

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNTER BAND.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 1.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

INHALT

des ersten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

	Seite
H. Kolbe: Die Aufgaben der Mineralchemie	1
Gustav Hüfner: Ueber die Identität des natürlichen mit den synthetisch dargestellten Leucinen	6
J. Annaheim: Ueber einige Derivate des Oxyulfobenzids	14
Heinrich Byk: Die isomeren Bernsteinsäuren	19
H. Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung ...	30
B. Rathke: Ueber die Krystallformen des trithionsauren und selen-trithionsauren Kalis	33
Justus von Liebig: Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft	35

Zweites und drittes Heft.

Justus von Liebig: Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft. (Fortsetzung)	49
A. Kenngott: Ueber den Isomorphismus verschieden zu- sammengesetzter Körper	77

	Seite
F. O. Pazschke: Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins	82
Peter Griess: Ueber einige neue Zersetzungsprodukte der Diazobenzoesäure	102
L. Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen	108
A. Kenngott: Ueber die Zusammensetzung des Chabacit	123
H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate	134
L. Glutz: Neue Abkömmlinge des Acetons	141
W. Hoffmeister: Ueber Phenyläther	143
Robert Otto: Ueber die Darstellung von Acetonen mittelst Quecksilberdiphenyl	144

Viertes und fünftes Heft.

Dr. C. Clemm: Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben	145
Dr. Robert Otto: Ueber einige Derivate des Quecksilberdiphenyls des Quecksilberditolyls und Quecksilberdinaphtyls	179
Prof. Dr. A. Petzold: Ueber den Krapp	186
Dr. Friedrich Rochleder: Ueber einige Farbstoffe aus Krapp	193
Friedrich Goppelsroeder: Ueber eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwässern Basels	198
Dr. Aug. Schwarzer: Ueber die Umwandlung der Stärke durch Malzdiastase	212
Prof. F. Sandberger: Ueber Glaukopyrit, ein neues Mineral	230
Peter Griess: Ueber einige neue Abkömmlinge aromatischer Amidosäuren	233
Dr. L. Glutz: Ueber Persulfocyanensäure und Pseudoschwefelcyan	236

Sechstes und siebentes Heft.

Seite

Dr. L. Glutz: Ueber Persulfocycansäure und Pseudo-schwefelcyan (Fortsetzung)	241
Dr. Henry E. Armstrong: Ueber die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf einige Chlor- und Schwefelverbindungen	244
Dr. Mohr: Ueber den Vorgang bei der chemischen Verbindung	263
A. Basaroff: Directe Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak	283
H. Kolbe: Ueber einige Abkömmlinge des Cyanamids	288
Oscar Loew: Ueber Hydrogenium-Amalgam	307
Justus von Liebig: Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft (Fortsetzung)	312

Achtes und neuntes Heft.

Justus von Liebig: Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft (Fortsetzung und Schluss)	337
Dr. B. Schmitt und Dr. H. von Gehren: Ueber Fluorbenzoësäure und Fluorbenzol	394
Dr. Th. Kempf: Ueber die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen	402
Carl Than: Ueber die Bildung des Ozons bei raschen Verbrennungen... ..	415
Spieß: Verhalten des übermangansäuren Kalis gegen Schwefelsäure	421
Fr. von Kobell: Ueber den Rabdionit, eine neue Mineralspecies und einen lithionhaltigen sogenannten Asbolan	423
Karl Knapp: Zur Theorie der Flamme	428
P. Clamor Marquart: Ueber die Polybromide der Tetraammoniumbasen	429

Zehntes Heft.

P. Clamor Marquart: Ueber die Polybromide der Tetraammoniumbasen (Fortsetzung)	433
Dr. Friedrich Rochleder: Ueber einige Bestandtheile der Früchte von <i>Cerasus acida</i> Borekh	436

	Seite
R. Hermann: Ueber Zusammensetzung des Lawrowits und über Vanadiolith, ein neues Mineral	442
Derselbe: Ueber die wahrscheinliche Identität von Lax- mannit und Vauquelinit, sowie über Phosphorchromit, ein neues Mineral	447
Fr. Pfannkuch: Ueber Diphenyl (Vorläufige Notiz) ...	451
Gustav Wunder: Ueber die Bildung von Krystallen in der Borax- und Phosphorsalzperle	452

Den Mitarbeitern an diesem Journal muss es selbstverständlich frei stehen, in ihren Abhandlungen diejenigen chemischen Symbole und Atomgewichte zu gebrauchen, welche jeder für die richtigen hält. Um aber nicht jedesmal besonders notiren zu müssen, welche Bedeutung die in den Abhandlungen vorkommenden Symbole haben, empfiehlt die Redaction den Mitarbeitern zum vorzugsweisen Gebrauch die in nachstehender Liste verzeichneten Atomgewichte und Symbole. Es wird dann nur denjenigen Abhandlungen, worin jene Symbole für andere Atomgewichte gewählt sind, und wo in dieser Tabelle nicht enthaltene Symbole vorkommen, über die Bedeutung derselben eine Erklärung beizufügen sein.

Aluminium	Al = 27,4	Cerium	Ce = 92
Aluminiumchlorid .	AlCl ₃	Ceroxydul	CeO
Antimon	Sb = 122	Chlor	Cl = 35,5
Arsen	As = 75	Chrom	Cr = 52,2
Barium	{Ba = 68,5	Chromchlorid . . .	CrCl ₃
Bariumchlorid . . .	{Ba = 137,0	Didym	Di = 95
BaCl		Didymoxyd	DiO
BaCl ₂		Eisen	Fe = 56
Beryllium	Be = 9,2	Eisenchlorür	FeCl ₂
Berylliumchlorid .	BeCl ₂	Eisenchlorid	FeCl ₃
Blei	Pb = 207	Fluor	{F = 19
Bleichlorid	PbCl ₂	F = 38	
Bor	B = 11	Fluorwasserstoff . .	HF
Borchlorid	BCl ₃	Kaliumfluorhydrat .	KFH
Brom	Br = 80	Gold	Au = 197
Cadmium	Cd = 112	Goldchlorid	AuCl ₃
Cadmiumchlorid . . .	CdCl ₂	Indium	In = 72
Calcium	{Ca = 20	Indiumoxyd	InO
Chlorecalcium	{Ca = 40	Jod	J = 127
CaCl		Iridium	Ir = 198
CaCl ₂		Iridiumchlorid . . .	IrCl ₄

II

Kalium	K = 39	Schwefel	S = 32
Kobalt	Co = 60	Selen	Se = 79
Kobaltchlorür . . .	CoCl ₂	Silber	Ag = 108
Kohlenstoff	C = 12	Silicium	Si = 28
Kupfer	Cu = 63,4	Siliciumchlorid . . .	SiCl ₄
Kupferchlorid . . .	CuCl ₂	Stickstoff	N = 14
Lanthan	La = 92	Strontium	{Sr = 44
Lanthanoxyd	LaO		{Sr = 88
Lithium	Li = 7	Chlorstrontium . . .	{SrCl
Magnesium	Mg = 24		{SrCl ₂
Chlormagnesium . . .	MgCl ₂	Tantal	Ta = 182
Mangan	Mn = 55	Tantalchlorid	TaCl ₅
Manganchlorür . . .	MnCl ₂	Tellur	Te = 128
Molybdän	Mo = 96	Thallium	Tl = 204
Molybdänchlorid . .	MoCl ₅	Thalliumchlorür . . .	TlCl
Natrium	Na = 23	Titan	Ti = 50
Nickel	Ni = 58	Titanchlorid	TiCl ₄
Nickelchlorür	NiCl ₂	Uran	U = 120
Niobium	Nb = 94	Uranoxychlorid . . .	(UO)Cl
Niobchlorid	NbCl ₅	Vanadium	V = 51,8
Osmium	Os = 200	Vanadinsäure	V ₂ O ₅
Osmiumchlorid	OsCl ₄	Wasserstoff	H = 1
Palladium	Pd = 106	Wismuth	Bi = 210
Palladiumchlorid . . .	PdCl ₄	Wismuthoxyd	Bi ₂ O ₃
Phosphor	P = 31	Wolfram	W = 184
Platin	Pt = 197,4	Wolframsäure	WO ₃
Platinchlorid	PtCl ₄	Yttrium	Y = 61,6
Quecksilber	Hg = 200	Yttriumoxyd	YO
Quecksilberchlorid . .	HgCl ₂	Zink	Zn = 65
Rhodium	Rh = 104	Chlorzink	ZnCl ₂
Rhodiumchlorid	RhCl ₃	Zinn	Sn = 118
Rubidium	Rb = 85,4	Zinnchlorid	SnCl ₄
Ruthenium	Ru = 104	Zirconium	Zr = 89,6
Rutheniumchlorid . . .	RuCl ₂	Zirconerde	ZrO
Sauerstoff	O = 16		

In diesem Journal sollen dieselben Abkürzungen der Citate zur Anwendung kommen, welche im Jahresbericht für Chemie schon seit langer Zeit im Gebrauch sind. Für die am häufigsten citirten Journale gelten demnach folgende Bezeichnungen:

Ann. Chem. Pharm.	bedeutet	Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. ch. phys.	=	Annales de Chimie et de Physique.
Ann. min.	=	Annales des mines.

Arch. néerland.	bedeutet	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles.
Arch. Pharm.	=	Archiv der Pharmacie von Bley und Ludwig.
Ber. Berl. chem. Ges.	=	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Ber. Russ. chem. Ges.	=	Berichte der Russischen chemischen Gesellschaft zu Petersburg.
Berl. Akad. Ber.	=	Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. soc. chim.	=	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Centr.	=	Chemisches Centralblatt von Arendt.
Chem. News.	=	Chemical News.
Chem. Soc. J.	=	The Journal of the Chemical Society of London.
Compt. rend.	=	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	=	Dingler's polytechnisches Journal.
Jahrb. Min.	=	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie von Leonhard und Geinitz.
Inst.	=	L'Institut; section mathématiques, physiques et naturelles.
J. pharm.	=	Journal de pharmacie et de chimie.
Dies. Journ.	=	Journal für praktische Chemie.
Lond. R. Soc. Proc.	=	Proceedings of the Royal Society of London.
Monit. scientif.	=	Le Moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées.
N. Arch. ph. nat.	=	Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période; Genève.
N. Jahrb. Pharm.	=	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von Vorwerk.
N. Rep. Pharm.	=	Neues Repertorium für Pharmacie von Buchner.
Petersb. Akad. Bull.	=	Bulletin de l'académie des sciences de St. Pétersbourg.
Phil. Mag.	=	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of science.
Pogg. Ann.	=	Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff.
Russ. Zeitschr. Pharm.	=	Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, von H. Casselmann.

IV

Scheik. Bidrag.	bedeutet	Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; von Gunning.
Sill. Am. J.	=	The American Journal of Science and Arts, by Silliman and Dana.
Wien. Akad. Ber.	=	Sitzungsberichte der mathematisch naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Wien. Anz.	=	Anzeiger der Wiener Akademie der Wissenschaften; mathematisch naturwissenschaftl. Klasse.
Zeitschr. anal. Chem.	=	Zeitschrift für analytische Chemie; von Fresenius.
Zeitschr. Chem.	=	Zeitschrift für Chemie von Beilstein, Fittig und Hübner.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer der obigen Abkürzungen bedeutet die Reihe oder Folge, welcher die citirte Bandzahl angehört. So bedeutet: Ann. ch. phys. [3] 40, der vierzigste Band der dritten Reihe der Annales de chimie et de physique. Wie hier soll in diesem Journal überall die Bandzahl (mit Weglassung von Bd., Vol. oder Tome) mit fetter Schrift gedruckt werden. Die dahinter stehenden Zahlen gewöhnlicher Schrift bezeichnen die Seitenzahlen.

D. Red.

Die Aufgaben der Mineralchemie;

von

H. Kolbe.

Die organische Chemie, vor nicht langer Zeit noch als unerwachsene Schwester der gereiften anorganischen Chemie vernachlässigt, ist, seit Liebig sie als junge Wissenschaft in die chemische Welt einfuhrte, in dem Maasse umworben und bevorzugt worden, dass sie jene mehr und mehr verdunkelt hat. Jetzt kommt die Zeit, wo man anfängt zu erkennen, dass die anorganische Chemie solche Zurücksetzung nicht verdient, und dass sie in ihrem Schoosse eine Fülle noch ungehobener Schätze birgt, womit sie Jeden, der sie cultivirt, reichlich zu belohnen verheisst.

Das lebhafteste Interesse, welches seiner Zeit die Entdeckung des Isomorphismus erregte, ist in den letzten Jahrzehnten in den Hintergrund gedrängt durch den Eifer, womit man den Ursachen der mannigfachen Isomerien bei den organischen Verbindungen nachspürt. Isomere Verbindungen sind in der anorganischen Chemie, zumal der Mineralchemie, kaum beobachtet worden, was theils darin seinen Grund hat, dass in Folge der einfacheren Zusammensetzungsverhältnisse der anorganischen Verbindungen der Isomerien überhaupt nicht so viele möglich sind, wie in der organischen Chemie, theils darin, dass man die Untersuchung der Mineralkörper auf ihre chemische Constitution zu sehr vernachlässigt hat.

Die Wahrheit dieser letzten Behauptung leuchtet sofort ein, wenn man auf die Frage antworten soll, wie man sich die in der Natur vorkommenden Silikate,

2 Kolbe: Die Aufgaben der Mineralchemie.

z. B. den Feldspath constituirt zu denken habe, d. h. welche seine näheren Bestandtheile seien, und welche Functionen dieselben darin haben. Sehen wir, wie weit unsere Erfahrungen auf diesem Felde reichen.

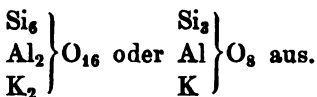
Berzelius betrachtete den Feldspath nach der Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{KO} \cdot \text{SiO}_2$ (alte Atomgewichte) zusammengesetzt, und hielt ihn für ein dem entwässerten Alaun analog constituirtes Doppelsalz von neutraler kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali.

Seitdem das Sauerstoffatomgewicht doppelt so gross angenommen wird, und man das Silicium als vierwerthiges Element erkannt hat, ist jener Vergleich schon deshalb nicht mehr zutreffend, weil das Feldspath-Molekül drei Atome Silicium, das des Alauns aber zwei Atome Schwefel enthält

Feldspath $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_8$

Alaun (entwässert) $\text{Al}_2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Später, als Gerhardt¹⁾ die auf Ermittlung der chemischen Constitution gerichteten Forschungen für gegenstand- und resultatlose Bemühungen erklärte, und diese Forschungen in seiner Typentheorie mit der mechanischen Handhabung eines todten Schematismus überflüssig gemacht zu haben verneinte, galt der Feldspath als Wasser, worin die Wasserstoffatome durch Silicium, Aluminium und Kalium substituirt angenommen wurden, und man drückte seine Zusammensetzung durch die Formeln:



Diese Ausdrücke haben vor den rein empirischen Formeln: $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{K}_2\text{O}_{16}$ oder Si_3AlKO_8 nichts voraus, als die Bedeutung eines Additionsexempels, nämlich dass die Summe der Valenzen der im Feldspath vorhandenen Silicium-, Aluminium- und Kalium-Atome gleich der von 32 resp. 16 Wasserstoffatomen ist. Von näheren Bestandtheilen des Feldspathes ist in jenen Formeln nicht die Rede.

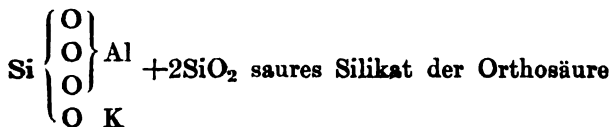
¹⁾ Comptes rendus des travaux de Chimie par Laurent et Gerhardt 1851, S. 65 ff.

Wie nun aber soll man sich die Elemente des Feldspathes zu näheren Bestandtheilen verbunden und diese unter sich vereinigt denken? der Möglichkeiten sind manche.

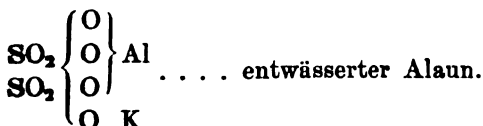
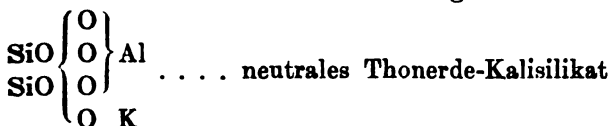
Der Feldspath kann die vierbasische der Orthokohlensäure correspondirende Orthokieselsäure, deren Hydrat nach

der Formel: $\text{Si} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ zusammengesetzt ist, oder die der ge-

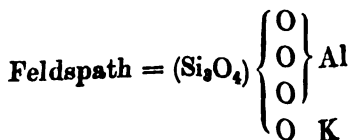
wöhnlichen Kohlensäure entsprechende zweibasische Kieselsäure: $(\text{SiO})'' \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ enthalten. In beiden Fällen würde derselbe ein saures Silikat sein:



Das letzterer Verbindung zugehörnde neutrale Silikat würde dem entwässerten Alaun analog constituirt sein:



Aber auch als neutrales Salz lässt sich der Feldspath auffassen, wenn man darin das vierwerthige Kieselsäureradical (Si_2O_4) annimmt,



4 Kolbe: Die Aufgaben der Mineralchemie.

Ob die Annahme einer solchen vierbasischen Kieselsäure, welcher etwa die vierbasische Pyrophosphorsäure $(P_2O_5).O_4.H_4$ an die Seite gestellt werden kann, zulässig ist, mag hier unerörtert bleiben.

Noch eine andere Möglichkeit bietet sich dar, den Feldspath als neutrales Salz zu interpretiren, wenn man darin eine ähnliche Verbindungsweise der näheren Bestandtheile supponirt, wie beim sauren chromsauren Kali angenommen werden kann.

Wenn nämlich zwei Atome des zweiwerthigen Chromsäureradicals: CrO_2 sich in der Weise mit 1 Atom Sauerstoff verbinden, dass jedem der beiden davon die Hälfte zufällt, so resultirt das zweiwerthige Säureradical: $(\begin{matrix} CrO_2 \\ CrO_2 \end{matrix} \} O)''$

des sauren chromsauren Kalis: $(\begin{matrix} CrO_2 \\ CrO_2 \end{matrix} \} O)'' \begin{matrix} O.K. \\ O.K. \end{matrix}$. — Nimmt

man an, dass zwei Atome des zweiwerthigen Kieselsäureradicals: SiO in gleicher Weise mit einem Atom Sauerstoff zusammentreten, so hat man eine neue zweibasische Kieselsäure, deren neutrales Kalisalz nach der Formel:

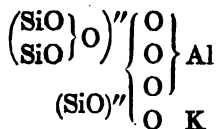
$(\begin{matrix} SiO \\ SiO \end{matrix} \} O)'' \begin{matrix} O.K. \\ O.K. \end{matrix}$ zusammengesetzt ist¹⁾. Denkt man sich mit

diesem Salz das neutrale Kalisalz der normalen zweibasischen Kieselsäure in Doppelverbindung, wie die Formel:

$(\begin{matrix} SiO \\ SiO \end{matrix} \} O) \left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right) \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}$ ausspricht, und in diesem Doppelsalz drei

$(SiO) \left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right) \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}$ Atome Kalium durch ein Atom dreiwerthigen Aluminiums substituiert, so hat man Feldspath von folgender Zusammensetzung:

¹⁾ Der Titanit: $(\begin{matrix} SiO \\ SiO \end{matrix} \} O)'' \begin{matrix} O.Ca \\ O.Ca \end{matrix} + (\begin{matrix} TiO \\ TiO \end{matrix} \} O)'' \begin{matrix} O.Ca \\ O.Ca \end{matrix}$ kann als Kalkdoppelsalz der so constituirten Kieselsäure und einer analog zusammengesetzten Titansäure gelten, oder auch als einfaches neutrales Salz angesehen werden mit gemischtem Säureradical: $(\begin{matrix} SiO \\ TiO \end{matrix} \} O)'' \begin{matrix} O.Ca \\ O.Ca \end{matrix}$



Welche von jenen vier isomeren Verbindungen, deren Zahl sich sicher noch vermehren lässt, Feldspath ist, und ob überhaupt eine jener Formeln die rationelle Zusammensetzung dieses Minerals richtig interpretirt, ist eine Frage, worüber sich deshalb nicht diskutieren lässt, weil es uns bis jetzt an den erforderlichen experimentellen Unterlagen noch gänzlich gebricht.

