Aehnlichkeit mit Glutenfibrin in der That sehr gross. Einige andere Eigenschaften jedoch unterscheiden die Substanz unzweifelhaft von diesem und die Abweichung in der Zusammensetzung ist grösser, als im Vergleich zu Mucedin. Die Aenderung der Consistenz muss demnach als Wirkung des anhaltenden Kochens mit starkem Weingeist angesehen werden.

Vergleicht man die Resultate der vorstehenden Untersuchung mit denen, die von Bibra und Heldt erhalten haben, so kann es einem Zweifel nicht unterliegen, dass die Materien, die Beide als Pflanzenleim des Roggens beschrieben, zum Theil sehr unrein und Gemenge von Mucedin mit Gummi, Fett und Farbstoff u. s. waren. Nach Heldt\*) z. B. ist die Zusammensetzung des in Weingeist Löslichen:

C =	56,38	56,15
H =	7,87	8,06
N =	15,83	15,83
O + S =	19,92	19,96

der Gehalt an C und H hiernach so hoch, dass er nur durch einen namhaften Gehalt an Fett erklärt werden kann. Hiermit stimmen die weiteren Angaben über das Verhalten des analysirten Körpers vollkommen überein. von Bibra theilt

\*) Nach L ö w i g, Chemie d. org. Verb. 1, 527.



nur die schon eingangs erwähnten N-Bestimmungen mit und nimmt, ohne diese Annahme weiter zu begründen, vollkommene Uebereinstimmung mit Pflanzenleim des Weizens an, die indessen in Wirklichkeit nicht existirt.

Demnächst habe ich nun noch die Resultate einiger Untersuchungen über ein in Weingeist lösliches, dem Pflanzenschleim ähnliches Gummi, ferner über einige Fettkörper des Roggens und über Buttersäuregährung des Roggenmehls mitzutheilen.

Den 28. December 1866.

---

## LVI.

### Ueber die Glutaminsäure.

Von

H. Ritthausen.

Aus einer kurzen Mittheilung in Bd. 99, p. 6—7 dies. Journ. ist bereits bekannt, dass ich durch Kochen des Klebers mit Schwefelsäure eine neue stickstoffhaltige Säure erhalten habe, welcher ich den Namen *Glutaminsäure* gab.

Ich benutzte zur Gewinnung von Zersetzungsproducten der Kleberbestandtheile zunächst den Rückstand, welcher bei der älteren, von mir anfänglich angewandten Methode der Zerlegung des Klebers, Auskochen mit Weingeist, verblieben war, der unter der Bezeichnung *Pflanzenfibrin* bekannt und wie ich nachwies\*), ein Gemenge mehrerer, theils in unlösliche Modificationen umgewandelter, theils zersetzter Proteinkörper ist, mit etwas Stärke, Fett und Kleienresten. Je 2 Th. der im Wasserbade getrockneten hornartigen Substanz wurden mit 5 Th. Schwefelsäurehydrat und 13 Th. Wasser 20 bis 24 Stunden gekocht unter häufigem Ersatz des verdampften Wassers oder wie bei späteren Versuchen in der Art, dass die Kochflasche mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden war und die verdichteten Dämpfe in die Flasche zurückflossen. Die hierbei erhaltene schwarzbraune Flüssigkeit, von darin schwimmenden Klümpchen verkohlter Stoffe

---

\*) Dies. Journ. 91, 304.

filtrirt, wurde mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction gemischt, Gyps und überschüssiger Kalk abfiltrirt, der Rückstand nochmals ausgekocht und die gesammte Flüssigkeit nun bis zu etwa  $\frac{2}{3}$  des anfänglichen Volumens im Wasserbade eingedampft. Nach Filtration der abgetrennten kohlensauren und schwefelsauren Kalkerde, fällte man eine grosse Menge noch gelöster Kalkerde durch Oxalsäure vollständig aus, entfernte die überschüssige Säure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelte und viel Bleioxyd sich löste und das im Filtrat gelöste Blei durch SH, dampfte dann aber die verbliebene saure Lösung im Wasserbade bis zu kleinem Volumen ein.

Aus der braunen, stark sauren Lösung fand man nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge krystallinischer Substanz abgetrennt, die abfiltrirt und durch Pressen möglichst von Mutterlauge befreit, beim Auflösen in heissem Wasser, Tyrosin als Rückstand liess, während aus der erkalteten Lösung eine aus harten, glänzenden, etwas gelb gefärbten Krystallen bestehende Krystallisation erhalten wurde. Die Mutterlauge eingedampft bis zur Syrupconsistenz schied bei mehrwöchentlichem ruhigen Stehen noch eine namhafte Menge rundlicher, hohler, weisser Knollen ab, die auf dem Filter gesammelt und zwischen Papier gepresst sich leicht und vollständig in heissem Wasser lösten; auch diese Lösung gab nach einiger Zeit eine der früheren gleiche Krystallisation, untermengt jedoch mit Kugeln, Knollen oder weichen Blättchen von Leucin.

Die Krystalle löste man nochmals in kochendem Wasser, zur Entfärbung unter Zusatz von gereinigter Thierkohle; die Substanz krystallisirte hiernach bei mehrtägiger Ruhe in farblosen, klaren, stark glänzenden Krystallen von beträchtlicher Härte. Aus den beim Umkrystallisiren verbliebenen Flüssigkeiten konnte durch Eindampfen noch mehr davon gewonnen werden, freilich gemengt mit viel Leucin, von dem sie durch Digeriren mit warmem Wasser oder warmem 30procentigen Weingeist getrennt wurde; Leucin löst sich leicht und schnell in diesem auf, während der grössere Theil an Glutaminsäure ungelöst bleibt, die, ist die Leucin-

lösung abgossen, hiernach sich leicht aus kochendem, schwachen, etwa 30procentigen Weingeist umkrystallisiren lässt.

Ich hielt diese schön krystallisirte Substanz anfänglich für Glycin oder Glycocoll, erkannte aber bald, dass sie, von diesem völlig verschieden, ein bisher unbekanntes Zersetzungsproduct der Kleber-Proteinstoffe ist. Da die Ausbeute aus den angewandten Rückständen verhältnissmässig gering war, für etwa 1 Pfd. derselben ca. 6—7 Grm., so glaubte ich von einem oder dem anderen der durch Weingeist gelösten Proteinstoffe des Klebers mehr zu erhalten und unterwarf zunächst eine Partie Mucedin, die noch etwas Pflanzenleim enthielt, derselben Behandlungsweise., 10,6 Grm. lufttrockner Substanz, mit ca. 11 p.C. Feuchtigkeit, gaben hierbei 2,6 Grm. fast reine Glutaminsäure und  $\frac{1}{2}$  Grm. leucinhaltige Säure, so dass die Ausbeute über 30 p.C. des Materials betrug. Da nun Mucedin beim Kochen mit  $\text{SO}_3$  eine nur sehr wenig gefärbte Flüssigkeit giebt, die Krystallisationen demnach sofort farblos erhalten werden, so ist dasselbe zur Darstellung der Säure vorzüglich geeignet; es darf auch die Vermuthung ausgesprochen werden, dass das in den angewandten Rückständen noch enthaltene Mucedin die Säure geliefert hat. Aus dem Mucedin des Roggens erhielt ich ebenso beträchtliche Mengen Säure; doch da mir ein Theil derselben vor der Wägung verloren ging, kann ich die Ausbeute nicht genauer angeben, ich schätze sie indessen auf 25—30 p.C. Ausser der Säure fand sich, bei Anwendung von reinem Mucedin, nur etwas Leucin und eine unkrystallisirbare, sehr hygroskopische Substanz, die noch nicht näher untersucht ist, keine Spur von Tyrosin. Ob nun Glutenfibrin, das dem Mucedin in seiner Zusammensetzung sehr nahe steht, ebenfalls Glutaminsäure erzeugt, habe ich aus Mangel an genügendem Material bis jetzt nicht ermitteln können.

Die Glutaminsäure löst sich in Wasser und wässerigem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur in nicht grosser Menge auf; zur Lösung von 1 Th. Säure in Wasser von 16° C. sind 100 Th., in Weingeist von 32 p.C. Tr. bei 15° C. 302 Th. desselben, von 80 prctg. Weingeist, bei derselben Temperatur

dagegen 1500 Th. erforderlich \*). Die Löslichkeit ist bei Kochhitze erheblich grösser, doch nicht für starken Weingeist, der nach dem Erkalten der Lösung eine nur geringe Krystallisation liefert. Alkohol und Aether lösen nicht auf.

Die Lösungen in Wasser und schwachem Weingeist schmecken und reagiren stark sauer, zersetzen schon in der Kälte, leichter noch in der Wärme fast alle kohlen-sauren Salze unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; im Nachgeschmack ist die Säure etwas adstringirend und erinnert dabei, wie ich schon früher bemerkt habe, entfernt an den Nachgeschmack einer geringen Menge von concentrirtem Fleischextract.

Aus der wässerigen und weingeistigen Lösung krystallisirt die Substanz, wenn sie heiss nicht gesättigt sind, langsam und erst nach längerer Zeit aus; die Krystallisation beginnt selbst bei starker Abkühlung nicht selten erst nach Tagen, verläuft darnach aber ziemlich rasch und immer erhält man prächtig glänzende, wasserklare Krystalle. Concentrirt man heisse Lösungen bis zur Bildung einer Krystallhaut und erkaltet dann, so bilden sich weisse, aus kleinen glänzenden und knirschenden Krystallen bestehende Rinden, leicht von ähnlichen Abscheidungen des Leucins zu unterscheiden; mitunter sind die kleinen Krystalle blättrig, meist aber scheinen sie kleine Prismen zu bilden. Aus der weingeistigen Lösung erhält man im Ganzen nicht so schöne und gut ausgebildete Krystalle, wie aus der Lösung in Wasser. Herr Prof. Werther hat auf meine Bitte an einigen Kry-

---

\*) Diese Zahlen wurden in der Weise ermittelt, dass man gepulverte Substanz mit den verschiedenen Flüssigkeiten bei den oben angegebenen Temperaturen längere Zeit in Berührung liess, bei Wasser 36 Stunden, bei Weingeist 9 Tage, und öfters umschüttelte, zuletzt klar filtrirte Lösung abwog und verdampfte. Es hinterliessen hierbei:

6,339 Grm. wässerige Lösung 0,063 an Rückstand,

Verhältniss 1 : 100.

9,686 Grm. Lösung in 32 pctg. Weingeist 0,032 an Rückstand,

Verhältniss 1 : 302.

12,217 Grm. Lösung in 80 pctg. Weingeist 0,008 an Rückstand,

Verhältniss 1 : 1500.

stallen durch Messung ermittelt\*), dass sie meist *mehr oder weniger verzerrte Rhombenocäeder sind*.

Die Krystalle sind wasserfrei und können, ohne sich zu verändern, bis 100° erhitzt werden. Bei 130° C. färben sie sich wenig gelb, die Substanz wird weich und schmilzt, nicht ganz unzersetzt, zwischen 135—140° C. Die geschmolzene Säure ist gewöhnlich gelb bis gelbbraun gefärbt, bleibt auch nach dem Erkalten längere Zeit hindurch weich und erstarrt dann langsam krystallinisch. Bis zu höheren Temperaturen erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung gelber, alkalisch reagirender Oeltröpfchen mit Hinterlassung voluminöser stickstoffhaltiger Kohle und Entwicklung eines eigenthümlichen, verbrennendem Horn ähnlichen Geruchs. — Die Säure ist trocken geruchlos; erhitzte wässrige Lösung jedoch zeigt einen eigenthümlich sauren Geruch, wonach auf einen geringen Grad von Flüchtigkeit der Substanz geschlossen werden darf. — Die Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation habe ich bis jetzt nicht näher studirt.

Die Analyse der freien Säure ergab nachstehende Resultate.

1, 2, 3, Glutaminsäure aus dem sogenannten Pflanzenfibrin, in Wasser umkrystallisirt, Krystalle etwas gelb gefärbt.

4 und 5, Glutaminsäure aus Weingeist umkrystallisirt, Krystalle farblos.

6, Glutaminsäure, wenig Leucin enthaltend, aus Mucedin des Weizens.

7 und 8, Glutaminsäure aus unreinem Mucedin des Roggens, etwas Leucin enthaltend, 6—8 aus Weingeist umkrystallisirt.

- 1) 0,168 Grm. gaben 0,2465 CO<sub>2</sub> = 0,0672 C und 0,092 HO = 0,0102 H.
- 2) 0,1605 Grm. gaben 0,243 CO<sub>2</sub> = 0,066 C und 0,093 HO = 0,0103 H.
- 3) 0,295 Grm. gaben 0,437 Platin-Salmiak = 0,0274 N.
- 4) 0,1945 Grm. gaben 0,2895 CO<sub>2</sub> = 0,0789 C und 0,1125 HO = 0,0125 H.

\*) Dies. Journ. 99, 304.

- 5) 0,352 Grm. gaben (durch Titriren in  $\text{SO}_3$ ) 0,0326 N.  
 6) 0,1935 Grm. gaben 0,294  $\text{CO}_2$  = 0,0802 C und 0,112  
 HO = 0,0124 H.  
 7) 0,199 Grm. gaben 0,302  $\text{CO}_2$  = 0,0823 C und 0,118 HO,  
 = 0,0131 H.  
 8) 0,228 Grm. gaben (durch Titriren in  $\text{SO}_3$ ) 0,0222 N.

Als procentische Zusammensetzung ergibt sich hieraus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Mittel sämmtlicher Analysen
C =	41,2	41,1	—	40,56	—	41,4	41,3	—	p.C. 41,1 p.C.
H =	6,2	6,4	—	6,40	—	6,4	6,5	—	„ 6,3 „
N =	—	—	9,25	—	9,28	—	—	9,7	„ 9,4 „
O =	—	—	—	—	—	—	—	—	„ 43,2 „

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich nun die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_8$  oder  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}\text{O}_4$ ; die Formel verlangt

	Ber.	Gef.
C =	40,8 p.C.	41,1 p.C.
H =	6,1 „	6,3 „
N =	9,5 „	9,4 „
O =	43,6 „	43,2 „

Von Salzen habe ich für die Analyse nur das Cu, Ba und Ag-Salz dargestellt, bei der Analyse mich auch mit Bestimmung der metallischen Base begnügt. Die meisten Salze können durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure am besten mit festem, kohlen-sauren Salz dargestellt werden, da sie meist leicht löslich in Wasser sind, oder durch Neutralisiren mit dem freien Metalloxyd und Eindampfen der Lösung. Die Salze der Alkalien krystallisiren schwer, bilden beim Verdampfen ihrer Lösungen über  $\text{SO}_3$  zuletzt eine syrupartige Masse, in welcher mit der Zeit kleine Krystalle, bei Ka, wie es scheint, rhombische Prismen mit pyramidalen Endflächen, entstehen; aus alkoholischer Lösung krystallisiren sie bei langsamer Verdunstung in hübschen Nadelbüscheln. Analysen dieser Salze habe ich nicht ausgeführt.

Die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind sehr löslich in Wasser und Weingeist, trocknen über  $\text{SO}_3$  allmählich zum durchsichtigen, farblosen Gummi ein, das nach mehreren Wochen emailartig wird, von vielen feinen Sprüngen durchsetzt.

Das *Ba-Salz*, durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlenurem Baryt, so lange sich  $\text{CO}_2$  entwickelte, und Verdampfen der Flüssigkeit über  $\text{SO}_3$ , in der eben bezeichneten Weise dargestellt, bildete eine solche emailartige Masse, löslich in Wasser, neutral. Zur Analyse wurde im Platintiegel langsam verbrannt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit  $\text{SO}_3$  gefällt;

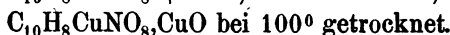
0,301 Grm. gaben bei  $100^\circ$  0,006 Grm. Wasser, 0,157

$\text{BaO}, \text{SO}_3 = 0,0924 \text{ Ba} = 31,4 \text{ p.C.}$  der trocknen Substanz die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BaNO}_8$  verlangt 31,9 p.C.

*Glutaminsaures Kupfer* erhält man, wie die gleiche Verbindung der Glycine; man kocht mit Kupferoxydhydrat, filtrirt die tiefblaue Lösung und fällt, da durch Concentriren keine Krystallisation herbei geführt wird, nach dem Erkalten mit Alkohol. Der langsam sich absetzende blaue Niederschlag, unlöslich in Wasser, besteht aus kleinen, unkrystallinischen Knollen, die auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Textur zeigen. Denselben Körper erhält man beim Eindampfen der ursprünglichen wässrigen Lösung bis nahe zur Trockne. Zur Analyse wurde vorsichtig verbrannt und das Kupferoxyd gewogen.

0,203 Grm. lufttrocknes Salz gaben bei  $100^\circ$  0,041 Wasser und liessen bei der Verbrennung 0,060 Grm.  $\text{CuO}$ .

Die Verbindung ist hiernach *neutrales glutaminsaures Kupfer*, mit 1 Mol. Kupferoxydhydrat, dessen Wasser bei  $100^\circ$  verdunstet, und entspricht der Formel



Die Berechnung fordert 29,1 p.C.  $\text{Cu}$ , gefunden sind 29,5 p.C.

*Glutaminsaures Silber* ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AgNO}_8$ ) gewann ich durch Kochen der Lösung mit frisch gefälltem, kohlenurem Silber; die kochend filtrirte Lösung trübte sich zwar beim Erkalten, ich dampfte jedoch, da die Menge des Ausgeschiedenen zu gering, im Wasserbade bei Dunkelheit langsam zur Trockne. Das dunkelgrau gefärbte Salz war nur theilweise krystallisirt ohne deutlich erkennbare, regelmässige Ausbildung der einzelnen kleinen Krystalle.

0,2235 Grm. Substanz gaben 0,094 Ag = 42,05 p.C.; die Formel  $C_{10}H_8AgNO_8$  verlangt 42,5 p.C.

Der Zusammensetzung dieser Salze gemäss muss man die *Glutaminsäure als einbasisch* bezeichnen.

Bleilösungen bewirken in der Säurelösung selbst bei Zusatz von Ammon keinen Niederschlag, die Bleiverbindung ist sehr löslich in Wasser, das zeigt schon die Gewinnung der Säure.

Obwohl nun meine Versuche über verschiedene Zersetzungen der Säure noch nicht weit vorgeschritten sind, so sind doch schon einige Anhaltspunkte für Beurtheilung der Natur der neuen Säure gewonnen.

Es konnte von vornherin als wahrscheinlich angesehen werden, dass die Säure eine *Aminsäure* sei und sich als erstbekanntes Glied einer neuen Gruppe den Glycinen anschliesse; die (für Aminsäuren) charakteristische Reaction der salpetrigen Säure auf Glutaminsäure lässt die Richtigkeit der Annahme kaum bezweifeln. Leitet man salpetrige Säure in die kalte wässrige Lösung, so entwickeln sich fortdauernd eine Menge Glasbläschen, die nichts anderes als N sein können. Wird nun die Lösung, sobald die Gasentwicklung aufhört, mit viel Aether durchgeschüttelt, so erhält man nach Verdunstung des Aethers einen syrupösen Rückstand von saurer Reaction und Nfrei. Eine wässrige Lösung dieser Substanz wird durch Bleisalze unter Zusatz von Ammon gefällt; Silber-salzlösungen werden, wendet man neutralisirte Lösung der Substanz an, beim Kochen schwarz, in Folge der Reduction von Ag. Den Bleiniederschlag, von welchem ich noch mehr aus der rückständigen, mit Aether geschüttelten Flüssigkeit erhielt und der zweifellos Bleioxydhydrat enthält, analysirte ich und erhielt von

0,4865 Grm. 0,0085 Grm. Wasser bei 100° C.

Durch Verbrennung von

0,4865 Grm. 0,130 Grm.  $CO_2 = 0,0354$  C und 0,033 HO = 0,0036 H und 0,3975 PbO.

Es besteht hiernach die darin enthaltene organische Substanz = 0,0805 Grm. aus



$$C = 43,97 \text{ p.C.}$$

$$H = 4,47 \text{ „}$$

$$O = 51,56 \text{ „}$$

Die durch salpetrige Säure erzeugte Säure würde nach Analogie der Zersetzung anderer Aminsäuren die Formel haben müssen  $C_{10}H_8O_{10}$  oder  $C_5H_8O_5$ , und als zweibasische Säure der Aepfelsäure homolog sein. In der That näherten sich die Resultate der Analyse, die bei so kleiner Menge wohl sehr mangelhaft sind, einem Verhältniss zwischen C, H und O, das dem der obigen Formel nahezu entspricht; man findet  $C_{10}H_{6,1}O_{8,7}$ , und angenommen, dass die Säure zweibasisch sei,  $C_{10}H_8,1O_{10,7}$ . Sollten die weiteren Untersuchungen die ausgesprochene Vermuthung zur Gewissheit bestätigen, dann würde die Säure vielleicht *Glutamsäure* genannt werden können; Glutaminsäure wäre das Amid derselben.

Ich kann nicht unterlassen, noch darauf hinzuweisen, dass mit der Entdeckung der Glutaminsäure ein neuer Beweis für die Selbständigkeit der von mir erhaltenen Proteinkörper des Weizenklebers, namentlich des Mucedins, das die Säure in so reichlicher Menge liefert, gegeben ist.

Den 31. December 1866.

---

## LVII.

### Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

H. Ritthausen.

Aus mehr als einem Grunde erscheint es wünschenswerth, die von mir für die verschiedenen Proteinkörper des Weizenklebers\*) beibehaltenen, älteren Namen theilweise zu modificiren; da die Stoffe, denen sie ursprünglich beigelegt waren, sich als Gemenge erwiesen, so haben die Namen zum Theil auch ihre Bedeutung verloren. So wenig ich nun geneigt bin, die chemische Nomenclatur um einige Namen von Substanzen, deren Reinheit und Individualität zweifelhaft ist

---

\*) Dies. Journ. 85, 113; 86, 257; 88, 141; 91, 296.

zu bereichern, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass die Individualität der von mir dargestellten und beschriebenen Körper gentligend bewiesen ist.

Die *Pflanzenfibrin* benannte Substanz bezeichne ich mit *Glutenfibrin*; ebenso ändere ich den Namen für Para-Casein um in *Glutencasein*.

Für Mucin erscheint es mir, da dieser Name gleichzeitig zur Bezeichnung des thierischen Schleims in Gebrauch ist, am geeignetsten, den Namen *Mucedin* einzuführen. Die ältere Substanz Pflanzenschleim, von Taddei Gliadin genannt, ist zwar ebenfalls Gemenge, doch kann der Name für die reine Substanz wohl beibehalten werden, der Kleber besteht hier nach aus Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin und Glutencasein.

---

### LVIII.

#### Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl.

Die Zersetzung des Bittermandelöls in einer Lösung von wasserhaltigem Aether, welche A. Claus zum Gegenstand der Untersuchung gemacht hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 92), liefert anscheinend denselben Körper als Hauptproduct, den Church mit dem Namen Dicresöl bezeichnet hat. Der Verlauf des Experiments ist folgender:

Wenn das in dem 5—6fachen Volum gewöhnliches Aether gelöste Bittermandelöl mit teigigem Natriumamalgam (etwa 3 Grm. Natrium auf 1 Unze Bittermandelöl) vermischt und unter Abkühlung öfters geschüttelt wird, so erhält man wesentlich zwei Producte: einen in gelbröthlichen Flocken ausgeschiedenen Körper, den man sammt dem Quecksilber aufs Filter bringt, und einen in dem durchlaufenden Aether gelösten. Nebenher bildet sich noch eine Spur eines unbekanntes flüchtigen Stoffs von höchst angenehmem Geruch.

Die gelbröthlichen Flocken lösen sich leicht in Wasser und sind das Natronsalz der Benzoësäure, welche abgeschieden alle Eigenschaften der Salylsäure besass; der Vrf. glaubt, dass ein wenig des nachstehend beschriebenen indifferenten

Körpers die Ursache der Maskirung der Eigenschaften jener Säure war.

Das in Aether gelöst gebliebene Zersetzungsproduct erhielt man beim Verdunsten als dickflüssiges Oel von lieblich hyazinthenähnlichem Geruch, welches an der Luft allmählich krystallisirte. Dieser Körper löst sich unter Schmelzung theilweis in heissem Wasser und sondert sich anfangs milchig-trübe, nach längerer Zeit in Krystallen ab, und zwar entweder in dünnen, glänzenden Nadeln oder in schiefen, rhombischen Prismen oder in Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist der liebliche Geruch verschwunden. Aus Alkohol, worin sich der Körper leicht löst, krystallisirt er in atlasglänzenden Blättchen. Die Zusammensetzung der aus wässriger Lösung gewonnenen Krystalle ist  $C_{14}H_7O_2$ , übereinstimmend mit der von Herrmann erhaltenen.