Steht zu erwarten, dass wir durch neue auf jene Frage hinzielende Experimentaluntersuchungen diese Unterlagen gewinnen, und dass wir über die chemische Constitution der Silikate künftig uns eben so gut unterrichten lernen, wie wir gegenwärtig über die Constitution der zusammengesetzten Aether und deren Componenten wohl begründete Ansichten haben?

Ich theile die Meinung derer nicht, welche der Ansicht sind, es sei auf dem Gebiete der Mineralchemie durch chemische Experimental-Untersuchungen, die über die quantitative Analyse hinausgehen, eine nennenswerthe wissenschaftliche Erndte nicht zu erwarten. Wenn man angefangen haben wird, in ähnlicher Weise, wie man bei den organischen Verbindungen die näheren Bestandtheile und deren Functionen zu ermitteln sucht, nämlich durch aufmerksames Studium der Zersetzungen, Substitutionen und Synthesen, auch die Silikate und überhaupt die Verbindungen des Mineralreichs zu untersuchen, so wird gewiss bald die Zeit kommen, wo wir auf diesem Gebiete eben so schöne Früchte pflücken, wie die organische Chemie sie in Fülle uns darbietet.

Die künftige Aufgabe der Mineralchemiker ist deshalb nicht, die Mineralien bloß zu analysiren und ihre empirische Zusammensetzung festzustellen, noch auch aus der empirischen Zusammensetzung rationelle Formeln empirisch zu construiren, sondern für die chemischen Mineral-Ver-

6 Hüfner: Ueber die Identität des natürlichen
 bindungen neue Untersuchungsmethoden zu schaffen und
 aus deren Ergebnissen die Argumente zur Beurtheilung
 der chemischen Constitution zu schöpfen.

Ueber die Identität des natürlichen mit den synthetisch dargestellten Leucinen;

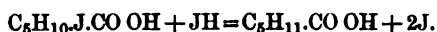
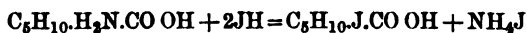
von

Dr. Gustav Hüfner,

Assistent für Chemie am Physiologischen Institute zu Leipzig.

Vor ungefähr 2 Jahren¹⁾ habe ich den directen Beweis dafür geliefert, dass das natürliche, d. h. entweder aus Hornspähnen durch Schwefelsäure oder aus Fibrin durch Pankreasverdauung dargestellte Leucin als Amidocapronsäure aufzufassen ist. Ich zeigte, dass rauchende Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 140—150° dergestalt reducirend auf das Leucin einwirkt, dass einerseits freie Capronsäure, andererseits Jodammonium und freies Jod gebildet werden.

Diesen Vorgang kann man sich in einer Weise ablaufend vorstellen, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Es war nun interessant zu erfahren, ob die aus dem natürlichen Leucin zu gewinnende Capronsäure mit der aus dem Cocosnussöl, oder mit der aus Cyanamyl durch Kochen des letztern mit Kalilauge darstellbaren Säure identisch oder nur isomer sei. Hierzu erwies sich aber die Methode der Reduction von Leucin mittelst Jodwasserstoffsäure als unzureichend. Die Menge Capronsäure, die man auf diesem Wege erhält, ist jedesmal ausserordentlich gering; so gering, dass sie in meinen damaligen Versuchen, zu denen überhaupt immer nur wenige Gramme der kostbaren Substanz verwendet wurden, kaum für mehr als 2 Analysen

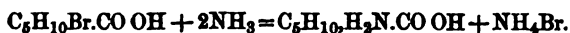
¹⁾ Zeitschr. Chem. 1868, 391.

genügte. Die Schuld hiervon liegt, wie sich später zeigte, darin, dass die Jodwasserstoffsäure mit dem Leucin selbst eine salzartige Verbindung bildet, welche den reducirenden Einfluss auch von überschüssig zugefügtem Jodwasserstoff wesentlich beeinträchtigt.

Um nun doch zu einer Antwort zu gelangen, kehrte ich die obige Frage um. Ich unternahm ohne Weiteres die Synthese des Leucin's¹⁾ aus käuflicher Capronsäure und Ammoniak, und fragte: Ist dieses künstliche Leucin mit dem natürlichen identisch oder nicht?

Die zu jenen Versuchen dienende Capronsäure war von Herrn Trommsdorff in Erfurt bezogen, und angeblich durch einen Gährungsprocess (woraus?, giebt Herr T. nicht an) gewonnen.

Dieselbe siedete bei circa 195° und verhielt sich gegen polarisirtes Licht indifferent. Das Verfahren der Synthese war das gewöhnliche; ich stellte mir zuerst durch längeres Erhitzen von 1 Molekül Capronsäure mit 1 Mol. Brom auf 140° und im zugeschmolzenen Rohre, Bromcapronsäure²⁾ dar, und durch Behandlung mit überschüssigem Ammoniak, was gleichfalls im zugeschmolzenen Rohre und bei einer Temperatur von 120° geschah, gelang mir die Substitution des Bromatoms durch die Gruppe NH₂:



Nachdem zuerst das überschüssige Ammoniak verdunstet und das Bromammonium durch Kochen mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat beseitigt war, krystallisirte aus dem durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrate eine Masse, welche gut gereinigtem natürlichen Leucin vollkommen ähnlich sah.

Nach einmaligem Umkrystallisiren derselben aus Wasser erhielt ich dieselben fettglänzenden leichten Blättchen, welche das natürliche Leucin bildet. Vom Wasser lassen sie sich schwer benetzen, und lösen sich in kaltem Wasser erst dann, nachdem sie mit Alkohol befeuchtet sind.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1868, 616.

²⁾ vgl. die Angaben a. a. O.

8 Hűfner: Ueber die Identität des natűrlichen

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

- 1) 0,5045 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischen Kupfer, 1,0143 Grm. Kohlensäure und 0,4596 Grm. Wasser.
- 2) 0,4061 Grm. lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 35,45 Cc. Stickgas bei 0° und 760 Mm. Druck.

Die erhaltenen Zahlen passen auf die Formel $C_5H_{10},H_2N.CO\ OH$

	Ber.		Gef.	
			I.	II.
C ₅	72,0	54,96	54,82	—
H ₁₀	13,0	9,92	10,13	—
N	14,0	10,88	—	10,91
O ₂	32,0	24,48	—	—
	131,0	99,99		

Zur Feststellung der wirklichen Identität des kűnstlichen Products und des natűrlichen, verglich ich zunächst ihre beiderseitige Löslichkeit.

Mehrere Proben beider Preparate wurden gleichzeitig neben einander dem Versuche unterworfen. Nach 2tagiger Berűhrung mit Wasser von circa 20° hatten sich ungefähr 3,7—3,9 p.C. von beiden gelöst. Die Löslichkeit desselben war also bei dieser Temperatur die gleiche.

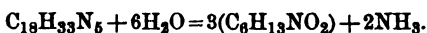
Ebenso ergab sich, dass beide Leucine bei ganz der gleichen Temperatur zu sublimiren anfangen, als Proben derselben in zwei getrennten Reagensröhrchen zu gleicher Zeit und im gleichen Oelbade über 100° erhitzt wurden. Der Punkt, bei welchem zuerst Sublimation eintrat, stellte sich für beide ganz gleichmässig zu 170° heraus. —

Die so gefundene Uebereinstimmung beider Leucine in einigen physikalischen Eigenschaften machte ihre fernere Vergleichung mit jenem dritten Leucin wűnschenswerth, dessen kűnstliche Darstellung aus Valeraldehyd-Ammoniak und Blausäure, durch Behandlung dieses Gemisches mit Salzsäure, zuerst Limpricht gelungen war.¹⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 94, 243.

Die Gewinnung unserer Substanz nach diesem Verfahren geschieht indess nicht immer so leicht, wie sie von Limpricht beschrieben worden.

Schon H. Strecker¹⁾ und später Kohler²⁾ zeigten, dass bei der Behandlung von reinem Valeraldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure zunächst ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{33}N_5 + HCl$ entsteht, welcher unlöslich in Wasser und selbst in kochender Salzsäure, nur ganz allmählich und erst durch längeres Kochen mit überschüssiger Säure in Leucin und Ammoniak gespalten werde, gemäss der Formel



Als ich selbst zuerst nach der von Limpricht angegebenen Vorschrift a. a. O. arbeitete, welche dahin lautet, man solle einfach das Gemisch in einer Retorte so lange kochen, bis die oben aufschwimmende Schicht der geschmolzenen Ammoniakverbindung verschwunden sei, kam ich zu keinem Resultate. Die bezeichnete Oelschicht wollte selbst nach tagelangem Kochen nicht verschwinden. Ich entschloss mich deshalb zu einem Umwege. Zuerst stellte ich mir durch gelindes Erwärmen der Ammoniakverbindung des Valerals mit wässriger Blausäure die H. Strecker'sche Base $C_{18}H_{33}N_5$ dar; sodann durch Versetzen der ätherischen Lösung dieses in langen, oft 3—4 Cm. messenden Nadeln anschliessenden Körpers mit Salzsäure das unlösliche Salz $C_{18}H_{33}N_5, HCl$; nach etwa eintägigem Kochen des letztern mit der überschüssigen Säure war die Anfangs klumpig zusammengeballte Masse zerstört und völlig verschwunden. Die saure Lösung wurde nun in gewöhnlicher Weise mit Bleioxydhydrat behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der bleihaltige Niederschlag, zu möglichster Vermeidung von Verlust, noch zu wiederholten Malen mit siedendem Wasser ausgezogen. Aus dem mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrate krystallisirte beim Eindampfen das Leucin in reichlicher Menge. So weit meine Erfah-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 217.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 368.

10 Hüfner: Ueber die Identität des natürlichen

rungen jetzt reichen, sind namentlich zwei Umstände zu beachten, wenn die Darstellung des Leucins nach der Limpricht'schen Methode gelingen soll. Einmal muss das zu verwendende Valeral-Ammoniak vollkommen rein und krystallinisch sein. Diess erreicht man am besten nach H. Strecker's Verfahren¹⁾. Sodann ist jedes Uebermaass von Blausäure zu vermeiden, weil im entgegengesetzten Falle sich leicht braune und schmierige Zersetzungsproducte bilden, von welchen die Base schwer zu befreien ist, und welche um so rascher auftreten, je höher die Mischung von vornherein erwärmt wird.

Es genügt, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, vollkommen, etwa 2 Gewichtstheile reinen Valeral-Ammoniaks in 1 Gewichtstheil wässriger Blausäure gelöst nur eine Nacht lang bei Zimmertemperatur im wohl bedeckten Glase stehen zu lassen, um sogleich am andern Morgen durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine klumpige Masse auszuscheiden, aus welcher durch längeres Kochen mit der Säure das Leucin gewonnen wird.

Zum Beweise dafür, dass es auch wirklich Leucin war, was ich erhielt, diente folgende Analyse eines Kupfersalzes, das sich beim Kochen einer verdünnten Lösung des Körpers mit essigsaurem Kupferoxyd in dunkelblauen körnigen Massen niederschlug.

1) 0,1989 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischen Kupfer, 0,3231 Grm. Kohlensäure und 0,1426 Grm. Wasser.

2) 0,2893 Grm. derselben Substanz hinterliessen beim Glühen im Platintiegel 0,0696 Grm. Kupferoxyd.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $(C_5H_{10}, H_2N.COO)_2Cu$.

	Ber.	Gef.
		I. II.
C_{12}	144,0	44,52 44,20
H_{24}	24,0	7,42 7,94
N_2	28,0	8,65 —
O_4	64,0	19,79 —
Cu	63,4	19,60 — 19,21
	<hr/>	
	323,4	99,98

¹⁾ a. a. O.

Das reine Product nun, die Amidosäure selbst, bietet nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen ausserordentlich schönen und zugleich auffallenden Anblick. Es krystallisirt in grossen prächtigen Blättchen, und schimmert vom lebhaftesten Lichtreflex. —

Eine genaue Vergleichung aller drei auf verschiedene Weise gewonnenen Leucine, zunächst ihrer physikalischen Eigenschaften, sodann einiger ihrer salzartigen Verbindungen führte zu nachstehenden Resultaten.

Um der Kürze willen soll im Folgenden unter A-Leucin immer das natürliche, unter B-Leucin das künstlich aus Valeral-Ammoniak und Blausäure, und unter C-Leucin das aus Capronsäure dargestellte Präparat verstanden werden.

1. In ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigten die Krystalle der drei Körper keinerlei Unterschied. Sie erwiesen sich sämmtlich als doppeltbrechend.

2. Löslichkeit.

- 1) 4,0993 Grm. einer Lösung von C-Leucin, die durch zweitägiges Stehenlassen von überschüssiger Substanz mit Wasser bei einer durchschnittlichen Temperatur von 12° gebildet worden, hinterliessen nach dem Eindampfen und Trocknen bei 105° 0,0840 Grm. Leucin.

1 Theil C-Leucin bedurfte also bei 12° 48,8 Theile Wasser zur Lösung.

- 2) 8,3794 Grm. einer gleichzeitig und in gleicher Weise erhaltenen Lösung von B-Leucin hinterliessen 0,0713 Grm. der trocknen Substanz.

1 Theil B-Leucin hatte also zu seiner Lösung unter sonst gleichen Bedingungen 117,5 Theile Wasser erfordert.

3. Sublimationspunkt. Gleiche Mengen trocknen B- und C-Leucin's wurden in zwei lange dünne Probir-
röhrchen gebracht, und diese gleich tief neben einander in dasselbe Oelbad eingesenkt. C-Leucin begann zuerst, bei 170° wie schon im frühern Versuche, zu sublimiren; B-Leucin erst bei circa 175° . Als Grad 180 erreicht war, hatte sich von sublimirtem C-Leucin bereits ein breiter und dichter Ring, von B-Leucin erst ein zarter und schmaler angesetzt. Was von C-Leucin noch auf dem Boden des

12 Hühner: Ueber die Identität des natürlichen

Röhrchens zurückgeblieben, war deutlich braun geworden; B-Leucin nicht.

Zwei gut charakterisirte Salzverbindungen der drei Leucine, die Kupferverbindung und die Verbindung mit Salpetersäure, zeigten in Bezug auf etwaigen Wassergehalt keinerlei Verschiedenheit, ebenso wenig in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit.

Die Kupferverbindung aller drei stellt eine tiefblaue körnige Krystallmasse dar, welche unlöslich in Wasser und nach der Formel $(C_5H_{10},H_2N.CO O)_2Cu$ constituirt ist.

- 1) 0,1252 Grm. A-Leucin, über Schwefelsäure einen Tag lang getrocknet, verloren nach mehrstündigem Erwärmen auf 105^0 nur 0,0005 Grm. Wasser, entsprechend 0,4 p.C. — 0,1182 der so getrockneten Masse gaben 0,0294 CuO.
- 2) 0,5939 Grm. B-Leucin, in gleicher Weise behandelt, verloren 0,0009 Grm. Wasser, entsprechend 0,19 p.C. — 0,2893 der so getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0696 Grm. CuO.
- 3) 0,2690 Grm. C-Leucin, in derselben Weise behandelt, verloren 0,0016 Grm. Wasser, entsprechend 0,6 p.C. — 0,2674 Grm. der getrockneten Verbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0652 Grm. CuO.

Der wechselnde und doch immer äusserst geringe Wassergehalt der Verbindungen stimmt auf keine der möglichen Formeln. Das gefundene Wasser kann also nur hygroskopisches sein. Die übrigen Zahlen passen hinreichend gut zu der Formel $(C_5H_{10},H_2N.CO O)_2Cu$.

Ber.	Gef.		
	A.	B.	C.
Cu 19,60 p.C.	19,83	19,21	19,47

Das salpetersaure Salz aller drei Leucine krystallisirt in gleicher Form, in dichten Nadelbüscheln; und ist in Wasser äusserst leicht löslich.

- 1) 0,2430 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung von B-Leucin, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, gaben 0,3289 Grm. Kohlensäure und 0,1567 Grm. Wasser.
- 2) 0,3635 Grm. salpetersaures C-Leucin, in gleicher Weise getrocknet und verbrannt, gaben 0,4939 Grm. Kohlensäure und 0,2421 Grm. Wasser.

Die erhaltenen Zahlen stimmen also in beiden Fällen mit der Formel $C_5H_{10}H_2N.CO OH, NO_3H$, die auch für die Salpetersäureverbindung des natürlichen Leucins gültig ist.

		Ber.	Gef.	
			B.	C.
C_5	72,0	37,11	36,90	37,05
H_{14}	14,0	7,21	7,16	7,40
N_2	28,0	14,42	—	—
O_5	80,0	41,24	—	—
	194,0	99,98		

Behandelt man natürliches Leucin in einem Proberröhrchen mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickelt sich sehr bald ein unverkennbarer Geruch nach Valeronitril, und bei weiter getriebener Oxydation, namentlich unter Anwendung concentrirter Schwefelsäure, derjenige nach Valeriansäure. (vergl. Liebig, Ann. Chem. Pharm. 70, 313.)

Ganz dieselbe Beobachtung macht man an den künstlichen Leucinen; und es ist kein Unterschied im Geruche wahrzunehmen, wenn man den Versuch mit den dreien zugleich neben einander anstellt. Auch lässt sich im Rückstande bei allen dreien leicht Ammoniak nachweisen.

Aus der angestellten Vergleichung der drei Leucine geht also hervor, dass mehr und wichtigere Punkte vorhanden sind, in denen die drei Körper genau übereinstimmen, als solche, in denen sie von einander abweichen. Der Befund einer andern Löslichkeit des B-Leucin's, und die geringe Differenz der Sublimationspunkte von B- und C-Leucin, kann von Unreinigkeiten, von etwaigem Fette u. s. w. herrühren, welches dem einen mehr als dem andern noch angehangen haben mag. Allerdings ist die Möglichkeit, dass diese geringen Differenzen ebenso durch die Isomerie der in den dreien enthaltenen Amyle bedingt sein können, nicht völlig von der Hand zu weisen; allein nichts desto weniger möchte ich doch, eben um der Geringfügigkeit jener Differenzen willen, alle drei auf verschiedene Weise gebildeten Leucine lieber als identische Körper, wie als blosse isomere Verbindungen bezeichnen.

Ich habe jene Frage nicht bloss aus rein chemischem Interesse und vom theoretischen Standpunkte aus, sondern eben so sehr aus physiologischem Interesse einer eingehenderen Untersuchung für werth gehalten.

Jede Erweiterung unserer Kenntnisse über die Eigenschaften, über die verschiedenen Arten der Bildung, sowie über die molekulare Constitution von Körpern, welche entweder selbstständig und isolirt, oder als Bausteine grösserer zoochemischer Moleküle im thierischen Stoffwechsel eine Rolle spielen, schärft und vertieft zugleich unsern Blick in den Zusammenhang der einzelnen thierchemischen Prozesse.

Und bei je mehr einzelnen Körpern uns diess gelingen wird, um so früher dürfen wir hoffen, dass auch die Zoochemie den übrigen chemischen Disciplinen an Exactheit gleichkommen werde.

Leipzig, am 10. Januar 1870.

Ueber einige Derivate des Oxysulfobenzids;

von

J. Annaheim.

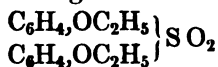
Das Oxysulfobenzid erhält man nach L. Glutz (Ann. Chem. Pharm. 147, 52), indem man 3 Th. englische Schwefelsäure mit 2 Th. krystallisirten Phenols mischt und die Mischung 3—4 Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt, worauf sich beim Eingiessen der erkalteten Masse in wenig Wasser das Oxysulfobenzid krystallinisch ausscheidet. Bei mehreren auf diese Weise angestellten Versuchen machte ich die Beobachtung, welche seiner Zeit auch Glutz nicht entgangen ist, dass sich unter gewissen Umständen kein Oxysulfobenzid ausschied und dass im Allgemeinen die Ausbeute auffallend gering war. Diess veranlasste mich das obige Verfahren zur Darstellung des Oxysulfobenzids in der Weise abzuändern, dass ich ein anderes Verhältniss der Gewichtsmengen des angewandten Phenols und der

Schwefelsäure einhielt, und dass ich anhaltender und auf eine höhere Temperatur erhitzte. Die erzielten Resultate waren sehr günstig. Am besten verfährt man in folgender Weise.

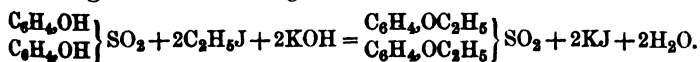
Man mischt in einem Kolben 1 Gewichtstheil englische Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil geschmolzenen Phenols, wobei unter blass röthlicher Färbung eine Temperaturerhöhung bis auf 120° statt findet, und erhitzt die Mischung im Oelbad 5—6 Stunden lang auf 190—195° bei welcher Temperatur die Masse allmählich zu sieden anfängt. In dem Masse wie die Bildung von Oxysulfobenzid fortschreitet, färbt sich die Flüssigkeit immer dunkler und nimmt schliesslich eine tief purpurrothe Färbung an. Man lässt erkalten und giesst den zähen Kolbeninhalt unter fortwährendem Umrühren in das 2—3 fache Volumen Wasser. Nach sehr kurzer Zeit, oft schon nach 2—3 Minuten beginnt die Ausscheidung des Oxysulfobenzids in Form sehr schöner blass röthlicher Krystalle. Man lässt etwa 12 Stunden stehen und reinigt das so erhaltene Product nach dem von Glutz angegebenen Verfahren.

Bei dieser Methode ist man nicht nur sicher, jedes Mal Oxysulfobenzid zu bekommen, sondern die Menge ist auch bedeutend grösser. Während Glutz eine Ausbeute von 10—12 p.C. gewann, erhielt ich eine solche von 19—20 p.C. des angewandten Phenols, also nahezu fasst das Doppelte.

Aethyloxysulfobenzid. Diese dem Sulfanisolid (Ca-hours, Ann. Chem. Pharm. 74, 311) analoge Verbindung von der Zusammensetzung



wird durch Behandlung äquivalenter Mengen von Oxysulfobenzid und Jodäthyl mit alkoholischer Kalilauge erhalten nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieser Verbindung mischt man 3 Th. Jodäthyl mit 1½ Th. Oxysulfobenzid und 1 Th. Kali in

3—4 Th. Alkohol gelöst und erhitzt in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler etwa eine Stunde zum Sieden. Hat man zu wenig Alkohol genommen, so scheidet sich schon während des Kochens ein Theil des gebildeten Aethyloxysulfobenzids krystallinisch aus.

Nach beendeter Operation versetzt man die Lösung mit Wasser, worauf sich alles Aethyloxysulfobenzid in Form weisser glänzender Krystallblättchen abscheidet. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag zuerst mit verdünnter Natronlauge, um etwa unzersetzt gebliebenes Oxysulfobenzid zu entfernen, und nachher mit Wasser aus. Zur vollständigen Reinigung löst man die Verbindung in heissem Alkohol, woraus sich beim Erkalten fast alles Aethyloxysulfobenzid krystallinisch ausscheidet. Die auf diese Weise dargestellte und gereinigte Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,245 Grm. Subst. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsauren Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben

$\text{CO}_2 = 0,564$ entsprechend $\text{C} = 0,1538$ Grm.

$\text{H}_2\text{O} = 0,1405$ „ „ $\text{H} = 0,01561$ Grm.

II. 0,4435 Grm. Subst. mit Salpetersäure und Kaliumbichromat in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt, ergaben

$\text{BaSO}_4 = 0,341$ Grm., entsprechend $\text{S} = 0,0468$ Grm.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4, \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4, \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S O}_2$

		verlangt		gefunden	
				I.	II.
C	192	62,74	62,77	—	—
H	18	5,88	6,36	—	—
S	32	10,45	—	10,55	—
O	64	—	—	—	—

306

Das Aethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, fast unlöslich in kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten als weisse glänzende Krystallblättchen ab. Bei 159° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer weissen Krystallmasse.

Nitroäthylloxysulfobenzid. Äthylloxysulfobenzid löst sich in heisser conc. und in rother rauchender Salpetersäure unter Bildung einer Nitroverbindung, welche sich beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser krystallinisch abscheidet. Die Daten einer Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom entsprechen der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{SO}_2.$$

Das Nitroäthylloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Aether und heissem Alkohol. Aus Alkohol erhält man es in Form von prachtvoll glänzenden grünlichweissen Krystallblättchen.

Eine weitere Untersuchung dieser Verbindung namentlich ihr Verhalten gegen Reductionsmittel behalte ich mir für später vor.

Tetrachloroxysulfobenzid:

$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \end{array}} \right\} \text{SO}_2.$$

Behandelt man Oxysulfobenzid mit Salzsäure und chloresurem Kali, so entsteht neben den verschiedenartigen Zersetzungsproducten, unter denen sich namentlich, wie eine vorläufige Untersuchung ergeben hat, gechlorte Chinone befinden, oben genannte Verbindung. Zu ihrer Darstellung verfährt man in folgender Weise.

Ein inniges Gemenge von 1 Th. Oxysulfobenzid und 2 Th. chloresurem Kali, beide vorher sehr fein pulverisirt, wird in einem geräumigen Kolben allmählich mit der 120—150 fachen Menge conc. Salzsäure übergossen. Nach ungefähr einer Stunde ist die Operation vollendet. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand anfangs wiederholt mit kaltem Wasser und nachher einige Male mit kaltem Alkohol. Es bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die aus Tetraoxysulfobenzid besteht. Zur Reinigung löst man dieselbe in heissem Alkohol von 90 p.C., und setzt zur Lösung das gleiche Volumen heissen Wassers. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in Form weisser langer prismatischer Nadeln ab, die nach 2—3 maligem Umkrystallisiren genügend rein zur Analyse sind. Lässt man die alkoholische Lösung ohne Zusatz von Wasser etwa 12 Stun-

18 Annaheim: Ueber einige Derivate etc.

den stehen, so erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von schönen grossen Prismen. Die so dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,456 Grm. Subst. mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben $\text{CO}_2=0,6227$ entspr. $=0,1698$ Grm. C

$\text{H}_2\text{O}=0,0742$ „ $0,00824$ Grm. H

II. 0,6325 Grm. Subst. mit Salzsäure und Kaliumbichromat in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt, ergaben

$\text{BaSO}_4=0,374$ entspr. $\text{S}=0,0513$ Grm.

III. 0,4497 Grm. Subst. mit Kalk geglüht, ergaben

$\text{AgCl}=0,6762$ Grm. entspr. $=0,1649$ Grm. Cl

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$

		verlangt		gefunden		
				I.	II.	III.
C	144	87,11	37,23	—	—	—
H	6	1,54	1,80	—	—	—
S	32	8,24	—	8,11	—	—
Cl	142	36,59	—	—	—	36,66
O	64	—	—	—	—	—

388

Je nach seiner Darstellung erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von kurzen dicken, farblosen, durchsichtigen Prismen oder als weisse glänzende Krystallnadeln. Es ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol; ebenso auch in Alkalien. Die dadurch entstehenden Salze sind noch nicht weiter untersucht. Bei $288 - 289^\circ$ schmilzt es zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit, woraus es beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt.

Es ist von Interesse, zu wissen, ob die 4 Atome Chlor gleichmässig, wie in obiger Formel, in beiden Phenylgruppen vertheilt, oder ob dieselben unsymmetrisch auf einer Seite gelagert sind. Ein mit conc. Schwefelsäure noch vorzunehmender Versuch wird darüber entscheiden.

Leipzig, im Dec. 1869.

Kolbe's Laboratorium.

Die isomeren Bernsteinsäuren;

von

Dr. Heinrich Byk.

Die Säure, welche Müller¹⁾ bei der Behandlung von Cyanpropionsäure mit Kalilauge erhalten hatte, galt anfangs für identisch mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure, bis Wichelhaus²⁾ diese Identität in Frage stellte und Abweichungen im Verhalten beider Säuren auffand, welche, die Reinheit der untersuchten Substanz vorausgesetzt³⁾, keinen Zweifel über die Isomerie beider Säuren übrig liessen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe, unterwarf ich diese Säure einer ausführlicheren Untersuchung und es gelang mir durch Auffindung neuer charakteristischer Verschiedenheiten zwischen ihr und der gewöhnlichen Bernsteinsäure, die Ansicht von Wichelhaus über deren Isomerie zu bestätigen.

Isobernsteinsäure. Die geringe Ausbeute, welche die Darstellung der Isobernsteinsäure nach den Angaben von Müller gewährt, veranlasste mich zu einigen Abänderungen des Verfahrens, wodurch es mir gelang, aus einem Pfund milchsauren Kalk gegen 30 Grm. Isobernsteinsäure zu gewinnen, in folgender Weise:

Der käufliche reine milchsaure Kalk wird über freiem Feuer getrocknet, fein gepulvert, in einer Kältemischung abgekühlt und mit $3\frac{1}{2}$ Thln. gut abgekühltem fünffach-Chlorphosphor in einer Retorte innig gemischt. Das entstehende Gemisch von Phosphoroxychlorid und Chlorpropionylchlorid wird abdestillirt, in kleinen Portionen in ab-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 350.

²⁾ Zeitschr. Chem. [2] 3, 247.

³⁾ Ich bemerke hierbei, dass bei der Veröffentlichung der Analyse des isobernsteinsauren Silbers durch Eller und Wichelhaus (Berichte d. chem. Ges. Berlin 1868 S. 98.) gegenwärtige Arbeit bereits ihrem Abschlusse nahe war. Eine kurze vorläufige Notiz über denselben Gegenstand findet sich in der Zeitschrift für Chemie [2] 4, 512.

soluten Alkohol eingetragen und aus diesem durch Wasser ein Oel ausgefällt, welches ausser Chlorpropionsäureäther noch andere Verbindungen, wahrscheinlich Aether der Phosphorsäure beigemischt enthält. Dieses Oel wurde im Wasserdampfstrom destillirt; es ging reiner Chlorpropionsäureäther über, während die denselben verunreinigenden übrigen Verbindungen in der Retorte zurückblieben.

Zur Zersetzung des Chlorpropionsäureäthers durch Cyankalium wurden 50 Grm. von ersterem mit der doppelten Gewichtsmenge von reinem Cyankalium, welches in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst war, in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler zusammengebracht. Ich vermied die Anwendung von alkoholischem Cyankalium, weil eine solche Behandlung die Ausbeute an Cyanpropionsäure sehr vermindert. Die Erwärmung kann über freiem Feuer vorgenommen werden, es ist jedoch darauf zu achten, dass der Retorteninhalt nur sehr schwach siede und die Umsetzung möglichst schnell erfolge. Dies kann durch häufiges Umschütteln sehr beschleunigt werden. Die entstehende braune Flüssigkeit wird genau mit Schwefelsäure neutralisirt, fast bis zur Trockne eingedampft, darauf stark angesäuert und die Cyanpropionsäure mit Aether ausgezogen.

Die Umwandlung derselben in Isobernsteinsäure geschieht auf die bekannte Weise durch Kochen mit mässig verdünnter Kalilauge unter zeitweiliger Erneuerung des verdampften Wassers. Die Reaction ist beendet, sobald die Entwicklung von Ammoniak aufhört. Merkwürdiger Weise macht sich hierbei der charakteristische Geruch des Bernsteinöls deutlich bemerkbar.

Unter dem Exsiccator erstarrt die Lösung zu einer Krystallmasse von schönen Nadeln. Dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure übersättigt und die Isobernsteinsäure mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt sie als ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Liquidum, welches unter dem Exsiccator leicht krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung wurde die Säure durch Fällung mit Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt, dasselbe durch eine zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichende Menge Schwefelsäure zerlegt und das im Filtrate noch befindliche Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Bei der Fällung durch Bleiacetat ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst zu vermeiden, da das entstehende Bleisalz davon gelöst wird.

Man erhält die Isobernsteinsäure aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung in schön ausgebildeten Krystallen, welche nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier ganz rein sind, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

I 0,3344 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4951 Grm. Kohlensäure und 0,1610 Grm. Wasser.

II 0,3847 Grm. Substanz auf gleiche Weise verbrannt 0,5752 Grm. Kohlensäure und 0,1817 Grm. Wasser.

Für die Formel $C_3H_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$

	ber.	gef.	
		I	II
$C_3 = 48$	40,76	40,38	40,77
$H_4 = 6$	5,09	5,34	5,25
$O_4 = 64$	54,15		
	118		
	100,00		

Die Isobernsteinsäure: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \text{C} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ ist in Wasser

und Aether viel leichter löslich als die gewöhnliche Bernsteinsäure. Nach Wichelhaus braucht sie 5 Thle. Wasser zur Lösung; während die gewöhnliche Bernsteinsäure sich in 23 Thln. Wasser löst. Derselbe giebt den Schmelzpunkt auf $129,5^\circ$ an, während die gewöhnliche Bernsteinsäure bei 180° schmilzt. Indessen scheint es mir zweifelhaft, dass die obige Temperatur dem wirklichen Schmelzpunkt entspricht, da die Isobernsteinsäure schon wenige Grade über 100° sich in Propionsäure und Kohlensäure zu zersetzen anfängt. Sie sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern in einem Luftbade schon unter 100° in schönen mikroskopischen Tafeln, welche mit den Krystallen der gewöhnlichen Bernsteinsäure einige Aehnlichkeit haben,

22 Byk: Die isomeren Bernsteinsäuren.

sich aber bei näherer Untersuchung davon verschieden zeigten. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech, (nicht bei allmählichem Steigern der Temperatur, wo sie in Proionsäure und Kohlensäure zerfällt) stösst die Isobernsteinsäure zum Husten reizende Dämpfe aus, ähnlich denen der gewöhnlichen Bernsteinsäure. Ich hoffte auf diese Weise die Isobernsteinsäure in die gewöhnliche Bernsteinsäure umwandeln zu können, jedoch ist es mir nicht gelungen, nachweisbare Mengen derselben zu erhalten.

Neutrales isobernsteinsaures Kali:

$C_2H_4 \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{COOK} \end{matrix} + 2 \text{ aq.}$ Dieses Salz wurde durch Sättigung der erwärmten Lösung von Isobernsteinsäure mit doppelt kohlenurem Kali dargestellt. Aus der neutralen, ziemlich weit eingedampften Lösung konnte ich keine schön ausgebildeten Krystalle erhalten. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure verwittert das Salz theilweise, an der Luft zerfliesst es.

0,4179 Grm. Salz bei 100° getrocknet, verloren 0,0339 Grm. Wasser.

	ber.	gef.
Trocknes Salz . .	91,5	91,9
Krystallwasser . .	8,5	8,1
	100,0	100,0

0,3305 Grm. trockenes Salz gaben 0,2981 Grm. schwefelsaures Kali.

	ber.	gef.
Kali	48,55	47,98
Säureanhydrid .	51,45	52,02
	100,00	100,00

Im neutralen Kalisalz der Bernsteinsäure habe ich in Uebereinstimmung mit Döpping 4 aq.¹⁾ gefunden. (Bei Döpping²⁾ 2 aq., da er die Bernsteinsäure für einbasisch hielt.)

0,2586 Grm. Subst. bei 100° getrocknet, verloren 0,0399 Grm. Wasser.

Berechnet für: $C_2H_4 \begin{matrix} \text{COOK} \\ \text{COOK} \end{matrix} + 4 \text{ aq.}$

		gef.
Trocknes Salz =	84,22	84,58
Krystallwasser =	15,78	15,42
	100,00	100,00

¹⁾ aq., durchweg = $\frac{1}{2} H_2O$

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 47, 259.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine abgewogene Menge der Säure in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit doppelt-kohlensaurem Kali gesättigt und dann die andere hinzugefügt. Es krystallisirt unter dem Exsiccator in grossen schönen Tafeln, ähnlich denen des Schwerspaths, während ich von dem auf gleiche Weise dargestellten sauren bernsteinsauren Kali nur dünne Blättchen erhalten konnte. Schon wenige Grade über 100° fängt das Salz an, Säure abzugeben und schmilzt bei 140°, wie ich es auch beim entsprechenden Salze der Bernsteinsäure fand. Döpping giebt den Schmelzpunkt zu 230° an.

0,2600 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz, gaben 0,1442 Grm. schwefelsaures Kali.

0,2989 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,8367 Grm. Kohlensäure und 0,1083 Grm. Wasser.

	ber.	gef.
C ₄ = 48	30,76	30,71
H ₅ = 5	3,21	3,88
K = 39	25,00	25,81
O ₄ = 64	41,08	
	100,00	

Fehling¹⁾ stellte ein saures Kalisalz der Bernsteinsäure dar, welches dem der Isobernsteinsäure entsprechend, ohne Wasser krystallisirt, wogegen Döpping eines mit 4 aq. erhielt. Diese letztere Angabe stimmt mit der folgenden Analyse überein, die ich von einem sauren bernsteinsauren Salze machte, welches ich genau wie das der Isobernsteinsäure dargestellt hatte.

0,3610 Grm. gaben 0,1605 Grm. schwefelsaures Kali.

Berechnet für

Säureanhydrid + Krystallwasser	= 75,6	gef. 76,0
Kali	= 24,4	24,0
	100,0	100,0

Neutrales isobernsteinsaures Natron:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 49, 159.

24 Byk: Die isomeren Bernsteinsäuren.

ren der Säure mit kohlensaurem Natron dargestellt; es krystallisirte aus der concentrirten Lösung in ziemlich luftbeständigen Schüppchen.

0,3280 Grm. Substanz bei nicht ganz 100° getrocknet, verloren 0,0555 Wasser.

	ber.	gef.
Trocknes Salz . .	82,0	83,0
Krystallwasser . .	18,0	17,0
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0

0,2622 Grm. trocknes Salz gaben 0,2285 Grm. schwefelsaures Natron.

	ber.	gef.
Säureanhydrid .	61,61	61,94
Natron	88,89	88,06
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Das entsprechende bernsteinsaure Salz krystallisirt nach den übereinstimmenden Angaben von Fehling und Döpping mit 12 aq.

Saures isobernsteinsaures Natron:

$C_2H_4 \begin{cases} COONa \\ COOH \end{cases} + 1 aq.$ Es wurde auf gleiche Weise wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Man bringt es im Gegensatz zu dem schön krystallisirenden sauren bernsteinsauren Natron nur schwer zum Krystallisiren. Unter dem Exsiccator bildet es einen dickflüssigen Syrup und erst nach mehrwöchentlichem Stehenlassen gelang es, undeutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten.

0,2617 Grm. Substanz verloren bei nicht ganz 100° getrocknet 0,0147 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_2H_4 \begin{cases} COONa \\ COOH \end{cases} + 1 aq.$

		gef.
Trocknes Salz . =	94,0	94,4
Krystallwasser . =	6,0	5,6
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0

0,2471 Grm. trocknes Salz gaben 0,1291 Grm. schwefelsaures Natron.

	ber.	gef.
Säureanhydrid =	77,86	77,22
Natron . . . =	22,14	22,78
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Das entsprechende Salz der Bernsteinsäure krystallisirt mit 6 aq.

Isobernsteinsaures Ammoniumoxyd. Beim Uebergiessen der Säure mit Ammoniak wurde, nach mehrwöchentlichem Stehen der Mischung über Schwefelsäure, eine Krystallmasse erhalten, welche im Gegensatze zu der gleichen Mischung der Bernsteinsäure, die in schönen Nadeln krystallisirt und luftbeständig ist, leicht an der Luft zerfliesst.

Neutraler isobernsteinsaurer Kalk:

$C_2H_4 \begin{cases} COOCa \\ COOCa \end{cases} + 1aq.$ Bringt man eine ziemlich concentrirte

Lösung eines Alkalisalzes der Isobernsteinsäure mit Chlorcalcium zusammen, so entsteht in der Wärme sofort, in der Kälte erst nach einiger Zeit ein deutlich krystallinischer Niederschlag. Reiben mit dem Glasstabe an den Gefässwänden beschleunigt die Abscheidung des Salzes, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Es verträgt Erhitzen bis zu 200°, was um so bemerkenswerther ist, als die meisten Salze der Isobernsteinsäure sich schon bei 100° zu zersetzen anfangen.

0,3045 Grm. Substanz bei 200° getrocknet, verloren 0,0123 Wasser.

Berechnet für $C_2H_4 \begin{cases} COOCa \\ COOCa \end{cases} + 1aq.$

	gef.
Trocknes Salz = 95,16	95,96
Krystallwasser = 4,84	4,04
100,00	100,00

0,2921 Grm. des trocknen Salzes über der Glasbläserlampe geglüht, gaben 0,1037 Calciumoxyd.

	ber.	gef.
Säureanhydrid = 64,15	64,15	64,50
Kalkerde . . = 35,85	35,85	35,50
100,00	100,00	100,00

Der neutrale bernsteinsaurer Kalk krystallisirt mit 6 aq.

Neutrales isobernsteinsaures Blei:

$C_2H_4 \begin{cases} COOPb \\ COOPb \end{cases} + 1aq.$ Bringt man essigsäures Blei zu einer

Lösung der freien Isobernsteinsäure so fällt das neutrale Bleisalz in der Kälte in Flocken, in der Wärme körnig

26 Byk: Die isomeren Bernsteinsäuren.

krystallinisch nieder. Es ist schwer löslich in Wasser und Essigsäure, ziemlich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Gegenwart von Ammonsalzen befördert gleichfalls die Löslichkeit. Es verliert bei 140° vollständig sein Krystallwasser und fängt bei dieser Temperatur an, sich zu bräunen.