Der Schmelzpunkt ist niedriger als  $100^\circ$ , während Herrmann  $116^\circ$  und Church  $129^\circ$  C. angeben. Die weiteren Eigenschaften sind: bitterer Geschmack, Indifferenz gegen kochende Kalilauge, Löslichkeit in Salpetersäure und Umwandlung in ein Nitroproduct. Mit ganz concentrirter Schwefelsäure wird er vorübergehend roth, mit weniger concentrirter grün. Er verflüchtigt sich im Exsiccator ein wenig und ebenso bei  $100^\circ$ , stärker erhitzt sublimirt er theilweis in schönen Nadeln, theilweis zersetzt er sich und giebt Geruch von Hyazinthen und Bittermandelöl. Mit Kalk erhitzt giebt er Benzol.

Das homologe Glied aus der Cumylreihe,  $C_{16}H_9O_2$ , hat der Vf. ebenfalls in atlasglänzenden Nadeln gewonnen, worüber später ein Näheres.

---

## LIX.

### Gebromte Crotonsäure.

Da schon Cahours eine Säure von der Zusammensetzung der einfach gebromten Crotonsäure mit noch 1 Aeq. Brom vereinigt und Kekulé diese durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt hatte, so vermuthete Dr. Körner

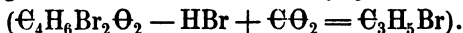
(Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 233), dass dieselbe Operation sich auch mit der Crotonsäure selbst ausführen lassen werde.

Zu diesem Zweck stellte er Crotonsäure und Cyanallyl dar, behandelte sie mit 1 Aeq. Brom und erhielt eine aus Aether in schönen Krystallen anschliessende Säure von 90° Schmelzpunkt, welche die Zusammensetzung der zweifach gebromten Buttersäure besass und mit der von Cahours aus itaconsaurem Kali erhaltenen identisch zu sein scheint.

Sie zersetzt sich mit Alkalien je nach den Umständen entweder in Bromwasserstoff und Monobromcrotonsäure



oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure und ein gebromtes Oel, welches augenscheinlich die Formel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  besitzen muss



Dieses Oel beobachtete auch Kekulé als eine zu Thränen reizende Verbindung bei der Behandlung der Citrabrombrenzweinsäure (dies. Journ. 88, 50). Genauerer hierüber hofft der Vrf. bald mittheilen zu können.

Der Versuch zeigt demnach, dass diese gebromte Säure identisch ist mit Kekulé's Säure. Aber es gelang dem Vrf. nicht, die Crotonsäure selbst durch Natriumamalgam in Buttersäure zu verwandeln, wie es mit Kekulé's Säure möglich ist. Sie verhält sich demnach analog der Angelicasäure, die sich zwar mit Brom verbindet, aber ebenfalls gegen Wasserstoff in *status nascendi* indifferent ist.

---

## LX.

### Ueber Carbousninsäure.

Aus der Bartflechte (*Usnea*), welche sich bisweilen auf Chinarinden findet, hat O. Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 241) eine krystallisirbare Säure dargestellt, die der gewöhnlichen Usninsäure äusserst ähnlich ist, aber eine andere Zusammensetzung besitzt. Der Vrf. nennt sie *Carbousninsäure*, da sie die Elemente von  $\text{C}_2\text{O}_2$  mehr und von  $2\text{H}$  weniger als die letztere enthält.

Die Bereitung ist folgende: die zerschnittene und in Wasser aufgequellte Flechte wird mit Kalkhydrat gemischt und mit verdünntem Weingeist hingestellt. Das Filtrat, welches die weingeistige Lösung des Kalksalzes der Säure enthält, fällt man mit Salzsäure und den krystallinischen Niederschlag behandelt man auf dieselbe Weise, nachdem er zuvor mit verdünntem Alkohol gewaschen war. Die gereinigte Säure scheidet sich krystallisirt aus und wird zuletzt mit Aether gewaschen.

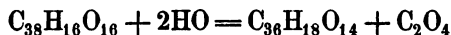
Sie krystallisirt in schwefelgelben Prismen wasserfrei, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und nur in 334 Th. Aether von 20° C., dagegen leicht in ätzenden Alkalien, woraus sie durch Kohlensäure wieder fällbar ist. Mit Chlorcalcium und Eisenchlorid färbt sie sich erheblich. Durch kochenden Alkohol wird sie unter Kohlensäureentwicklung zerlegt und ebenso durch Barytwasser im Sonnenlicht. Im letztern Fall entsteht dabei kein Betaorcin, sondern eine andere Säure, die aus Aether in langen weissen Prismen anschießt und ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid zufolge Everninsäure ist.

Die Carbousninsäure schmilzt bei 195,4° C. (corrig.) zu einer braungelben Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Die Usninsäure hat den Schmelzpunkt 201,8° C. (nach früheren Versuchen 203° C. — Knop 200° C.).

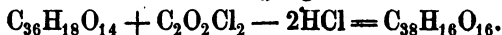
Die Analyse ergab für Säure aus I der Flechte von Huanuco China, II von Calisaya China

	I.		II.	Ber.	Atomgew.
	a.	b.			
C	61,00	61,24	61,08	61,29	228
H	4,33	4,52	4,28	4,30	16
O	—	—	—	34,41	128

entsprechend der Formel  $C_{38}H_{16}O_{16}$ . Möglicherweise wandelt sich dieselbe in Usninsäure um:



oder die Usninsäure durch Phosgen in Carbousninsäure so:



D. Red.)

## LXI.

## Die Kohlenwasserstoffe des rohen Benzols.

Das rohe Benzol enthält nach C. Schorlemmer (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 356, Septbr. 1866) stets, wiewohl in geringer Menge Kohlenwasserstoffe derselben Formel, wie sie der Vrf. früher in den leichten Oelen des Cannelkohlentheers gefunden hatte (s. dies. Journ. 98, 292).

Der Vrf. schied aus einer reichen Menge rohen Benzols von 80—82° C. Kochpunkt zunächst einen Kohlenwasserstoff ab, welcher höchst wahrscheinlich mit Caventou's *Hexoylen* identisch ist. Es gelang diess in folgender Art: Man setzte Brom so lange zu, als noch Entfärbung eintrat, entfernte durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur das Benzol so weit es anging und zersetzte den Rückstand der Bromide durch Natrium. Die nun abdestillirten Kohlenwasserstoffe wurden von Neuem mit Brom behandelt und der Rest von rückständigem Benzol abdestillirt. Sobald diess erreicht war, stieg sofort der Siedepunkt auf 200° und bis 220° war Alles übergegangen.

Dieses Destillat (mit 64,3 % Bromgehalt) war ein Gemisch mehrer Bromide, unter denen  $C_6H_{10}Br_2$  den Hauptbestandtheil ausmachte. Durch Zusatz von mehr Brom bildeten sich unter Wärmeentwicklung nadelförmige Krystalle, die aus siedendem Alkohol oft mehrere Zoll lang krystallisiren, bei 112° C. schmelzen, bei 318° C. (corrigirt) ohne Zersetzung destilliren und aus  $C_6H_{10}Br_4$  bestehen.

Diese mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoffe hängen dem Benzol so hartnäckig an, selbst wenn dieses durch concentrirte Schwefelsäure, ja selbst wenn es durch wiederholtes Gefrierenlassen und Abpressen gereinigt ist, dass man sie nur durch Brom entfernen kann.

Völlig reines Benzol siedet constant bei 81° C., liefert nahezu farbloses Nitrobenzol und löst sich in concentrirter Schwefelsäure kaum mit Färbung.

In den Oelen des Gastheers finden sich die Kohlen-

wasserstoffe der Acetylenreihe in geringerer Menge, als in denen der Cannelkohle, die bei niedriger Temperatur destillirt wurde.

---

 LXII.

## Ueber Derivate des Camphers.

Von

H. Baubigny.

(Compt. rend. t. 68, p. 221.)

Die Absicht bei meinen Versuchen war die Einwirkung des Natriums auf gewöhnlichen Campher und die dabei entstehenden Derivate, welche man *zusammengesetzte Campher* nennen kann, zu untersuchen. Die eine Art dieser Derivate hat sauerstofffreie, die andere sauerstoffhaltige Radicale.

1) *Natriumcampher*. Natrium wurde mit Benzin oder Toluol gekocht (letzteres ist vorzuziehen, weil es über 90 bis 110° siedet), der reine Kohlenwasserstoff dann abdestillirt und der Campher darin gelöst. Auf eine solche Lösung wirkt Natrium in der Kälte nicht, erwärmt man sie aber vorsichtig bis 90°, so schmilzt das Natrium und es tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Sobald die Reaction beginnt darf man nicht weiter erwärmen, auch muss man den Ballon mit einer Kühlvorrichtung verbinden. Auf 1 Aeq. Campher wird dabei aber nicht 1 Aeq. Natrium verbraucht, sondern es bleibt ungefähr  $\frac{1}{3}$  Campher unangegriffen zurück, selbst wenn erwärmt worden ist. Beim Abkühlen erhält man Krystalle, welche durch Wasser oder feuchte Luft zu Campher regenerirt werden, bräunlich aussehen und mit unzersetztem Campher gemengt sind. Sie sind deshalb schwer zu reinigen, haben aber, wie aus Nachfolgendem erhellt, jedenfalls die Formel  $C_{10}H_{15}(Na)\Theta$ .

Es hat also eine einfache Substitution von H durch Na stattgefunden.

2) *Aethylcampher*,  $C_{10}H_{15}(C_2H_5)\Theta$ . Bringt man zu den erwähnten Krystallen Jodäthyl und erhitzt auf dem Wasserbad auf 60—70°, so tritt eine Reaction ein und man sieht

Flocken von Jodnatrium erscheinen, nach der Gleichung:  $C_2H_5J + C_{10}H_{15}(Na)\Theta = C_{10}H_{15}(C_2H_5)\Theta + NaJ$ . Man entfernt durch Wasser das Jodnatrium und kann durch Destillation leicht den zur Lösung des Camphers angewendeten Kohlenwasserstoff entfernen, wenn dieser wie z. B. das Toluol gegen  $110^\circ$  siedet. Das zurückbleibende Gemenge von Campher und Aethylcampher kann durch Lösungsmittel nicht getrennt werden, weil Alkohol, Aether, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. beide Körper lösen und keiner mit saurem schwefligsauren Alkali eine Verbindung giebt. Man bringt die Masse daher auf ein Filter, presst sie aus und destillirt die Flüssigkeit. Erkalte man den unter  $215^\circ$  übergehenden Theil bis  $-20^\circ$ , so scheidet sich ein grosser Theil des Camphers ab, welcher schnell abgepresst wird und bei fractionirter Destillation erhält man nun den Aethylcampher. Derselbe ist eine ziemlich bewegliche farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und den anderen weiter oben erwähnten Mitteln. Er riecht in reinem Zustand campherartig und dreht die Polarisationssebene nach Rechts:  $\alpha_j = +61,4$  cca. Der Geschmack ist brennend, wie der des gewöhnlichen Camphers, die Dichte 0,946 bei  $22^\circ$ . Er siedet ohne Zersetzung, der Siedepunkt ist aber nicht constant; der grösste Theil geht bei 735 Mm. B. zwischen  $226$  und  $231^\circ$  über. Die Analyse gab die Zahlen:

	Ber.	bei $219^\circ$	bei $228^\circ$	
$C_{12}$	80,00	79,40	79,66	79,63
$H_{20}$	11,11	11,04	11,20	11,25
$\Theta$	8,88	—	—	—
	100,00			

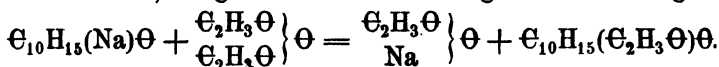
Der Campher enthält 78,9 C und 10,5 H. Die beiden letzten Analysen nähern sich der Formel am meisten.

Der Aethylcampher ist offenbar der Typus einer Reihe entsprechender Verbindungen, in welchen 1 Aeq. H des Camphers durch Methyl, Propyl etc. ersetzt ist.

3) *Acetylcampher*,  $C_{10}H_{15}(C_2H_3\Theta)\Theta$ . Derselbe ist der Repräsentant einer zweiten Reihe von Substitutionsproducten des Camphers, welche sauerstoffhaltige Radicale enthalten. Lässt man Acetylchlorür auf Natriumcampher wirken, so giebt



dasselbe wider Erwarten keine Resultate, dagegen liefert die wasserfreie Essigsäure, welche schon durch Natrium allein zersetzt wird, ein gutes Resultat nach folgender Gleichung:



Das Anhydrid reagirt schon in der Kälte auf die Natriumcampherkrystalle und bei grösseren Mengen ist die Wirkung sehr heftig. Man erhitzt zuletzt im Wasserbad und scheidet dann den acetylrirten Campher ähnlich wie bei dem äthylirten angegeben wurde.

Der Acetylcampher ist eine farblose, ebenfalls bei  $-20^\circ$  noch nicht fest werdende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Oelen, Alkohol, Aether etc. Der Geruch ist schwach campherartig, der Geschmack brennend, sein Drehungsvermögen  $\alpha_j = +7,5$ , die Dichte 0,986 bei  $20^\circ$ . Auffallenderweise ist sein Siedepunkt fast derselbe, wie der des Aethylcamphers, obwohl er ein sauerstoffhaltiges Radical enthält, denn er geht bei 733 Mm. B. ohne Zersetzung zwischen  $227$  und  $230^\circ$  über.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef. (228°)	
C <sub>12</sub>	74,22	73,95	74,04
H <sub>18</sub>	9,27	9,85	9,73
Θ <sub>6</sub>	16,51	—	—
	100,00		

Die höhere Zahl für H deutet auf eine kleine Verunreinigung des Products mit Campher.

Aus diesen Versuchen glaube ich schliessen zu können, dass die Formel des Camphers  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\Theta, \text{H}$  ist, dass der Campher also das Hydrür eines Radicals  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\Theta$  ist, welches man *Camphoryl* nennen könnte.

## LXIII.

## Notizen.

## 1) Oxydation des Aethylamins.

Durch Behandlung des Aethylamins oder dessen Sulfats mit Kalibichromat und Schwefelsäure erhielten Wanklyn und Chapman (J. Chem. Soc. [2] 4, 328) Essigsäure, Aldehyd und Wasser, keine Spur von Ammoniak. Im Gegentheil entwich gegen das Ende der Operation unter heftigem Aufbrausen der Stickstoff als solcher. Das in Eis verdichtete Produkt hatte nur die Eigenschaften des Aldehyds (Silberspiegel und Ammoniakverbindung) und der Retortenrückstand enthielt Essigsäure, deren Barytsalz dargestellt und analysirt wurde.

Das Aldehyd wurde ausserdem noch für sich im zugeschmolzenen Rohr mit Kalibichromat und Schwefelsäure in Essigsäure übergeführt.

Von der Abwesenheit des Ammoniaks überzeugten sich die Verf. dadurch, dass sie vor der heftigen Endreaction etwas aus der Retorte entnahmen, mit Kalihydrat destillirten, das Destillat mit Schwefelsäure absättigten, eindampften und mit absolutem Alkohol auszogen. Dabei liess sich kein ungelöstes schwefelsaures Ammoniak auffinden.

## 2) Ueber ein Doppelsalz von selensaurem Cadmiumoxyd und selensaurem Kali.

Von

Bergrath **Karl Ritter v. Hauer.**

Bei der Darstellung von Selensäure nach dem Verfahren von Mitscherlich erhielt der Vrf. (Sitzungsbr. d. Wien. Akad., Juli 1866) ein Product, welches neben freier Säure auch noch eine Quantität von selensaurem Kali enthielt. Diese Lösung, mit kohlen-saurem Cadmiumoxyd gesättigt, gab nach der Concentration in der Hitze beim Erkalten schöne Krystalle eines Doppelsalzes, dessen Form aber durchaus nicht mit jener der bekannten schwefel- und selen-

sauren Doppelsalze der Magniumgruppe (mit 6 Aeq. Wasser) übereinstimmte. Die Untersuchung ergab, dass die Verbindung nur 2 Aeq. Wasser enthalte und nach der Formel



zusammengesetzt sei. Die Krystalle sind wasserhell, luftbeständig, lassen sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und es zeigt das Salz denselben Hydratzustand, ob es bei höherer oder niedrigerer Temperatur anschiesst. Die berechneten Mengen der componirenden Bestandtheile nach der angeführten Formel, und die gefundenen für 100 Theile sind die folgenden:

	Theorie		Versuch	
KaO	47,2	18,39	—	18,40
CdO	64	24,94	25,23	—
2SeO <sub>3</sub>	127,4	49,64	49,18	48,98
2HO	18	7,01	7,86	—

Herr Dr. Krenner hat eine genaue krystallographische Bestimmung des Salzes gegeben, bezüglich deren wir auf das Original verweisen.

### 3) Keltische Antiquitäten

aus der Gegend von Mackwiller im Elsass hat E. Kopp untersucht (Bullet. soc. chim., Febr. 1866, p. 99). Dieselben bestanden aus drei Ringen. Der grösste besass einen Durchmesser von 163 Mm., war mit der ihn bedeckenden Oxydschicht 7 Mm., ohne dieselbe  $4\frac{1}{4}$  Mm. dick und von ziemlich cylindrischer Form. Die Farbe des Metalls war hellgelb. Die Zusammensetzung war:

	I.	II.	Mittel
Zinn . . .	7,74	7,83	7,785
Kupfer . . .	90,19	89,23	89,710
Silber . . .	0,41	0,41	0,410
Blei . . . .	1,36	1,22	1,290
Eisen . . .	0,63	0,41	0,520
	100,33	99,10	99,715

Ein kleinerer Metallring, von dem nur Bruchstücke vorhanden waren, hatte einen Durchmesser von 60—70 Mm. gehabt. Die mittlere Dicke des schön goldgelben Metalls ohne die Oxydschicht betrug 2 Mm. Zusammensetzung:

Zinn . . . .	13,312
Silber . . . .	0,403
Blei . . . .	1,804
Kupfer . . . .	84,755
Eisen . . . .	Spuren
	<hr/>
	100,274

Der dritte Ring bestand aus einer schwärzlichen, hornartigen Masse, die sich leicht poliren liess. Auf dem Bruch war sie fein und homogen, und verlor durch Glühen 41,50 p.C. Der Glührückstand besteht aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und etwas Kalk und Magnesia.

#### 4) Ueber die Harze.

Die Harze, welche zu Firnissen benutzt werden, wie Copal und seine Verwandten, Karabé, sind im rohen Zustande unlöslich in Aether, Terpentinöl, Benzin, Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen, sowie in fetten Oelen.

Sie werden aber nach H. Violette (Compt. rend. t. 63, p. 461) löslich in diesen Mitteln sowohl in der Kälte als in der Wärme, wenn man sie zuvor einer Destillation unterwirft. Dabei verlieren dieselben, wie der Vrf. schon 1862 fand, 25 p.C. ihres Gewichts. Neuerdings hat sich derselbe abermals mit diesem Gegenstande beschäftigt und ist zu folgendem Resultaten gelangt.

1) Die oben erwähnten Harze verlieren beim Erhitzen auf 350—400°, in *verschlossenen Gefässen* nichts an ihrem Gewichte, sind nach dem Abkühlen in den genannten Lösungsmitteln sowohl in der Kälte als in der Wärme löslich und bilden vorzügliche Firnisse.

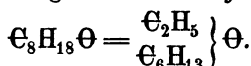
2) Dieselben Harze lösen sich beim Erhitzen mit den erwähnten Lösungsmitteln in verschlossenen Gefässen auf 350—400° völlig darin auf und bilden gleichfalls sehr schöne Firnisse.

3) Der Calcutta Copal liefert auf dieselbe Art mit  $\frac{1}{3}$  Leinölfirnis und  $\frac{4}{3}$  Terpentinöl erhitzt, ohne Verlust an Substanz, einen fetten Firnis, der sich wegen seiner schönen schwachgelben Färbung und weil er ganz klar ist, zu den feinsten Anstrichen eignet.

Die Harze zeigen also unter dem doppelten Einflusse von Wärme und Druck eine neue interessante Eigenschaft. Der Druck stieg bei diesem Versuch bis 20 Atmosphären, ein Umstand, der bei Anwendung dieses Verfahrens im Grossen allerdings gewisse Schwierigkeiten darbieten wird.

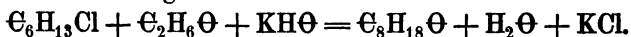
### 5) Ueber Aethyl-Hexyläther.

Beim Erhitzen des Hexylchlorids mit alkoholischer Kalilösung bildet sich nach Schorlemmer (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 357) nicht nur Hexylen, wie Cahours und Pelouze angeben, sondern auch der gemischte Aether: Aethyl-Hexyläther. Wenn man zuerst das Hexylen abdestillirt hat, so erhält man nachher eine Flüssigkeit von höherem Siedepunkt, welche bei der Rectification über Natrium ihrer Hauptmasse nach bei 131—133° übergeht. Diese ist jener gemischte Aether



Er ist farblos, beweglich, sehr stark lichtbrechend, von 0,7752 spec. Gew. bei 16,5° C. und stark ätherischem Geruch.

Seine Bildung veranschaulicht sich so:



### 6) Ueber die Reduction des Stickoxyds durch metallisches Kupfer bei organischen Analysen.

Es begegnete Frankland bei mehreren Stickstoffbestimmungen dem Volum nach, dass das entstandene Stickoxyd, obgleich es eine 12 Zoll lange Schicht glühenden, metallischen Kupfers passiren musste, dennoch im Betrag von etwa 10 p.C. dem aufgefangenen Stickstoff sich beigemischt hatte. W. Thorp hat nun einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, ob diess eine habituelle Fehlerquelle der volumetrischen Stickstoffbestimmungen sei, oder ob nur gewisse Bedingungen in Frankland's Versuchen jenen Umstand herbeiführten (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 359).

Es hat sich herausgestellt, dass das Letztere der Fall gewesen ist, indem Frankland wahrscheinlich bei zu geringer Hitze (im gewöhnlichen Kohlenofen) die Verbrennung an-

stellte. Wenn das Gas nicht zu schnell sich entwickelt und eine hohe Temperatur (wie in Hofmann's Gasofen) angewendet wird, so erhält man allen Stickstoff als solchen, wie es Dumas' Methode erheischt.

### 7) Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe.

Zum Schluss seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand hat C. M. Warren (Sillim. Amer. Journ. [2] 40, No. 120, p. 384) die von ihm ermittelten Siedepunkte der verschiedenen Kohlenwasserstoffe aus dem pennsylvanischen Erdöl, aus dem Steinkohlentheeröl, dem Kümmelöl verglichen mit denjenigen, welche sich sowohl aus Schröder's, wie aus Löwig's und Gerhardt's Theorie berechnen. Die in Tabellen zusammengestellten Zahlen liefern das Ergebniss, dass für die Theorien aller drei Gelehrten die gefundenen Zahlen von den berechneten gewaltige Differenzen darbieten, und die angebliche Gesetzmässigkeit sich nur als ein künstlicher Calcul ergibt, welcher mit den Thatsachen nicht übereinstimmt.

Die einzigen Schlussfolgerungen, zu denen die Experimente des Vrf. führen, sind diese:

1) Der Siedepunktunterschied in homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe ist für den Zuwachs von  $C_2H_2$  im Allgemeinen  $30^\circ$ , also eine viel höhere Zahl, als man bisher gemeinlich angenommen hat.

2) Von den untersuchten 5 Reihen der Kohlenwasserstoffe macht von der eben angeführten Regel nur eine einzige eine Ausnahme, nämlich die aus dem pennsylvanischen Erdöl  $C_{20}H_{20}$ ,  $C_{22}H_{22}$  und  $C_{24}H_{24}$ . Bei dieser ist die Differenz nur ungefähr  $20^\circ$ , eine Zahl, die sehr nahe mit der von Kopp bei anderen Substanzen gefundenen  $19^\circ$  übereinstimmt.

3) Gewisse Reihen von Abkömmlingen aus der Benzolreihe haben für den Unterschied von  $C_2H_2$  beträchtlich geringere Siedepunktunterschiede, als die Zahl  $19^\circ$ , die Kopp annimmt.

Schliesslich hebt der Vrf. noch einmal hervor, dass die übliche Methode für die Siedepunktbestimmung, die Thermo-

meterkugel im Dampf des Körpers zu halten, häufig zu irrigeren Zahlen führt, als wenn die Kugel in der Flüssigkeit sich befindet.

---

### 8) Oxydation der Radicale der zweiatomigen Alkohole durch übermangansaures Kali.

Das Aethylen und seine Homologen entfärben nach P. Truchot (Compt. rend. t. 63, p. 274) eine Lösung von übermangansaurem Kali und geben durch eine directe Oxydation Säuren aus der Fettsäurereihe. Die Operation verläuft sehr schön und es scheint aus den Versuchen des Vf. mit Aethylen, Propylen und Amylen hervorzugehen, dass ein Kohlenwasserstoff  $C_nH_{2n}$  alle die fetten Säuren liefern kann, welche den Gliedern entsprechen, welche vor ihm in der Reihe stehen.