0,7887 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0174 Grm. Wasser.

Berechnet für: $C_2H_4 \begin{cases} COOPb \\ COOPb \end{cases} + 1 aq.$

	gefunden
Trocknes Salz = 97,29	97,78
Krystallwasser = 2,71	2,22
	100,00
	100,00

Eine Bleibestimmung nach der Methode von Berzelius als Blei + Bleioxyd ergab 60,71 p.C. Blei für das wasserfreie Salz statt 60,80 p.C.

Beim Kochen eines Alkalisalzes der Isobernsteinsäure mit einem Ueberschusse von essigsaurem Blei entsteht bei gehöriger Concentration ein pflasterartiger Niederschlag, ähnlich wie in Fehling und Döpping bei gleicher Behandlung eines Alkalisalzes der Bernsteinsäure erhielten.

Neutrales isobernsteinsaures Silber: $C_2H_4 \begin{cases} COOAg \\ COOAg \end{cases}$

Es fällt beim Versetzen der Lösung der Isobernsteinsäure mit salpetersaurem Silber als weisses Pulver nieder, ist in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht, in Ammoniak aber sehr leicht löslich. Das feuchte Salz zersetzt sich schon unter 80°, während das trockne Salz eine Temperatur von 90° verträgt. Höher erhitzt fängt es an, sich zu bräunen. Das neutrale bernsteinsaure Silber bräunt sich erst bei 180° (Döpping) oder 200° (Fehling).

0,1283 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0835 Grm. Silber.

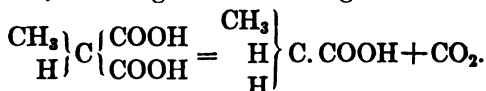
0,6856 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3629 Grm.

Kohlensäure und 0,0996 Grm. Wasser.

	ber.	gef.
$C_4 = 48$	14,45	14,45
$H_4 = 4$	1,20	1,61
$Ag_2 = 216$	65,06	65,08
$O_4 = 64$	19,29	
	332	100,00

Ich lasse hier noch einige Mittheilungen über das Verhalten der Isobernsteinsäure folgen, welche in mancher Hinsicht der Vervollständigung bedürfen; ich selbst bin gegenwärtig durch andere Arbeiten so sehr in Anspruch genommen, dass ich während längerer Zeit nicht im Stande sein werde, gegenwärtige Untersuchungen fortzusetzen.

Bei der trocknen Destillation spaltet sich die Isobernsteinsäure leicht und vollständig in Propionsäure und Kohlensäure, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



Die überdestillirte Propionsäure wurde in das Silber-salz verwandelt, welches die dem propionsauren Silber eigenthümliche Krystallisation zeigte.

0,1613 Grm. des Salzes gaben beim Glühen 0,0963 Grm. Ag.

Berechnet für: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{C. COOAg} \end{array} \right.$

		gef.
Säure . . .	= 40,34	40,30
Silber . . .	= 59,66	59,70
	100,00	100,00

Die gewöhnliche Bernsteinsäure giebt bekanntlich bei der trocknen Destillation Anhydrid und Wasser.

Bei Einwirkung von fünffach-Chlorphosphor und Isobernsteinsäure unter starker äusserer Abkühlung entsteht ein durch Wasser ausfällbares Oel, welches unter dem Exsiccator erstarrt und warzenähnlich krystallisirt.

Verhalten gegen Brom.

Die Monobromverbindung der gewöhnlichen Bernsteinsäure ist bekanntlich schwer zu erhalten, indem sich bei Behandlung der wässrigen Lösung mit Brom vornehmlich Bibrombernsteinsäure bildet.

Dieses eigenthümliche Verhalten rührt wahrscheinlich von der Lagerung der Wasserstoffatome des Aethylens in der Bernsteinsäure her und es liess sich erwarten, dass

die Isobernsteinsäure, in welcher $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{C}$ mit den Carboxylen verbunden ist, vornehmlich leicht Monosubstitutionsproducte liefern wird. Der Versuch hat meine Voraussetzung bestätigt. Die wässrige ziemlich verdünnte Lösung wurde mit etwas mehr als dem doppelten Aequivalente Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt entfärbte sich schon nach einstündigem Erhitzen; ich brachte denselben, ohne ihn zuvor durch Abdampfen zu concentriren, ins Vacuum. Nach kurzer Zeit schossen ganz vorzüglich ausgebildete Krystalle, Säulen mit Pyramidenflächen, an, welche durch etwas anhängendes Brom gelb gefärbt waren und an der Luft ausnehmend leicht zerflossen. Nach dem Auspressen zwischen Fließpapier war die Säure nur noch schwach gelb gefärbt. Um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, löste ich sie in Wasser auf, konnte aber aus der Lösung nicht wieder schön ausgebildete Krystalle erhalten. Ich nahm daher zur Brombestimmung die durch freies Brom ein wenig gefärbte schön krystallisirte Säure, woraus sich der etwas zu hohe Bromgehalt erklärt.

0,1774 Grm. Substanz gaben mit Kalk verbrannt 0,1803 Grm. Bromsilber.

Berechnet für: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Br} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Br} \end{matrix}} \right\} \text{C} \begin{matrix} \{ \text{COOH} \\ \{ \text{COOH} \end{matrix}$

gef.
Brom = 40,6 43,2

Die Dibrombernsteinsäure enthält 74,0 p.C. Brom.

Aus dieser Monobromisobernsteinsäure dürfte sich leicht Asparaginsäure darstellen lassen.

Verhalten gegen Jod.

Erhitzt man Isobernsteinsäure in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120° und verdampft den Inhalt auf dem Wasserbade, so entweicht Jodwasserstoffsäure und es hinterbleibt ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver von schwach gelblicher Färbung, welches wahrscheinlich Monojodisobernsteinsäure ist.

So weit gegenwärtig die gemachten Erfahrungen rei-

chen, unterscheidet sich die Isobernsteinsäure von der Bernsteinsäure:

1) Durch leichtere Löslichkeit in Wasser und Aether. (Wichelhaus).

2) Ihre Alkalisalze geben mit Eisenchorid keinen Niederschlag (id.)

3) Sie schmilzt bei 130° (?), während die Bernsteinsäure bei 180° schmilzt (id.)

4) Sie fängt schon vor 100° an zu sublimiren, während die Bernsteinsäure bei 140° sublimirt (der Verfasser).

5) Bei der trocknen Destillation giebt sie Propionsäure und Kohlensäure, während die Bernsteinsäure in Anhydrid und Wasser zerfällt. (id.)

6) Durch leichte Bildung von Monosubstitutionsproducten. (id.)

7) Durch den verschiedenen Wassergehalt und das Verhalten ihrer Salze. (id.)

Ueber die Constitution der Isobernsteinsäure bleibt, nach den gründlichen Besprechungen, welche dieselbe in der letzten Zeit erfahren, wenig zu sagen übrig; indessen will ich bemerken, dass die Formel, welche Wichelhaus (a. a. O.) für dieselbe vorgeschlagen hat, mir die Entstehung und das Verhalten der Säure am besten zu erklären scheint; ich habe mich ihrer deshalb, wenn auch in etwas veränderter Form, bedient. Endlich möchte ich noch im Anschluss an die oben mitgetheilten Thatsachen darauf aufmerksam machen, dass die Isobernsteinsäure und ihre Gruppe, als deren Anfangsglied die Malonsäure zu betrachten ist, als die den einbasischen fetten Säuren zugehörigen zweibasischen fetten Säuren angesehen werden können, eine Annahme, welche namentlich durch die Leichtigkeit gerechtfertigt erscheint, mit welcher diese Säuren in der That in die entsprechenden einbasischen fetten Säuren übergehen. Bedenkt man ferner, wie leicht sich in der Isobernsteinsäure ein Wasserstoffatom substituiren lässt, so dürfte es unschwer sein, durch Substituierung desselben durch Cyan und Behandlung mit Kalilauge zu einer entsprechenden Gruppe dreibasischer Säuren zu gelangen.

Man hätte dann folgendes System von fetten Säuren:

Monocarbonsäuren.	Dicarbonsäuren.	Tricarbonsäuren.
Reihe der einbas. fetten Säuren.	Reihe der zweibas. fetten Säuren.	Reihe der dreibas. fetten Säuren.
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{C} \cdot \text{COOH}$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$	$\text{H} \cdot \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$
Essigsäure.	Malonsäure.	unbekannt.
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{C} \cdot \text{COOH}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$
Propionsäure.	Isobernsteinsäure.	unbekannt.
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Mit der von vielen Chemikern beifällig aufgenommenen Hypothese, dass zwei isomere Aethylene existiren, ist die Isomerie der beiden Bernsteinsäuren scheinbar leicht erklärt, wenn man annimmt, dass die gewöhnliche Bernsteinsäure das eine und die Isobernsteinsäure das andere Aethylen bei sonst gleicher Constitution enthält, was folgende Formeln symbolisch ausdrücken:



So sehr diese Interpretation durch ihre Einfachheit im ersten Augenblicke sich zu empfehlen scheint, so kann ich ihr, abgesehen davon, dass ich die Annahme zweier isomerer Aethylene und insbesondere die Hypothese von der Existenz eines Aethylens von der Zusammensetzung: $\begin{array}{l} (\text{CH}_2) \\ (\text{CH}_2) \end{array}$ nicht theile, hauptsächlich aus dem Grunde nicht beipflichten, weil dieselbe unerklärt lässt, dass die Isobernsteinsäure gegenüber der stabilen Bernsteinsäure beim

Erhitzen so leicht in Kohlensäure und Propionsäure zerfällt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass von zwei sonst analog constituirten Dicarbonsäuren die eine deshalb kein Anhydrid giebt, weil sie da, wo die andere das zweiwerthige Radical $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{pmatrix}$ besitzen soll, das isomere zweiwerthige Radical von der Zusammensetzung $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{pmatrix} \text{C}$ enthält.

Die Isomerie der Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure lässt sich auf andere Weise erklären.

Die Milchsäure (Oxypropionsäure): $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{HO} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{HO} \end{matrix}} \right\} \text{C} \cdot [\text{CO}] \text{OH}$

galt früher als zweibasische Säure, weil sie zwei durch Metalle und andere Radicale vertretbare Wasserstoffatome enthält. Man hat nachher erkannt, dass diese Eigenschaft allein nicht ausreicht, über die Basicität einer Säure zu entscheiden, und dass die Milchsäure gleich der Propionsäure, deren Abkömmling sie ist, zu den einbasischen Säuren gehört.

Eine analog constituirte einbasische Säure wird resultiren, wenn an Stelle des Wasserstoffs der Propionsäure, welches in der Milchsäure durch Hydroxyl substituirt ist, das einwerthige Carboxylradical tritt.

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{HO} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{HO} \end{matrix}} \right\} \text{C}' \cdot [\text{CO}] \text{OH} \dots \text{Oxypropionsäure}$

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{COOH} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{COOH} \end{matrix}} \right\} \text{C}' \cdot [\text{CO}] \text{OH} \dots \text{Carboxylpropionsäure.}$

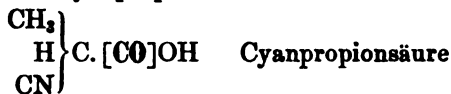
Ich hege die Ansicht, dass letzteres Derivat der Propionsäure mit der Isobernsteinsäure identisch ist, und ich erachte demnach die Isobernsteinsäure in Wirklichkeit als einbasische Säure. Dass darin zwei Wasserstoffatome, wie es scheint mit gleicher Leichtigkeit, durch Metalle vertretbar sind, ist hier viel weniger auffallend, als bei der Milchsäure, da in der Carboxylpropionsäure der Wasser-

stoff des dem Radical angehörenden Carboxyls, in der Milchsäure der des gleich fungirenden Hydroxyls zu substituiren ist.

Für diese Hypothese spricht auch die Wahrnehmung, dass die Isobernsteinsäure ebenso wenig wie die andern einbasischen Säuren beim Erhitzen Wasser ausgiebt, und dass sie so nicht in ein Säureanhydrid umzuwandeln ist.

Die in der Formel:
$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{COOH} \end{array} \right\} \text{C. [CO]OH}$$
 sich ausdrücken-

den intimen Beziehungen der Isobernsteinsäure zur Propionsäure gewinnen weitere Begründung, einmal durch die Leichtigkeit, womit erstere unter Abspaltung von Kohlensäure in letztere übergeht, und sodann durch ihre Entstehung aus Cyanpropionsäure:

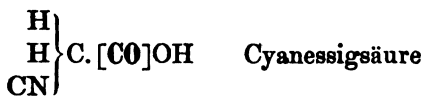


Vielleicht gelingt es, die Isobernsteinsäure durch passende Oxydationsmittel in Kohlensäure und Milchsäure zu verwandeln, oder sie mittelst Jodwasserstoffsäure in

Isobuttersäure:
$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C. [CO]OH}$$
 überzuführen. Diese und

ähnliche Versuche würden noch manche anzustellen sein, um über die Frage nach der Constitution der Isobernsteinsäure und über die Ursache ihrer Isomerie mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure endgültig zu entscheiden.

Die Bildungsweise und das Verhalten der Malonsäure in der Wärme lässt gleichfalls vermuthen, dass dieselbe nicht die der zweibasischen Bernsteinsäure correspondirende Säure und somit nicht das wirkliche Anfangsglied der Reihe der zweibasischen Säuren ist, sondern dass sie der Isobernsteinsäure entspricht und demnach als Carboxylessigsäure



aufzufassen ist.

Ueber diese Fragen werden in meinem Laboratorium soeben Versuche gemacht.

H. K.

Ueber die Krystallformen des trithionsauren und selen-trithionsauren Kalis;

von

B. Rathke.

Als ich vor einigen Jahren im Laboratorium zu Königsberg das selen-trithionsaure Kali $\text{K}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$ ¹⁾ dargestellt hatte, bemühte sich Professor Werther, die Krystalle desselben zu bestimmen, gelangte indess zu keinen befriedigenden Resultaten, weil nicht die erforderliche Zahl von Neigungswinkeln mit hinreichender Sicherheit gemessen werden konnte. Da es mir in letzter Zeit gelungen ist, Krystalle zu erhalten, welche diese Lücke auszufüllen erlaubten, so theile ich die gefundenen Zahlen mit, wozu mich Werther, nur kurze Zeit vor seinem Tode, ermächtigt hat.

Die Krystalle, welche Fig. 1. in der Horizontalpro-

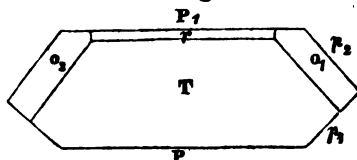


Fig. 1.

jection darstellt, gehören dem monoklinischen System an und zeigen die Flächen

¹⁾ Dies Journal 95, 1.

Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 1.

$$\begin{aligned}
 p & a : b : \infty c \\
 P & a : \infty b : \infty c \\
 o & - a : b : c \\
 r & - a : \infty b : c \\
 T & \infty a : \infty b : c
 \end{aligned}$$

Sie sind stets in der Richtung der Orthodiagonale b stark ausgedehnt, so dass sie wie vierseitige Prismen erscheinen, gebildet von den Flächen P und T und an einem Ende zugespitzt durch die Flächen o und p , während sie mit dem andern Ende aufgewachsen sind. Fig. 2 zeigt die von mir, Fig. 3 die von Werther gemessenen Kry-

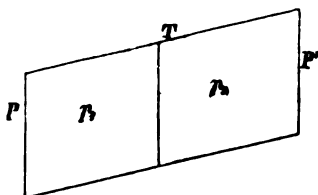


Fig. 2.

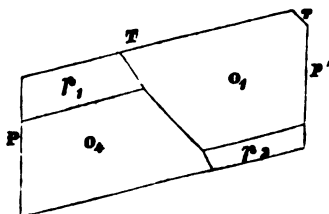


Fig. 3.

stalle in der Seitenansicht. Die Flächen p und o^1) sind nur klein, aber gut spiegelnd, während P und T stets uneben sind und mehr oder weniger unreine Spiegelbilder geben.

Der Rechnung wurden die Neigungswinkel $p_1 p_2$, $p_2 o_1$ und $o_1 o_2$ zu Grunde gelegt.

	ber.	beob.	
$p_1 p_2$	$112^\circ 42'$	—	$112^\circ 42'$
$p_2 o_1$	$142^\circ 6'$	$142^\circ 6'$	—
$o_1 o_2$	$98^\circ 22'$	$98^\circ 22'$	—
$p_1 P$	$123^\circ 39'$	—	$123^\circ 53'$
$P T$	$110^\circ 15'$	$109^\circ 35'$	$110^\circ 54'$
$T r$	$133^\circ 41\frac{1}{2}'$	$133^\circ 6'$	—
$o_1 r$	$130^\circ 49'$	$130^\circ 51'$	—
$o_1 T$	$116^\circ 50\frac{1}{2}'$	$117^\circ 25'$	—
$o_1 p_1$	$118^\circ 5\frac{1}{2}'$	$118^\circ 6'$	—
$o_1 P'$	$106^\circ 41'$	$106^\circ 42'$	—
$p_1 T$	$101^\circ 3\frac{1}{2}'$	$100^\circ 29'$	$101^\circ 23'$

¹⁾ Von letzteren waren bei den Krystallen, welche ich selbst gemessen habe, nur Andeutungen vorhanden; r fehlte ganz.

Das trithionsaure Kali $Ka_2S_3O_6$ ist von de la Provostaye gemessen (Rammelsberg, Krystallogr. Chemie), welcher die Krystalle desselben als rhombisch beschreibt. Sie gehören indess ebenfalls dem monoklinischen System an und sind, wie die vorigen, nach der Orthodiagonale säulenartig ausgedehnt. Ich habe zuweilen solche Krystalle erhalten, welche annähernd rhombischen Säulen mit Abstumpfung der scharfen Kante gleichen, deren Endbegrenzung aber, wie sie Fig. 4. veranschaulicht, sogleich

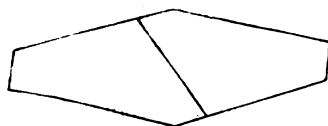


Fig. 4.

ihren monoklinischen Charakter erkennen liess. Ich habe mich wiederholt vergeblich bemüht, messbare Krystalle darzustellen; die Flächen waren stets ohne Glanz. De la Provostaye's Messungen geben, da sie unvollständig sind, keinen Aufschluss darüber, ob, wie vermuthet werden darf, zwischen den Formen des trithionsauren und des selen-trithionsauren Kalis eine Beziehung besteht.

Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft;

von

Justus von Liebig.

(Aus den Sitzungsberichten der kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften 1869.)

I. Die Alkoholgährung.

Aus einer Reihe von Versuchen über das Verhalten der Hefe in der Alkoholgährung hat Pasteur vor neun Jahren (Ann. Ch. phys. [3], 58, 323) den Schluss gezogen, dass die von mir aufgestellte Erklärung der Wirkung der Hefe auf den Zucker einer jeden Grundlage ermangele.

Ich hatte angenommen, dass das Zerfallen der gährungsfähigen Materie in einfachere Verbindungen zurückgeführt werden müsse auf einen Spaltungsprocess, der im Ferment bestehe, und dass die Wirkung des Gahrungserregers auf die gahrungsfahige Substanz fortdauere oder ihr Ende finde mit der Dauer oder der Beendigung des im Fermente bestehenden Umsetzungsprocesses.

Die Umlagerung der Zuckeratome im Zuckermolekül sei demnach eine Folge der Zersetzung oder Umlagerung eines oder einiger Bestandtheile des Fermentes, sie finde nur bei Beruhung beider statt.

Die Ansicht Pasteur's über die Gährung ist folgende: „Der chemische Vorgang der Gährung ist wesentlich eine die Lebensacte der Hefe begleitende Erscheinung; sie fängt damit an und endigt damit; eine Alkoholgährung ohne gleichzeitige Organisation, Entwicklung und Vermehrung, d. h. ohne fortgesetztes Leben, findet niemals statt“ (S. 359).