*Aethylen.* In eine mit Aethylen gefüllte Flasche wurde eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, so dass 12—14 Grm. Salz auf 1 Liter Gas kamen, mehrmals umgeschüttelt und dabei durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt. Es entstand ein leerer Raum in der Flasche und die rothe Lösung entfärbte sich vollständig. Nach dem Abfiltriren des Manganesquioxys wurde die kaum alkalische Flüssigkeit concentrirt und dann mit überschüssiger Weinsäure destillirt. Die Weinsäure verursachte ein schwaches Aufbrausen durch Kohlensäure, welches um so geringer ist, je besser man Erwärmung bei der Oxydation vermieden hat. Die destillirte saure Flüssigkeit hat alle Eigenschaften der Ameisensäure und giebt deren charakteristische Salze.

Zum Nachweis, ob nicht nebenbei auch Essigsäure vorhanden sei, wurde mit Soda neutralisirt, mit salpetersaurem Silber gekocht und heiss filtrirt; es zeigte sich aber beim Erkalten keine Spur von Krystallen des Silberacetats. Das Aethylen giebt also unter diesen Umständen nur Ameisensäure.

*Propylen.* Dasselbe liefert bei ähnlicher Behandlung Ameisensäure und Essigsäure.

*Amylen.* Dasselbe giebt Ameisensäure, Essigsäure, Propion- und Buttersäure. Letztere an ihrem Geruch erkennbar,

ist nur in geringer Menge vorhanden. Nachdem die Säuren mittelst Weinsäure, wie angegeben, abgeschieden waren, wurden sie destillirt und die ersten und letzten Producte besonders gesammelt. Das übrige Destillat gab nach dem Absättigen mit Soda zerfliessliche Krystalle, die nach dem Kochen mit Silberacetat Krystalle lieferten, welche 25 p.C. Silber enthielten, also ein Gemenge von essigsaurem und propionsaurem Silber waren.

Bei Anwendung von krystallisirtem übermangansauren Kali fand der Vf., dass dasselbe bei Abgabe von 1 Aeq. Kali gerade soviel Sauerstoff liefert, als zur Bildung von 1 Aeq. der fetten Säuren nöthig ist, wodurch sich die Neutralität der Flüssigkeit erklärt. Das Product der Oxydation zeigt aber bei unreinerem Permanganat alkalische Reaction. Es ist ja auch bekannt, dass das reine Salz ohne Wirkung auf die Ameisen-, Essig-, Buttersäure etc. ist, wenn diese sich im freien Zustand befinden, dass aber die Ameisensäure z. B. dieses Salz in alkalischer Flüssigkeit entfärbt und dabei der Kohlenstoff völlig zu Kohlensäure verbrannt wird.

---

### 9) Bromcuminsäure

ist von A. Naquet und W. Longuinine (Compt. rend. t. 62, p. 1031) auf folgende Weise dargestellt worden.

Aus Cuminsäure, welche durch Einwirkung von Cuminaldehyd auf schmelzendes Kali gewonnen wurde, stellte der Vf. das Silbersalz dar und brachte dasselbe im getrockneten Zustand unter einer Glocke mit überschüssigem Brom zusammen. Nachdem alles Brom verschwunden war, wurde das Salz mit Aether ausgewaschen, wobei das entstandene Bromsilber zurückblieb. Die Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten des Aethers eine reichliche Menge durch überschüssiges Brom rothgefärbter Krystalle, welche durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether vollkommen weiss wurden. Die Analyse derselben zeigte aber, dass sie aus einem Gemenge von regenerirter Cuminsäure mit Bromcuminsäure bestanden. Die Krystalle wurden desshalb mehrmals



mit kochendem Wasser behandelt und nach zehnmaligem Auskochen in zwei Portionen getrennt, wovon die eine kleinere sich aus dem kochenden Filtrat abschied, die andere viel grössere Menge als unlöslicher Rückstand geblieben war. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether gab die letztere Portion ganz weisse Krystalle, welche bei der Analyse die Zahlen lieferten:

	Ber.			
C	49,35	50,09	49,38	—
H	4,52	4,80	4,84	—
Br	32,92	—	—	33,10

entsprechend der Formel  $C_{10}H_{11}BrO_2$ .

Die Bromcuminsäure bildet weisse bei  $146^\circ$  schmelzende Krystalle, ist fast ganz unlöslich in siedendem und vollständig unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr löslich in warmem Alkohol und sehr löslich in Aether. Das Silbersalz bildet einen weissen in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher von Wasser selbst bei  $150^\circ$  nicht angegriffen wird und sich in siedendem Alkohol leicht löst. Das Kalisalz ist weiss, löslich in Wasser und Alkohol.

#### 10) Einige neue Verbindungen der Blausäure

beschreibt H. Gal (Bull. d. l. soc. chim., Dec. 1865, p. 431). Leitet man einen Strom trockner, bromfreier Bromwasserstoffsäure in abgekühlte, flüssige Blausäure, so wird unter bedeutender Trübung das Gas absorbiert, und schliesslich erhält man eine feste sehr leichte Masse, die nach dem Reinigen von der überschüssigen Säure eine Verbindung gleicher Aequivalente Cyan- und Bromwasserstoffsäure in Gestalt von schwachgelblichen, sehr hygroskopischen Körnern dargestellt. Der Körper ist fast unlöslich in Alkohol und Aether. In wässriger Lösung zerfällt er in seine Bestandtheile. Noch rascher wird er von Kali zu ameisensaurem Kali und Bromkalium umgewandelt.

Eine analoge Verbindung erhält man durch Behandeln der Blausäure mit Jodwasserstoffsäure in kleinen, weissen,

krystallinischen Warzen. Durch Wasser oder Kali wird es ebenso wie das vorige zersetzt.

Eine Salzsäureverbindung darzustellen gelang nicht.

---

### 11) Einige Zersetzungsproducte des salpetrigen sauren Amyloxyds

hat E. T. Chapman (Journ. chem. soc. [2] 4, 336) untersucht. Durch die oxydirende Wirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure zersetzt sich die Verbindung demnach in salpetrige Säure, Valeriansäure und valeriansaures Amyloxyd, durch Schwefelsäure, die in concentrirtem Zustande sehr heftig einwirkt, in schweflige Säure, Stickoxyd, Wasser und valeriansaures Amyloxyd, und durch Jodwasserstoffsäure in Stickoxyd und Jodamyl. Die Producte der Oxydation mit übermangansaurem Kali scheinen identisch mit den durch Chromsäure erhaltenen zu sein.

---

### 12) Vorläufige Notiz über Phtalsäurealdehyd.

In Anschluss an frühere Mittheilungen über die Aldehyde und Alkohole mehrbasischer Säuren theilen H. Kolbe und G. Wirchin (Journ. chem. soc. [2] 4, 339, August 1866) mit, dass es ihnen neuerdings gelungen ist, das Phtalsäurealdehyd darzustellen. Behandelt man nämlich Phtalchlorür mit Zink und Salzsäure, so geht es in eine dicke, gelbbraune Masse über, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser Aether das Phtalsäurealdehyd noch sehr unrein auszieht. Der Rückstand vom Verdampfen der ätherischen Lösung muss deshalb zuerst mit kohlensaurem Ammoniak zur Entfernung der Phtalsäure behandelt, dann mit Wasser abgewaschen und abermals in Aether gelöst, und die Lösung zur völligen Reinigung mit Thierkohle digerirt werden.

Das Phtalsäurealdehyd stellt eine weisse krystallinische, leicht schmelzbare Masse von aromatischem Geruch dar, die bei 65° schmilzt, leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser löslich ist. Kleinere Quantitäten lassen sich scheinbar, ohne Zersetzung zu erleiden, sublimiren, bei grösseren

Mengen tritt dabei stets Bräunung ein. Bringt man die warme wässrige Lösung mit schwefligsaurem Natron zusammen, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer Masse langer, seidenglänzender Nadeln, wahrscheinlich zu einer Verbindung beider Körper. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird das Aldehyd nur wenig angegriffen.

Phtalsäure erleidet mit Natriumamalgam eine ähnliche Zersetzung, bei längerer Einwirkung bildet sich neben dem Aldehyd noch ein anderer Körper, vielleicht der Alkohol der Phtalsäure.

---

### 13) Als Oxydationsproducte

von schwefelsaurem Aethylamin mit doppelchromsaurem Kali und Schwefelsäure erhielten J. A. Wanklyn und E. T. Chapman (Journ. chem. soc. [2] 4, 328. Aug. 1866, Aldehyd, Essigsäure, Stickstoff und Wasser, Ammoniak in dem Rückstand nachzuweisen, gelang nicht.

---

### Berichtigungen.

1) In Petermann's geograph. Mittheilungen 1866, H. XI, S. 426 befindet sich ein Aufsatz des Dr. Arthur Ferdinand Baron Sass „über Treibeis in der Ostsee“ und als Note dazu Folgendes:

„Eine von mir in Erdmann's Journ. Bd. 98, S. 251, veröffentlichte Analyse des Ostseewassers aus dem Grossen Sund zwischen der Insel Moon und dem Festlande von Ehtland bezeichnet aus Versehen irrtümlich die Lage des Grossen Sundes zwischen den Inseln Oesel und Moon, welchen Fehler ich hiermit berichtige.“

2) In der Abhandlung „Ueber das Verhalten des Eisenvitriols an der Luft“ S. 111 dieses Bandes, Zeile 11 von unten lies **Moment** statt **Monate**.

---

# REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1866.

---

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XCVII—XCIX.

---



Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen ::  
bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

## A.

- Abel, F. A.**, Verbindungen des Phosphors mit Kupfer, 97, 434.
- Absorption** von Gasarten durch feste Körper, über die Bestimmung ders. und das Absorptionsvermögen (Reichardt) 98, 458.
- Acaroidharz**, Sagapenum, Opopanax, Myrrhe, Aldehydharz und Akrylharz, Zersetzungsproducte ders. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 99, 207.
- Acetodichlorhydrin** (Truchot) 97, 438.
- Acetoformobenzozäthyläther** (Naquet u. Louguinine) 98, 502.
- Aceton**, Derivate dess. und deren Zusammenhang mit Allylverbindungen (Borsche u. Fittig) 97, 105.
- Acetonitril** (Engler) 97, 101.
- Acetylcampher** (Baubigny) 99, 469.
- Acetylen**, Abkömmlinge dess. (Berend) 98, 41; Bildung dess. bei unvollständigen Verbrennungen (Berthelot) 98, 43; Wirkung der Wärme auf dass. (Berthelot) 98, 287; Darstellung dess. (de Wilde) 99, 128.
- Acetylradical**, ein neues (Mercuracetyl) (Berthelot) 98, 241.
- Ackererden**, die chemische Analyse ders. (Müller) 98, 1; der Stickstoffgehalt ders. (v. Doms.) 98, 12.
- Acrolein**, Addition des Wasserstoffs zu dems. (Linnemann) 98, 349.
- Acrylreihe**, Untersuchungen über die Säuren ders. (Frankland u. Duppa) 97, 223; Verhältniss der künstlichen Säuren ders. zu den natürlichen (v. Doms.) 97, 228; Beziehungen ders. zur Milchsäurereihe (v. Doms.) 97, 231; Beziehungen ders. zur Essigsäurereihe (v. Doms.) 97, 231; Analogie ders. mit der Benzoëreihe (v. Doms.) 97, 232.
- Adamin**, Mineral aus Chile (Friedel) 98, 508.
- Äquivalent** des Aluminiums (Odling) 97, 248; von Kobalt und Nickel (v. Sommaruga) 98, 381; des Niobiums (Marignac) 97, 451; (Hermann) 99, 22; des Tantals (Marignac) 99, 33; thermisches — des Magnesiums (Woods) 97, 187.
- Aeschynit**, Prüfung dess. auf einen Gehalt an Zirkonerde, sowie Abscheidung der Thorerde aus dems. (Hermann) 97, 342; — und Ilmenium, Untersuchungen über dies. (v. Doms.) 99, 279.

- Athenalkohol* (Hofmann) 97, 272.
- Athenyl* (v. Dems.) 97, 270.
- Athenyldiamin* (v. Dems.) 97, 278.
- Athenyltriphenyldiamin* (v. Dems.) 97, 275.
- Aether und Verbindungen* ders. Synthetische Untersuchungen über dies. (Frankland u. Duppa) 98, 193; Aethyl-Hexyläther (Schorlemmer) 99, 474; Darstellung von Ameisensäureäther (Lorin) 97, 170; Zersetzungsproducte des salpetrigsauren Amyläthers (Chapman) 99, 421; Bernsteinsäureäther (Kraut) 99, 252; die Borsäureäther (Schiff u. Bechi) 98, 182; die Cyansäureäther (Gal) 98, 61; Diazoanisaminsäureäther (Griess) 97, 375; Diazobenzaminsäureäthyl- und Methyläther (Griess) 97, 371; Formobenzoöäthyl-, Formobenzoömethyl- und Acetoformobenzoöäthyl-Aether (Naquet u. Louguinine) 98, 502; Verhalten der Haloidäther des Isopropylalkohols gegen Halogene (Linnemann) 98, 99; die Kieselsäuremethyläther (Friedel u. Crafts) 98, 124; Einwirkung von Phosphorchlorür auf milchsäuren Aether (Frankland u. Duppa) 97, 227; Oxypikrinäther (Styphninäther) (Stenhouse) 98, 242; Phosphorsäureäther (Carius) 99, 252; über pikrinsauren Aether (Müller u. Stenhouse) 98, 241; Propargyläthyläther (Liebermann) 98, 46; Aetherarten des Propylphycits (Carius) 98, 170; — der Wolframsäure (Maly) 97, 255 u. 98, 196.
- Aethoxensäure* (Hofmann) 97, 272.
- Aethoxylsäure* (v. Dems.) 97, 272.
- Aethyl*, monobromessigsäures, Einwirkung des Quecksilberäthyls auf dass. (Sell u. Lippmann) 99, 431.
- Aethyl- und Methyl-Aluminium*, über dies. und das Atomgewicht des Aluminiums (Odling) 97, 248.
- Aethylamidparaoxybenzoösäure*, Formel ders. — der des Tyrosins (Barth) 97, 441.
- Aethylamin*, Bereitung dess. (Wanklyn u. Chapman) 99, 57; Oxydationsproducte dess. (v. Dems.) 99, 471; schwefelsäures, Oxydationsproducte dess. (v. Dems.) 99, 480.
- Aethylcampher* (Baubigny) 99, 468.
- Aethylcrotonsäure* (Frankland u. Duppa) 97, 224.
- Aethylen*, äthylendimethylencarbonsäures — (Geuther) 99, 120; — Ammoniak (v. Dems.) 99, 121; Oxydation dess. durch übermangansaures Kali (Truchot) 99, 476; — und Aethylenhydrür, Wirkung der Wärme auf dies. (Berthelot) 98, 290.
- Aethylendimethylencarbonsäure* (Geuther) 99, 116.
- Aethylhexyläther*, über dens. (Schorlemmer) 99, 474.
- Aethylphosphorigsäurechlorür* (Menschutkin) 98, 486; Einwirkung von Brom auf dass. (v. Dem.) 98, 488.
- Aethyltoluol* (Glinzer u. Fittig) 98, 55.
- Agriculturchemisches*. Die chemische Analyse der Ackererden (Müller) 98, 1; Stickstoffgehalt der Ackererden (Müller) 98, 12; Assimila-

- tion complexer stickstoffhaltiger Körper durch Pflanzen (Johnson) 99, 56; Untersuchungen über einige Bestandtheile des Roggen- samens (Ritthausen) 99, 439; über Glutaminsäure aus Kleber (v. Dems.) 99, 454; die Bestandtheile des Weizenklebers (v. Dems.) 99, 462.
- Aldehyde* der Butyl- und Propylsäure (Michaelson) 97, 436; aroma- tische, über die Cyanüre ders. (Reinecke u. Beilstein) 98, 180.
- Alizarin* aus Krapp (Bolley) 99, 314; Reduction dess. (v. Dems.) 99, 318; aus Purpurin (v. Dems.) 99, 321.
- Alkalien*, schmelzende kaustische, Lösung einiger Metalloxyde darin (Meunier) 98, 218; spectralanalytische Nachweisung ders. (Belo- houbek) 99, 235.
- Alkalisulfate* in den Gläsern des Handels (Pelouze) 97, 376.
- Alkaloide*, Nachweis ders. (Wagner) 97, 510.
- Alkohole*, Einwirkung ders. auf Dreifachchlorphosphor (Menschutkin) 98, 485; zweiatomige, Oxydation der Radicale ders. durch überman- gansaures Kali (Truchot) 99, 476.
- Allantoin-* und *Hydantoin*säure, über dies. (Baeyer u. Herzog) 98, 178.
- Alloklas*, ein neues Mineral von Orawicza im Banat (Tschermak) 97, 125.
- Allylen* (Borsche u. Fittig) 97, 107; Beiträge zur Kenntniss dess. (Oppenheim) 98, 48; — aus Dichlorglycid (Pfeffer u. Fittig) 98, 175.
- Allylenbromid* (Linnemann) 98, 101.
- Allylenbromür* (Borsche u. Fittig) 97, 107.
- Allylensilber* (Liebermann) 98, 45.
- Allylenverbindungen*, über dies. (Liebermann) 98, 45.
- Allyltreihe*, Constitution ders. (Frankland u. Duppa) 97, 233; Iso- merie in ders. (Oppenheim) 98, 499.
- Allylverbindungen*, Derivate des Acetons und deren Zusammenhang mit dens. (Borsche u. Fittig) 97, 105.
- Almandin*, Verhalten dess. bei hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Aloë* (Hlasiwetz) 97, 146.
- Aloisol* über dass. (Rembold) 97, 124 u. 98, 210.
- Aluminium*, Atomgewicht dess. (Odling) 97, 248.
- Ameisensäure* und ihre Aether, vortheilhafte Darstellung ders. (Lorin) 97, 168.
- Amidodinaphtylimid* und *Diazoamidonaphtol* (Martius) 97, 264. -
- Amidodiphenylimid*, eine neue organische Base (Martius u. Griess) 97, 257.
- Ammoniak*, Wirkung dess. auf Orcin (de Luynes) 97, 187; glyoxyl- saures — (Debus) 99, 130; oxaminsaures — (Coppet) 99, 58; sal- petrige Säure aus dems. (Wöhler) 98, 58; schwefligsaures —, Ver- halten der Uranoxydlösungen zu dems. (Remelé) 97, 214.
- Ammoniak-Titansäure*, oxalsäure, s. Titansäure.
- Ammoniak-Zirkonerde*, oxalsäure, s. Zirkonerde.



*Ammoniumoxyd*, kohleensaures, Verhalten der oxalsauren Ammoniak-Zirkonerde gegen dass. (Hermann) 97, 337; Verhalten dess. gegen oxalsaure Ammoniak-Titansäure und einem Gemenge beider (v. Doms.) 97, 338; — Zinkoxyd und Wasser, über eine natürliche Verbindung ders. (Malaguti) 97, 511.

*Amylather*, salpetrigs., Zersetzungsproducte dess. (Chapman) 99, 421.

*Amylen*, Oxydation dess. durch übermangansaures Kali (Truchot) 99, 476; cyansaures, Wirkung von Kali auf dass. (Würtz) 98, 304.

*Amyloxyd*, salpetrigsaures, einige Zersetzungsproducte dess. (Chapman) 99, 479.

*Amylphosphorigsäurechlorür* (Menschutkin) 98, 491.

*Amylverbindungen* aus dem Steinöl (Schorlemmer) 98, 242.

*Analyse der Ackerden* (Müller) 98, 1; Bestimmung der Chlorsäure und chlorigen Säure (Toussaint) 99, 58; Trennung des Kobalts vom Nickel (Fleck) 97, 303; colorimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel (Winkler) 97, 414; Trennung der Niobsäure von Tantal-säure (Marignac) 97, 461; Bestimmung des Quarzes in Silicatgemengen (Müller) 98, 14; Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen (Warren) 99, 383; Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber (Classen) 97, 217; Bestimmung und Trennung des Urans mittels Schwefelammonium (Remelé) 97, 210; Scheidung der Zirkonerde von der Titansäure, Yttererde, Cerbasen, Eisenoxyd, Thorerde und Trennung dieser (Hermann) 97, 339, s. a. maass-analytische Bestimmungen, Elementaranalyse, Chromometrie und Spectralanalyse.

*Analyse*, quantitative, anwendbar auf verschiedene Legirungen (Renault) 98, 222.

*Angelicaöl*, Kümmelöl, Rautenöl, Guajacol, Phenylalkohol, Wirkung der Phosphorsäure auf dies. (Hlasiwetz u. Barth) 99, 220.

*Anilin*, Einwirkung der Monobromessigsäure auf dass. (Michaelson u. Lippmann) 97, 253; Chlor- und Bromsubstitute dess. (Griess) 98, 245.

*Anilinblau*, über wasserlösliches (Vogel) 97, 87; (Jacobsen) 97, 191.

*Anilinfarben*, Bildung ders. aus Proteinkörpern (Erdmann) 99, 385.

*Anisaminsäure*, jodwasserstoffsäure (Griess) 97, 375.

*Anishydramid* (Reinecke u. Beilstein) 98, 182.

*Anisstearopten* (Hlasiwetz u. Barth) 99, 221.

*Anthracen* (Anderson) 97, 292.

*Antimonige* und arsenige Säure, Dimorphismus beider (Debray) 98, 151.

*Antimonoxyd*, Krystallformen dess. und seine Verbindungen mit Natron (Terreil) 98, 154.

*Antiquitäten*, keltische, Analyse einiger ders. (Kopp) 99, 472.

*Apatitkrystalle*, über dies. von Jumilla, welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können (de Luna) 99, 59.

*Apfelbaum*, die Bestandtheile der Wurzelrinde dess. (Rochleder) 98, 205.

*Apparate*. Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte (Graf Gra-

- owski** 97, 122; zur fractionirten Destillation der Kohlenwasserstoffe (Warren) 98, 285; Urtheil über die platinplattirten Schalen von Sey und Wagner (Stahlschmidt) 98, 320; Kolbenputzer für quantitative Bestimmungen (Stolba) 99, 45; zur Untersuchung der Luft auf Jod (Nadler) 99, 194.
- Argentallylchlorür** (Berthelot) 98, 299.
- Argentallylen** (v. Doms.) 98, 299.
- Argentallyloxyd** (v. Doms.) 98, 299.
- Arsenige** und **antimonige Säure**, Dimorphismus beider (Debray) 98, 151.
- Asa foetida**, Zersetzungsproducte, durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 97, 184; über dies. (v. Doms.) 98, 158.
- Asperolith**, ein neues Mineral (Hermann) 97, 352.
- Assimilation** complexer stickstoffhaltiger Körper durch Pflanzen (Johnson) 99, 56.
- Atmosphärische Luft** s. Luft.
- Atomgewicht** s. Aequivalent.
- Aurosacetyloxyd** (Berthelot) 98, 299.
- Azodinaphthylidiamin** (Chapman) 98, 252 u. 99, 425.
- Azodracylsäure** und **Hydrazodracylsäure** (Bilfinger) 97, 102.

## B.

- Badeschwamm** und **spongia usta**, Jodgehalt ders. (Nadler) 99, 200.
- Baeyer, A.**, über Malobiusäure, Abkömmling der Harnsäure, 98, 128.
- Baeyer u. Herzog**, über Hydantoinensäure und Allantoin, 98, 178.
- Bahr, J. u. Bunsen**, über Erbin- und Yttererde, 99, 274.
- Bairdienkalk** (Haushofer) 99, 237.
- Barth, L.**, Analyse der Soole in der Soolenmutterlauge von Hall in Tyrol, 97, 121; über das Tyrosin, 97, 441; s. a. Hlasiwetz, H.
- Baryt**, Bleioxyd und Strontian, Löslichkeit der salpetersauren Salze von — (v. Hauer) 98, 143.
- Basalt**, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Eisner) 99, 266.
- Basset, H.**, eine Cyanverbindung des Grubengases, 99, 430.
- Baubigny, H.**, über Derivate des Camphers, 99, 468.
- Baudrimont, A.**, über Sauerstoff und Wasserstoffsperoxyd, 98, 283.
- Baudrimont, E.**, über die Natur des weissen Phosphors, 97, 491.
- Bauer, A.**, Benylen, ein neuer Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe, 99, 380.
- Baydonit**; ein wasserhaltiges Blei-Kupfer-Arseniat (Church) 97, 365.
- Becchi, E.**, s. Schiff, H.
- Béchamp, A.**, Anwendung von Nitroprussidnatrium zur Erkennung von Schwefelalkalien in Mineralwässern, 98, 187; Analyse des Schwefelwassers von Fumades (source Thérèse) 98, 189; Mineralwasser von Vergèze und Gase der Quelle „des Bouillants“, 98, 190.
- Beilstein u. Yssel de Schepper**, Umwandlung des Xylols in Teluyl- und Terephthalsäure, 99, 379; s. a. Reinecke u. Schmelz.