Pasteur betrachtet also die Gährung als einen chemischen Process, der einen physiologischen begleite und davon abhängig sei; die Lebensacte des Fermentes bedingten das Zerfallen des Zuckeratoms. Diese Ansicht hatte schon vor 20 Jahren ihre Vertreter gefunden, wie ich in meinen chemischen Briefen (XX. Brief) weitläufig auseinandergesetzt habe; die Natur der Hefe war mir zur Zeit, in der ich meine Ansicht über die Gährung entwickelte, wohl bekannt, aber der physiologische Process berührte nicht mein Gebiet; was ich versuchte, war, den chemischen Vorgang der Zersetzung des Zuckers auf einen einfachen, alle ähnlichen Prozesse umfassenden Ausdruck zurückzuführen.

Auf das, was ich zu erklären versuchte, nämlich die Spaltung der gährungsfähigen Substanz in Beruhung mit der Hefenzelle, ist Pasteur nicht eingegangen, und indem er uns mit einem „Lebensacte“ als den Grund der Gährung abfindet, setzt er an die Stelle einer Erklahrung eine Thatsache, die für sich der Erklahrung bedarf.

Von dem chemischen Standpunkte aus, den ich nicht aufgeben möchte, ist ein „Lebensact“ ein „Bewegungszu-

stand“, und in diesem Sinne genommen steht die Ansicht Pasteur's nicht im Widerspruch mit der meinigen und ist keine Widerlegung derselben. Man beobachtet, so sagte ich, dass die Hefe beim einfachen Aufbewahren unter Wasser sich verändert und zuletzt wie ein thierischer Stoff in Fäulniss übergeht; dieser Vorgang hat einen Anfang, eine gewisse Dauer und ein Ende; diess setzt voraus, dass die Theile der Hefe sich in einem Zustande der Umlagerung, des Ortswechsels, das ist in einer Bewegung befinden, deren Ende ein Zerfallen in andere, einfachere Verbindungen ist, die sich beim Abschluss der Luft nicht weiter ändern; in diesem Falle, wo die eingetretene Bewegung aufhört, tritt ein Gleichgewichtszustand ein.

Dieser Bewegungszustand ist ganz unabhängig von der Mitwirkung anderer Körper; man beobachtet ferner, dass eine ganze Anzahl von Substanzen, wenn sie in Berührung mit Hefe gebracht werden, eine Aenderung in der Anordnung ihrer Atome erleiden, die darin besteht, dass sich neue Producte daraus bilden; Zucker z. B. verhält sich damit genau so, wie wenn er ein Theil oder Bestandtheil der Hefenzelle wäre, es findet eine Umlagerung oder Verschiebung der Zuckeratome statt.

Ich hatte die Wirkung, welche das Ferment auf den gährungsfähigen Körper ausübt, mit der Wirkung der Wärme auf organische Moleküle verglichen; bei beiden wirke eine Bewegung auf die innere Anordnung der Atome ein. Essigsäure werde durch Wärme in Kohlensäure und Aceton, ganz ähnlich wie Zucker durch Hefe in Kohlensäure und Alkohol gespalten; die Kohlensäure in der Zersetzung der Essigsäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoff, das Aceton allen Wasserstoff der Essigsäure, ganz so, wie in der Gährung des Zuckers die Kohlensäure $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoff, der Alkohol allen Wasserstoff des Zuckers enthalte.

Die Entwicklung einer Pflanze, die Bildung und Vermehrung der Hefenpilze ist abhängig von der Gegenwart und Aufnahme von Nährstoffen, die im Inneren zu Theilen des lebenden Organismus werden; aber in dem Prozesse

der Gährung findet, man kann so sagen, eine Wirkung nach Aussen hin statt auf Stoffe, welche in Producte zerfallen, die von dem lebenden Organismus nicht verwendbar sind. Der vitale Vorgang und die chemische Wirkung sind offenbar zwei Erscheinungen, welche in der Erklahrung auseinander gehalten werden müssen.

Der Ansicht, dass auf der Entwicklung und Vermehrung der Hefenzellen die Zersetzung des Zuckers in der Gährung beruhe, stand die Thatsache entgegen, dass die Hefe in reiner Zuckerlösung Gährung hervorbringt; die Hefe besteht zum grössten Theil aus einer stickstoffreichen und schwefelhaltigen Substanz, sie enthält ausserdem eine beträchtliche Menge phosphorsaurer Salze, und es war schwer zu verstehen, wie sich beim Ausschluss beider in der gährenden, reinen Zuckerlösung die Anzahl der Hefenzellen vermehren könnten.

Dazu kam, dass die Bierhefe noch auf viele andere Materien eine ähnliche zersetzende Wirkung wie auf den Zucker ausübt.

Ich habe gezeigt, dass apfelsaurer Kalk mit Bierhefe ziemlich rasch in Gährung übergeht, und dass dieses Kalksalz in Kohlensäure und in drei andere Kalksalze, in essigsauren, kohlen-sauren und bernsteinsaurer Kalk gespalten wird. Wenn die Wirkung der Hefe auf ihrem Wachsthum und ihrer Vermehrung beruht, so ist ihre Wirkung auf den äpfelsauren Kalk und andere pflanzensaure Kalksalze nicht leicht zu begreifen. Niemals ist bis jetzt in anderen Gährungen, als der Zuckergahrung, die Bildung von Hefe, welche Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten vermag, beobachtet worden. Die Aepfelsäure, Citronensäure u. s. w. enthalten keinen Zucker, werden aber durch Bierhefe in ähnlicher Weise zersetzt wie der Zucker, und wenn ihre Wirkung auf dem physiologischen Process beruht, so müsste sie auch in diesem Falle sich vermehrt und fortgepflanzt haben.

In gleicher Weise wird Salicin in wässeriger Lösung durch Bierhefe unter Bildung von Saligenin und salicyliger Säure zersetzt (H. Ranke), und wir wissen, dass eine ähn-

liche Spaltung des Salicins durch Emulsin bewirkt wird, ohne dass nachweisbar ein physiologischer Process an dieser Spaltung theilhaftig ist.

Das Emulsin wirkt auf Salicin und Amygdalin in gleicher Weise ein und seine zersetzende Wirkung lässt sich nach wenig Minuten in den neugebildeten Producten nachweisen; beim Salicin durch die violette Färbung von Eisenchlorid, beim Amygdalin durch die Bildung von Berlinerblau.

Bei der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin wissen wir, dass das Wasser einen Antheil daran hat; es wird nur eine der Wassermenge, welche nöthig ist, um das erzeugte Bittermandelöl aufzulösen, entsprechende Menge Amygdalin zersetzt; ist mehr Amygdalin vorhanden, so bleibt es unverändert; setzt man alsdann Wasser zu, so wird eine neue Quantität zersetzt, bis bei hinreichender Wassermenge alles vorhandene Amygdalin verschwindet. In Mandelmilch von süßen Mandeln, welche als eine concentrirte Lösung von Emulsin angesehen werden kann, tritt beim Zusatz von Traubenzucker nach einiger Zeit eine lebhaftere Alkoholgährung ein.

Schreibt man in dem Falle der Zersetzung des Salicins durch Hefe dem physiologischen Process des Wachstums und der Entwicklung des Hefenpilzes eine Wirkung zu, so bleibt die Wirkung des Emulsins auf Salicin unerklärt, und wenn wir bei diesem annehmen, der leicht veränderliche schwefel- und stickstoffreiche Bestandtheil der süßen Mandeln, das Emulsin, habe die Zersetzung des Salicins bewirkt, so wissen wir, dass auch die Hefe einen schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheil enthält von grosser Veränderlichkeit. Beide, das Emulsin und die Hefe, haben ferner mit einander gemein, dass sie mit Wasser zum Sieden erhitzt ihre gährungsregende Eigenschaft verlieren.

Wenn aber schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen, wie das Emulsin, in Folge einer Aenderung in der Lage ihrer Atome eine Wirkung auszuüben vermögen auf andere organische Moleküle, so zwar, dass diese in neue Producte zerfallen, so haben wir Grund zu vermuthen, dass an der

Wirkung, welche die Hefe auf den Zucker ausübt, ihre schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile einen ähnlichen Antheil haben, und wenn sich dieses herausstellt, so bliebe zu erklären, in welcher Beziehung der physiologische Process der Bildung der Hefe zu dem schwefel- und stickstoffhaltigen Körper steht, der offenbar erst dadurch, dass er zu einem Bestandtheil der Hefe wird, seine ihm eigenthümlichen, gahrungserregenden Eigenschaften gewinnt.

Es könnte sein, dass der physiologische Process in keiner anderen Beziehung zu dem Gährungsprocess steht, als dass durch ihn in der lebenden Zelle der Stoff erzeugt wird, welcher durch eine ihm eigene Wirkung, ähnlich der des Emulsins auf Salicin und Amygdalin, das Zerfallen des Zuckers und anderer organischer Atome herbeiführt; der physiologische Process würde in diesem Falle nothwendig sein, um diesen Stoff zu erzeugen; aber mit der Gährung an sich würde er in keiner weiteren Verbindung stehen.

Ich habe in der Richtung dieser Fragen einige Versuche angestellt, die vielleicht beizutragen vermögen, diesen Vorgang aufzuhellen.

Ueber die Natur der Bier- und Weinhefe besteht kein Zweifel, sie ist eine Entwicklungsform verschiedener Pilzarten und besteht nach den mikroskopischen Untersuchungen von Dr. Lermer im ausgewachsenen Zustande aus der Zellenwand, dem der Zellenwand anliegenden Primordialschlauch, ferner aus einer körnig-schleimigen Substanz, dem Protoplasma und einer wässerigen Zellflüssigkeit, die in mehr oder minder grossen Tropfen, Vacuolen, im Protoplasma liegt.

„Beim Verweilen unter destillirtem Wasser werden die Vacuolen auffallend vergrössert und es reichen dann nicht selten ihre Grenzen bis an die Zellenwandung; im Zusammenhang damit steht die Aufquellung der Hefenzellen; beide Erscheinungen beruhen auf dem Process der Membrandiffusion, in Folge welcher nicht nur Wasser in die Zelle aufgenommen, sondern auch Flüssigkeiten des Zellinhaltes an das Wasser abgegeben werden“ (Lermer).

„Jodlösung färbt die Zellen nur schwach gelblich; Zucker und Schwefelsäure bringen eine kaum mehr unterscheidbare rosenrothe Färbung hervor, was wohl schliessen lässt, dass die Menge der Eiweisskörper durch die Einwirkung des Wassers bedeutend vermindert worden ist“ (Lermer).

Ich bin im Zweifel darüber, ob die durch Wasser der Hefe entziehbare Substanz ein Eiweisskörper ist. Wenn 1 Liter frische breiartige Bierhefe etwa viermal nacheinander mit ihrem sechs- bis achtfachen Volumen Wasser durch Decantiren ausgewaschen wird und man vertheilt sie jetzt zum fünftenmale mit 4 Liter Wasser, so nimmt dieses Wasser in 3 bis 4 Stunden nur geringe Mengen organischer Materie daraus auf, 1 Liter Wasser nicht über 350 Mgrm., und die gährungserregende Eigenschaft dieser ausgewaschenen Hefe scheint kaum geschwächt zu sein. Lässt man die ausgewaschene Hefe längere Zeit mit ihrem gleichen Volumen Wasser in Berührung, so vermehrt sich die organische Materie in dem Wasser, so zwar, dass nach einigen Tagen das Wasser zehnmal mehr als das letzte Washwasser enthält; 20 Cc. dieses Wassers lieferten nach dem Abdampfen 78 Mgrm. Rückstand = in 1 Liter 3,9 Grm. Die organische Substanz, welche das Wasser allmählich aus der Hefe aufnimmt, scheint ein Product der Zersetzung von einem ihrer Bestandtheile zu sein; sie ertheilt bekanntlich dem Wasser sehr bemerkenswerthe Eigenschaften.

Löst man krystallisirten Rohrzucker darin auf, so verwandelt sich dieser in Traubenzucker; nach wenigen Minuten schon erhält man bei Zusatz der Fehling'schen Probe, noch ehe die Flüssigkeit die Siedehitze erreicht, eine starke Fällung von Kupferoxydul. Die Flüssigkeit hat eine sehr schwach saure Reaction, sie ist farb- und geschmacklos und giebt mit Bleiessig und Gerbsäure eine schwache, milchige Trübung; sie verliert ihre Durchsichtigkeit, wenn sie mehrere Tage an der Luft steht, unter Bildung eines weissen, flockigen Niederschlages.

Um eine Vorstellung von der Stärke der Wirkung der organischen Substanz auf den Rohrzucker zu gewinnen,

habe ich Rohrzucker in verschiedenen Verhältnissen in dem Hefenwasser aufgelöst und nach 24 Stunden die Menge des gebildeten Traubenzuckers bestimmt, und es zeigte sich, dass 25 Grm. Rohrzucker in 100 Cc. dieser Lösung über Nacht vollständig in Traubenzucker übergegangen waren; diese 100 Cc. Lösung enthielten 0,39 Grm. organische Substanz; ich glaube, dass in der nämlichen Flüssigkeit noch viel grössere Mengen Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt worden wären.

Wenn man diese Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verliert sie ihre Wirkung auf den Rohrzucker vollständig.

Ueber die Ursache der Wirkung des Hefenwassers kann wohl kein Zweifel sein; es enthält, wie sein Verhalten an der Luft und in der Siedehitze beweist, eine Materie im Zustande der Umsetzung, und es muss von diesem Zustande der Bewegung die Umwandlung des Rohr- in Traubenzucker bedingt worden sein; die Rohrzuckertheilchen verhielten sich, wie wenn sie Theile oder Bestandtheile der sich umsetzenden stickstoffhaltigen Materie gewesen wären: sie gingen in eine neue Lagerung über. Die Beruhung mit einer sehr geringen Menge dieser sich umsetzenden Substanz brachte die nämliche Wirkung, wie die Beruhung mit Mineralsäuren, d. i. wie eine starke chemische Verwandtschaft hervor. Wir kennen eine ganz ähnliche Erscheinung in der Wirkung, welche das Aethylaldehyd auf Cyan in wässeriger Lösung ausübt; eine sehr kleine Menge Aldehyd, dieser Lösung zugesetzt, bewirkt, dass sich das Cyan geradeauf mit den Elementen von zwei Atomen Wasser zu Oxamid verbindet; das Aldehyd ist bekanntlich eine äusserst veränderliche Substanz. Es ist offenbar, dass das Aldehyd, von dem ein Theil in einen acroleinartigen Körper verwandelt wird, während dieses Ueberganges eine Wirkung ausübt, die darin bestand, dass sich die Elemente des Cyans mit denen des Wassers in einer neuen Weise ordneten. Es ist neuerdings von Schmitt und Glutz beobachtet worden, dass die Beruhung mit starker Salzsäure die Ueberführung des Cyans in Oxamid in derselben Weise, wie die des Rohrzuckers in Traubenzucker bewirkt.

Ebenso wird Salicin durch verdünnte Schwefelsäure in ähnlicher Weise gespalten, wie durch Emulsin.

In der Substanz, welche sich beim Keimen vieler Getreidesamen erzeugt, kennen wir einen stickstoffhaltigen Körper, der Stärkmehl in Traubenzucker und Dextrin spaltet; auch dieser Körper verliert in der Siedehitze diese Eigenschaft.

Das Emulsin wirkt auf Salicin und Amygdalin; Heliocidin wird dadurch in salicylige Säure, Saligenin und Zucker, das Arbutin in Hydrochinon und Zucker umgesetzt; das Emulsin wirkt aber nicht auf Stärkmehl oder Rohrzucker.

Die Diastase wirkt auf Stärkmehl, nicht auf Amygdalin; die Substanz des Hefenwassers wirkt auf Rohrzucker, nicht auf Stärkmehl. Aehnlich wie diese verhalten sich noch eine Menge anderer organischer Stoffe: der gemischte Speichel wirkt auf Stärkmehl ähnlich wie die Diastase aus Gerste; er zerlegt Salicin in ganz gleicher Weise wie Emulsin in Zucker und Saligenin (Städeler); der pankreatische Saft enthält eine Materie, welche Stärkmehl in Zucker, aber auch Fette in Glycerin und fette Säuren umwandelt. Das Pepsin gehört in dieselbe Classe von Verbindungen; alle sind stickstoffhaltig und haben die Eigenthümlichkeit miteinander gemein, dass durch Siedehitze ihre Wirkungen aufgehoben werden, und dass diese nach kurzer Zeit verschwinden, wenn sie sich selbst überlassen bleiben. Wir haben in diesen Materien Stoffe von der verschiedensten Zusammensetzung, welche ähnliche Wirkungen haben, aber jedem kommt eine ihm eigene Wirkung zu, zum Beweis, dass diese in der Richtung verschieden ist.

Die Wirkung der Substanz im Hefenwasser auf den Zucker ist offenbar von der der Hefe selbst verschieden.

Von allen Chemikern, die sich mit der chemischen Untersuchung der Hefe beschäftigt haben, hat keiner die nämlichen Zahlen in der Analyse erhalten; Mitscherlich erhielt 47 p.C., Schlossberger bis 50 p.C. Kohlenstoff; der erstere fand 10 p.C., der andere bis 12 $\frac{1}{2}$ p.C. Stickstoff.

In Versuchen, die in meinem Laboratorium ausgeführt

wurden, erhielt Dr. Reichenbach in vier Bestimmungen in bei 100° getrockneter Hefe 34,57 p.C. Kohlenstoff und 7,41 p.C. Stickstoff; die analysirte Hefe war im feuchten Zustande sehr wirksam.

Die Zusammensetzung der Hefe wechselt, man kann sagen, von einem Tage zum anderen, und dies ist wohl ein sicheres Merkzeichen der Veränderungen, die unausgesetzt in ihrer Substanz vor sich gehen.

Die Hefe enthält Schwefel als constanten Bestandtheil, sie entwickelt beim Faulen Schwefelwasserstoff; Mitscherlich fand darin 0,6 p.C. Schwefel. Nach Bestimmungen in meinem Laboratorium enthielt eine untersuchte trockene Hefe 0,685 Schwefel, eine andere Hefe 0,568 (Reichenbach), eine dritte 0,387 p.C. Schwefel (Dempwolff).

Der Gehalt an unverbrennlichen Bestandtheilen wechselt in der Hefe in eben dem Grade wie ihre verbrennlichen; man erhält von trockener Hefe durchschnittlich 7 bis 8 p.C. Asche, welche sehr reich an phosphorsaurem Kali ist. Dieses Salz ist offenbar in der Hefe in einer chemischen Verbindung, wie etwa in den Getreidesamen, enthalten, da es sich durch Auswaschen nicht entziehen lässt.

Zwei Hefenaschen ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mitscherlich.
Phosphorsäure	44,76	48,53	59,3
Kali	29,07	30,58	28,3
Natron	2,46	—	—
Kalk	2,39	2,10	12,5
Magnesia	4,09	4,16	
Kieselsäure	14,36	—	—
Chlor, Kohlensäure	2,12	—	—
Eisenoxyd			
	99,25		

Die Hefe enthält in ihrer Asche die nämlichen Bestandtheile und sehr nahe in demselben Verhältnisse wie der Roggen- und Weizensamen und nach Abzug der Kieselsäure wie die Gerste. Andere Pilze, wie die Trüffel und Morcheln, enthalten ein grösseres Verhältniss von Kali (O. Kohlrausch).

	<i>Tuber cibarium</i>	<i>Morchella esculenta</i>
Phosphorsäure . . .	32,96	39,08
Kali	54,51	49,51
Kalk und Bittererde	22,83	18,48
Schwefelsäure . . .	1,17	2,98

In der Hefenasche ist die Abwesenheit der Schwefelsäure bemerkenswerth, sie erklärt sich vielleicht aus der überwiegenden Menge Phosphorsäure; die Asche des gewöhnlichen Champignons (*Agaricus campestris*) enthält 24,29 p.C. Schwefelsäure, aber nur 15,43 p.C. Phosphorsäure (Kohlrausch).

Die Pilze leben als Schmarotzer von organischen Stoffen, die in dem Organismus anderer Pflanzen erzeugt sind. Die Pilzsporen verhalten sich zu den abgestorbenen Gewächsen oder Thierüberresten oder zu Lösungen, die deren Hauptbestandtheile enthalten, wie die Blüthe eines jährigen Gewächses, einer Getreideart z. B., welche nach vorhergegangener Befruchtung in dem sich bildenden Samen die in den Blättern, Stengeln und Wurzeln bereits vorhandenen Stoffe in der Form von Samenbestandtheilen ansammelt. In ganz gleicher Weise wandern die in abgestorbenen Pflanzenüberresten noch vorhandenen Proteinsubstanzen, Phosphate und löslichen stickstofffreien Stoffe in den sich entwickelnden Pilz und empfangen durch die in ihm wirkende organische Thätigkeit die Form von Eiweiss, Legumin, Zucker, Mannit und Cellulose u. s. w. In vermodertem Eichenholz fand Schlossberger (Ann. Chem. Pharm. 52, 115) kaum Spuren an Phosphaten, die in dem darauf gewachsenen Schmarotzerschwamm (*Daedalea quercina*) in ziemlicher Menge sich vorfanden.