- Belohoubek, Apt.**, maassanalytische Bestimmung des Urans mittels Chamäleon, 99, 231; spectralanalytische Nachweisung der Alkalien, 99, 235.
- Bence Jones**, schneller Uebergang einiger Metallsalze in die Gefäss- und anderen Gewebe des thierischen Körpers, 97, 185.
- Bender, R.**, Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche, 99, 254.
- Benylen**, ein neuer Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe (Bauer) 99, 390.
- Benzalkohol**, über die Amine dess. (Cannizzaro) 98, 504.
- Benzensäure** und deren Salze (Carius) 98, 174.
- Benzodichlorhydrin** (Truchot) 97, 438.
- Benzoë** (Hlasiwetz u. Barth) 97, 132.
- Benzoëreihe**, Analogie der Acyrylreihe mit ders. (Frankland u. Duppa) 97, 232.
- Benzoësäure**, Toluyl-, Xylyl- und Zimmtsäure, Synthese ders. (Kekulé) 99, 376.
- Benzoin**, Beobachtungen über dass. (Zinin) 98, 495.
- Benzol** (Warren) 97, 52; (Riche u. Bérard) 98, 186; die Chlor-derivate dess. (Jungfleisch) 98, 293; — — :: rauchender Salpetersäure (Vohl) 99, 371; Substitutionsproducte dess. (Kekulé u. Mayer) 99, 134.
- Benzolbromderivate** und die Homologen ders. (Riche u. Bérard) 98, 186.
- Benzonitril** (Engler) 97, 102.
- Benzoyl-Resorcin** (Malin) 98, 357.
- Benzyl** und Quecksilber (Campisi) 97, 448.
- Benzylalkohol** aus Chlorbenzoyl (Lippmann) 99, 256.
- Benzylbisulfür** (Märcker) 98, 110.
- Benzylidiphenyldiamin** (Hofmann) 97, 276.
- Benzylidenbromid** und zwei Kohlenwasserstoffe aus dems. (Michaelson u. Lippmann) 98, 313.
- Benzylidenbromür**, über dass. und zwei davon derivirende Kohlenwasserstoffe (v. Dens.) 98, 103.
- Benzylsulphydrat** (Märcker) 98, 108; — und Metabenzylsulphydrat, :: Salpetersäure (v. Dens.) 98, 109.
- Benzylsulfür** (v. Dens.) 98, 110.
- Bérard, P. s. Riche.**
- Berend, M.**, einige Abkömmlinge des Acetylen, 98, 41.
- Bergkrystall**, Verhalten dess. bei hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Bernstein** und einige andere Harze, über den S-gehalt ders. (Schönbein) 99, 19.
- Bernsteinsäure** in Verbindung mit Eisenvitriol, ein vorzüglicher Entwickler in der Photographie (Schnauss) 98, 508.
- Bernsteinsäureäther** und Chlorbenzoyl (Kraut) 99, 252.
- Berthelot**, Bildung von Acetylen bei unvollständigen Verbrennungen, 98, 43; über die Bildung der mineralischen Kohlenwasserstoffe, 98, 240; ein neues Acetylradical (Mencuracetyl) 98, 241; Wirkung der

- Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe, 98, 207; eine neue Klasse organischer Metallverbindungen, 98, 298.
- Bibram-* und *Bichloranilin* nach Mills Verfahren (Griess) 98, 246.
- Bibrombenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 136.
- Bibromisopropylbromür* (Linnemann) 98, 102.
- Bibromnitrophenylsäure* (Körner) 99, 142.
- Bibromphenylsäure* (v. Dems.) 99, 141.
- Bichloraceton* (Borsche u. Fittig) 97, 105.
- Bichloracetonchlorid* (v. Dems.) 97, 106.
- $\beta$  *Bichlorisatinsäure* Erdmann's und *Chlorisatinsäure*, Analogie ders. mit *Hydrindinsäure* (Knop) 97, 74.
- Bier*, über den Milch- und *Essigsäure*gehalt dess. (Vogel) 98, 382.
- Bijodbenzol* und *Trijodbenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 135.
- Bilfinger, E. A. O., *Azodracylsäure* und *Hydrazodracylsäure*, 97, 102.
- Binstein*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Binatriumacetylür* (Berthelot) 98, 301.
- Binätmethyltoluol* (Glinzer u. Fittig) 96, 54.
- Binätro-Monobrombenzol* (Kekulé) 99, 138.
- Binätro-Tribrombenzol* (v. Dems.) 99, 139.
- Birnbaum, C., Verhalten der schwefligen Säure zu *Iridiumoxydhydrat*, 99, 32.
- Bittererde*, unterchlorigsaure s. *Chlormagnesia* und unterchlorigsaure *Magnesia*.
- Bittermandelöl*, :: *Succinylechloride* (Rembold) 97, 124; 98, 212; :: *Natrium* (Claus) 99, 463.
- Bittermandelölharz* (Hlasiwetz u. Barth) 99, 214.
- Blätter von Epacris*, Notiz über dies. (Rochleder) 98, 208.
- Blausäure*, einige neue Verbindungen ders. (Gal) 99, 478.
- Bleichen*, Anwendung der unterchlorigsauren *Magnesia* zum — (Bolley) 99, 329.
- Blei-Kupfer-Arseniat*, ein neues Mineral (*Baydonit*) (Church) 97, 365.
- Bleioxyd*, glyoxylsaures (Debus) 99, 131; die basisch essigsauren und basisch salpetersauren Salze dess. (Löwe) 98, 385; über die Bestimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 469; über die Gase, welche dass. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 446; — *Strontian* und *Baryt*, Löslichkeitsverhältnisse der salpetersauren Salze von — (v. Hauer) 98, 143.
- Blomstrand, C. W., über die Säuren der *Tantalgruppe-Mineralien*, 97, 37; über *Columbite* und *Tantalite*, 99, 40.
- Blondeau, über das *Goömin*, eine neutrale Substanz aus dem *Seetang*, 98, 249.
- Blumtritt, E., über die Gase, welche durch Erhitzen von trocknen Körpern entfernt werden können, 98, 418.
- Blut*, volum. Bestimmung des Eisens in dems. (Pelouze) 98, 58.
- Böttger, Vorkommen des *Indiums* im sogenannten *Ofenrauche* der *Zinkröstöfen* auf *Juliusshütte* bei *Goslar*, 98, 26; Verfahren, *Zink* auf

- chemischem Wege* mit den brillantesten Farbentüberzügen zu versehen, 98, 29; Hochätzen des Zinks auf *galvanischem Wege*, 98, 31.
- Bolley, P., zur Chemie und Technik der Fette, 97, 159; zur Kenntniss der Krapp-Pigmente, 99, 305; vergleichungsweise Verseifbarkeit der starren und festen Glyceride, 99, 325; Weinanalyse, 99, 327; Notiz über die Chlormagnesia (unterchlorigsaure Bittererde) als Bleichmittel, 99, 329; über die Sauerstoffaufnahme der Zinnbleilösungen, 99, 330.
- Bolton, C., zur Kenntniss der Fluorverbindungen des Urans, 99, 269.
- Borsäure*, die Hydrate ders. und ein Borsäuresulfat (Merz) 99, 179.
- Borsäureäther*, über dies. (Schiff u. Becchi) 98, 182.
- Borsäuresulfat* und die Hydrate der Borsäure (Merz) 99, 179.
- Borsche, G. u. Fittig, R., Derivate des Acetons und deren Zusammenhang mit Allylverbindungen, 97, 105.
- Botallackit* (Church) 99, 255.
- Braun, C. D., über Kobaltipentaminsulfate, 98, 370.
- Braunstein* s. Mangansuperoxyd.
- Brenzcatechin* (Hlasiwetz u. Barth) 99, 212.
- Brenzschleimsäure*, zur Kenntniss ders. (Schmelz u. Beilstein) 98, 317.
- Brochantit-Gruppe*, neue Mineralien ders. (Maskelyne) 97, 189.
- Brod*, angeblicher Jodgehalt dess. (Nadler) 99, 197.
- Brom*, Jod und Chlor, Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung ders. (Mitscherlich) 97, 218.
- Bromangelicasäure*, über dies. (Jaffé) 98, 113.
- Brombenzoësäure* (Griess) 97, 373.
- Bromcuminsäure*, Darstellung ders. (Naquet u. Louguinine) 99, 477.
- Bromglykolsaures Silberoxyd*, das saure Zersetzungsproduct dess. (Debus) 97, 440.
- Brom- und Jodhippursäure* (Meier) 97, 58.
- Bromkalium*, Jodkalium und Chlorkalium, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 98, 145.
- Bromnatrium*, Chlornatrium und Jodnatrium, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Dems.) 98, 145.
- Bromphosphor*, Einwirkung dess. auf die gebromten Phenylsäuren (Körner) 99, 143.
- Brompropylenbromid* (Linnemann) 98, 101.
- Bronzen*, Analyse von — (Church) 99, 127.
- Brücke, E., neue Bestandtheile des Weins, 98, 362.
- Brusewitz, E. u. Cathander, M., einige Thialdinsalze, 98, 315.
- Brush, G. J., krystallisirter Diopsid als Hohofenproduct; 97, 62; Cookeit, ein neues Mineral, 99, 383.
- Bunsen, s. Bahr.
- Butylaldehyd* (Michaelson) 97, 437.
- Butylphosphorigsäurechlorür* (Menschutkin) 98, 490.
- Butyrodichlorhydrin* (Truchot) 97, 438.

## C.

- Cadmiumoxyd*, selensaures, mit selensaurem Kali, ein Doppelsalz (von Hauer) 99, 471.
- Ca hours*, Aug., über schwefelhaltige Radicale, 98, 199.
- Cailletet*, L., über die in geschmolzenem Stahl und Gusseisen enthaltenen Gase, 97, 443.
- Calcimangit*, ein Kalk-Mangan-Carbonat (Teyler) 97, 126.
- Calcium* und *Magnesium*, Sulfide und Sulphydrate ders. (Pelouze) 97, 484.
- Calciumoxysulfür*, über dass. (Hofmann) 98, 224.
- Calhna vulgaris*, Vorkommen von Quercetin in ders. (Rochleder) 98, 379.
- Cambialsaft* der Nadelhölzer, Coniferin, ein Glucosid daraus (Kubel) 97, 243.
- Campher*, Derivate dess. (Baubigny) 99, 468.
- Camphoryl*, Radical des Camphers (Baubigny) 99, 470.
- Campisi*, Benzyl und Quecksilber 97, 448.
- Canarium commune*, Oel von dems. (Oudemans) 99, 409.
- Canizzaro*, über die Amine des Benzalkohols, 98, 504.
- Caproylen*, jodwasserstoffsäures- (Carius) 98, 173.
- Caproylsäure*, Synthese ders. (Harnitz-Harnitzky) 98, 60.
- Capryl-* und *Oenanthyl-Alkohol*, über (Chapman) 97, 427.
- Carbomethyltriamin* (Methyluramin) (Hofmann) 98, 87.
- Carbotriäthyltriamin* (Hofmann) 98, 88.
- Carbotriamin* (Guanidin) (Hofmann) 98, 87.
- Carbotriphenyldiamin* (Hofmann) 98, 87.
- Carbotriphenyltriamin* (Triphenylguanidin) (Hofmann) 98, 87.
- Carbousninsäure*, über dies. (Hesse) 99, 465.
- Carius*, L., quantitative Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Halogenen in organ. Subst. auf nassem Wege, 98, 39; Versuche über Synthese zuckerähnlicher Körper, 98, 168; Darstellung des Triäthylphosphinoxydes, 99, 251; über die Phosphorsäureäther, 99, 252.
- Carnallit*, von Mamna in Persien, Untersuchung dess. und die Ursache der rothen Färbung mancher natürlichen Salze (Goebel) 97, 6, von Stassfurt (Göbel) 97, 23; von Stassfurt, mikroskopische Untersuchung desselben und Bemerkung zur Göbel'schen Abhandlung über „Carnallit“ (Fritzsche) 97, 30.
- Carthamin* (Malin) 97, 320.
- Cassiaöl*, Rautenöl, Guajacöl, Angelicaöl, Kümmelöl, Phenylalkohol, Wirkung der Phosphorsäure auf dies. (Hlasiwetz und Barth) 99, 220.
- Catechin* und *Catechu*, über dies. (Hlasiwetz) 97, 97.
- Cathander*, M. s. Brusewitz, E.
- Cerbasen*, Yttererde und Eisenoxyd, Trennung der Zirkonerde von ders. (Hermann) 97, 340.

- Ceroxydulphosphat*, wasserhaltiges, ein neues Mineral (Church) 97, 364.
- Chamäleon* zur maassanalytischen Bestimmung des Urans (Belohoubek) 99, 231.
- Chapman, E. T., über Capryl- und Oenanthyl-Alkohol, 97, 427; Azodinaphthylidamin, 98, 252; Zersetzungsproducte des salpetrigen Amyläthers, 99, 421; über Azodinaphthylidamin, 99, 425; einige Zersetzungsproducte des salpetrigen Amyloxyds, 99, 479.
- Chapman, E., s. Wanklyn.
- Chenevixit*, ein neues Mineral (Pisani) 98, 256.
- Chinidin* und *Chinin* und deren Salze (Hesse) 98, 116.
- Chinin* und Caffein, Verbindungen ders. mit Chlor und Jod (Tilden) 98, 245.
- Chlor, Brom und Jod, Entdeckung ders. mittels der Verbindungsspectren (Mitscherlich) 97, 218.
- Chlorbenzoyl*, Umwandlung dess. in Benzylalkohol (Lippmann) 99, 256; — und Bernsteinäureäther (Kraut) 99, 252.
- Chlorige Säure* und *Chlorsäure*, Bestimmung ders. (Toussaint) 99, 58.
- $\beta$  *Chlorisatinsäure* und  $\beta$  *Bichlorisatinsäure*, Analogie der Hydrindinsäure mit dens. (Knop) 97, 74.
- Chloritähnliches Mineral*, ein neues (Haushofer) 99, 239.
- Chlorkalium*, Bromkalium und Jodkalium, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 98, 145.
- Chlorkalk*, Darstellung von Sauerstoffgas aus dems. (Stolba) 97, 309.
- Chlorkohlenstoff*, zweifach, ein neues Unterscheidungsmittel zwischen Traubenzucker und Rohrzucker (Nicklès) 97, 439.
- Chlorlithium* und *Chlorrubidium*, schneller Uebergang ders. in thierische Gewebe (Bence Jones) 97, 185.
- Chlormagnesia* = unterchlorigsaure Bittererde als Bleichmittel (Bolley) 99, 329.
- Chlornatrium*, Bromnatrium und Jodnatrium, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 98, 145.
- Chlorophyll*, über die chemischen Eigenschaften dess. (Filhol) 97, 126; über dass. (Fremy) 98, 246.
- Chlorrubidium* und *Chlorlithium*, schneller Uebergang ders. in die Gefässe und Gewebe des thierischen Körpers (Bence Jones) 97, 185.
- Chlorsäure* und *chlorige Säure*, Bestimmung ders. (Toussaint) 99, 58.
- Chlorwasser*, wässrige Lösungen der Hypochlorite und des Wasserstoffsperoxyds, ozonisirter Sauerstoff :: Iridium, Rhodium, Ruthenium und Platin (Schönbein) 98, 76.
- Chlorwasserstoff*, verdichteter, Eigenschaften dess. (Gore) 97, 168.
- Chlorwasserstoff-Glycid*, über die Verbindungen dess. mit den chlorirten wasserfreien Säuren (Truchot) 97, 437.
- Chromcyansilber* (Kaiser) 98, 347.
- Chromcyanverbindungen*, über dies. (v. Dems.) 98, 346.
- Chromcyanwasserstoffsäure* (v. Dems.) 98, 347.

- Chromometrie*, Mittheilungen aus ders. (Müller) 99, 337.
- Chromoxyd*, das Färbende im Smaragd (Wöhler) 98, 126; Uranoxyd und Kupferoxyd, über die Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 260.
- Chromsäure*, das Anhydrid  $\text{CrO}_3$  (Rammelsberg) 97, 320.
- Chrysanthinsäure*, zur Kenntniss ders. (Stenhouse u. Müller) 99, 426; deren Salze (v. Dems.) 99, 428.
- Chrysozen* (Fritzsche) 97, 291.
- Church, A. H., einige neue Mineralien aus Cornwall: wasserhaltiges Geroxydphosphat, wasserhaltiges Thonerde-Kalk-Phosphat und Baydonit, 97, 364; Woodwardit, ein neues Mineral, 98, 251; Analysen von Bronzen, 99, 127; Limonit von Botallack, 99, 127; Botallackit, 99, 255.
- Clary, A., Destillationsproducte des milchsauren Kalks, 98, 203.
- Classen, Alex., Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber, 97, 217.
- Claus, A., Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl, 99, 463.
- Collier, P., Analyse eines krystallisirten Diopsids als Hohofenproduct, 97, 62; Analyse des Cookeits, 99, 384.
- Colloidmembranen*, über die Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch dies. (Graham) 99, 126.
- Colorimetrische Bestimmungen von Kobalt und Nickel* (Winkler) 97, 414.
- Columbit* und Tantalit, Zusammensetzung ders. (Hermann) 99, 28.
- Columbit* von Grönland, Ilimensäuregehalt dess. (Hermann) 97, 350.
- Columbite* (Blomstrand) 97, 46; — und Tantalite, über dies. (v. Dems.) 99, 40.
- Coniferin*, ein Glucosid aus dem Cambialsaft der Nadelhölzer (Kubel) 97, 243.
- Cooke, Jos., Danalit, ein neues Mineral aus der Familie des Granats, 99, 368.
- Cookeit*, ein neues Mineral (Brush) 99, 383.
- Coppet, oxaminsaures Ammoniak, 99, 58.
- Crafts, s. Friedel.
- Crinsoz, ein gelber krystallinischer Farbstoff aus Indigo, 99, 331.
- Crotonsäure*, gebromte (Körner) 99, 464.
- Cumarsäure*, übereine neue mit ders. isomere Säure (Hlasiwetz) 97, 150.
- Cuminsäure* und Kümmelöl, Kohlenwasserstoffe aus dens. (Warren) 97, 54.
- Cumol* gehört nicht zur Benzolreihe (Warren) 97, 52; 97, 55; (Riche u. Bérard) 98, 187.
- Cuprosacetyl* (Berthelot) 99, 299.
- Cuprosallylodür* und *-chlorür* (v. Dems.) 98, 299.
- Curarin*, der giftige Bestandtheil des Curare (Preyer) 98, 228.
- Cyansäure-Aether*, über dies. (Gal) 98, 61.
- Cymol* aus dem Kümmelöl gehört nicht zur Benzolreihe (Warren) 97, 52; (v. Dems.) 97, 55; (Riche u. Bérard) 98, 187.



## D.

- Dampfdichte*, Methode und Apparat zur Bestimmung ders. (Graf Grabowski) 97, 122; von  $Nb_2O_5$  und  $NbO_5$  (Hermann) 99, 27; über dies. und deren Anomalie (Deville u. Würtz) 99, 7.
- Danaït*, ein neues Mineral aus der Familie des Granats (Cooke) 99, 368.
- Davies, Wirkung der Wärme auf Eisenoxydhydrat und Wasser, 98, 250.
- Davy, E., Einwirkung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auf Sulfoeyanide, 98, 259.
- Debray, H., Darstellung einiger krystallisirter phosphor- und arsen-saurer Salze, 97, 114; über den Dimorphismus der antimonigen und arsenigen Säure, 98, 151; die Chlorüre des Wolframs, 98, 155.
- Debus, H., das saure Zersetzungsproduct des bromglykolsauren Silberoxyds, 97, 440; über einige Verbindungen und Derivate der Glyoxylsäure; 99, 129.
- Dehydracetsäure* (Geuther) 99, 123; deren Salze (v. Dems.) 99, 124.
- Deville, H. St. Cl. u. Würtz, über die Dampfdichte und deren Anomalie, 99, 7.
- Diacetochlorhydrin* (Truchot) 97, 439.
- Diacetylpropylglykol* (Linnemann) 98, 100.
- Diacetylorcin* (de Luynes) 98, 112.
- Diäthylendimethylen-carbon-Ammoniak* (Geuther) 99, 122.
- Diäthyliden-Ditolamin* (Schiff) 98, 106.
- Diäthylpropylphycitäther*, zweifach essigsaurer (Carius) 98, 171.
- Diallylamin*, vierfach gechlortes (Pfeffer u. Fittig) 98, 176.
- Diallyliden-Ditolamin* (Schiff) 98, 107.
- Dialytische Trennung und Absorption von Gasen durch Colloidmembranen* (Graham) 99, 126.
- Diamant* mit veränderlicher Farbe (Halphen) 98, 228.
- Diamin-Kobaltoxyd*, salpetrigsaures, mit salpetrigsaurem Kali (Erdmann) 97, 406; mit salpetrigsaurem Silberoxyd (v. Dems.) 97, 409; — mit salpetrigsaurem Ammoniumoxyd (v. Dems.) 97, 410.
- Diamin-Nickeloxydul* (Erdmann) 97, 397; salpetrigsaures — (v. Dems.) 97, 395.
- Diazoamidbenzol* (Diazoanilin) (Griess) 98, 310.
- Diazoamidbrombenzol* (v. Dems.) 98, 312.
- Diazoamidbichlorbenzol* (v. Dems.) 98, 312.
- Diazoamidbrombenzol* (v. Dems.) 98, 311.
- Diazoamidchlorbenzol* (v. Dems.) 98, 312.
- Diazoamidnitranisol* (Diazonitranisidin) (v. Dems.) 98, 312.
- Diazoamidnitrobenzol*,  $\alpha$  und  $\beta$  (v. Dems.) 98, 312.
- Diazoamidobenzol*, verbessertes Verfahren zur Darstellung dess. (Martius) 98, 94.
- Diazoamidonaphthol* und Amidodinsaphtylimid (v. Dems.) 97, 264.
- Diazoamidtohuol* (Diazotoluidin) (Griess) 98, 312.
- Diazoanilin* (v. Dems.) 98, 310.

- Diazoaminensäure* (Griess) 97, 374; Aethyl- und Methyläther ders. (v. Dems.) 97, 375.
- Diazobenzaminsäure*, Zersetzungen ders. durch Wasserstoffsäuren (v. Dems.) 97, 372; Einwirkung der Halogene und Salpetersäure auf dies. (v. Dems.) 97, 373; Einwirkung der salpetrigen Säure auf dies. 97, 374; über dies. (v. Dems.) 97, 370; Methyl- und Aethyläther ders. (v. Dems.) 97, 371.
- Diazocuminamidsäure* (v. Dems.) 97, 376.
- Diazodinitrophenol* (v. Dems.) 97, 369.
- Diazonitranisidm* (v. Dems.) 98, 312.
- Diazonitrochlorphenol* (v. Dems.) 97, 370.
- Diazonitrophenol* (v. Dems.) 97, 370.
- Diazotoluidin* (v. Dems.) 98, 312.
- Diazotoluylaminsäure* (v. Dems.) 97, 375.
- Dibenzoylorcin* (de Luynes) 98, 112.
- Dibutyrylorcin* (v. Dems.) 98, 112.
- Dichloressigsäure*, über dies. (Maumené) 97, 444.
- Dichlorglycid*, über dass. und dessen Verwandlung in Allylen (Pfeffer u. Fittig) 98, 175.
- Dichlorhydrin* (Carius) 98, 169.
- Dichlorsantonin* (Sestini) 99, 254.
- Dichte*, der in Wasser gelösten Körper, Bestimmung ders. mittels Anwendung gesättigter Salzlösungen (Stolba) 97, 503.
- Dietzenbacher, ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure als energisches Oxydationsmittel, 97, 252.
- Dimorphismus* der antimonigen und arsenigen Säure (Debray) 98, 151.
- Diopsid*, krystallisirter, als Hohofenproduct (Brush) 97, 62; Analyse dess. (Collier) ebendas.
- Dioxensäure* (Hofmann) 97, 272.
- Disiliciumsäure*,  $\alpha$  und  $\beta$  (Städeler) 99, 77;  $\gamma$ - (v. Dems.) 99, 75.
- Ditoluiden-Ditolamin* (Schiff) 98, 106.
- Dolerit*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Drachenblut*, Zersetzungsproducte dess. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 97, 142.
- Dreifachchlorphosphor*, Einwirkung der Alkohole auf dens. (Menschutkin) 98, 485.
- Dulimbertquelle*, Analyse des Wassers ders. (Béchamp) 98, 190.
- Duppa, B. F. s. Frankland.

## E.

- Eier*, angeblicher Jodgehalt ders. (Nadler) 99, 198.
- Eisen*, Kobalt- und Nickelgehalt dess. (Erdmann) 97, 120; (Weiske) 98, 479; volumetrische Bestimmung dess. im Blute (Pelouze) 98, 58; Nitrate dess. (Ordway) 99, 366; — Zirkonerde und Titansäure, Trennung ders. (Pisaní) 97, 119.

*Eisenoxyd*, Cerbasen und Yttererde, Trennung der Zirkonerde von dens. (Hermann) 97, 340; über die Gase, welche dass. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 437; über die Bestimmung der von diesem absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 466; rothes, Kobaltoxyd und kohlessaures Nickeloxyd, über die Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 259.

*Eisenoxydhydrat*, über die Gase, welche dass. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 442; — und Wasser, Wirkung der Wärme auf dies. (Davies) 98, 250.

*Eisenoxydsilicat* (Haushofer) 99, 242.

*Eisenoxyd-Thonerde-Kalisilicat* (v. Dems.) 99, 242.

*Eisenvitriol* in Verbindung mit Bernsteinsäure, ein vorzüglicher Entwickler in der Photographie (Schnauss) 98, 508; Veränderung dess. an der Luft (Muck) 99, 103.

*Elementaranalyse*, Reduction des Stickoxyds durch metallisches Kupfer bei organischen Analysen (Thorpe) 99, 474.

Elsner, L., die Sublimation einiger Körper in der Weissglühhitze, 99, 257; das Verhalten einiger Mineralien und Gebirgsarten bei hoher Temperatur, 99, 262.

Engler, C., über einige Nitrile, 97, 100.

*Epacris*, Notiz über die Blätter von — (Rochleder) 98, 208.

*Epichlorhydrin* (Chlorwasserstoff-Glycid), Verbindungen dess. mit den chlorirten wasserfreien Säuren (Truchot) 97, 437.

*Epidot* (Pistazit), Verhalten dess. bei sehr hoher Temperatur (Elsner) 99, 263.

*Erbirde* und Yttererde, über dies. (Bahr u. Bunsen) 99, 274.

Erdmann, Otto E., Bildung von Anilinfarben aus Proteinkörpern, 99, 385.

Erdmann, O. L., Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens, 97, 126; einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen, 97, 395.

*Erythrit*, ein Oxydationsproduct dess. (Sell) 97, 251.

Esperendieu, G. s. Luynes.

*Essigsäure*, Synthese ders. (Harnitz-Harnitzky) 98, 60; über dies. (Geuther) 99, 113; krystallisirbare, Naphtalin und Schwefelsäure, über die sogenannte Ueberschmelzung ders. (Gernez) 99, 61.

*Essigsäureanhydrid*, Wirkung dess. auf die Kohlehydrate und gewisse Pflanzenfarbstoffe (Schützenberger) 97, 250.

*Essigsäure-* und *Milchsäuregehalt* des Bieres (Vogel) 98, 382.

*Essigsäure-Reihe*, Beziehungen der Acrylreihe zu ders. (Frankland u. Duppa) 97, 231.

*Eugenharz* (Hlasiwetz u. Barth) 99, 218.

*Eugensäure*, über dies. (Hlasiwetz u. Grabowski) 99, 222.

*Euxenit* (Marignac) 97, 464.

*Extractivstoffe* des Urins (Schunck) 97, 382.

## F.

- Fangkallak-Fet* Untersuchung dess. (Oudemans) 99, 412.
- Farben, Farbstoffe.* Ueber wasserlösliches Anilinblau (Vogel) 97, 87; Bemerkungen zu Vogel's Mittheilung über im Wasser lösliches Anilinblau (Jacobsen) 97, 191; Bildung von Anilinfarben aus Proteinkörpern (Erdmann) 99, 385; über Catechu und Catechin (Hlasiwetz) 97, 97; chemische Eigenschaften des Chlorophylls (Filhol) 97, 126; über das Chlorophyll (Fremy) 98, 246; ein gelber, krystallinischer Farbstoff aus dem Indigo (Crinsoz) 99, 331; über Grünhartin, einen wahrscheinlich mit der Taigussäure identischen Farbstoff (Stein) 99, 1; Bestimmung des Indigoblau im Indigo (Ullgren) 97, 56; Abkömmlinge des Indigoblaues (Schunck) 98, 352; zur Kenntniss der Krappigmente (Bolley) 99, 305; Morindin und Morindon (Stein) 97, 234; über Morindon (Stenhouse) 98, 127; Resorcin (Malin) 98, 355; das Scoparin (Hlasiwetz) 98, 213; Urinfarbstoffe (Schunck) 97, 382.
- Faroëolith* s. Thomsonit.
- Feldspath*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Felsenquelle No. 2* in Bad Ems, Analyse ders. (Fresenius) 97, 1.
- Ferrotantalate* (Blomstrand) 97, 46.
- Ferula persica* s. Sagapenum.
- Ferulasäure* (Hlasiwetz u. Barth) 97, 184; 98, 160; deren Salze (v. Dens.) 98, 161.
- Fettarten*, chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen — (Oudemans jun.) 99, 407.
- Fette*, zur Chemie und Technik ders. (Bolley) 97, 159; — und flüssige Kohlenwasserstoffe, Verhalten ders. zum wasserfreien Sauerstoff (Schönbein) 99, 11.
- Fettsäuren*, flüchtige, allgemeine Methode der Synthese ders. (Harnitz-Harnitzky) 98, 59.
- Filhol, E., über die chemischen Eigenschaften des Chlorophylls, 97, 126.
- Fischer's gelbes Nickelsalz (Erdmann) 97, 397.
- Fittig, R. s. Borsche, G., Glinzer, E. u. Pfeffer.
- Fleek, H., Trennung des Kobalts vom Nickel, 97, 303; über gegossene schwefelsaure Thonerde, 99, 243; Darstellung von reinem Quecksilbersublimat 99, 246; Zinnoberbildung auf nassem Wege, 99, 247.
- Fledermaus-Guano* (Hardy) 97, 190.
- Fleisch*, das chemische Verhalten des rothen Farbstoffs auf dems. (Erdmann) 99, 390.
- Flüchtigkeit* einiger Körper s. Sublimation.
- Fluotantalate* (Marignac) 99, 38.
- Forbes, D., Untersuchung südamerikanischer Mineralien (Kassiteit, gediegen Zinn, Gold etc.) 97, 246.

- Formamid*, Bildung dess. aus ameisensauren und oxalsauren Salzen (Lorin) 98, 123.
- Formobenzoeäthyläther* (Naquet u. Louguinine) 98, 502.
- Formobenzoeäthyläther* (v. Dems.) 98, 502.
- Formobenzoesäure*, einige Derivate ders. (Naquet und Louguinine) 98, 501.
- Formyldiphenyldiamin* (Hofmann) 97, 276.
- Frankland u. Duppa, Untersuchungen über die Säuren der Acrylreihe, 97, 223; synthetische Untersuchungen über die Aether, 98, 193.
- Franklinit* und Thomsonit, über dies. (v. Kobell) 98, 129.
- Frémy, E., über das Chlorophyll, 98, 246.
- Fresenius, R., Analyse der Felsenquelle No. 2 in Bad Ems, 97, 1; Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle und des Satzer Schwefelschlammes, 98, 321.
- Friedel, über Adamin, ein Mineral aus Chile, 98, 508.
- Friedel u. Crafts, über einen Alkohol, in dem der Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, 98, 50; über das Siliciummethyl und die Kieselsäuremethyläther, 98, 124.
- Frisch, Kuno, die Basicität der Weinsäure, 97, 278.
- Fritzsche, J., Bemerkungen zur Abhandlung Göbel's über Carnallit von Maman in Persien und mikroskopische Untersuchung des Carnallits von Stassfurt, 97, 30; über die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, 97, 290.
- Fröhde, schwefelsaures Kobaltoxydul mit 4 Aeq. Wasser, 99, 62.
- Fucus crispus* s. Seetang.
- Furfuramid* (Reinecke u. Beilstein) 98, 182.

## G.

- Gabbro*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Gadolinit*, Analyse dess. (Bahr u. Bunsen) 99, 279.
- Gal, H., über die Cyansäureäther, 98, 61; einige neue Verbindungen der Blausäure, 99, 478.
- Galbanum*, Bestandtheile und Zersetzungsproducte dess. (Hlasiwetz u. Barth) 97, 149.
- Gartenerde*, über die Gase, welche dies. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 450; über die Bestimmung der von ders. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 465.
- Gase*, über dies., welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können (Blumtritt) 98, 418; über die Bestimmung ders., welche von Körpern absorhirt werden (Reichardt) 98, 458; — in Flaschen von beliebigen Dimensionen ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne zu füllen (Stolba) 97, 310.
- Gebirgsarten*, Verhalten ders. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 265.
- Gerbsäuren*, zur Kenntniss und quantitativen Bestimmung ders. (Wagner) 99, 294.

- Gernez, D., über die sogenannte Ueberschmelzung, 99, 59.
- Geuther, A., über die Essigsäure, 99, 113.
- Gewebe*, thierische, schneller Uebergang einiger Metallsalze in dies. (Bence Jones) 97, 185.
- Gewicht*, spezifisches, der Zirkone (Hermann) 97, 326; — — der Zirkonerde (v. Dems.) 97, 328.
- Gladstone, über Pyrophosphotriaminsäure, 97, 366.
- Glas*, Wirkung der Metalloide auf dass. und Gegenwart von Alkalisulfaten in den Gläsern des Handels (Pelouze) 97, 376; die Färbung dess. (Splittgerber) 98, 121.
- Glaukonit*, Zusammensetzung dess. (Haushofer) 97, 353.
- Glaukonitischer Kalkstein* (v. Dems.) 97, 359.
- Glaukonitmergel* aus der Nummulitenformation des Kressenberges bei Traunstein (v. Dems.) 97, 357.
- Glaukonitsand* und *Glaukonitsandsteine* (v. Dems.) 97, 359.
- Glimmer*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Glimmerschiefer*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (v. Dems.) 99, 265.
- Glinzer, E. u. Fittig, R., Abkömmlinge des Toluols, 98, 53.
- Glutaminsäure*, über dies. (Ritthausen) 99, 6; 99, 454; deren Salze (v. Dems.) 99, 459.
- Gluten-Casein* s. Para-Casein.
- Glutenfibrin* aus Weizenkleber (Ritthausen) 99, 463.
- Glyceride* des Palmitins, Stearins und Oleins, Verseifbarkeit der starren und festen — (Bolley) 99, 325.
- Glycerin* und Oxalsäure, gegenseitige Einwirkung ders., vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure und ihrer Aether (Lorin) 97, 168; — und Propylglykol, Beziehungen des Isopropylalkohols zu dens. (Linnemann) 98, 97.
- Glycerinricarballylsaurer Baryt* (Simpson) 97, 433.
- Glycid*, Chlorwasserstoff- s. Chlorwasserstoff-Glycid und Epichlorhydrin.
- Glyoxylsäure*, einige Verbindungen und Derivate ders. (Debus) 99, 129; — und saures schwefeligsaureres Natron (v. Dems.) 99, 129.
- Gneis*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 265.
- Göbel, Ad., Untersuchung des Carnallits von Maman in Persien und die Ursache der rothen Färbung mancher natürlichen Salze, 97, 6.
- Goëmin*, eine neutrale Substanz aus dem Seetang (*Fucus crispus*) (Blondeau) 98, 249.
- Gold* von Carabaya (Peru), von Jungas (Forbes) 97, 247 u. 248; Lösungsmittel für dass. (Nicklès) 99, 64; — Platin und Silber, Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 258.
- Gore, G., Eigenschaften des verdichteten Chlorwasserstoffs, 97, 188; das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs, 98, 238.
- Gorup-Besanez, v., gegen Hofmann's Mittheilungen über das Kreosot, 97, 63.
- Grabowski, A., Methode und Apparat zur Bestimmung der Dampf-

- dichte, 97, 122; die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff, 97, 122; 98, 361.
- Grabowski, A. s. Hlasiwetz.
- Gräbe, O., Methoxysalylsäure, 98, 56.
- Gräger, Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an Luft oder anderen Gasen, 97, 318; Prüfung der Pottasche auf einen Natrongehalt, 97, 496.
- Graham, Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch Colloidmembranen, 99, 126.
- Granit, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 265.
- Graphit, Reinigung dess. (Winkler) 98, 343.
- Graphit-Zirkonium (Troost) 97, 173.
- Griess, P., Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff, 97, 369; die Chlor- und Bromsubstitute des Anilins, 98, 245; Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen, 98, 310.
- Griess, P. s. Martius, C. A.
- Grönhartin, ein wahrscheinlich mit der Taigusäure identischer Farbstoff (Stein) 99, 1.
- Grubengas, eine Cyanverbindung dess. (Basset) 99, 430.
- Guajakharz, Bestandtheile und Zersetzungsproducte dess. (Hlasiwetz u. Barth) 97, 149.
- Guajaköl, Rautenöl, Cassiaöl, Angelicaöl, Kümmelöl, Phenylalkohol, Wirkung der Phosphorsäure auf dies. (Hlasiwetz u. Barth) 99, 220.
- Guanidin, Synthesen dess. (Hofmann) 98, 86; siliciumhaltiges — (v. Dems.) 98, 94.
- Guanin, salzsaures, Harnsäure und Hippursäure, Assimilation ders. durch Pflanzen (Johnson) 99, 56.
- Guano s. Fledermausguano.
- Gummigutt, Zersetzungsproducte dess. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 97, 184; 98, 163.
- Gusseisen, Vorkommen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Silicium in dems. und deren Einfluss bei der Stahlbereitung nach Bessemer (Phipson) 97, 316; — und Stahl, über die im geschmolzenen — — enthaltenen Gase (Cailletet) 97, 443.
- Gutta-Percha, die Veränderung ders. (Miller) 97, 380.
- Gymnit von Passau (Haushofer) 99, 240.
- Gyps, über die Gase, welche ders. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 427; über die Bestimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 475.

## H.

- Hadow, E. Ash., über Nitroprusside, 99, 429.
- Halogene, Einwirkung ders. auf die Diazobenzaminsäure (Griess) 97, 373; — Schwefel und Phosphor, quantitative Bestimmung ders. in organischen Substanzen auf nassem Wege (Carius) 98, 39.

- Haloidäther* des Isopropylalkohols, Verhalten ders. gegen Halogene (Linnemann) 98, 99.
- Halphen, ein Diamant mit veränderlicher Farbe, 98, 228.
- Hardy, E., über Guano von Fledermäusen, 97, 190.
- Harn und Schweiss, Auftreten des Jods in dens. nach Jodgenuss (Nadler) 99, 205.
- Harnitz-Harnitzky, Th., allgemeine Methode der Synthese flüchtiger Fettsäuren, 98, 59.
- Harnsäure, Hippursäure und salzsaures Guanin, Assimilation ders. durch Pflanzen (Johnson) 99, 56; — in einer Leiche (Bender) 99, 254; Harnsäure-Schwefelsäure (Löwe) 97, 108.
- Harnstoff, Einwirkung des Oxaläthers auf dens. (Hlasiwetz) 97, 95; — in der Milch von Pflanzenfressern (Lefort) 97, 447.
- Harnstoffe, zusammengesetzte, eine neue Klasse ders. (Würtz) 98, 302.
- Harzbildung, künstliche (Hlasiwetz u. Barth) 99, 211.
- Harze, über einige, Zersetzungsproducte ders. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 97, 129 u. 184; 98, 158; 99, 207; über dies. (Violette) 99, 473.
- Hauer, Ritter v., über die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, 97, 124; über Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische, 98, 137; über ein Doppelsalz von selensaurem Cadmiumoxyd mit selensaurem Kali, 99, 471.
- Haushofer, K., Zusammensetzung des Glaukonits, 97, 353; ein neues chloritähnliches Mineral, 99, 239; Gymnit von Passau, 99, 240; über einige künstliche Silicate, 99, 241; Glaukonitischer Kalkstein von Würzburg, 99, 237.
- Hermann, R., existirt die Norerde oder nicht? 97, 321; Scheidung der Zirkonerde von Titansäure und anderen Substanzen, sowie wiederholte Prüfung des Aeschynits auf einen Gehalt an Zirkonerde, 97, 337; Zusammensetzung des Tschewkinits, 97, 345; über den Ilmensäure-Gehalt des Columbits von Grönland, 97, 350; Asperolith, ein neues Mineral, 97, 352; Bemerkungen zu Maignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium, 99, 21; Untersuchungen über Ilmenium und Aeschynit, 99, 279; Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron und Kali, 99, 290.
- Hermes, Otto, zur Kenntniss der Schwefelcyanverbindungen, 97, 465.
- Herzog, G. s. Baeyer.
- Hesse, O., über Chinin und Chinidin und deren Salze, 98, 116; über Carbonsäure, 99, 465.
- Hexoylen (Schorlemmer) 99, 467.
- Hippursäure, Harnsäure und salzsaures Guanin, Assimilation ders. durch Pflanzen (Johnson) 99, 56.
- Hlasiwetz, H., Einwirkung des Oxaläthers auf den Harnstoff, 97, 95; über Catechu und Catechin, 97, 97; über das Scoparin, 97, 124; Zersetzungsproducte der Aloë durch schmelzendes Kali, 97, 146; über



- eine neue, der Cumarsäure isomere Säure, 97, 150; über das Phloroglucin, 97, 154; über das Scoparin, 98, 213.
- Hlasiwetz, H. u. Barth, L., über einige Harze, Zersetzungsproducte ders. durch schmelzendes Kali, 97, 129 u. 184; 98, 158; 99, 207.
- Hlasiwetz, H. u. Grabowski, A., über die Eugensäure, 99, 222; über das Umbelliferon (v. Dens.) 99, 225.
- Hoffmann, C., Darstellung des Wasserstoffsperoxyds, 97, 512.
- Hofmann, A. W., über die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die Salze der aromatischen Monamine, 97, 267; Synthesen des Guanidins, 98, 86.
- Hofmann, P. W., über Calciumoxysulfür, 98, 224.
- Hohofenproduct*, Diopsid als — (Brush) 97, 62.
- Holzkohlen*, über die Gase, welche dies. beim Erhitzen liefern (Blumtritt) 98, 430.
- Homöomorphie* von Kalium-Niobfluorid und anderer Kalium-Metallfluoride (Hermann) 99, 22.
- Hornblende*, Verhalten ders. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Hornblendegestein*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Husemann, A. u. Marmé, über das Lycin, ein neues Alkaloid, 98, 347.
- Hydantoinensäure* und Allantoin, über dies. (Baeyer u. Herzog) 98, 178.
- Hydrazodracylsäure* und Azodracylsäure (Bilfinger) 97, 102.
- Hydrindinsäure* (Knop) 97, 65; deren Salze (v. Dens.) 97, 71; Substitutionsproducte ders. und Analogie mit Erdmann's  $\beta$ -Chlorisatinsäure und  $\beta$ -Bichlorisatinsäure (v. Dens.) 97, 74.
- Hydrobenzamid* (Reinecke u. Beilstein) 98, 181.
- Hydrochrysamid* (Stenhouse u. Müller) 99, 428.
- Hydrocyanbenzid* und gelbes und braunes Hydrocyanalid (Reinecke u. Beilstein) 98, 180.
- Hydrosalicylamid* (v. Dens.) 98, 180.
- Hypochlorite*, Chlorwasser, Wasserstoffsperoxyd, ozonisirter Sauerstoff, Einwirkung von Iridium, Ruthenium, Rhodium und Platin darauf (Schönbein) 98, 76.

## J.

- Jacobsen, Anilinblau, 97, 191.
- Jaffé, B., über Bromangelicasäure, 98, 113.
- Jaillard, P., Derivate des Toluidins, 98, 296.
- Jeannel, Eigenschaften des essigsauren Natrons, 98, 243.
- Igelström, L. S., Kondroarsenit, ein neues Mineral, 97, 60.
- Ilmenige* und Ilmensäure, über die im Aeschynite enthaltenen Proportionen von dens. (Hermann) 99, 288.
- Ilmenium*, Nichtexistenz dess. (Maignac) 97, 459; über die angebliche Nichtexistenz dess. (Hermann) 99, 30; — und Aeschynit,

- Untersuchungen über dies. (v. Dems.) 99, 279; — und Niobium, Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über dies. (v. Dems.) 99, 21.
- Ilmensäure*, über den Gehalt des Columbits von Grönland an — (v. Dems.) 97, 350.
- Ilmensäuren*, Verhalten ders. gegen Salzsäure (v. Dems.) 99, 285; Verbindungen ders. mit Natron und Kali (v. Dems.) 99, 290; — und niobige Säure, entscheidende Reaction zur Unterscheidung ders. (v. Dems.) 99, 287.
- Indigblau*, Bestimmung dess. im Indigo (Ullgren) 97, 56; einige Abkömmlinge dess. (Schunck) 98, 352.
- Indigo*, Bestimmung von Indigblau in dems. (Ullgren) 97, 56.
- Indigotin*, einige neue Derivate dess. (Schützenberger) 97, 157.
- Indin* (Knop) 97, 78.
- Indiretin* (v. Dems.) 97, 83.
- Indium*, Vorkommen dess. im Ofenrauche der Zinkröstöfen auf Julius-hütte bei Goslar (Böttger) 98, 26; Gewinnung dess. (Winkler) 98, 344; Verkauf dess. (Gerlach) 98, 384.
- Jod*, Fundamentalversuche über die Nachweisung dess. (Nadler) 99, 188; Auftreten dess. nach Jodgenuss in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten (v. Dems.) 99, 202; — Brom und Chlor, Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung ders. (Mitscherlich) 97, 218.
- Jodanissäure* (Griess) 97, 375.
- Jodbenzoësäure* (v. Dems.) 97, 372; (Peltzer) 98, 57.
- Jod- und Bromhippursäure* (Meier) 97, 58.
- Jodirung* organischer Verbindungen (Peltzer) 98, 57.
- Jodkalium*, Reindarstellung dess. und sein Verhalten zur Stärke (Payen) 98, 214; — Bromkalium und Chlorkalium, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 98, 145.
- Jodnaphthyl* (Peltzer) 98, 57.
- Jodnatrium*, Bromnatrium und Chlornatrium, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 98, 145.
- Jodoxybenzoësäure* (Griess) 97, 373.
- Jodphenyl* (Peltzer) 98, 57.
- Jodtoluylsäure* (Griess) 97, 376.
- Johnson, S. W., die Assimilation complexer stickstoffhaltiger Körper durch Pflanzen, 99, 56.
- Iridium*, Rhodium, Ruthenium und Platin, Einwirkung ders. auf Chlorwasser, die wässerigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoff-superoxyd und den ozonisirten Sauerstoff (Schönbein) 98, 76.
- Iridiumoxydhydrat*, Verhalten der schwefligen Säure zu dems. (Birnbäum) 98, 32.
- Iridiumoxydschwarz*, über die Flüchtigkeit dess. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 261.
- Isatan* (Knop) 97, 81.

- Isatin*, Reductionsproducte dess. (v. Dems.) 97, 65; Reduction dess. mit Zinn und Salzsäure (v. Dems.) 97, 83.
- Isatochlorin*, Isaton, Isatopurpurin (Schützenberger) 97, 158.
- Isobenzyl* (Michaelson u. Lippmann) 98, 314.
- Isocumol* (Warren) 97, 54.
- Isofumarsäure* (Kämmerer) 99, 151.
- Isofumarylchlorid* (v. Dems.) 99, 151.
- Isomalsäure*, Untersuchungen über dies. (v. Dems.) 99, 144.
- Isopropylalkohol*, Beziehungen dess. zum Propylglykol und Glycerin (Linnemann) 98, 97.
- Isopropylbromür* (v. Dems.) 98, 98.
- Isopropylchlorür* (v. Dems.) 98, 98.
- Isopropyljodür* (v. Dems.) 98, 98.
- Isotrichlorpropylen* (Borsche u. Fittig) 97, 106.
- Isowitinsäure* (Hlasiwetz u. Barth) 97, 18<sup>f</sup> und 98, 166.
- Jungfleisch, E., die Chloride der Benzol-, 98, 293.