Die Veränderlichkeit der Hefe beim Aufbewahren ist bekannt genug; wenn sie im breiartigen Zustande mit Wasser bedeckt an einem kühlen Orte steht, so bemerkt man eine Gasentwicklung; das Gas ist kohlenstoffsaures Gas, frei von Stickgas.

In der breiartigen Hefe bilden sich trichterförmige Höhlungen, aus denen wie aus kleinen Kratern Gasblasen

in die Höhe steigen; das meiste Gas löst sich aber in dem überstehenden Wasser auf und dunstet aus diesem ab.

Wenn man die Temperatur der feuchten Hefe erhöhet, so wird die Gasentwicklung deutlicher, es entsteht ein Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit; die in der Hefe schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Umsetzung wird in höherer beschleunigt.

Bei 30 bis 35° tritt eine wahre, beinahe stürmische Gährung ein, genau so wie in einer Zuckerlösung, die man mit einer genügenden Menge frischer Hefe versetzt hat; wenn das Gefäss nicht geräumig genug ist und einen engen Hals hat, so steigt die schaumige, gährende Masse leicht über; hat das über der Hefe stehende Wasser etwa das nämliche Volumen, wie die Hefe selbst, so entsteht während der Gährung der Hefe ein sehr dünner homogener Brei, der sich, wenn die Gährung beendet ist, wieder scheidet in einen Absatz und in eine darüber stehende klare Flüssigkeit von gelblicher Farbe. Wenn keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar und die Flüssigkeit klar geworden ist, so ist die Gährung beendet.

Ich habe bereits der Kohlensäure als eines der Producte dieser Hefengahrung erwähnt, ein zweites flüchtiges Product ist Alkohol; beide sind bereits von Béchamp und Pasteur im Wasser, welches mit Hefe in Beruhung ist, beobachtet worden; auch hatte Pasteur gefunden, dass, wenn man sehr wenig Zucker mit viel Hefe gähren lässt, man alsdann mehr Alkohol erhält, als der zugesetzten Zuckermenge entspricht, und er schloss daraus, dass der Alkohol nothwendig von der Hefe geliefert worden sein müsste.

Pasteur erklärt diese Erscheinung in folgender Weise: „Die Bierhefe, welche beinahe gänzlich aus Zellen besteht, die ihre normale Entwicklung erreicht haben oder erwachsen sind, wenn man so sagen kann, wird in Beruhung mit Zucker gebracht; ihr Leben fängt wieder an, sie sprosst. Diess ist eine wohlbewiesene Thatsache. Enthält die Flüssigkeit Zucker genug, so entwickeln sich die Knospen, sie assimiliren Zucker und die albuminöse Materie der

Mutterzelle; sie erreichen in dieser Weise nach und nach das Volum, das wir an ihnen kennen. Diess ist ein treues Bild der gewöhnlichen Gährungen. Wenn wir dagegen annehmen, der Zucker sei ungenügend, die ersten Sprossen in vollständige Zellen oder selbst in fertige, sichtbare Zellen überzuführen — so hat man in gewisser Weise es zu thun mit Mutterzellen, welche alle sehr junge haben, und da die äussere Nahrung fehlt, so leben die jungen Knospen auf Kosten der Mutterzellen“ (S. 419).

Die Gährung der Hefe für sich erklärt er wie folgt: „Das Leben der Hefe offenbart sich, sobald seine Bedingungen, Feuchtigkeit und Wärme, geeignet sind. Wie ein Same stets bereit zu keimen ist, so lebt die Hefe, wenn sie die nöthige Temperatur und Wasser hat, auf Kosten ihrer eigenen Substanz und ihr Leben offenbart sich in dem physiologischen Act, der ihr eigenthümlich ist: der Bildung von Kohlensäure, Alkohol, Bernsteinsäure und Glycerin. Bringt man diese Hefe mit Zucker in Berührung, so setzt sie ihr Leben fort, welches niemals unterbrochen ist; aber in diesem Falle vollendet sie ihre Gestaltungen mit einer sehr viel grösseren, scheinbaren Energie, weil in derselben Zeit die Summe des Lebens und der Organisation weit zugenommen hat.“

Ich muss bekennen, dass ich nicht im Stande bin, mir eine klare Vorstellung von Pasteur's Ansicht über die Ursache der Gährung des Zuckers und der Hefe zu machen, wie sie in dem Vorhergehenden von ihm entwickelt ist; Herr Pasteur hat die Geschichte der Gährung mit einer Menge von interessanten Thatsachen bereichert, aber in Beziehung auf die Ursache des Zerfallens des Zuckers ist unsere Einsicht dadurch nicht grösser geworden.

Es kann wohl nicht bezweifelt werden, dass die Hefe, die sich in gährender Bierwürze entwickelt, eine gewisse Menge Zucker zur Bildung ihrer Zellenhaut verbraucht; wie aber der Uebergang von Zucker in Cellulose, von einem Kohlenhydrat in ein anderes mit weniger Wasser oder den Bestandtheilen des Wassers das Zerfallen eines

anderen Theils des aufgelösten Zuckers zur Folge haben kann, dies bleibt völlig unverständlich.

In einem seiner Versuche hatte Pasteur eine Lösung von 9,899 Grm. Zucker mit 20 Cc. einer klaren, wässerigen Abkochung von Hefe und einer Spur Hefe versetzt. Die Flüssigkeit ging in Gährung über, und die als Same zugesetzte Hefe hatte sich beträchtlich vermehrt. Nachdem der Zucker vollkommen zersetzt war, wurde die Hefe gewogen, ihr Gewicht betrug 152 Mgrm. Die Hefe enthält nach Pasteur im Mittel etwa $18\frac{1}{2}$ p.C. Cellulose. Setzen wir statt diesen 20 p.C. Zucker, so sind zersetzt worden: Zucker 9869 Mgrm. und verbraucht zur Bildung der Hefe 30 Mgrm. Zucker.

Es ist wohl kaum möglich, sich zu denken, dass der physiologische Act des Ueberganges von 30 Mgrm. Zucker in die Substanz der Zellenwand der Hefe die Ursache sein kann von dem Zerfallen einer 329mal grösseren Quantität Zucker in Kohlensäure und Alkohol oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure, in Producte, die keinen weiteren Antheil an dem Leben der Zelle nehmen.

Noch viel dunkler ist Pasteur's Erklärung der Gährung der Hefe für sich und der Bildung von Alkohol und Kohlensäure aus ihrer eigenen Substanz. Wenn die Hefenzelle in geeigneter Temperatur und Feuchtigkeit wie ein Same keimt und Sprossen treibt, so kann zur Bildung der jungen Zellen die Substanz der alten verwendet werden; dies ist verständlich, woher aber der Alkohol und die Kohlensäure stammt, bleibt unerklärt. Die Wirkung der jungen Zellen kann immer nur die Wirkung der Substanz der alten sein, die sie zu ihrer Bildung aufgenommen haben.

Pasteur meint, dass in der Hefengahrung die Cellulose der alten oder Mutterzellen in Zucker verwandelt werde, von dem ein Theil zur Bildung der Zellenwand der sich entwickelnden Sprossen verwendet wird, ein anderer in Alkohol, Kohlensäure, Bernsteinsäure u. s. w. zerfallen müsste. Diese Ansicht liesse sich leicht durch Bestimmung der Cellulose und des Alkohols einer Prüfung unterwerfen.

In eben dem Verhältniss als sich Alkohol bildet, müsste die Cellulose verschwinden.

Ich habe versucht, die Cellulose aus der Hefe nach Schlossberger's Methode (Ann. Chem. Pharm. 51, 205) darzustellen, es ist mir aber nicht gelungen, sie ganz stickstofffrei zu erhalten; durch abwechselnde Behandlung mit schwacher Salzsäure, um die eingebetteten erdigen Phosphate aufzulösen, dann mit Kalilauge in der Wärme wurden die im Wasser vertheilten Hefenzellen beinahe durchscheinend, unter dem Mikroskop zeigten sie aber stets einen körnigen Inhalt; auf dem Filter sahen sie wie ein dicker, trüber Schleim aus, der nach dem Trocknen grau, faserig wie Papiermasse war. Ich überzeugte mich, dass die Hauptmasse aus Cellulose bestand; sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung, und in dieser Lösung liess sich, wenn sie mit Wasser verdünnt eine Zeitlang im Sieden erhalten worden war, leicht die Gegenwart von Traubenzucker erkennen. Auf 100 trockene Hefe berechnet erhielt ich nicht über 17 p.C. Cellulose von der oben bezeichneten Beschaffenheit, meistens weniger. Ich glaube kaum, dass die Hefe mehr als 12 bis 14 p.C. reine Cellulose enthält. Die von mir dargestellte Hefencellulose löste sie nicht in Kupferoxyd-Ammoniak.

Pasteur fand in drei Versuchen 17,77, 19,29 und 19,21, im Mittel 18,76 p.C. Cellulose.

Die Bestimmung des in der Gährung der Hefe gebildeten Alkohols hat keine Schwierigkeit.

Die zu diesem Zwecke angewandte Hefe war wie alle Hefe, die zu meinen Versuchen diente, sogenannte Unterhefe aus den hiesigen Brauereien; sie wurde mit Wasser vertheilt und sodann mittelst eines sehr feinen Siebes von den mechanisch beigemengten Bier- und Hopfenresten befreit. Die durch das Sieb mit dem Wasser durchlaufende Hefe liess man absitzen, der Absatz wurde wieder zertheilt, mit dem zehnfachen Volumen Wasser gemischt und mit stets erneuertem reinen Wasser durch Decantation so lange ausgewaschen, bis das überstehende Wasser keine Färbung mehr zeigte. Beim Scheiden der Hefe vom Wasser setzt

sich ein Theil leicht und schnell auf dem Boden ab, ein anderer bleibt sehr viel länger suspendirt; es ist möglich, die vollständige Klahrung des Wassers nicht abzuwarten, sondern die trübe Flüssigkeit abzugiesen, sobald sich die Hauptmasse mit einem deutlichen Rande abgesetzt hat, was ziemlich rasch geschieht. Wenn dies mehrmals nach einander geschehen ist, so erhält man eine Hefe von sehr gleichmässiger Beschaffenheit, welche unter dem Mikroskope keine fremden Zellen erkennen lässt.

Das Klumpigwerden der Hefe beim Stehen unter Wasser wird verhütet, wenn man dem Waschwasser Anfangs etwas kohlen-saures Kali zusetzt. Das Gahrungsvermogen der Hefe wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Ich habe erwähnt, dass die Gährung der Hefe am Raschesten bei einer Temperatur von 30 bis 35° verläuft; nach 36 Stunden bemerkt man kaum noch eine Kohlen-saureentwicklung.

Eine Temperatur von 60° tödtet die Hefenzellen; sie gehen, wenn sie im Wasser vertheilt dieser Temperatur ausgesetzt gewesen sind, nicht mehr in Gährung über und bringen auch in Zuckerwasser keine Gährung mehr hervor.

- I. 1500 Cc. feuchte, mit Wasser sorgfältig vertheilte Hefe, nach zwei übereinstimmenden Proben = 147 Grm. trockene Hefe, lieferte, nach 18 Stunden der Destillation unterworfen, 14,792 wasserhaltigen Alkohol von 0,8472 spec. Gewicht = 11,981 Alkohol.
- II. 1200 Cc. = 48,88 Grm. trockene Hefe lieferte, nach 36 Stund. destillirt, 6,188 Alkohol.
- III. 1200 Cc. = 91,5 Grm. trockene Hefe nach 24 Stund. 8,23 Alkohol.
- IV. 1000 Cc. = 79,22 Grm. trockene Hefe nach 18 Stund. 6,66 Alkohol.
- V. 1000 Cc. = 100,58 Grm. trockene Hefe nach 36 Stund. 13,9 Alkohol.

Wenn man den in diesen fünf Versuchen erhaltenen Alkohol rückwärts in Cellulose berechnet und mit der Cellulose vergleicht, welche in der Hefe enthalten ist, so ergibt sich Folgendes. Ich lege dieser Berechnung die Bestimmungen des Cellulosegehaltes von Pasteur zu Grunde, welche im Mittel 18,76 p.C. Cellulose ergeben haben; nach der meinigen beträgt der Cellulosegehalt der Hefe weniger.

In dem Versuch I wurden 147 Grm. Hefe der Gährung unterworfen, sie enthielt nach Pasteur 27,57 Cellulose, die in Zucker umgewandelt liefern könnten 15,7 Grm. Alkohol; sie hat wirklich geliefert 11,98 Grm. Alkohol, entsprechend 76 p.C. von dem Gewichte der Cellulose in der Hefe, oder von 27,57 Grm. sollten zurückgeblieben sein 8,63 Grm. Cellulose:

	Hefe	Cellulose	sollte liefern Alkohol	hat geliefert Alkohol	Procente der Cellulose
I.	147,0	27,57	15,7	11,98	76 p.C.
II.	48,8	9,16	5,2	6,18	118 „
III.	91,5	17,16	9,7	8,23	87 „
IV.	79,22	13,85	7,8	6,66	85 „
V.	100,58	18,86	11,26	18,90	120 „

Man bemerkt, dass mit der Dauer der Gährung die gebildete Alkoholmenge zunahm; in den Versuchen II und V, in welchen die Gährung 12 resp. 18 Stunden länger dauerte, wurde im Verhaltmiss mehr Alkohol erhalten, als in den drei anderen, und es ist wahrscheinlich, dass wenn man diese längere Zeit in der geeigneten Temperatur der Gährung überlassen hätte, dass auch bei diesen mehr Alkohol erzeugt worden wäre. Das Resultat dieser Versuche bleibt darum nicht minder entscheidend.

Wenn der Alkohol von der Cellulose der Zellenwände der Hefe geliefert wird, so müssten in den Versuchen II und V nach der Gährung alle Zellen vollständig verschwunden sein, es hätten keine Zellen in dem Rückstande mehr nachweisbar sein dürfen; der Augenschein zeigt aber, dass die Zellen in der Hefengahrung nicht vermindert werden und nicht verschwinden.

Ich habe im Absatz vom Versuch V die Cellulose bestimmt; er wurde abwechselnd mit schwacher Kalilauge und verdünnter Salzsäure behandelt und durch häufige Decantation ausgewaschen, wobei ein Verlust nicht vermieden werden konnte; es blieben im Ganzen 11,750 Grm. Cellulose zurück.

Nach der mikroskopischen Untersuchung von Herrn Prof. Dr. Nägeli „gleich den Zellen der Hefe, die ohne Zucker gegohren haben, in Gestalt und Grösse genau den

Zellen der gewöhnlichen Hefe; sie unterscheiden sich von letzteren dadurch, dass sie 1) nicht mehr sprossen, 2) durch die derbere und dickere Zellenmembrane, 3) durch den körnigen und verminderten Plasma-Inhalt“; es sind abgestorbene Hefenzellen und der Vorgang der Hefengahrung eine Zersetzung des Zelleninhaltes; bei dieser Gährung beobachtet man nicht den geringsten Faulnissgeruch.

Die über der gegohrenen Hefe stehende und durch Auswaschen des Rückstandes erhaltene Flüssigkeit giebt beim Erhitzen zum Sieden ein weisses Gerinsel, welches ganz das Ansehen von geronnenem Eiweiss hat; Barytwasser bringt darin einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt hervor; wird sie mit Alkohol vermischt, so lange sie noch davon getrübt wird, so scheidet sich eine syrupartige Masse ab und die darüberstehende klare gelbliche Flüssigkeit setzt nach der Entfernung des Alkohols kleine Kry-
stalle ab; die gereinigt weiche perlmutterglänzende Blättchen darstellen; es ist gewöhnliches *Leucin*.

Die durch Alkohol fällbare Substanz ist reich an Stickstoff und enthält eine gewisse Menge Schwefel; nach dem Kochen mit starker Kalilauge bringt Zusatz von Säuren eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff hervor. Der Rückstand von der Gährung der Hefe, der aus den abgestorbenen Zellen besteht, ausgewaschen und getrocknet, stellt eine braune, zähe Masse dar, in welcher der Stickstoff und Schwefel bestimmt wurde; vier Bestimmungen ergaben 5,65, 5,79, 5,85, 5,48, im Mittel 5,64 p.C. Stickstoff und 0,603, 0,489 und 0,493 p.C. Schwefel. Die frische Hefe enthält 7,4 p.C. Stickstoff, die gegohrene dagegen 1,76 p.C. weniger; es ist klar, dass in der Gährung der Hefe der stickstoffhaltige Bestandtheil derselben eine Zersetzung erfährt; ein grosser Theil davon wird löslich, ein kleinerer bleibt in den Hefenzellen. Aus letzterem lässt sich durch schwache Kalilauge ein dem Käsestoff ähnlicher Stoff ausziehen, der aus der alkoholischen Lösung durch Säuren in dicken Flocken gefällt wird; die Analyse ergab aber weniger Stickstoff, als der reine Käsestoff enthält, nämlich nur 11,39 p.C. Stickstoff.

Es ist klar, dass, wenn nicht die Cellulose der Hefenzelle es ist, welche das Material zur Alkohol- und Kohlensäurebildung lieferte, dieses von einem, dem Zucker identischen oder ähnlich zusammengesetzten Stoffe stammen muss, der einen Bestandtheil des Zelleninhaltes ausmacht; und da dieser Stoff durch Auswaschen der Hefe nicht entziehbar ist, so muss er nothwendig in Form einer festen Verbindung mit einem anderen Körper in der Zelle enthalten sein, welcher reich an Stickstoff und schwefelhaltig ist.

Wenn man den im Versuche V erhaltenen Alkohol rückwärts in Zucker berechnet, so entsprechen 13,9 Grm. Alkohol 27 Grm. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)¹⁾; fügt man diesem Zucker die Cellulose in 100 Hefe zu, nach Pasteur 18,75 nach meiner Bestimmung 16,5 Cellulose, so erhält man in Summe 45,6 oder 43,5 p.C. stickstofffreie Bestandtheile der Hefe; es würden demnach übrig bleiben 54,4 p.C. oder 56,5 p.C. stickstoffhaltige Bestandtheile, worin 7,41 Stickstoff; dies giebt für diese Substanz 13 bis 13 $\frac{1}{2}$ p.C. Stickstoff, etwa 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 p.C. weniger, als die Albuminate enthalten. Zieht man in Betracht, dass die Hefe weniger als 16 $\frac{1}{2}$ p.C. Cellulose in reinem Zustande enthalten muss und eine gewisse Menge festes und flüssiges Fett und einen bitteren harzartigen Stoff, wahrscheinlich vom Hopfen (Schlossberger a. a. O. S. 198) an Alkohol abgiebt, so wird man keinen Fehler begehen, wenn man annimmt, dass der stickstoff- und schwefelhaltige Körper in der Hefe entweder ein Albuminat selbst oder ein den Albuminaten sehr nahe stehender Körper ist; dass er von einem Albuminate stammt, darüber kann kein Zweifel bestehen.

Ueber das Verhalten der Hefe in der Bierwürze besteht, wie ich glaube, keine Meinungsverschiedenheit; sobald sich vollkommene Hefenzellen gebildet haben, beginnt die Zersetzung des Zuckers, neben welcher unausgesetzt und bis aller Zucker zersetzt ist, die Hefenzellenbildung fort dauert.

Ich habe erwähnt, dass die Spaltung des Zuckers begleitet ist von einer Zersetzung des Zelleninhaltes, von

¹⁾ C = 6; O = 8. (D. Red.)

welchem ein stickstoffhaltiger Bestandtheil löslich wird und in die gährende Flüssigkeit übergeht; die letztere verliert an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, wenn diese zu Bestandtheilen der Zellen werden, und gewinnt wieder einen Theil davon durch die Zersetzung des Zelleninhaltes.

Bereits im Jahre 1853 haben die Herren Graham, A. W. Hofmann und Redwood in ihren Untersuchungen über Gährung des Biers mit Rücksicht auf Steuerverhalt-nisse (Chem. Soc. J. 5, 229) ermittelt, dass eine gehopfte Würze von hellem Malz vor der Gährung 0,217 p.C. Stickstoff, nach der Gährung 0,134 p.C. Stickstoff gab; es blieben demnach nur 0,083 p.C. des ganzen Stickstoffgehaltes der Würze in der Hefe, der Rest ging wieder in die gährende Flüssigkeit über oder blieb in derselben. Die zahlreichen Stickstoffbestimmungen des Bieres von Feichtinger (Ann. Chem. Pharm. 130, 227) ergaben in den bayerischen Bieren einen constanten und durchschnittlich einen noch gröſseren Stickstoffgehalt.