## K.

- Kämmerer, H., Untersuchungen über die Isomalsäure, 99, 144.
- Kainit* und *Kieserit* von Stassfurt, 99, 63.
- Kaiser, A., über Chromcyanverbindungen, 98, 346.
- Kali*, Wirkung dess. auf cyansaures Amylen (Würtz) 98, 304; ilmen-saures und ilmenigsaures — (Hermann) 99, 292; niobigsaures, kry-stallisirtes — (v. Dems.) 99, 25; saures schwefeligsäures —, Reduc-tion dess. zu Trithionsäure (Saintpierre) 98, 254; schwefelsaures —, Verhalten der salzsauren Zirkonerde zu dems. (Hermann) 97, 336; selensaures — mit selensaurem Cadmiumoxyd, ein Doppelsalz (v. Hauer) 99, 471; sulfobenzolsaures — (Otto) 98, 204; zweifach traubensaures —, Ausscheidung dess. aus Rothwein (Phipson) 98, 63; — Ammoniak, schwefelsaures, Löslichkeit dess. (v. Hauer) 98, 148; — und Natron, salpeters., Löslichkeit ders. (v. Dems.) 98, 149.
- Kaliumchromcyanid* (Kaiser) 98, 346.
- Kaliumferrocyanid* mit Natrium- und Kaliumnitrat, eine Doppelverbin-dung (Martius) 97, 502.
- Kaliumniobfluorid* (Marignac) 97, 456.
- Kaliumniobfluorür* und andere Kalium-Metallfluoride, Homöomorphie ders. (Hermann) 99, 22; Zdsammensetzung dess. (v. Dems.) 99, 24; saures — (v. Dems.) 99, 25.
- Kaliumnitrat* und Natriumnitrat mit Kaliumferrocyanid, eine Doppelver-bindung (Martius) 97, 502.
- Kalk-Mangan-Carbonat*, Calcimangit, Analyse dess. (Teyler) 97, 126.
- Kalk*, glyoxylsaurer — (Debus) 99, 130; kohlen-saurer —, eine neue Verbindung dess. mit Wasser (Pelouze) 98, 125; — —, über die Be-stimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 472; milchsaurer —, die Destillationsproducte dess. (Clary) 98, 203;

- phosphorsaurer — von Estramadura (de Luna) 97, 446; — — — —  
und über Apatitkrystalle von Jumilla, die zur Darstellung von Cer,  
Lanthan und Didym dienen können (v. Doms.) 99, 59.
- Kalkschiefer*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Kalkstein*, glaukonitischer (Haushofer) 97, 359; — — von Würzburg  
(v. Doms.) 99, 237.
- Kalksalze* und Magnesiumsalze, Wirkung der löslichen Sulfide auf dies.  
(Pelouze) 97, 482.
- Kassiterit* (Zinnstein) (Forbes) 97, 246.
- Kekulé, A., Synthese der Benzo-, Toluyl-, Xylyl- und Zimmtsäure,  
99, 376.
- Kekulé, A. u. Mayer, A., Substitutionsproducte des Benzols, 99, 134.
- Kessler-Desvignes, L., Anwendung des Thonerdebiphosphats bei  
der Zuckergewinnung, 97, 384.
- Keupersandstein*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Kieselsäure*, über die Hydrate ders. (Merz) 99, 177.
- Kieselsäuremethylläther* und Siliciummethyl, über dies. (Friedel u.  
Crafts) 98, 124.
- Kieserit* und Kainit von Stassfurt, 99, 63.
- Kino* (Hlasiwetz) 97, 100.
- Kleber* s. Weizenkleber.
- Klipsteinit*, ein neues Mangansilicat (v. Kobell) 97, 180.
- Knop, C. A., Reductionsproducte des Isatins, 97, 65.
- Kobalt* vom Nickel, Trennung dess. (Fleck) 97, 303; — und Nickel,  
colorimetrische Bestimmung dess. (Winkler) 97, 414; — — —,  
Aequivalente ders. (v. Sommaruga) 98, 381; — und Nickelgehalt  
des Eisens (Erdmann) 97, 120; (Weiske) 98, 479.
- Kobaltipentaminsulfate* (Braun) 98, 370.
- Kobaltoxyd*, kohlen-saures Nickeloxyd, und rothes Eisenoxyd, über die  
Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 259; — Kali,  
salpetrigsaures — (Fischer's gelbes Salz) (Erdmann) 97, 397.
- Kobaltoxydul-Kali-Kalk*, -Kali-Baryt, -Kali-Strontian, salpetrigsaurer  
(Erdmann) 97, 392; schwefelsaures — mit 4 Aeq. Wasser (Fröhde)  
99, 63.
- Kobalt- und Nickelverbindungen*, über einige salpetrigsaure (Erdmann)  
97, 385.
- Kobell, F. v., über den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat, 97, 180;  
über Pektolith und Osmelith, 97, 493; über Franklinit und Thom-  
sonit, 98, 129.
- Körner, W., einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols, 99, 139.
- Kohle*, feuchte, über die Gase, welche dies. beim Erhitzen liefert (Blum-  
tritt) 98, 455.
- Kohlhydrate* und Pflanzenfarbstoffe, Wirkung von Essigsäureanhydrid  
auf dies. (Schützenberger) 97, 250.
- Kohlen*, über die Bestimmung der von dens. absorbirten Gasarten (Rei-  
chardt) 98, 460.

- Kohlenoxyd*, Einwirkung dess. auf Natriumäthyl (Wanklyn) 97, 442.
- Kohlensäure*, Prüfung ders. auf einen Gehalt an Luft oder anderen Gasen (Gräger) 97, 318.
- Kohlensäurebestimmungen*, Anwendung titrirter Säuren bei gewissen quantitativen — (Stolba) 97, 312.
- Kohlenschiefer*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 265.
- Kohlensstoff*, krystallisirter, über die natürliche und künstliche Bildung dess. (Lionnet) 99, 62; — durch Silicium in einem Alkohol ersetzt (Friedel u. Crafts) 98, 50; die Flüchtigkeit dess. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 257.
- Kohlentheer*, neue Kohlenwasserstoffe aus dems. (Schorlemmer) 98, 292.
- Kohlentheeröle* bestehen aus 4 Kohlenwasserstoffen (Warren) 97, 52.
- Kohlenwasserstoffe*, Wirkung der Wärme auf einige ders. (Berthelot) 98, 287; ein neuer — der Acetylenreihe, das Benylen (Bauer) 99, 380; — des rohen Benzols (Schorlemmer) 99, 467; — aus Benzylidenbromid (Michaelson u. Lippmann) 98, 313; über Benzylidenbromür und zwei davon derivirende — (v. Dens.) 98, 103; flüchtige — (Warren) 97, 50; 98, 284; 99, 475; flüssige — und Fette :: wasserfreiem Sauerstoff (Schönbein) 99, 11; neue — aus dem Kohlenther (Schorlemmer) 98, 292; — aus dem Kümmelöl und der Cuminsäure (Warren) 97, 54; mineralische —, über die Bildung ders. (Berthelot) 98, 240; — des Steinkohlentheers (Fritzsche) 97, 290.
- Kolbe, H. u. Wirchin, Notiz über Phtalsäurealdehyd, 99, 479.
- Kondroarsenit*, ein neues Mineral (Igelström) 97, 60.
- Kopp, E., Analyse einiger keltischen Antiquitäten, 99, 472.
- Krappigmente*, zur Kenntniss ders. (Bolley) 99, 305.
- Kraut, K., Chlorbenzoyl und Bernsteinsäureäther, 99, 252.
- Kreosot*, Mittheilungen gegen Herrn Dr. Hoffmann (v. Gorup-Besanez) 97, 63.
- Krystallformen* des Antimonoxyd und seine Verbindungen mit Natron (Terreil) 98, 154.
- Krystallisationsversuche*, Anwendung des Paraffins zu gewissen (Stolba) 99, 53.
- Kubel, W., Coniferin, ein Glucosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer, 97, 243.
- Kümmelöl* und Cuminsäure, Kohlenwasserstoff daraus (Warren) 97, 54; — Rautenöl, Angelicaöl, Guajacöl und Phenylalkohol, Wirkung der Phosphorsäure auf dies. (Hlasiwetz u. Barth) 99, 220.
- Kupfer*, Verbindungen des Phosphors mit dems. (Abel) 97, 434.
- Kupfercyanürverbindungen*, über ammoniakalische (Lallemand) 98, 234.
- Kupfererz* (Mène) 99, 127.
- Kupferlösungen*, Einwirkung von Manganhyperoxyd auf dies. (Werner Schmid) 98, 136.
- Kupferoxyd*, Uranoxyd, Chromoxyd, über die Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 260.

- Kupferoxydsilicat* (Haushofer) 99, 242.  
*Kupferoxyjniobfluorid* (Marignac) 97, 457.  
*Kupferitriollösungen*, ammoniakalische, chromatische Verschiedenheiten einiger ders. (Müller) 99, 356; Chromatischer Abstand der neutralen und sauren von den ammoniakalischen — (v. Dems.) 99, 363.

## L.

- Lallemand, A., über ammoniakalische Kupfercyanürverbindungen, 98, 234.  
 Lamy, Alkoholate und Phosphate des Thalliums, 98, 35.  
*Langit* (Maskelyne) 97, 189.  
*Laurit*, ein neues Mineral aus Borneo (Wöhler) 98, 226.  
*Lava*, Verhalten ders. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.  
 Lea, C., eine Reaction des Leims, 97, 58.  
*Leberthran*, Jodgehalt dess. (Nadler) 99, 199.  
 Lefort, J., das Vorkommen von Harnstoff in der Milch von Pflanzenfressern, 97, 447.  
*Legirungen*, neue Methode der quantitativen Analyse, anwendbar auf verschiedene ders. (Renault) 98, 222; — des Zinn und Bleis, Aufnahme des Sauerstoffs von dens. (Bolley) 99, 330.  
*Leim*, eine Reaction dess. (Lea) 97, 58.  
*Lepidolith*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.  
 Lesimple, C., Darstellung des Trichlörbenzols, 99, 381.  
*Licht* und Sauerstoffsalze, gleichzeitige Einwirkung ders. auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten (Poitevin) 98, 233.  
*Licht* s. a. Sonnenlicht.  
*Lichtfärbungen* (Memorsky) 97, 447.  
 Liebermann, C., über Allylenverbindungen, 98, 45.  
 Liès-Bodart, Bestimmung des Paraffingehalts im Wachs, 98, 319.  
*Lievrit*, Zusammensetzung dess. und Bemerkungen über die Formeln der Silicate (Städeler) 99, 70.  
*Limonit* von Botallak (Church) 99, 127.  
 Linnemann, E., Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglykol und Glycerin, 98, 97; Addition des Wasserstoffs zu Acrolein, 98, 349.  
 Lionnet, natürliche und künstliche Bildung von krystallisiertem Kohlenstoff, 99, 62.  
 Lippmann, E., Umwandl. des Chlorbenzoyls in Benzylalkohol, 99, 256.  
 Lippmann, E. s. Michaelson, C. u. Sell.  
*Lithion*, chromsaures (Rammelsberg) 97, 179; schwefelsaures —, Krystallform etc. (v. Dems.) 97, 178; unterschwefelsaures — (v. Dems.) 97, 179.

- Lithionsalze*, Krystallform ders. und deren Isomorphie mit Natriumsalzen (v. Dems.) 97, 178.
- Löslichkeitsverhältnisse* der Salze (v. Hauer) 97, 124; — isomorpher Salze und ihrer Gemische (v. Dems.) 98, 137.
- Löwe, Jul., über die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Harnsäure und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100° C., 97, 108; über die basisch essigsauren und basisch salpetersauren Salze des Bleioxyds, 98, 385.
- Lorin, gegenseitige Einwirkung des Glycerins und der Oxalsäure, vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure und ihrer Aether, 97, 168; über die Bildung von Formamid aus ameisensauren und oxalsauren Salzen, 98, 123.
- Louguinine, W. s. Naquet.
- Luft* und andere Gase, Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an (Gräger) 97, 318; — und verschiedene Nahrungsmittel, über den angeblichen Gehalt ders. an Jod (Nadler) 99, 183.
- Luna, R. de, phosphorsaurer Kalk von Estramadura, 97, 446; über phosphorsauren Kalk von Estramadura und über Apatithkrystalle von Jumilla, die zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können, 99, 59.
- Luteolin*, zur Kenntniss dess. (Rochleder) 99, 433.
- Luyne, V. de, die Wirkung des Ammoniaks auf Orcin, 97, 187; über das Orcin, 98, 111.
- Luyne, V. de u. Esperendieu, G., Darstellung und Eigenschaften der Pyrogallussäure, 97, 256.
- Lycin*, ein neues Alkaloid (Husemann u. Marmé) 98, 347.

## M.

- Maassanalytische Bestimmungen.* Bestimmung der Chlorsäure und chlorigen Säure (Toussaint) 99, 58; — — des Eisens im Blute (Pelouze) 98, 58; über Pottaschenprüfung auf einen Nätrongehalt (Gräger) 97, 496; Trennung der Titansäure von der Zirkonerde (Pisani) 97, 108; — — des Urans mittels Chamäleon (Belohoubek) 99, 231.
- Märcker, C., schwefelhaltige Derivate des Tolnols, 98, 108.
- Magnesia*, Nickeloxyd und Zinkoxyd, schwefelsaure, Löslichkeit ders. (v. Hauer) 98, 147; unterchlorigsaure — als Bleichmittel (Bolley) 99, 329.
- Magnesiabiphosphat* und Thonerdebiphosphat, Anwendung ders. bei der Zuckergewinnung (Reynoso) 97, 383.
- Magnesiagruppe*, Doppelsalze ders. mit überschüssigem Ammoniumphosphat (Debray) 97, 115; — mit überschüssigem phosphorsauren Natron, Darstellung dieser (v. Dems.) 97, 116; — mit phosphorsaurem und arsensaurem Ammoniak, Darstellung dieser (v. Dems.) 97, 116.

- Magnesiumsalze* und Kalksalze, Wirkung der löslichen Sulfide auf dies. (Pelouze) 97, 482.
- Magnesiumsilicat* (Haushofer) 99, 243.
- Magnesium*, thermisches Aequivalent dess. (Woods) 97, 187; über dass. (Wanklyn u. Chapman) 98, 237; — und Calcium, Sulfide und Sulphydrate ders. (Pelouze) 97, 484.
- Malaguti, über eine natürliche Verbindung von Zinkoxyd, Ammoniumoxyd und Wasser, 97, 511.
- Malin, G., über das Resorcin, 97, 185; 98, 355; über das Carthamin, 97, 320.
- Malobursäure*, Abkömmling der Harnsäure (Baeyer) 98, 128.
- Maly, Aether der Wolframsäure, 97, 255; über einen Wolframsäure-Aether, 98, 96.
- Manganbromid*, -bichlorid und -biodid (Nicklès) 97, 445.
- Manganhyperoxyd*, Einwirkung dess. auf Kupferlösungen (Schmid) 98, 136.
- Mangansilicat*, ein neues, der Klipsteinit (v. Kobell) 97, 180.
- Mangansuperoxyd*, über die Gase, welche dass. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 446; über die Bestimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 469.
- Maréchal u. Tessié du Motay, über verglaste Photographien, 98, 231.
- Marignac, Untersuch. über die Verbindungen des Niobiums, 97, 449.
- Martius, C. A., über das Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphthol, 97, 264; eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- und Natriumnitrat, 97, 502; verbessertes Verfahren zur Darstellung von Diazo-Amidobenzol, 98, 94.
- Martius, C. A. u. Griess, P., über das Amidodiphenylimid, eine neue organische Base, 97, 257.
- Mäskelyne, neue Mineralien der Brochantit-Gruppe aus Cornwall, 97, 189.
- Maumomé, E. J., über die Dichloressigsäure, 97, 444.
- Mayer; A. s. Kekulé.
- Meier, Brom- und Jodhippursäure, 97, 58.
- Melanilin* (Hofmann) 98, 86.
- Memorsky, verschiedene Lichtfärbungen, 97, 447.
- Méne, ein Kupfererz, 99, 127.
- Menschutkin, N., Einwirkung der Alkohole auf Dreifachchlorphosphor, 98, 485.
- Mercuracetyl* (Berthelot) 98, 241.
- Merz, V., zur Kenntniss der Titansäure, 99, 157; über die Hydrate der Kieselsäure, 99, 177; über die Hydrate der Borsäure und ein Borsäuresulfat, 99, 179.
- Metabenzylsulphydrat* (Märcker) 98, 109.
- Metabenzylsulfür* (v. Doms.) 98, 110.
- Metalle* und Metalloxyde, Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 258.



- Metalloide*, Wirkung ders. auf Glas und Gegenwart von Alkalisulfaten in allen Gläsern des Handels (Pelouze) 97, 376.
- Metalloxyde*, Lösung einiger, in schmelzenden kaustischen Alkalien (Meunier) 98, 218.
- Metallverbindungen*, organische, eine neue Klasse ders. (Berthelot) 98, 298.
- Metatitansäure* (Merz) 99, 164
- Methenyldiamin* (Hofmann) 97, 278.
- Methenyldiphenyldiamin* (v. Dems.) 97, 276.
- Methylacrylsäure* (Frankland u. Duppa) 97, 226.
- Methyl- und Aethyl-Aluminium*, über dies. und das Atomgewicht des Aluminiums (Odling) 97, 248.
- Methylcrotonsäure* (Frankland u. Duppa) 97, 225.
- Methoxyalsäure* (Gräbe) 98, 56.
- Methyltoluol* (Glinzer u. Fittig) 98, 54.
- Meunier, Stan., Lösung einiger Metalloxyde in schmelzenden kaustischen Alkalien, 98, 218.
- Michaelson, C. A., über die Aldehyde der Butyl- und Propylsäure, 97, 436.
- Michaelson, C. u. Lippmann, E., Einwirkung der Monobromessigsäure auf Anilin, 97, 253; über Benzylidenbromür und zwei davon derivirende Kohlenwasserstoffe, 98, 103; über Benzylidenbromid und zwei Kohlenwasserstoffe daraus, 98, 313.
- Milch* der Pflanzenfresser, Vorkommen von Harnstoff darin (Lorin) 97, 447; über den angeblichen Jodgehalt ders. (Nadler) 99, 198.
- Milchsäure*, Umwandlung ders. (Frankland u. Duppa) 97, 223; — und Essigsäuregehalt des Bieres (Vogel) 98, 382.
- Milchsäure-Reihe*, Beziehungen der Acrylreihe zu ders. (Frankland u. Duppa) 97, 231.
- Miller, W. A., über die Veränderung der Gutta-Percha, 97, 380.
- Mills, Edm. J., über die beiden isomeren Nitrobenzoësäuren, 97, 429; über Nitrobenzoësäuren, 99, 436.
- Mineralanalysen*. Adamin (Friedel) 98, 508; Botallackit (Church) 99, 255; — des Calcimangit, ein Kalk-Mangan-Carbonat (Teyler) 97, 126; Carnallit von Maman in Persien (Göbel) 97, 6; Carnallit von Stassfurt (v. Dems.) 97, 23; über Franklinit und Thomsonit (v. Kobell) 98, 129; Gadolinit (Bahr u. Bunsen) 99, 279; Glaukonit (Haushofer) 97, 353; Gymnit (v. Dems.) 99, 240; Kainit und Kieserit von Stassfurt, 99, 63; über einen glaukonitischen Kalkstein von Würzburg (Haushofer) 99, 237; Untersuchung südamerikanischer Mineralien, des Kassiterits (Zinnstein), gediegen Zinn, Gold und Silber (Forbes) 97, 246; ein Kupfererz (Mène) 99, 127; Lievrit und über die Formeln der Silicate (Städeler) 99, 70; Limonit von Botallak (Church) 99, 127; über Pektolith und Osmelith (v. Kobell) 97, 493; Pennin (Wartha) 99, 84; über einen schwarzen Spinell (Pisani) 99, 128; Analyse des Syphedrit (Tyler) 97, 60;

niobhaltige Mineralien, Tantalit und Euxenit (Marignac) 97, 463; Tantalit und Columbit (Hermann) 99, 28; Topas, Constitution dess. (Städeler) 99, 65; Tschewkinit (Hermann) 97, 345; Wiserin (Wartha) 99, 88.

*Mineralien*, neue; Alloklas (Tschermak) 97, 125; Asperolith (Hermann) 97, 352; — — der Brochantit-Gruppe, der Langit, Waringtonit (Maskelyne) 97, 189; — — aus Cornwall und wasserhaltiges Ceroxydulphosphat, Thonerde-Kalkphosphat und Bayldonit, ein wasserhaltiges Blei-Kupfer-Arseniat (Church) 97, 364; Chenevixit aus Cornwall (Pisani) 98, 256; ein neues chloritähnliches — (Haushofer) 99, 239; Cookeit (Brush) 99, 383; Danalit, aus der Familie des Granats (Cooke) 99, 368; über den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat (v. Kobell) 97, 180; Kondroarsenit (Igelström) 97, 60; Laurit, aus Borneo (Wöhler) 98, 226; Sphedrit (Shepard) 97, 59; Woodwartit, aus Cornwall (Church) 98, 251.

*Mineralwässer*, Analysen ders., der Felsenquelle No. 2 in Bad Ems (Fresenius) 97, 1; der Soole und Soolenmutterlauge von Hall in Tyrol (Barth) 97, 121; des Schwefelwassers von Fumades (source Thérèse) (Béchamp) 98, 189; von Vergèze und Gase der Quelle „des Bouillants“ (Béchamp) 98, 190; Analyse des Ostseewassers von dem grossen Sunde (Sass) 98, 251; Trinkquelle zu Driburg, Herster Mineralquelle und des zu Bädern benutzten Satzer Schwefelschlammes (Fresenius) 98, 321; einige Bestandtheile des Emser — (Wartha) 99, 90; Oberbrunnen und Mühlbrunnen von Obersalzbrunn in Schlesien (Valentiner) 99, 91.

Mitscherlich, Alex., Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von J, Br und Cl, 97, 218.

*Molybdän*, über die niederen Oxydationsstufen dess. (Rammelsberg) 97, 174.

*Molybdänoxyd*, blaues (v. Doms.) 97, 177.

*Molybdänoxydul* (v. Doms.) 97, 175.

*Molybdänesquioxyd* (v. Doms.) 97, 175.

*Monamine*, Salze der aromatischen, Einwirkung des Phosphortrichlorids auf dies. (Hofmann) 97, 267.

*Monobrombenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 136.

*Monobromessigsäure*, Wirkung ders. auf Anilin (Michaelson u. Lippmann) 97, 253.

*Monobromisopropylbromür* (Linnemann) 98, 100.

*Monobromphenylsäure* (Körner) 99, 140.

*Monobrompropylen* (Linnemann) 98, 101.

*Monobromtoluol* (Glinzer u. Fittig) 98, 53.

*Monochlorsantonin* (Sestini) 99, 254.

*Monojodbenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 135.

*Monojodphenylsäure* (Körner) 99, 143.

*Monojodpropargyläther* (Liebermann) 98, 47.

*Mononitro-Bibrombenzol* (Kekulé) 99, 138.

- Mononitromonobrombenzol* (v. Dems.) 99, 138.  
*Mononitro-Monojodbenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 135.  
*Mononitro-Tetrabrombenzol* (Kekulé) 99, 139.  
*Mononitro-Tribrombenzol* (v. Dems.) 99, 139.  
*Morindin* und *Morindon*, ein Beitrag zur Kenntniss ders. (Stein) 97, 234.  
*Morindon*, über dass. (Stenhouse) 98, 127.  
*Mucedin* aus Roggen (Ritthausen) 99, 447.  
Muck, F., Veränderung des Eisenvitriols an der Luft, 99, 103.  
*Mucobromsäuren* (Schmelz u. Beilstein) 98, 318.  
*Mucochlorsäure* (v. Dems.) 98, 318.  
*Muconsäure* (v. Dems.) 98, 318.  
Müller, A., die chemische Analyse der Ackererden, 98, 1; der Stickstoffgehalt der Ackererden, 98, 12; Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicatgemengen, 98, 14; über Malaguti's Zinkoxyd-Ammoniak-Krystalle, 99, 256; Mittheilungen aus der Chromometrie, 99, 337.  
Müller, H. u. Stenhouse, J., über pikrinsauren Aether, 98, 241.  
Müller, H. s. Stenhouse.  
*Myrrhe*, Aldehydharz und Akrylharz, Zersetzungsproducte ders. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 99, 211.

## N.

- Nadler, G., über den angeblichen Jodgehalt der Luft und verschiedener Nahrungsmittel, 99, 183.  
*Nahrungsmittel* und Luft, über den Jodgehalt ders. (Nadler) 99, 183.  
*Naphtalin*, Schwefelsäure und krystallisirbare Essigsäure, die Ueberschmelzung ders. (Gernez) 99, 61.  
*Naphtenalkohol* (Neuhoff) 98, 191.  
*Naphtendichlorhydrin* (v. Dems.) 98, 191.  
*Naphtoxalsäure* (v. Dems.) 98, 192.  
Naquet, A., Thymotinsäure und Thymotid, 98, 304.  
Naquet, A. u. Longuinine, W., über einige Derivate der Formbenzoësäure, 98, 501; Darstellung von Bromcuminsäure, 99, 477.  
*Natriumäthyl*, Einwirkung des Kohlenoxyds auf dass. (Wanklyn) 97, 442.  
*Natriumcampher*, (Baubigny) 99, 468.  
*Natriumnitrat* und Kaliumnitrat mit Kaliumferrocyanid, eine Doppelverbindung (Martius) 97, 502.  
*Natrium-Zinkäthyl*, Verhalten dess. beim Erhitzen mit Quecksilber und Zink oder mit Quecksilber und Magnesium, neue Entstehungsweise organo-metallischer Verbindungen (Wanklyn) 98, 240.  
*Natron*, Nachweiss dess. in Pottasche (Gräger) 97, 496; Bildung von kalihaltigen und anderthalb-kohlensauren — (Stolba) 99, 46; essigsaures —, die Eigenschaften dess. (Jeannel) 98, 243; ilmensaures und imenignsaures — (Hermann) 99, 201; — und Kali, salpetersaures, Löslichkeit ders. (v. Hauer) 98, 149.

- Natronsalze*, Krystallform der Lithionsalze und deren Isomorphie mit dens. (Rammelsberg) 97, 178.
- Nepheium lappaceum*, Fett aus den Früchten von — — (Oudemans) 99, 417.
- Neuhoff, R., Naphtenalkohol, 98, 191.
- Nickel*, Trennung des Kobalts von dens. (Fleck) 97, 303; Fällung dess. als Schwefelnickel (Stolba) 99, 53; — und Kobalt, colorimetrische Bestimmung ders. (Winkler) 97, 414; — — — Aequivalente ders. (v. Sommaruga) 98, 381; — — — Gehalt des Eisens an dens. (Erdmann) 97, 120 und (Weiske) 98, 479; — und Kobaltverbindungen, salpetrige saure (Erdmann) 97, 385.
- Nickeloxyd*, Zinkoxyd, Magnesia, Löslichkeit der Sulfate ders. (v. Hauer) 98, 147; kohlen-saures —, Kobaltoxyd und rothes Eisen-oxyd, die Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 259.
- Nickeloxydul-Kali-Baryt*, salpetrige saurer (Erdmann) 97, 389.
- Nickeloxydul-Kali-Kalk*, salpetrige saurer (v. Dems.) 97, 387.
- Nickeloxydul-Kali-Strontian*, salpetrige saurer (v. Dems.) 97, 390.
- Nickeloxydulsilicat* (Haushofer) 99, 242.
- Nickles, J., ein neues Unterscheidungs-mittel zwischen Traubenzucker und Rohrzucker, 97, 439; Manganbichlorid, -bibromid und -biodid, 97, 445; Lösungsmittel für Gold, 99, 64.
- Niobchlorid*, gelbes (Hermann) 99, 27; — und Niobchlorür, Dampf-dichte ders. (v. Dems.) 99, 27.
- Niobchlorür*, weisses (v. Dems.) 99, 26; — und Niobchlorid, Dampf-dichte ders. (v. Dems.) 99, 27.
- Niobige Säure*, directer Beweis der Existenz ders. (v. Dems.) 99, 29; entscheidende Reaction, vermittels welcher sich die Säuren des Ilmeniums von ders. unterscheiden lassen (v. Dems.) 99, 287.
- Niobium*, Untersuchungen über die Verbindungen dess. (Marignac) 97, 449; Aequivalent dess. (v. Dems.) 97, 451; (Hermann) 99, 22; — und Ilmenium, Bemerkungen zu Marignac's Untersuchung über dies. (v. Dems.) 99, 21.
- Niobiumchloride* (Marignac) 97, 458.
- Nioboxyfluoride*, Kalium- (v. Dems.) 97, 453; Ammonium- (v. Dems.) 97, 456.
- Niobsäure* und deren Salze (v. Dems.) 97, 452; Trennung ders. von der Tantal-säure (v. Dems.) 97, 461.
- Nitrile*, über einige (Engler) 97, 100.
- Nitrobenzoësauren*, über die beiden isomeren  $\alpha$  und  $\beta$  — (Mills) 97, 429; über dies.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  — (v. Dems.) 99, 436.
- Nitroprusside*, über dies. (Hadow) 99, 429.
- Nitroprussidnatrium*, Anwendung dess. zur Erkennung von Schwefel-alkalien in Mineralwässern (Béchamp) 98, 187.
- Nitrosulfotoholsäure* (Märcker) 98, 110.
- Norerde*, existirt sie oder nicht? (Hermann) 97, 321.

## O.

- Obsidian*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Odling*, W., über Methyl- und Aethyl-Aluminium und das Atomgewicht des Aluminiums, 97, 248.
- Oele*, Veränderungen ders. durch Phosphorsäure (Hlasiwetz u. Barth) 99, 220.
- Oelsäure* (Bolley) 97, 159.
- Oenanthyl-* und Caprylalkohol (Chapman) 97, 427.
- Oleïn*, Palmitin und Stearin, vergleichungsweise Verseifbarkeit der flüssigen und starren Glyceride ders. (Bolley) 99, 325.
- Opopanax*, Sagapenum, Acaroidharz, Myrrhe, Aldehydharz und Akrylharz, Zersetzungsproducte ders. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 99, 207.
- Oppenheim*, Beiträge zur Kenntniss des Allylens, 98, 48; über die Isomerie in der Allylreihe, 98, 499.
- Orcin* aus Aloë (Hlasiwetz) 97, 147; Wirkung des Ammoniaks auf dass. (de Luynes) 97, 187; über dass. (v. Dems.) 98, 111.
- Ordway*, J. M., die Nitrate des Eisens, 99, 366.
- Organo-metallische* Verbindungen, neue Entstehungsweise ders. (Wanklyn) 98, 240.
- Osmelith* und Pektolith (v. Kobell) 97, 493.
- Ostseewasser*, Analyse dess. zwischen der Insel Moon und Ehistland (Sass) 98, 251.
- Otto*, R., Zersetzung des Sulfobenzids durch Phosphorchlorid, 98, 204.
- Oudemans*, A. C., jun., chemische Untersuchung einiger Ost-Indischer Fettarten, 99, 407.
- Oxaläther*, Einwirkung dess. auf Harnstoff (Hlasiwetz) 97, 95.
- Oxalsäure* und Glycerin, gegenseitige Einwirkung ders. und vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure und ihrer Aether (Lorin) 97, 168.
- Oxybenzylsulfür* (Märcker) 98, 110.
- Oxybenzylsulfür* (v. Dems.) 98, 110.
- Oxypikrinäther* oder Styphninäther (Stenhouse) 98, 242.
- Ozon*, O-Gehalt des Bernsteins und einiger anderer Harze (Schönbein) 99, 19; — s. a. Sauerstoff, ozonisirt.

## P.

- Palmitin*, Stearin und Oleïn, Verseifbarkeit der flüssigen und festen Glyceride ders. (Bolley) 99, 325.
- Para-Caseïn* oder Gluten-Caseïn des Roggens (Ritthausen) 99, 441.
- Paracumarsäure* (Hlasiwetz) 97, 150; — : Paraoxybenzoëssäure = Cumarsäure : Salicylsäure (v. Dems.) 97, 153.
- Paraffin*, Bestimmung des Gehaltes dess. im Wachs (Liësbodart) 98, 319.
- Paranaphtalin* (Fritzsche) 97, 292.

- Paraoxybenzoesäure* (Hlasiwetz) 97, 146 u. 153; (Hlasiwetz u. Barth) 99, 208; — aus Benzoë, Drachenblut, Aloë und Acaroidharz (v. Dens.) 99, 212.
- Pargasit*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Pasteur*, über die Niederschläge in den Weinen, 99, 332.
- Pastinaca opopanax* s. Opopanax.
- Payen*, Reindarstellung des Jodkaliums und sein Verhalten zur Stärke, 98, 214.
- Pechstein*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Pektolith* und *Osmolith* (v. Kobell) 97, 493.
- Pelouze, J.*, Wirkung der Metalloide auf Glas und Gegenwart von Alkalisulfaten in allen Gläsern des Handels, 97, 376; über Schwefelverbindungen, 97, 482; volumetrische Bestimmung des Eisens im Blute, 98, 58; über eine neue Verbindung des Wassers mit kohlen-saurem Kalk, 98, 125.
- Peltzer*, Jodirung organischer Verbindungen, 98, 57.
- Pennin*, über dens. (Wartha) 99, 84.
- Pentabrombenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 137.
- Pentabromphenylsäure* (Körner) 99, 142.
- Perjodide* organischer Basen (Tilden) 98, 245.
- Perlstein*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Persea gratissima*, Oel von — — (Oudemans) 99, 418.
- Petroleum* s. Steinöl.
- Pflanzen*, Assimilation complexer stickstoffhaltiger Körper durch dies. (Johnson) 99, 56; Jodgehalt ders. (Nadler) 99, 196.
- Pflanzenfarbstoffe* und Kohlehydrate, Wirkung von Essigsäureanhydrid auf dies. (Schützenberger) 97, 250; — s. a. Farbstoffe.
- Pfeffer, W. u. Fittig, R.*, über Dichlorglycid und dessen Verwandlung in Allylen, 98, 175.
- Phenose* (Carius) 98, 168.
- Phenylalkohol*, Substitutionsproducte dess. (Körner) 99, 139; Wirkung der Phosphorsäure auf dens. (Hlasiwetz u. Barth) 99, 220.
- Phenylformamid* (Hofmann) 97, 277.
- Phenylglykokoll* (Michaelson u. Lippmann) 97, 254.
- Phenylsäure*, die Ueberschmelzung ders. (Gernez) 99, 62; — gebromte, Einwirkung des Bromphosphors auf dies. (Körner) 99, 143.
- Phipson*, über das Vorkommen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Silicium im Gusseisen und deren Einfluss bei der Stahlbereitung nach Bessemer, 97, 316; über eine Ausscheidung von zweifach traubensaurem Kali aus Rothwein, 98, 63.
- Phloroglucin* (Hlasiwetz u. Barth) 97, 142; (Hlasiwetz) 97, 154; 98, 214; — aus Drachenblut und Gummigutt (Hlasiwetz u. Barth) 99, 212; — aus Gummigutt (v. Dens.) 98, 163; — und Jodwasserstoff (Hlasiwetz) 97, 154.
- Phloroglucin-Chinin*, (v. Dens.) 97, 156.
- Phonolith*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 267.

- Phosphor*, über Verbindungen dess. mit Kupfer (A bel) 97, 434; die Natur des weissen — (Baudrimont) 97, 491; Ueberschmelzung dess. (Gernez) 99, 60; —, Schwefel und Halogene, quantitative Bestimmung ders. in organischen Substanzen auf nassem Wege (Carius) 98, 39.
- Phosphorchlorid*, Zersetzung des Sulfobenzids durch dass. (Otto) 98, 204.
- Phosphorchlorür*, Einwirkung dess. auf niobsauren Aether (Frankland u. Duppa) 97, 227.
- Phosphornebel*, über dies. (Schmid) 98, 414.
- Phosphorsäureäther*, über dens. (Carius) 99, 252.
- Phosphorsäurehydrat* :: Thonerde und Eisenoxyd, Malakolith, schwach geglühtem, weissen Glimmer, englischem Porcellanthon, holländischem Pfeifenthon u. s. w. (Müller) 98, 16.
- Phosphortrichlorid*, Einwirkung dess. auf die Salze der aromatischen Monamine (Hofmann) 97, 267.
- Photographie*; gleichzeitige Einwirkung von Licht und Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für dies. die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten (Poitevin) 98, 233; ein vorzüglicher Entwickler in ders. (Schnauss) 98, 508; über verglaste Photographien (Maréchal u. du Motay) 98, 231.
- Phtalsäurealdehyd*, vorläufige Notiz über dass. (Kolbe u. Wirchin) 99, 479.
- Phyllocyanin* (Fremy) 98, 246.
- Phyllocyaninsäure* (v. Doms.) 98, 247.
- Phylloxanthin* (v. Doms.) 98, 246.
- Pisani, F., Trennung der Titansäure von der Zirkonerde, 97, 118; Chenevixit, ein neues Mineral, 98, 256; über einen schwarzen Spinell, 99, 128.
- Pläner Sandstein*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Platin*, Ruthenium, Rhodium und Iridium, Einwirkung ders. auf Chlorwasser, wässerige Lösungen der Hypochlorite, des Wasserstoffsüberoxyd und ozonisirten Sauerstoff (Schönbein) 98, 76.
- Poitevin, L. A., gleichzeitige Einwirkung von Licht und Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten, 98, 233.
- Porphyry*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 266.
- Pottasche*, Prüfung ders. auf einen Natrongehalt (Graeger) 97, 496.
- Preyer, W., das Curarin, der giftige Bestandtheil des Curare, 98, 228.
- Propargyläthyläther* (Liebermann) 98, 46.
- Propion*, Oxydationsproducte dess. (Wanklyn) 99, 423.
- Propionitril* (Engler) 97, 101.
- Propylen*, Oxydation dess. durch übermangansaures Kali (Truchot) 99, 476.
- Propylglykol* und Glycerin, Beziehungen des Isopropylalkohols zu dens. (Linnemann) 98, 97.
- Propylphycit* (Carius) 98, 168.

- Propylthycitsäure* (Carius) 98, 171.  
*Propylsäurealdehyd* (Michaelson) 97, 436.  
*Proteinkörper*, Bildung von Anilinfarben aus dens. (Erdmann) 99, 385.  
*Protocatechusäure* (Hlasiwetz) 98, 214; (Hlasiwetz u. Barth) 99, 217.  
*Pseudopurpurin* (Bolley) 99, 313.  
*Purpurin* (v. Dems.) 99, 308; Reduction dess. (v. Dems.) 99, 310; Möglichkeit der Umwandlung dess. in Alizarin (v. Dems.) 99, 321.  
*Pyrisomalsäure* (Kämmerer) 99, 147.  
*Pyrogallussäure*, Darstellung und Eigenschaften ders. (de Luynes u. Esperandieu) 97, 256.  
*Pyrophosphotriaminsäure* (Gladstone) 97, 366.

## Q.

- Quarz*, Bestimmung dess. in Silicatgemengen (Müller) 98, 14.  
*Quecksilber*, über die hydrometallurgische Gewinnung dess. (Wagner) 98, 23; — und Benzol (Campisi) 97, 448.  
*Quecksilberallyljodid* (Linnemann) 98, 350.  
*Quecksilbersublimat*, Darstellung von reinem — (Fleck) 99, 246.  
*Quecksilbersulfocyanid* (Hermes) 97, 477.  
*Quecksilbersulfocyanür* (v. Dems.) 97, 476.  
*Quercetin*, Vorkommen dess. in *Caltha vulgaris*. *Salisb.* (Rochleder) 98, 379.  
*Quintenyldiamin* (Hofmann) 97, 278.  
*Quintenyldiphenyldiamin* (v. Dems.) 97, 275.

## R.

- Radical*, schwefelhaltige, über dies. (Cahours) 98, 199.  
*Rammelsberg*, über die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns, 97, 174; die Krystallform der Lithionsalze und deren Isomorphie mit Natronsalzen, 97, 178; Chromsäure, das Anhydrid  $\text{CrO}_3$ , 97, 320.  
*Rathke*, B., die Entstehung der Unterschweifelsäure, 97, 56.  
*Rautenöl*, Cassiaöl, Guajaköl, Angelika- und Kümmelöl, Phenylalkohol, Wirkung der Phosphorsäure auf dies. (Hlasiwetz u. Barth) 99, 220.  
*Reichardt*, E., über die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten, 98, 458.  
*Reinecke* u. *Beilstein*, die Cyanüre der aromatischen Aldehyde, 98, 180.  
*Rembold*, O., Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl, 97, 124; über das Aloisol, 97, 124 u. 98, 210; Notiz über die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl, 98, 212.  
*Remelé*, Ad., Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans, 97, 193.  
*Renault*, B., neue Methode der quantitativen Analyse, anwendbar auf verschiedene Legirungen, 98, 221.



*Resorcin*, über dass. (Malin) 97, 185 u. 98, 355; — aus Acaroidharz (Hlasiwetz u. Barth) 99, 208; — und Phosphorsuperchlorid (Malin) 98, 358; — und Salpetersäure (v. Dems.) 98, 360; — und Schwefelsäure (v. Dems.) 98, 359; — und Succinylchlorür (v. Dems.) 98, 358.

*Resorcin-Ammoniak* (v. Dems.) 98, 358.

Reynoso, Alv., Anwendung des Thonerde- und Magnesiabiphosphats bei der Gewinnung des Zuckers, 97, 383.

*Rhodium*, Ruthenium, Platin und Iridium, Einwirkung ders. auf Chlorwasser, die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff (Schönbein) 98, 76.

Riche, A. u. P. Bérard, die Bromdevivate des Benzols und seiner Homologen, 98, 186.

Ritthausen, H., über Glutaminsäure, 99, 6 u. 454; Untersuchungen über einige Bestandtheile des Roggensaamens, 99, 439; die Bestandtheile des Weizenklebers, 99, 462.

Rochleder, F., Bestandtheile der Rosskastanienrinde, 97, 255; die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes, 98, 205; Notiz über die Blätter von Epacris, 98, 208; Vorkommen von Quercetin in *Calluna vulgaris* Salisb., 98, 379; zur Kenntniss des Luteolin, 99, 433.

*Roggen*, Untersuchungen über einige Bestandtheile des Saamens dess. (Ritthausen) 99, 439.

*Rohrzucker*, ein neues Unterscheidungs mittel zwischen Traubenzucker und dems. (Nicklès) 97, 439.

*Rosskastanienrinde*, Bestandtheile ders. (Rochleder) 97, 255.

*Rothwein*, eine Ausscheidung vom zweifach traubensaurem Kali aus dems. (Phipson) 98, 63.

*Rubidion*, Abscheidung dess. aus Salpeter-Mutterlaugen (Stolba) 99, 49.

*Ruthenium*, Platin, Rhodium und Iridium, Einwirkung ders. auf das Chlorwasser, die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff (Schönbein) 98, 76.

## S.

*Saalschlamm*, über die Gase, welche ders. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 452; über die Bestimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 471.

*Säuren*, titrirte, Anwendung ders. bei gewissen quantitativen Kohlensäurebestimmungen (Stolba) 97, 312.

*Sagapenum*, Acaroidharz, Opopanax, Myrrhe, Aldehydharz und Akrylharz, Zersetzungsproducte ders. durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Barth) 99, 207.

Saintpierre, C., Bildung der Trithionsäure durch freiwillige Zersetzung des sauren schwefligsauren Kalis, 98, 254.

*Salpetersäure*, rauchende, und Nordhäuser Schwefelsäure, ein energisches Oxydationsmittel (Dietzenbacher) 97, 252; Einwirkung ders. auf

- Diazobenzaminsäure** (Griess) 97, 373; Verhalten zu Benzylsulfhydrat und Metabenzylsulfhydrat (Märcker) 98, 109; — und salpetrige Säure, Einwirkung ders. auf Sulfoeyanide (Davy) 98, 239.
- Salpetrige Säure**, Einwirkung ders. auf Diazobenzaminsäure (Griess) 97, 374; — — aus Ammoniak (Wöhler) 98, 58.
- Salze**, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer), 97 124; — isomorphe, über Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Dems.) 98, 137; natürliche, die Ursache der rothen Färbung ders. (Göbel) 97, 6; phosphorsaure und arsensaure, Darstellung einiger krystallisirter (Debray) 97, 114.
- Salzlösungen**, gesättigte, über die Anwendung ders. zu Bestimmung der Dichte, der ihnen entsprechenden löslichen Körper (Stolba) 97, 503.
- Santonin**, Chlorverbindung dess. (Sestini) 99, 253.
- Sass**, F. Baron, Analyse des Ostseewassers zwischen der Insel Moon und Ehtland, 98, 251.
- Sauerstoff**, Darstellung dess. aus Chlorkalk (Stolba) 97, 309; Darstellung dess. (Winkler) 98, 340; — ozonisirter, Wasserstoffsperoxyd, Chlorwasser und die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, Einwirkung von Platin, Rhodium, Ruthenium und Iridium auf dies. (Schönbein) 98, 76; thätiger, das Auftreten dess. bei der langsamen Oxydation verdampfbarer organischer Materien (Schönbein) 98, 280; wasserfreier, Verhalten der flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette zu dems. (Schönbein) 99, 11; — und Wasserstoffsperoxyd, über dies. (Baudrimont) 98, 283.
- Sauerstoffgas** in Flaschen ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne zu füllen (Stolba) 97, 310.
- Sauerstoffsalze** und Licht, s. Licht und Sauerstoffsalze etc.
- Scoparin** (Hlasiwetz) 97, 124 u. 98, 213.
- Schalen**, platinplattirte, für chemische Laboratorien von Sy u. Wagner, Urtheil darüber (Stahlschmidt) 98, 320.
- Schepper**, Yssel de, s. Beilstein.
- Schiff**, H., über einige Amide der Toluyreihe, 98, 106.
- Schiff**, H. u. Becchi, E., über die Borsäureäther, 98, 182.
- Schlamm**, s. Saalschlamm.
- Schmelz** u. Beilstein, zur Kenntniss der Brenzschleimsäure und Salze ders., 98, 317.
- Schmidt**, Werner, Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Kupferlösungen, 98, 136; über die Phosphornebel, 98, 414.
- Schnauss**, ein vorzüglicher Entwickler in der Photographie, 98, 508.
- Schneider**, R., Verbindungen des Selens mit Zinn, 98, 236; Schwefelkalium-Schwefelquecksilber, 98, 238.
- Schönbein**, Beitrag zur näheren Kenntniss des Wasserstoffsperoxydes, 98, 65; die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf Chlorwasser, die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff, 98, 76; Bildung des Wasserstoffsperoxydes bei der langsamen Oxydation organischer Materien, 98, 257; über das Auftreten thätigen

- Sauerstoffs bei der langsamen Oxydation verdampfbarer organischer Materien, 98, 280; über das Verhalten der flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette zum wasserfreien Sauerstoff 99, 11; nachträgliche Angaben über den C-Gehalt des Bernsteins und einiger anderer Harze, 99, 19.
- Schorlemmer, über Amylverbindungen aus dem Steinöl, 98, 242; neue Kohlenwasserstoffe aus dem Kohlentheer, 98, 292; die Kohlenwasserstoffe des rohen Benzols, 99, 467; über Aethyl-Hexyläther, 99, 474.
- Schützenberger, P., über einige neue Derivate des Indigofins, 97, 157; Wirkung des Essigsäureanhydrids auf Kohlehydrat und Pflanzenfarbstoffe, 97, 250.
- Schunck, E., über die Farb- und Extractivstoffe des Urins, 97, 382; Abkömmlinge des Indigiblaus 98, 352.
- Schwefel, Bestimmung dess. in organischen Substanzen (Warren) 99, 393; Phosphor und Halogene, quantitative Bestimmung ders. in organischen Substanzen (Carrie) 98, 39.
- Schwefelalkalien in Mineralwässern, Anwendung von Nitroprussidnatrium zur Erkennung ders. (Béchamp) 98, 187.
- Schwefelammonium :: Uranoxydlösungen (Remelé) 97, 193; Anwendung dess. zur Bestimmung und Trennung des Urans (v. Doms.) 97, 210.
- Schwefelbaryum, Einwirkung dess. auf weingeistige Lösung von salpetersaurem Uran (v. Doms.) 97, 208.
- Schwefelcyanberyllium (Hermes) 97, 475.
- Schwefelcyanlithion (v. Doms.) 97, 475.
- Schwefelcyanquecksilber (v. Doms.) 97, 476; krystallisirtes (v. Doms.) 97, 480.
- Schwefelcyanthallium (v. Doms.) 97, 481.
- Schwefelcyanwasserstoffsäure (v. Doms.) 97, 466.
- Schwefelgehalt der Gläser des Handels (Pelouze) 97, 376.
- Schwefelindium, Verkauf dess. (Gerlach) 98, 384.
- Schwefelkalium, einfaches, und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, Einwirkung auf weingeistige Lösung von salpetersaurem Uran (Remelé) 97, 207.
- Schwefelkalium-Schwefelquecksilber (Schneider) 98, 238.
- Schwefelkohlenstoff, Einwirkung des Zinkäthyls auf dens. (Grabowski) 97, 122; das Lösungsvermögen dess. (Gore) 98, 238; Einwirkung von Zinkäthyl auf dens. (Grabowski) 98, 361.
- Schwefelsäure, Nordhäuser, und rauchende Salpetersäure, ein energisches Oxydationsmittel (Dietzenbacher) 97, 252; krystallisirbare Essigsäure und Naphtalin, die sogenannte Ueberschmelzung ders. (Gernoz) 99, 61.
- Schwefelsäurebildungsprocess (Weber) 97, 487.
- Schwefelsäure-Harnsäure, Zusammensetzung ders. und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100° C. (Löwe) 97, 108.

- Schwefelschlamm*, Saatzer-, Analyse dess. (Fresenius) 98, 321.
- Schwefeltantal* (Marignac) 99, 40.
- Schwefelverbindungen*, über (Pelouze) 97, 482.
- Schwefelwasser* von Fumades (source Thérèse), Analyse dess. (Béchamp) 98, 189.
- Schweflige Säure* :: Iridiumoxydhydrat (Birnbäum) 98, 32; neue Darstellungsweise ders. (Stolba) 99, 54.
- Schweiss und Harn*, Auftreten des Jods in dens. nach Jodgenuss (Nadler) 99, 205.
- Seetang*, das Goëmin, eine neutrale Substanz aus dems. (Blondeau) 98, 249.
- Seladonit* (Haushofer) 97, 362.
- Selen*, Verbindungen dess. mit Zinn (Schneider) 98, 236.
- Selenzinverbindungen* (v. Dems.) 98, 236.
- Sell, E., ein Oxydationsproduct des Erythrit, 97, 251.
- Sell, E. u. E. Lippmann, Einwirkung des Quecksilberäthyls auf monobromessigsäures Aethyl, 99, 431.
- Semmel*, chemisches Verhalten des rothen Farbstoffs auf ders. (Erdmann) 99, 393.
- Sestini, T., Chlorverbindungen des Santonins, 99, 253.
- Shepard, C. U., Syhedrit, ein neues Mineral, 97, 59.
- Silber* und Gold aus Südamerika (Forbes) 97, 248; —, Gold und Platin, über die Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 258.
- Silberchlorür*, Einwirkung von Licht und Sauerstoffsalzen auf das violette —, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten (Poitevin) 98, 233.
- Silberoxyd*, Bestimmung dess. als metallisches Silber (Classen) 97, 217; bromglykolsäures —, das saure Zersetzungsproduct dess. (Debus) 97, 440; glyoxylsäures — (v. Dems.) 99, 131.
- Simpson, M., Tricarbalylsäure, 97, 432.
- Silicate*, Bemerkungen über die Formeln ders. und Zusammensetzung des Lievrits (Städeler) 99, 70; basische — (v. Dems.) 99, 82; neutrale und saure — (v. Dems.) 99, 83; über einige künstliche — (Haushofer) 99, 241.
- Silicatgemenge*, Bestimmung des Quarzes in dens. (Müller) 98, 14.
- Silicium*,  $\alpha$  u.  $\beta$ -, das Verkennen ders. im Gusseisen und deren Einfluss bei der Stahlbereitung nach Bessemer (Phipson) 97, 316.
- Siliciummethyl* und Kieselsäuremethyläther, über dies. (Friedel u. Crafts) 98, 124.
- Siliciumsäure*,  $\alpha$  u.  $\beta$ - (Städeler) 99, 76.
- Silicononylhydrat*, ein neuer Alkohol, in welchem Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist (Friedel u. Crafts) 98, 53.
- Silico-* und Titanotriamine (Hofmann) 98, 94.
- Smaragd*, über das Färbende in dems. (Wöhler) 98, 126.