Nach den Erfahrungen in der Bierbrauerei vermehrt sich die der Würze zur Einleitung der Gährung zugesetzte Hefe um das 18- bis 20fache, das heisst für 100 Hefe in breiartigem Zustand erhält man 1800 bis 2000 Hefe von derselben Beschaffenheit.

Bei der Gährung des Zuckers mit Hefe kann selbstverständlich keine Vermehrung der Hefe statthaben, denn in reinem Zuckerwasser fehlt es an dem zur Ernährung der Hefenzellen nothwendigen schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Herr Pasteur hat sich über diesen Vorgang eine eigene Ansicht gebildet; er sagt: „Wenn man diese Dinge näher prüft, so überzeugt man sich, dass in der Gährung der Zuckerarten bei Gegenwart von Albuminaten sich *nicht mehr*, sondern *eher weniger Hefe bildet, als in der Gährung von reinem Zuckerwasser.*“

Wenn man unter *Vermehrung* der Hefe sich die Zunahme und Vermehrung von Hefenzellen denkt, so ist die Behauptung von Pasteur völlig unverständlich und mit den von ihm selbst ermittelten Thatsachen im Widerspruche.

In einem seiner Versuche hatte er 20 Cc. einer wässrigen Abkochung von Hefe, welche 0,334 stickstoffhaltige Substanz enthielt, zu einer Lösung von 9,899 Grm. Zucker und dazu eine Spur Hefe gesetzt; die Flüssigkeit kam in Gährung und nach Vollendung derselben hatte sich 0,152 Grm. trockene Hefe erzeugt. Wenn man unter einer Spur Hefe 2 Mgrm. Hefe annimmt, so würde diese mithin um das 76fache vermehrt; 100 Hefe wurden zu 7600.

In seinen Versuchen mit Zuckewasser und Hefe (S. 491) und zwar in dem mit A bezeichneten, liess er 100 Grm. Zucker mit 4,625 Grm. Hefe vergähren; die Hefe wog nach der Gährung 3,230 Grm.; sie hatte mithin 30 p.C. am Gewichte verloren; 100 Hefe wurden zu 70; in dem Versuche B wurden 100 Hefe zu 91.

Bei sehr viel Zucker und wenig Hefe nahm das Gewicht des Hefenrückstandes zu; die stärkste Zunahme hatte er im Versuche F, in welchem er 100 Zucker mit 1,198 Grm. Hefe vergähren liess; der Hefenrückstand wog 1,700; 100 Hefe wurden zu 142.

Vergleicht man die Gewichtszunahme des ersterwähnten Versuches, in welchem die Hefe um das 76fache, mit dem anderen, in welchem ihr Gewicht nur um 42 p.C. vermehrt wurde, so ist der Unterschied ausserordentlich gross und man versteht leicht den Grund; in dem ersteren war in der gährenden Flüssigkeit eine Materie vorhanden, die zur Ernährung und Fortpflanzung der Hefenzellen dienlich war, in dem anderen fand die Gährung in reinem Zuckewasser statt.

Unter einer Vermehrung der Hefe kann nichts anderes gedacht werden, als eine Vermehrung der Hefenzellen; eine Zunahme von Hefenzellen setzt aber das Vorhandensein einer stickstoffhaltigen Substanz zur Bildung ihres stickstoffhaltigen Inhaltes voraus. In dem reinen Zuckewasser ist aber keine stickstoffhaltige Substanz; es ist demnach unmöglich anzunehmen, dass sich in der Gährung des Zuckers mit Hefe die Anzahl der wirksamen Hefenzellen vermehren könne; die Gewichtszunahme muss einen anderen Grund haben.

Zur Begründung seiner Behauptung ist aber Pasteur von ganz anderen Voraussetzungen ausgegangen. Wenn man nämlich eine vergohrene Zuckerlösung zur Trockne abdampft, so bleibt nach Behandlung mit einer Mischung von Aether und Alkohol (zur Entfernung der Bernsteinsäure und des Glycerins) ein Rückstand, welcher stickstoffhaltig ist und dessen Bestandtheile nach Pasteur von der Hefe stammen; er bezeichnet sie als „lösliche Theile der Hefe, welche während der Gährung an die Flüssigkeit treten“; sie müssen, so sagt er, der Hefe, welche nach der Gährung bleibt, hinzugerechnet werden, um die wahre Gewichtszunahme derselben zu erhalten. In dieser Weise findet er im Versuche A, dass die löslichen Theile der gegohrenen Flüssigkeit 2,320 Grm. betragen haben, und diese dem Hefenruckstand = 3,230 Grm. zugerechnet, findet er zusammen 5,550 Grm. Hefe, und damit 0,934 Grm. mehr, als er Hefe genommen hatte (4,626 Grm.). Das Deficit von 33 p.C. verwandelt er in dieser Weise in einen Ueberschuss von 20 p.C. — Es ist ganz richtig, dass die Flüssigkeit nach der Gährung einen stickstoffhaltigen Körper enthält, welcher von der Hefe geliefert worden sein musste; dass aber nicht alle Bestandtheile des Rückstandes, den diese Flüssigkeit nach dem Abdampfen hinterlassen, Hefenbestandtheile sind, dafür hat Pasteur selbst den überzeugendsten Beweis geliefert.

In dem § V seiner Abhandlung, welche die Ueberschrift hat: „*Die Bernsteinsäure, das Glycerin, der Alkohol und die Kohlensäure sind nicht die einzigen Producte der Alkoholgährung*“ beschreibt er folgenden Versuch: er liess 100 Grm. Zucker mit Hefe vergähren und bestimmte in der gegohrenen Flüssigkeit die Bernsteinsäure, das Glycerin und die extractiven Materien.

Die zur Gährung verwendete Hefe wog 1,198 Grm., die extractiven Materien (frei von Bernsteinsäure und Glycerin) 1,130 Grm., die rückständige Hefe 1,700. Das Gewicht der extractiven Stoffe betrug mithin nur 68 Mgrm. weniger als das der verwendeten Hefe, und es ergibt sich hieraus ganz von selbst, dass weitaus der grösste Theil

dieses extractiven Rückstandes nicht von der Hefe geliefert worden sein konnte, da dieser nahe soviel als die verwendete Hefe betrug; es blieb aber mehr, als Pasteur verwendet hatte, zurück.

Die Gährungsversuche von Graham, Hofmann und Redwood dürften, wie ich glaube, noch in Betracht gezogen werden, um für die Beobachtung von Pasteur weitere Beweise zu liefern, dass der grösste Theil des Rückstandes nicht von der Hefe stammt. Sie erwähnen in der angeführten Arbeit, dass sich bei der Gährung des Zuckers, wie weit man diese auch treiben möge, neben Alkohol und Kohlensäure eine eigenthümliche Substanz bildet, und zwar in reinen Rohrzucker- oder Traubenzuckerlösungen so gut wie in Bierwürze. Eine Lösung von Rohrzucker in 7 Wasser, in drei Versuchen mit $1\frac{1}{2}$, 3 und 6 Volumprocenten flüssiger Hefe versetzt, enthielt nach der Gährung beziehungsweise 4,4, 3,72 und 3,7 p.C. dieser in ihren Eigenschaften an Caramel oder Glucinsäure erinnernden, nicht mehr gährungsfähigen Substanz; es war ein dunkelbrauer extractartiger Syrup von bitterem und etwas saurem Geschmack, und erwies sich als ein Gemenge verschiedener Stoffe, aber frei von Dextrin und Zucker, obwohl sie aus alkalischen Kupferoxydlösungen im Sieden Oxydul niederschlug.

Diese Rückstände sind allerdings vor der Wägung nicht mit Alkohol und Aether ausgewaschen worden, aber die Vergleichung ihres Gewichts mit dem der Hefenmenge zeigt augenscheinlich, dass zwischen beiden keine Beziehung besteht; diese Rückstände sollten in einem gewissen Verhältnisse zunehmen mit dem Gewichte der Hefe, aber sie betragen für die doppelte und dreifache Hefenmenge nicht mehr wie für die einfache, und zuletzt reduciren weder Bernsteinsäure noch Glycerin die alkalischen Kupferlösungen.

Es kann demnach nicht gestattet sein, die nach der Gährung in der Flüssigkeit bleibenden extractiven Stoffe als Bestandtheile der Hefe in Rechnung zu nehmen und sie

dem Hefenruckstand zuzurechnen, wie dies von Pasteur geschehen ist.

In einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche einen zur Ernährung des Hefenpilzes geeigneten stickstoff- und schwefelhaltigen Körper enthält, vermehrt sich die Anzahl der wirksamen Hefenzellen unter Umständen um das Tausend- und Mehrfache, und der Gehalt an stickstoffhaltiger Materie nimmt in der Flüssigkeit ab. In einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung empfangt die Flüssigkeit während der Gährung von der Hefe eine gewisse Menge stickstoffhaltiger Substanz; die Hefe nimmt dadurch an Wirksamkeit ab, sie zersetzt zum zweiten Male mit Zuckerwasser in Beruhung weniger Zucker. Ich habe gefunden, dass wenn die nach der Gährung des Zuckerwassers übrigbleibende Hefe mit Wasser jedesmal ausgewaschen wird, nach ihrer dritten Verwendung neues Zuckerwasser nicht mehr in Gährung damit versetzt wird; unausgewaschen brachte sie, zum Funftenmale verwendet, noch eine sehr schwache Gährung hervor, sie war aber alsdann völlig erschöpft.

Der Verlauf der Gährung von Zuckerwasser mit Hefe und der von Zuckerlösungen, welche stickstoffhaltige, zur Ernährung des Hefenpilzes geeignete Materien enthalten, ist demnach in Beziehung auf die Bildung und Vermehrung von Hefenzellen verschieden und die Behauptung Pasteur's, dass sich in beiden Fällen eben so viel Hefe bilde, im ersteren Falle der Gährung von reinem Zuckerwasser eher mehr als in dem anderen, entbehrt einer jeden thatsächlichen Begründung.

Ich habe, wie Pasteur, gefunden, dass, wenn man zu 1000 Cc. Zuckerwasser, welches 10 p.C. Zucker enthält, 15 bis 20 Cc. feuchte Hefe setzt, worin $3\frac{1}{2}$ bis 5 Grm. Trockensubstanz, in diesem Fall nach der Gährung das Gewicht der ruckbleibenden Hefe kleiner ist, als das der verwendeten Hefe in frischem Zustande; die Mischung geht bei diesem Verhältnisse in eine rasch verlaufende oft stürmische Gährung über; nach 3 bis 4 Tagen schon klärt sich die Flüssigkeit. Das Trubbleiben derselben kann als

ein ziemlich sicheres Zeichen angesehen werden, dass die Gährung noch fort dauert; dies ist ein den Brauern wohl-bekanntes Merkzeichen.

Meine Versuche bestätigen ferner die von Pasteur festgestellte Thatsache, dass wenn man weniger Hefe zum Zuckerwasser als das oben angefuhrte Verhältniss zusetzt, dass in diesem Falle das Gewicht der Hefe nach der Gährung nicht ab-, sondern um 5, oft um 12 p.C. zunimmt. Der Grund dieser Gewichtszunahme ist von Pasteur betont worden, und ich glaube jetzt ganz bestimmte Beweise dafur liefern zu können; die Gewichtszunahme beruht auf dem merkwürdigen Verhalten der stickstoffhaltigen Materie, welche die Hefe während der Gährung verliert, als Nährstoff zur Bildung neuer Hefenzellen dienen zu können.

Man versteht jetzt leicht, wie und in welcher Weise die Hefe an Gewicht zunimmt.

Beim Beginne und bei einer gewissen Dauer der Gährung tritt ein Theil des stickstoffhaltigen Bestandtheils des Hefenzelleninhalts an die Flüssigkeit, welche noch reich ist an Zucker, und die restirende lebende Hefe verhält sich jetzt zu dieser Flüssigkeit wie frische Hefe, die man zu Bierwürze gesetzt hat; sie sprosst und es bilden sich neue Zellen, welche die aufgelöste stickstoffhaltige Materie zur Wiederherstellung des ursprünglichen activen Zelleninhalts verwenden; indem diese neuen Zellen auf den Zucker wirken, tritt wieder stickstoffhaltige Materie aus, und dies kann Monate lang so fortgehen.

Mit der Erzeugung frischer Zellen geht die Bildung neuer Zellenwände parallel, und da diese aus Cellulose bestehen, so vermehrt sich das Gewicht der Hefe um das Gewicht der hinzugekommenen Cellulose. Das Gewicht der Hefe nimmt zu, aber ihr relativer Stickstoffgehalt nimmt stetig ab.

Der eben beschriebene Vorgang lässt sich in folgender Weise versinnlichen. Lässt man 1 Liter zehnpcentiges Zuckerwasser mit 15 Cc. feuchtem Hefenbrot vollständig vergähren und filtrirt die über der restirenden Hefe stehende klare Flüssigkeit zwei- bis dreimal durch doppelte

Filter, so ist darin keine Spur einer organisirten Substanz nachweisbar. Wenn jetzt diese Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang im Sieden erhalten wird, so bleiben etwa 450 bis 500 Cc. Flüssigkeit, worin, wie erwähnt, der stickstoffhaltige Körper ist, den die Hefe in der vorangegangenen Gährung abgegeben hat. Löst man in dieser Flüssigkeit 30 bis 40 Grm. Zucker auf und setzt, wenn sie bis auf etwa 20° erkaltet ist, eine Spur Hefe zu¹⁾, und überlässt sie in einer kleinen Flasche (die mit einer Caoutchouckapsel verschlossen und einer Gasleitungsröhre versehen ist, die in Wasser taucht) sich selbst, so bemerkt man nach zehn Stunden eine deutliche Gasentwicklung und am Boden einen sichtbaren Absatz von Hefe. Die Gasentwicklung nimmt fortwährend zu, und nach 3 bis 4 Tagen beträgt die erzeugte Hefe im feuchten breiartigen Zustande 450 bis 600 Mgrm. Nach 8 bis 10 Tagen ist der Zucker vollkommen verschwunden. Verfährt man mit dieser Flüssigkeit, die zum zweiten Male gedient hat, wie mit der ersten, d. h. filtrirt man sie von der abgesetzten Hefe ab, dampft wieder zur Hälfte ein, setzt wieder Zucker und eine Spur Hefe zu, so wiederholt sich dieser Vorgang; es tritt wieder Gährung ein unter Bildung neuer Hefe.

In dieser Weise ist es mir gelungen, in einer und derselben Flüssigkeit viermal nach einander Hefe von voller Wirksamkeit zu erzeugen, die sich also zu Zuckerwasser verhielt, wie frische Hefe.

Die einzige Vorsicht, welche man gebrauchen muss, um des Gelingens sicher zu sein, ist die, dass man nach der Vollendung der ersten und der folgenden Gährungen die abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kali genau neutralisirt; die gegohrenen Flüssigkeiten sind immer sauer und die vorhandene Säure vermehrt sich absolut in jeder der auf einander folgenden

¹⁾ Ich nehme dazu Hefenbrot von der Grösse eines Stecknadelknopfes, den ich in 10 Cc. Wasser vertheile; hiervon nehme ich 1 Cc.

Gährungen, und relativ durch die in Folge des Abdampfens wachsende Concentration der Flüssigkeit.

Die Dauer der Gährung bei geringen Hefenmengen oder die sogenannte Nachgährung beruht also darauf, dass der in Folge des Umsatzes in der Hefenzelle an die Flüssigkeit getretene stickstoff- und schwefelhaltige Bestandtheil derselben, der für sich das Vermögen nicht hat, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zu spalten, dieses Vermögen wieder gewinnt; und dies geschieht dadurch, dass er als Nährstoff zur Erzeugung neuer Hefenzellen dient und in der Zelle selbst die Form der Verbindung wieder gewinnt, in welcher er die Zersetzung des Zuckers hervorbringt.

Während der Gährung tritt in den Hefenzellen eine Theilung des stickstoffhaltigen Zelleninhaltes ein, ein Theil desselben bleibt in der unwirksam gewordenen Zelle in unlöslichem Zustande stets zurück, und dies ist der Grund, warum die Wirkung der Hefe zuletzt eine Grenze hat. Wenn alle stickstoffhaltigen Bestandtheile austreten würden und die Fähigkeit behielten, immer wieder aufs Neue zur Erzeugung von Hefe zu dienen, so würde der Vorgang der Gährung ein wahres Perpetuum mobile darstellen, einer arbeitenden Maschine gleich, die in sich selbst die Kraft zur Arbeit stets wiedererzeugt.

In den beschriebenen Fällen der Gährung des Zuckerwassers mit ausgewaschener Bierhefe hat man so ziemlich ein Bild aller ähnlichen Gährungen; bei einem gewissen Verhältniss Bierhefe verläuft die Gährung rasch und die Hefe nimmt an Gewicht ab; bei sehr wenig Hefe kann, wie in der Nachgährung der Weine, die Gährung Monate- oder Jahrelang dauern; in diesem Falle nimmt die Hefe an Gewicht zu.

Man kann sich denken, dass der Vorgang in beiden Fällen gleich sei, und dass nur die Menge der Hefe den Unterschied mache; wäre aber die fortdauernde Zellenbildung eine nothwendige Bedingung der rasch verlaufenden Gährungen, so müsste die Anzahl der Zellenbälge und damit das Gewicht der Cellulose in einem ähnlichen Verhältnisse wie bei der langsamen Gährung zunehmen, aber

das Gewicht der ruckbleibenden Hefe nimmt in der rasch verlaufenden Gährung ab.

Wenn man von blossen Meinungen absieht, so beschränkt sich unsere thatsächliche Kenntniss von der Hefe und ihren Wirkungen auf Folgendes:

Die Hefe besteht aus Pflanzenzellen, die sich in einer Flüssigkeit entwickeln und vermehren, welche Zucker und ein Albuminat oder einen von einem Albuminate stammenden Körper enthält; die Hauptmasse des Zelleninhaltes besteht aus einer Verbindung von einem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit einem Kohlehydrate oder Zucker.

In der Hefe tritt von dem Momente an, wo sie sich fertig gebildet hat und in reinem Wasser sich selbst ublassen wird, eine molekulare Bewegung ein, die sich in der Umsetzung der Bestandtheile des Zelleninhaltes äussert. Das in derselben enthaltene Kohlehydrat (oder Zucker) zerfällt in Kohlensäure und Alkohol und ein kleiner Theil seines schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheiles wird löslich und behält die in ihm eingetretene molekulare Bewegung in der Flüssigkeit bei; in Folge derselben hat dieser Stoff das Vermögen, Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen.

An diesem Vorgange nimmt kein Körper von Aussen ausser Wasser Antheil.

Wenn einer Mischung von Hefe und Wasser Rohrzucker zugesetzt wird, so tritt zunächst dessen Umwandlung in Traubenzucker ein, und die durch die Zellenwände der Hefe eindringenden Zuckertheilchen verhalten sich in der Zelle selbst wie der Zucker oder das Kohlehydrat, welches ein Bestandtheil des Zelleninhaltes ist, sie zerfallen in Folge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäure (oder Bersteinsure, Glycerin und Kohlensäure); es tritt, wie man alsdann sagt, die Gährung des Zuckers ein.

Es ist bis jetzt kein wohlerwiesener Fall bekannt, in welchem sich Hefe ohne Zucker gebildet hat oder in

welchem Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerfallen ist ohne Gegewart und Mitwirkung von Hefezellen¹⁾.

Es ist von Schlossberger beobachtet worden (Ann. Chem. Pharm. 52, 118), dass viele saftige Schwämme (z. B. Agar. russula etc.) in einer Flasche mit enger, aber nicht verschlossener Oeffnung aufbewahrt, ganz von selbst in geistige Gährung übergegangen, so dass sich aus dem ausgepressten Saft durch Destillation Alkohol gewinnen liess; *es traten hierbei* echte Hefezellen auf.