- Sommaruga, Erwin Frh. v.**, Aequivalente von Kobalt und Nickel, 98, 381.
- Sonnenlicht**, Farbenwechsel dess., chromometrische Studien (Müller) 99, 349.
- Soole und Soolenmutterlauge von Hall in Tyrol**, Analyse ders. (Barth) 97, 121.
- Spectralanalyse**, Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Cl, Br u. J in geringster Menge (Mitscherlich) 97, 218; Nachweis der Alkalien (Belohoubek) 99, 235; Beobachtungen über die Erbinerde (Bahr u. Bunsen) 99, 276.
- Speisen**, Vorkommen des Rothwerdens ders. (Erdmann) 99, 394; specielle Beschreibung der Bedingungen des Rothwerdens ders. (v. Dems.) 99, 399.
- Spinell**, schwarzer (Pisani) 99, 128.
- Spittgerber, D. E.**, über die Färbung des Glases, 98, 121.
- Spongia usta** und Badeschwamm, Jodgehalt ders. (Nadler) 99, 200.
- Städeler, G.**, Constitution des Topases, 99, 65; Zusammensetzung des Lievrits und Bemerkungen über die Formeln der Silicate, 99, 70.
- Stärke**, Verhalten reinen Jodkaliums zu ders. (Payen) 98, 214.
- Stahl** und Gusseisen, über die in schmelzendem — enthaltenen Gase (Cailletet) 97, 443.
- Stahlbereitung nach Bessemer**, Einfluss des  $\alpha$  u.  $\beta$ -Silicium im Gusseisen bei ders. (Phipson) 97, 316.
- Stahlschmidt**, Urtheil über die platin-plattirten Schalen von Syu. Wagner, 98, 320.
- Stearin**, Oleïn und Palmitin, vergleichungsweise Verseifbarkeit der flüssigen und starren Glyceride ders. (Bolley) 99, 325.
- Stein, W.**, zur Kenntniss des Morindins und Morindons, 97, 234; über Grönhartin, einen wahrscheinlich mit Taigussäure identischer Farbstoff, 99, 1.
- Steinkohlentheer**, feste Kohlenwasserstoffe dess. (Fritzsche) 97, 290; s. a. Kohlentheer.
- Steinöl**, Amylverbindungen aus dems. (Schorlemmer) 98, 242.
- Stenhouse, J.**, über Morindon, 98, 127; Oxyypikrinäther (Styphninäther) 98, 242.
- Stenhouse, J. u. H. Müller**, zur Kenntniss der Chrysamminsäure, 99, 426; s. a. Müller, H.
- Stückoxyd**, Reduction dess. durch metallisches Kupfer bei organischen Analysen (Thorp) 99, 474.
- Stückstoff**, Ersetzung des Wasserstoffs durch dens. (Griess) 97, 369; Gehalt der Ackererden an dems. (Müller) 98, 12; — in organischen Verbindungen, Ersetzung des Wasserstoffs durch dens. (Griess) 98, 310.
- Stolba, Fr.**, Darstellung von Sauerstoffgas aus Chlorkalk, 97, 309; Verfahren, Glasflaschen von beliebigen Dimensionen mit Sauerstoff-

- gas oder mit andern Gasen ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne zu füllen, 97, 310; die Anwendung titrirter Säuren bei gewissen quantitativen Kohlensäurebestimmungen, 97, 312; die Anwendung gesättigter wässriger Lösungen zur Bestimmung der Dichte der ihnen entsprechenden löslichen Körper, 97, 503; Kolbenputzer für quantitative Bestimmungen, 99, 45; Bildung von kalihaltigem anderthalb-kohlensauren Natron, 99, 46; Abscheidung von Rubidion aus Salpetermutterlaugen, 99, 49; Anwendung des Paraffins zu gewissen Krystallisationsversuchen, 99, 53; neue Darstellungsweise der schwefligen Säure, 99, 54; Fällung des Nickels als Schwefelnickel, 99, 53.
- Strahlstein*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 263.
- Strontian*, Baryt und Bleioxyd, Löslichkeit der salpetersauren Salze dieser (v. Hauer) 98, 143.
- Styphninäther* (Stenhouse) 98, 242.
- Sublimation* einiger Körper in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 257.
- Succinylchlorid* :: Bittermandelöl (Rembold) 97, 124.
- Succinylchlorür*, Einwirkung dess. auf Bittermandelöl (v. Dems.) 98, 212.
- Sulfate* in den Gläsern des Handels (Pelouze) 97, 376; (Splittgerber) 98, 121.
- Sulphhydrate* und Sulfide des Calciums und Magnesiums (v. Dems.) 97, 484.
- Sulfide*, lösliche, Wirkung ders. auf Kalk- und Magnesiasalze (Pelouze) 97, 482; — und Sulphhydrate des Calciums und Magnesiums (v. Dems.) 97, 484.
- Sulfobenzid*, Zersetzung dess. durch Phosphorchlorid (Otto) 98, 204.
- Sulfocyanide*, Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf dies. (Davy) 98, 239.
- Sulphanilsäure* (Hofmann) 97, 274.
- Syhedrit*, ein neues Mineral (Shepard) 97, 59; Analyse dess. (Tyler) 97, 60.

## T.

- Tantal*, Verbindungen dess. (Marignac) 99, 33; Atomgewicht dess. (v. Dems.) 99, 33.
- Tantalchlorür* (v. Dems.) 99, 40.
- Tantalgruppe-Mineralien*, die Säuren ders. (Blomstrand) 97, 37.
- Tantalate*, eigentliche (v. Dems.) 97, 46.
- Tantalit* von Schweden (Marignac) 97, 463; — und Columbit, Zusammensetzung ders. (Hermann) 99, 28.
- Tantalite* (Blomstrand) 97, 46.
- Tantalosilicate* (v. Dems.) 97, 46.
- Tantalsäure*, Trennung der Niobsäure von ders. (Marignac) 97, 461; Zusammensetzung ders. (v. Dems.) 99, 34.

- Teraphtalsäure* (Glinzer u. Fittig) 98, 55; — und Toluylsäure, Oxydationsproducte des Xylols (Beilstein u. Yssel de Schepper) 99, 379.
- Terreil, A., Krystallformen des Antimonoxyds und seine Verbindungen mit Natron, 98, 154.
- Tetraäthylammonium*, Verbindungen dess. mit Chlor und Jod (Tilden) 98, 245.
- Tetrabrombenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 137; (Körner) 99, 144.
- Tetrasiliciumsäure* (Städeler) 99, 79.
- Teyler, T. W., Analyse eines Kalk-Mangan-Carbonats: Calcimangit, 97, 126.
- Thallium*, Alkoholate und Phosphate dess. (Lamy) 98, 35.
- Thalliumäthylalkohol* (v. Dems.) 98, 35.
- Thalliumamylalkohol* (v. Dems.) 98, 35.
- Thalliummethylalkohol* (v. Dems.) 98, 35.
- Thialdinsalze*, einige ders. (Brusewitz u. Cathander) 98, 315.
- Thierkohle*, über die Gase, welche dies. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 435.
- Thionchlorür* (Würtz) 99, 255.
- Thomsonit*, Faroëolith und Franklinit, über dies. (v. Kobell) 98, 129.
- Thon*, über die Gase, welche ders. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 422; über die Bestimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 470.
- Thonerde*, über die Bestimmung der von ders. absorbirten Gasarten (v. Dems.) 98, 469; über gegossene schwefelsaure — (Fleck) 99, 243; Eisenoxyd, Malakolith, Glimmer, englischer Porzellanthon, holländischer Pfeifenthon, kalireiche Thone, silurischer Alaunschiefer, Feldspathpulver, Bergleder, Granaten etc. :: Phosphorsäurehydrat (Müller) 98, 16.
- Thonerdebiphosphat* und Magnesiabiphosphat, Anwendung ders. bei der Zuckergewinnung (Reynoso) 97, 383; Anwendung dess. bei der Gewinnung des Zuckers (Kessler-Desvignes) 97, 384.
- Thonerdehydrat*, über die Gase, welche dass. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 444.
- Thonerde-Kalk-Phosphat*, wasserhaltiges, ein neues Mineral (Church) 97, 365.
- Thonerdesilicat* (Haushofer) 99, 243.
- Thorerde*, Trennung der Zirkonerde von ders. (Hermann) 97, 339; Zirkonerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd, Trennung dieser (v. Dems.) 97, 341.
- Thorp, W., über die Reduction des Stickoxyds durch metallisches Kupfer bei organischen Analysen, 99, 474.
- Thymotid* und Thymotinsäure (Naquet) 98, 304.
- Thymotinsäure* und Thymotid, über dies. (v. Dems.) 98, 305.
- Tilden, W. A., über die Perjodide organischer Basen, 98, 245.

- Titan*, über metallisches — (Merz) 99, 175.
- Titanchlorid* :: gegen Wasser (v. Dems.) 99, 171.
- Titano- und Silicotriamine* (Hofmann) 98, 94.
- Titansäure*, Trennung ders. von der Zirkonerde (Pisani) 97, 118; Scheidung der Zirkonerde von ders. und einigen anderen Substanzen, sowie Prüfung des Aeschynit auf einen Zirkonerdegehalt (Hermann) 97, 337; zur Kenntniss ders. (Merz) 99, 157; oxalsaure Ammoniak — :: kohlsaurem Ammoniumoxyd (Hermann) 97, 338.
- Titansäurenitrat* (Merz) 99, 168.
- Titansäurephosphat* (v. Dems.) 99, 170.
- Titansäuresulfat* (v. Dems.) 99, 166.
- Tolallylsulfür* (Märcker) 98, 111.
- Toluidin*, Derivate dess. (Schiff) 98, 106; (Jaillard) 98, 296.
- Toluol* (Warren) 97, 53; Abkömmlinge dess. (Glinzer u. Fittig) 98, 53; schwefelhaltige Derivate dess. (Märcker) 98, 108.
- Toluylendiamin*, Derivate dess. (Schiff) 98, 107.
- Toluylreihe*, einige Amide ders. (v. Dems.) 98, 106.
- Toluylsäure* und Terephtalsäure, Oxydationsproducte des Xylols (Beilstein u. Yssel de Schepper) 99, 379; —, Benzoë-, Xyl- und Zimmtsäure, Synthese ders. (Kekulé) 99, 377.
- Topas*, Constitution dess. (Städeler) 99, 65; Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 264.
- Torf*, über die Gase, welche ders. beim Erhitzen liefert (Blumtritt) 98, 429; über die Bestimmung der von dems. absorbirten Gasarten (Reichardt) 98, 465.
- Toussaint*, Bestimmung der Chlorsäure und chlorigen Säure, 99, 58.
- Trachyt*, Verhalten dess. in hoher Temperatur (Elsner) 99, 267.
- Traubensaures Kali* als Ausscheidung aus Rothwein (Phipson) 98, 63.
- Traubenzucker*, ein neues Unterscheidungsmittel zwischen dems. und Rohrzucker (Nicklès) 97, 439.
- Tremolit*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 264.
- Triäthylamin*, Verbindung dess. mit Chlor und Jod (Tilden) 98, 245.
- Triäthylphosphinoxyd*, Darstellung dess. (Carius) 99, 251.
- Triäthyl-Propylphycit* (v. Dems.) 98, 171.
- Triamin-Kobaltoxyd*, salpetrigsaures (Erdmann) 97, 412.
- Tribrombenzoësäure* (Griess) 97, 373.
- Tribrombenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 137.
- Tribromisopropylbromür* (Linnemann) 98, 102.
- Tribromphenylsäure* (Körner) 99, 112.
- Tricarballylsäure*, Synthese, Aether und Salze ders. (Simpson) 97, 432.
- Trichloranilin*, Reductionsproduct des Trichlornitrobenzols (Kohl) 99, 372; — (Lesimple) 99, 382.



- Trichlorbenzol*, Darstellung dess. (Lesimple) 99, 381.  
*Trichlorhydrin* (Linnemann) 98, 100; — der Phenose (Carius) 98, 172.  
*Trichlorsantonin* (Sestini) 99, 253.  
*Trichlornitrobenzol* (Kohl) 99, 371; (Lesimple) 99, 382.  
*Trijodbenzol* und *Bijodbenzol* (Kekulé u. Mayer) 99, 135.  
*Trijodphenylsäure* (Körner) 99, 143.  
*Trinitromethyltoluol* (Glinzer u. Fittig) 98, 55.  
*Trinitrooxybenzoësäure* (Griess) 97, 373.  
*Trisiliciumsäure*,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  (Städeler) 99, 78.  
*Trithionsäure*, Bildung ders. durch freiwillige Reduction des sauren schwefligsauren Kalis (Saintpierre) 98, 254.  
Troost, L., über das Zirkonium, 97, 171.  
Truchot, P., über die Verbindungen des Chlorwasserstoff-Glycid mit den chlorirten wasserfreien Säuren, 97, 437; Oxydation der Radicale der zweiatomigen Alkohole durch übermangansaures Kali, 99, 476.  
Tschermak, G., Alloklas, ein neues Mineral von Orawicza im Banat, 97, 125.  
*Tschernkinit*, Zusammensetzung dess. (Hermann) 97, 345.  
*Turmalin*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 264.  
Tyler, W. S., Analyse des Syhedrit, 97, 60.  
*Tyrosin*, über dass. (Barth) 97, 441.

## U.

- Ueberschmelzung*, über sogenannte — (Gernez) 99, 59.  
*Ueberschwefelblausäure* (Hermes) 97, 481.  
Ullgren, Cl., Bestimmung des Indigblaus im Indigo, 97, 56.  
*Umbelliferon*, über dass. (Hlasiwetz u. Grabowski) 99, 225; — u. Jodwasserstoff (v. Dens.) 99, 230.  
*Umbellsäure* (v. Dens.) 99, 227.  
Unger, Gehalt altägyptischer Ziegel an organischen Körpern, 98, 380.  
*Unterschwefelsäure*, Entstehung ders. (Rathke) 97, 56.  
*Uran*, Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen dess. (Remelé) 97, 193; Bestimmung und Trennung dess. mittels Schwefelammonium (v. Dens.) 97, 210; maassanalytische Bestimmung dess. mittels Chamäleon (Belohoubek) 99, 231; zur Kenntniss der Fluorverbindungen dess. (Bolton) 99, 269.  
*Uranbifluorid* und *Uranoxyfluorid* (v. Dens.) 99, 269; Doppelverbindungen ders. (v. Dens.) 99, 270.  
*Uranlösungen*, Einwirkung verschiedener Sulfurete darauf (Remelé) 97, 207.  
*Uronoxyd*, Chromoxyd und Kupferoxyd, über die Flüchtigkeit ders. in der Weissglühhitze (Elsner) 99, 260; salpetersaures —, Einwirkung

von Schwefelkalium, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, Schwefelbaryum auf dass. (Remelé) 97, 208.

*Uranoxydlösung* :: Schwefelammonium (v. Dems.) 97, 193; :: schwefligsaurem Ammoniak und Darstellung von Uranroth aus dem durch schwefligsauren Ammoniak erhaltenen Niederschlag (v. Dems.) 97, 214.

*Uranoxysulfuret* (v. Dems.) 97, 196; krystallisirtes —, blutrothes — (v. Dems.) 97, 203.

*Uranoxysulfuret-Schwefelbaryum* (v. Dems.) 97, 209.

*Uranroth* (v. Dems.) 97, 201; Darstellung dess. (v. Dems.) 97, 214.

*Urin*, die Farb- und Extractivstoffe dess. (Schunck) 97, 382; s. a. Harn.

## V.

*Valentiner, W.*, Analyse der Mineralwässer Ober-Brunnen und Mühl-Brunnen von Ober-Salzbrunn in Schlesien, 99, 91.

*Valerodichlorhydrin* (Truchot) 97, 438.

*Vegetable Fallow* (Minjak-Fakawang) (Oudemans) 99, 415.

*Vergnette-Lamotte, de*, über Conservirung und Verbesserung der Weine, 99, 334.

*Verseifbarkeit* der flüssigen und starren Glyceride des Palmitins, Stearins und Oleïns (Bolley) 99, 325.

*Vesuvian* (Egeran), Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 264.

*Violette, H.*, über die Harze, 99, 473.

*Vogel, A.*, über den Milch- und Essigsäuregehalt des Biers, 98, 382.

*Vogel, M.*, über wasserlösliches Anilinblau, 97, 87.

*Vohl, H.*, das Verhalten der Chlorderivate des Benzols zu rauchender Salpetersäure, 99, 371.

## W.

*Wachs*, Bestimmung des Paraffingehaltes dess. (Liès-Bodart) 98, 319.

*Wärme*, Wirkung ders. auf Eisenoxydhydrat und Wasser (Davies) 98, 250; Wirkung ders. auf Acetylen, Aethylen, Aethylenhydrir und gemischte Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 98, 287—292.

*Wagner, Rud.*, Beitrag zum Nachweise der Alkaloide, 97, 510; zur Kenntniss und quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren, 99, 294; über hydrometallurgische Quecksilbergewinnung, 98, 23.

*Wanklyn, A.*, Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumäthyl, 97, 442; neue Entstehungsweise organo-metallischer Verbindungen, 98, 240; Oxydationsproducte des Propions, 99, 423.

*Wanklyn, A. u. T. Chapman*, über das Magnesium, 98, 237; Bereitung des Aethylamins, 99, 57; Oxydation des Aethylamins, 99, 471; Oxydationsproducte des schwefelsauren Aethylamins, 99, 480.

- Waringtonit* (Maskelyne) 97, 190.
- Warren, C. M., über die flüchtigen Kohlenwasserstoffe, 97, 50; 98, 284 und 99, 475; Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen, 99, 383.
- Wartha, N., über den Pennin, 99, 84; Zusammensetzung des Wiserin 99, 88; einige Bestandtheile des Emser Mineralwassers, 99, 90.
- Wasser*, Jodgehalt dess. (Nadler) 99, 196.
- Wasserstoff*, Ersetzung dess. durch Stickstoff (Griess) 97, 369; — in organischen Verbindungen durch Stickstoff (v. Dems.) 98, 310.
- Wasserstoffsuperoxyd*, Darstellung dess. (Hoffmann) 97, 512; Beitrag zur Kenntniss dess. (Schönbein) 98, 65; ozonisirter Sauerstoff, Chlorwasser und wässrige Lösungen der Hypochlorite, Einwirkung des Platins, Iridiums, Rutheniums und Rhodiums auf dies. (v. Dems.) 98, 76; Bildung dess. bei der langsamen Oxydation organischer Materien (v. Dems.) 98, 257; — und Sauerstoff, über dies. (Baudrimont) 98, 283.
- Weber, Rud., über den Process der Schwefelsäurebildung, 97, 487.
- Wein*, neue Bestandtheile dess. (Brücke) 98, 382; zur Analyse dess. (Bolley) 99, 327.
- Weine*, über die Niederschläge in dens. (Phipson) 98, 63; (Pasteur) 99, 332; Conservirung und Verbesserung ders. (de Vergnette-Lamotte) 99, 334.
- Weinsäure*, über die Basicität ders. (Frisch) 97, 278.
- Weiske, H., über den Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens, 98, 479.
- Weizenkleber*, über die Bestandtheile dess. (Ritthausen) 99, 462.
- Wilde, P. de, die Darstellung von Acetylen, 99, 128.
- Winkler, Cl., die colorimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel, 97, 414; Darstellung von Sauerstoff, 98, 340; Reinigung des Graphits, 98, 343; über Indiumgewinnung, 98, 344.
- Wirchin, G. s. Kolbe.
- Wiserin*, Zusammensetzung dess. (Wartha) 99, 88.
- Wöhler, salpetrige Säure aus Ammoniak, 98, 58; über das Färbende im Smaragd, 98, 126; Laurit, ein neues Mineral aus Borneo, 98, 226.
- Wolfram*, Chlorüre dess. (Debray) 98, 155.
- Wolframsäure*, Aether ders. (Maly) 97, 255; 98, 196.
- Wollastonit* (Tafelspath), Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 264.
- Woods, Th., Thermisches Aequivalent des Magnesiums, 97, 187.
- Woodwartit*, ein neues Mineral aus Cornwall (Church) 98, 251.
- Würtz, eine neue Klasse zusammengesetzter Harnstoffe, 98, 302; das Thionchlorür, 99, 255; s. a. Deville.

## X.

*Xanthanwasserstoffsäure* (Hermes) 97, 481.

*Xantorrhoea hastilis* s. *Acaroidharz*.

*Xylol* (Riche u. Bérard) 98, 187; (Warren) 97, 54; (Glinzer u. Fittig) 98, 55; Umwandlung dess. in Toluyl- und Terephtalsäure (Beilstein u. Yssel de Schepper) 99, 378.

*Xylylalkohol* (Rembold) 98, 211.

*Xylylsäure*, Benzoë-, Toluyl- und Zimmtsäure, Synthese ders. (Kekulé) 99, 377.

## Y.

*Yttererde* und *Erbinerde*, über dies. (Bahr u. Bunsen) 99, 274; Cerbasen und Eisenoxyd, Trennung der Zirkonerde von dens. (Hermann) 97, 340.

*Ytrophosphat* (Wartha) 99, 89.

*Ytrotantalate* (Blomstrand) 97, 46.

## Z.

*Ziegel*, altägyptische, Gehalt ders. an organischen Körpern (Unger) 98, 380.

*Zimmtsäure*, Benzoë-, Toluyl- und Xylylsäure, Synthese ders. (Kekulé) 99, 378.

*Zinin*, N., Beobachtungen über Benzoin, 98, 495.

*Zink*, Verfahren dass. auf *chemischem* Wege mit den brillantesten Farbenüberzügen zu versehen (Böttger) 98, 29; Hochätzen dess. auf *galvanischem* Wege (v. Dems.) 98, 31

*Zinkäthyl*, Einwirkung dess. auf Schwefelkohlenstoff (Grabowski) 97, 122; 98, 361.

*Zinkoxyd*, Ammoniumoxyd und Wasser, über eine natürliche Verbindung ders. (Malaguti) 97, 511; (Müller) 99, 256; — Nickeloxyd und Magnesia, schwefelsaure Löslichkeit ders. (v. Hauer) 98, 147.

*Zinkoxyniobfluorid* (Marignac) 97, 457.

*Zinn*, gediegen — (Forbes) 97, 247; Verbindungen des Selens mit dems. (Schneider) 98, 236.

*Zinnbleilegirungen*, über die Aufnahme des Sauerstoffs von dens. (Bolley) 99, 330.

*Zinnober*, Bildung dess. auf nassem Wege (Fleck) 99, 247.

*Zirkone*, spezifische Gewichte ders. (Hermann) 97, 326.

*Zirkonerde*, spezifisches Gewicht ders. (v. Dems.) 97, 328; Darstellung ders. (v. Dems.) 97, 330; Trennung ders. von den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde (v. Dems.) 97, 340; Trennung ders. von der Thorerde (v. Dems.) 97, 339; Scheidung ders. von Titansäure und einigen anderen Substanzen, sowie Prüfung des Aeschynits auf

- einen Gehalt an — (Hermann) 97, 337; —, Titansäure, Thorerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd, Trennung dieser (v. Doms.) 97, 341; salzsaure — :: gegen schwefelsaures Kali (v. Doms.) 97, 336; oxalsaure Ammoniak-Zirkonerde :: gegen kohlenensaures Ammoniumoxyd (v. Doms.) 97, 337.
- Zirkonium*, über dass. (Troost) 97, 171; krystallisirtes u. amorphes — (v. Doms.) 97, 173.
- Zoisit*, Verhalten dess. bei sehr hohen Temperaturen (Elsner) 99, 264.
- Zucker*, Anwendung des Thonerde- und Magnesiabiphosphats bei der Gewinnung dess. (Reynoso) 97, 383; (Kessler-Desvignes) 97, 384.
- Zuckerähnliche Körper*, Versuche über die Synthese ders. (Carius) 98, 168.
-