Die Bedeutung des pflanzlichen Organismus für die Erscheinung der Gährung scheint hiernach klar zu sein, insofern nur durch dessen Vermittelung ein Albuminat und Zucker in der Flüssigkeit, worin sich der Hefepilz entwickelt, zu der eigenthümlichen Verbindung, oder wenn man will, in der losen Form vorübergehend zusammen-treten können, in welcher allein sie als Bestandtheil des Pilzes eine Wirkung auf den Zucker äussern; wenn der Pilz nicht mehr wächst, so löst sich das Band, welches die Bestandtheile des Zelleninhaltes zusammenhält, und es ist die in demselben eingetretene Bewegung, wodurch die

¹⁾ Es soll damit nicht gesagt sein, dass es ausser dem organisirten Hefenferment kein anderes geben könne, welches Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten vermöge; ich glaube in dieser Beziehung die Aufmerksamkeit auf die höchst merkwürdigen Eigenschaften des von Ed. Schunck entdeckten Krappfermentes (dieses Journal 63, 222) lenken zu sollen. Schunck zeigte, dass im Krapp und seinen wässerigen Extracten sich in mässiger Temperatur ein Gährungsprozess einstellt, in dessen Folge das Rubian zersetzt und eine Anzahl von neuen Verbindungen gebildet werden, unter denen das Alizarin besonders merkwürdig ist. Weder Hefe, noch Casein sind im Stande, das Rubian zu zersetzen und Emulsin zeigt eine unvollkommene Wirkung. Das Krappferment, welches Schunck Erythrozym nennt, erhält man durch Fällung eines mit Wasser von 38° bereiteten Auszugs von Krapp mit verdünnter Salzsäure in Gestalt eines braunen flockigen Niederschlages; es bringt im zweiten Stadium seiner Zersetzung in Zuckerlösungen eine wahre Alkoholgährung hervor; er entdeckte bei dieser Gelegenheit Bernsteinsäure unter den Gährungsproducten (1854), die übrigens schon im Jahr 1848 in allen gegohrenen Flüssigkeiten von C. Schmidt in Dorpat aufgefunden und nachgewiesen worden war. (S. Handwörterbuch, 3, 224.)

Hefenzellen eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischen Moleküle bewirken.

Wir kennen, wie erwähnt, eine ganze Anzahl von organischen Verbindungen, in welchen bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung und Umsetzung beginnt, die eine gewisse Dauer hat und mit Fäulniss endigt, und wissen, dass andere organische Stoffe, die für sich einer ähnlichen Umsetzung nicht fähig sind, mit diesen in Berührung, eine ganz ähnliche Verschiebung oder Spaltung in ihren Molekülen erleiden, wie der Zucker in Berührung mit Hefe, ohne Mitwirkung einer vitalen Thätigkeit.

Wenn die Molekulararbeit oder der Umsatz des Zelleninhaltes aufgehoben wird, so hört damit auch ihre Wirkung auf den Zucker auf, und so kann z. B. in schwachem Kreosotwasser (Béchamp) oder einer schwachen Lösung von Carbolsäure (Dr. v. Pettenkofer) oder auch in Flüssigkeiten, welche wie Wein eine gewisse Menge Alkohol und Säure enthalten, die Hefe viele Monate lang ihre volle Wirksamkeit behalten.

Man versteht, dass die Producte, die sich in der Gährung der Hefe für sich und in Berührung mit Zucker aus dem stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheil desselben bilden, nicht identisch sein können, da dem Zucker, der in die Zelle eindringt, eine Gegenwirkung zugeschrieben werden muss, durch welche die Richtung der Lagerung der Theilchen des stickstoffhaltigen Körpers eine andere wird; die Flüssigkeit, welche von für sich gegohrener Hefe abfiltrirt wird und reich an stickstoffhaltigen Substanzen ist, ist übrigens zur Zellenbildung sehr geeignet.

Ich habe erwähnt, dass die Hefe einer Temperatur von 60° ausgesetzt, ihr Vermögen; von selbst in Gährung überzugehen, verliert; in gleicher Weise verhält sich eine in voller Gährung befindliche zuckerhaltige Flüssigkeit; wird sie in einem Wasserbade bis auf 60° erwärmt, so ist die Gährung unterdrückt und sie stellt sich beim Erkalten nicht wieder ein. Das vortreffliche Verfahren Pasteur's, den Wein haltbar zu machen, indem man ihn bis auf 60°

erwärmt, scheint mit diesem Verhalten der Wärme zur Hefe in Verbindung zu stehen.

Ich habe bemerkt, dass die Hefe während des Faulens lange Zeit hindurch das Vermögen behält, in Zuckerlösungen Gährungen hervorzubringen. Der Punkt, in welchem Fäulniss eintritt, lässt sich leicht erkennen, wenn man der Hefe etwas Salpeterlösung zusetzt; wenn sie für sich oder mit Zuckerwasser gährt, bringt sie in dem Salpeter keine Veränderung hervor; sobald sie zu faulen beginnt, verwandelt sich das salpetersaure Salz in salpetrigsaures; eine Probe der Flüssigkeit, mit Stärkekleister und Jodkalium versetzt, giebt alsdann beim Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung von Jodstärkemehl.

Ich habe eine Portion Hefe vom Beginne der Fäulniss an fünf Wochen lang sich selbst überlassen und von vier zu vier Tagen Proben dieser faulenden Hefe zu Zuckerwasser gesetzt; auch nachdem sie in die stinkendste Fäulniss übergegangen war, trat in diesen Mischungen Gährung ein, in welcher der üble Geruch derselben regelmässig verschwand. Die Menge des gebildeten Alkohols nimmt übrigens ab und es entstehen neben Kohlensäure noch andere Producte, die ich nicht weiter untersucht habe.

In Beziehung auf die Bildung und Entwicklung des Hefenpilzes hat Pasteur eine Beobachtung gemacht, welche den bisherigen Ansichten eine neue Richtung gegeben hat.

Man glaubte bis dahin, dass der Hefenpilz sich wie andere Pilze entwickele, welche als Schmarotzer ihre Hauptbestandtheile von Pflanzentheilen oder Thierüberresten empfangen, im Besonderen, dass zu dessen Fortpflanzung und Vermehrung neben den Phosphaten ein Albuminat oder ein davon abgeleiteter Stoff nothwendig sei. Die Versuche von Pasteur scheinen aber ausser Zweifel zu stellen, dass die Hefe sich fortzupflanzen vermag in Mischungen, welche weinsäures Ammoniak, Zucker und die Aschenbestandtheile der Bierhefe enthalten.

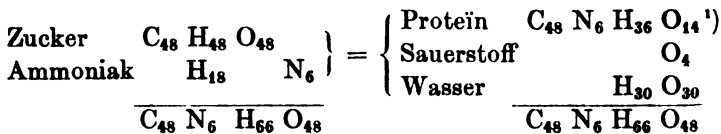
Es ist zu verwundern, dass diese Entdeckung in einer besonderen Beziehung nicht mehr Aufmerksamkeit auf sich

gezogen hat, da sie eine für die Pflanzenphysiologie sehr bedeutungsvolle Thatsache in sich einschliesst: die Bildung nämlich der Albuminate in den Pflanzen, über die wir kaum mehr als Vermuthungen haben; sie ist bis jetzt als eines der grössten Räthsel in der organischen Natur angesehen worden.

Wir haben die organischen Säuren in den Pflanzen, die Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. s. w., als Zwischenglieder angesehen zwischen der Kohlensäure, dem Zucker, Stärkmehl, Cellulose u. s. w., welche den allmählichen Uebergang der Kohlensäure in einen Pflanzenbestandtheil vermitteln; aber für die Erzeugung der Aluminate in den Pflanzen finden wir in den Nährpflanzen, welche am reichsten daran sind, keine stickstoffhaltige Substanz, ausser Ammoniak, an die wir ihre Bildung knüpfen könnten.

Dieses Problem schien durch die Versuche Pasteur's gelöst zu sein; denn wenn in einer Mischung von Ammoniak, Weinsäure, Zucker und Phosphaten die eingebrachten Hefepilze sich fortpflanzen und vermehren können, so muss sich nothwendig aus den Elementen dieser Mischung ein Albuminat gebildet haben, da einer der Hauptbestandtheile des Hefepilzes ein Albuminat ist; in jeder der neu hinzugekommenen Hefenzellen muss eine gewisse Menge neu erzeugter Albuminate vorhanden sein, ohne die Gegenwart desselben würden sich keine echten Hefenzellen haben bilden können.

Ich habe vor 25 Jahren in einer Note über die Entstehung des Albumins in den Pflanzen (Ann. Chem. Pharm. 51, 287) die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass das Albumin in den Pflanzen möglicher Weise durch die Vereinigung von Ammoniak und Zucker und durch Austreten von Wasser und Sauerstoff entstehen könne:



¹⁾ C = 6; O = 8. (D. Red.)

Die als Protein hier aufgeführte Substanz enthält die nämlichen Elemente in demselben Verhältnisse wie das Casein, den Schwefel des letzteren nicht eingerechnet, von dem ich allerdings nicht anzugeben weiss, in welcher Form er hinzugegetreten ist.

Die Vorstellung der Erzeugung von einem Albuminate aus Ammoniak und Zucker hatte demnach für mich nichts Auffallendes, sie war mir eher befreundet, aber an die Bildung desselben in einem Pilze konnte ich wohl nicht denken, denn ohne Ausscheidung von Sauerstoff aus dem Zucker war sie nicht möglich; der Hefepilz entwickelt sich aber beim völligen Abschluss des Lichts und bis jetzt ist eine Ausscheidung von Sauerstoff bei Pilzen noch niemals wahrgenommen worden.

Wenn man die Versuche genauer betrachtet, welche dem Hauptversuche Pasteur's vorhergegangen sind und die ihn darauf geleitet haben, so wird man einige Bedenken kaum unterdrücken können.

Pasteur hatte nämlich einer Zuckerlösung weinsaures Ammoniak zugesetzt und nach der Gährung derselben weniger Ammoniak in der Flüssigkeit vorgefunden, als er zugesetzt hatte, und er schloss daraus, dass das verschwundene Ammoniak eine Verbindung eingegangen und zwar zur Bildung von Hefe gedient haben müsse; die drei Hauptversuche, die er in Beziehung auf das Verschwinden des Ammoniaks angestellt hat, sind folgende:

I. 100 Grm. Zucker, aufgelöst in 1 Liter Hefenwasser, versetzte er mit einer Spur Hefe und überliess die Mischung der Gährung.

Das Hefenwasser enthielt	0,038 Grm. Ammoniak
Die gegohrene Flüssigkeit	0,020 „ „
Es waren verschwunden	<u>0,018 Grm.</u>

II. 100 Grm. Zucker, 10 frische Hefe wurden mit 0,200 weinsaurem Ammoniak versetzt. Vor der Gährung befand sich in der Flüssigkeit

.	0,0185 Grm. Ammoniak
Nach der Gährung befand sich in der Flüssigkeit	0,0015 „ „
Es waren verschwunden	<u>0,0170 Grm.</u>

5*

III.	19,575 Grm. Zucker,	0,525 Hefe	und 0,475 weinsaures Ammoniak.	
	In der Flüssigkeit	war vor der Gährung	0,088 Grm. Ammoniak	
	” ” ”	” nach ” ”	0,071 ” ”	
	Es waren verschwunden			00,17 Grm.

In diesen drei Versuchen verhielt sich die Menge des in der gährenden Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaks wie 1 : 2 : 5, und es muss doch ziemlich auffallen, dass die Menge des verschwundenen nahe gleich war, 18 Mgrm. im ersten und 17 Mgrm. in den beiden anderen Versuchen; es ist ferner nicht wohl erklärbar, dass in diesen drei Gahrmischungen ein Theil von dem zugesetzten Ammoniak zur Bildung eines stickstoffhaltigen Bestandtheiles gedient haben solle, während in der gegohrenen Flüssigkeit noch Stickstoffverbindungen rückständig bleiben, welche sich zur Ernährung von Hefezellen vortrefflich und sicherlich weit besser als das Ammoniak eignen; ohne Ammoniakzusatz würde die Gährung in den drei Mischungen ganz denselben Verlauf gehabt haben.

Das Gleichbleiben des Ammoniakverlustes bei sehr ungleichen Mengen Ammoniak in der gährenden Flüssigkeit scheint eher auf einen gemeinschaftlichen Irrthum in der Bestimmungsmethode des Ammoniaks hinzudeuten; ich will aber dieser Vermuthung kein Gewicht beilegen. Die Feststellung der allerwichtigsten Thatsache, die Vermehrung der Hefe durch das in der Gährmischung vorhandene Ammoniak, ist nämlich von Herrn Pasteur ganz unbeachtet gelassen worden.

Es ist klar, dass wenn er der einen von zwei Mischungen einer gewissen Menge Zucker und dem gleichen Volumen Hefenwassers und Spuren Hefe ein Ammoniaksalz zugesetzt hätte, so würde er in beiden Fällen einen Unterschied in der erzeugten Hefenmenge haben wahrnehmen müssen. Wäre das Ammoniak zur Erzeugung von Hefe verwendbar gewesen, so würde die Mischung mit dem Ammoniaksalz mehr Hefe haben liefern müssen, als die andere ohne Ammoniak.

Die Fähigkeit des Ammoniaks, zur Bildung der Hefe zu dienen, ist also nicht daraus erschlossen worden, dass

durch seine Gegenwart die Hefenmenge vermehrt worden ist, sondern daraus, dass die Bestimmung des Ammoniaks auf analytischem Wege in der gegohrenen Flüssigkeit einen Verlust ergab. Den allein gültigen Beweis für seine Ansicht, dass das Ammoniak zur Erzeugung von Hefe gedient habe, ist Pasteur, wie erwähnt, uns schuldig geblieben.

Aus den Versuchen von Duclaux (Compt. rend. 59, 450) sollte man schliessen, dass das Ammoniak auf die Bildung der Hefe keinen Einfluss habe; er liess 40 Grm. Zucker mit 15 Grm. Hefe und 1 Grm. rechtsweinsaurem Ammoniak vergären und fand, dass sich die Hefe von 2,5011 Grm. auf 2,326 Grm., also um 8 p.C. vermindert hatte, ähnlich wie in den Pasteur'schen Versuchen ohne Ammoniak. In allen Flüssigkeiten aber, worin sich Stoffe befinden, die zur Ernährung der Hefe geeignet sind, vermehrt sich die Hefe.

Ich will aber auf diese Betrachtungen kein weiteres Gewicht legen, sondern ich wende mich jetzt zu seinen Hauptversuchen, durch die er die Bildung von Hefe aus stickstofffreien Substanzen und Ammoniak direct dargethan zu haben glaubt.

Wenn man

10 Grm. Zucker,
100 Cc. Wasser,
0,100 Grm. weinsaures Ammoniak,
0,075 bis 0,080 Grm. Hefenasche

mit einer Spur Hefe versetzt, so stellt sich in dieser Mischung in wenigen Stunden eine Kohlensäureentwicklung ein; der Zucker wird zum Theil zersetzt und die Hefe vermehrt; es waren verschwunden 0,0062 Grm. Ammoniak (= 5,2 Mgrm. Stickstoff) und die erzeugte Hefe wog 0,043 Grm., welche den Stickstoff des Ammoniaks, d. i. über 11 p.C. Stickstoff enthalten musste.

Pasteur hat den Verlauf dieses Versuches sehr genau angegeben, und man kann, wie ich glaube, mit ziemlicher Sicherheit aus seiner Beschreibung entnehmen, dass im Wesentlichen sich keine Alkoholgärung, sondern eine wahre Milchsäuregärung eingestellt hatte; es war zwar

Alkohol bemerklich gebildet worden, aber er ist von ihm nicht bestimmt worden, ich vermuthe, weil seine Menge zu gering war; es waren aber $4\frac{1}{2}$ Grm. Zucker zersetzt worden; der Zucker war zum grossen Theile in eine organische Säure verwandelt, deren Menge 0,597 Schwefelsäure äquivalent war; die organische Säure bestand zum grossen Theil aus Milchsäure.

Ich habe diesen Versuch vielmal mit der grössten Sorgfalt wiederholt und bis auf die Bildung und Vermehrung der Hefe nahe die nämlichen Resultate, wie Pasteur erhalten. Die einzige Veränderung, die ich mit den Mischungen vornahm, bestand darin, dass ich die Flüssigkeiten zum Sieden erhitzte und in dem Gefässe erkalten liess, ehe die Hefe zugesetzt wurde. In einem anderen Falle nahm ich Zucker, der vorher auf 160° erhitzt worden war, bei welcher Temperatur er bekanntlich sein Gährungsvermögen nicht verliert¹⁾; auch ich fand, dass sich nach 12 Stunden etwas Kohlensäure entwickelt und dass der Zucker zum grossen Theil in eine organische Säure übergeht, deren Natur ich nicht weiter bestimmte.

Ich habe von einer dieser Mischungen 25 Cc. abdestillirt und das specifische Gewicht des Destillates bestimmt; es war 0,99968 und demnach von dem des destillirten Wassers kaum verschieden; mit Hülfe der feinen Probe von Lieben liess sich aber Alkohol darin nachweisen.

Eine Zersetzung findet unter diesen Umständen zweifellos statt und auch eine Alkoholbildung, die wahrscheinlich der zugesetzten Hefe, so klein deren Menge auch war, entspricht; aber der ganze Verlauf hat keine Aehnlichkeit mit dem, der sich in einer Zuckerlösung einstellt, welcher man so viel stickstoffhaltige Materie zugesetzt hat, als dem Stickstoffgehalte von 0,100 Grm. neutralem weinsauren Ammoniak = 15,2 Mgrm. Stickstoff entspricht; in einer Mischung z. B. von 100 Cc. Zuckerwasser, worin 5 Grm.

¹⁾ Nach Analysen von Prof. Volhard, welche Prof. Nägeli veranlasst hat, enthält der anscheinend weisseste, wasserhelle Kandiszucker stets nahe an $\frac{1}{2}$ p.C. Stickstoff.

Zucker und 16 Cc. einer Abkochung von frischer Hefe, tritt, nach Zusatz einer Spur Hefe, nach acht Stunden eine deutliche Gährung ein, es entwickeln sich unausgesetzt, langsam auf einander folgend, Blasen von kohlenurem Gas, und der Boden des Gefässes bedeckt sich mit einer deutlichen, sehr weissen Schicht von Hefe, deren Höhe zunimmt, bis aller Zucker zersetzt ist.

Ich weiss wohl, dass ein negatives Argument in Forschungen dieser Art kein besonderes Zutrauen erweckt, denn, dass man nicht erhält, was ein anderer behauptet erhalten zu haben, dazu gehört keine besondere Kunst, und es ist der Mangel an Uebung und Sorgfalt in der Ausführung schwieriger Versuche genügend, um widersprechende Resultate zu ergeben; ich habe aber, wie ich glaube, keine Vorsicht versäumt und auch Professor Nägeli, dem ich eine, genau nach Pasteur's Vorschrift dargestellte Mischung übergab, ist nicht glücklicher gewesen als ich.

Betrachtungen anderer Art veranlassten mich, diese Versuche abzubrechen und keine weitere Zeit damit zu verlieren¹⁾).

Man wird zunächst bemerken, dass Pasteur den in seinem Versuche erhaltenen Absatz allerdings gewogen hat, ob aber die erhaltenen 43 Mgrm. ächte Bierhefe gewesen sind, dafür hat er keinerlei Beweise beigebracht; er hätte diesen Absatz mit Zuckerwasser in Beruhung bringen müssen, um zu zeigen, dass er in der That aus *Torvula cerevisiae* bestand, der Zucker hätte damit in Gährung versetzt werden müssen. Das Mikroskop ist ein sehr unzuverlässiges Werkzeug, um die wahre Natur von Dingen dieser Art festzustellen. Nach der im Verhältniss überaus grossen Menge Milchsäure, die sich aus dem Zucker in seinem Versuche gebildet hat, muss der Same von *Torvula cerevisiae* Milchsurehefe, d. i. *Penicillium glaucum*, erzeugt und sein Absatz daraus bestanden haben.

¹⁾ In Ammoniaksalzen von organischen Säuren tritt bekanntlich sehr häufig ganz von selbst und ohne dass man ein Ferment zusetzt, eine Zersetzung durch Schimmelbildung ein.

Es fällt sodann auf, dass Pasteur Bierhefe erzeugt haben will in Mischungen, die keinen Schwefel enthalten; Bierhefe, die keinen Schwefel enthält, giebt es aber nicht; ihr Hauptbestandtheil ist eine stickstoffhaltige Substanz, welche eben so viel oder noch etwas mehr Schwefel als das Casein enthält.

Weder Zucker noch weinsaures Ammoniak enthalten Schwefel und auch die Hefenasche ist in der Regel ganz frei davon. Die von mir verwendete Hefenasche enthielt eine Spur Schwefelsäure, aber auch wenn diese Asche eine bemerkliche Menge Schwefelsäure enthalten hätte, so wäre die Annahme, dass der Pilz die Fähigkeit besessen habe, die Schwefelsäure zu zerlegen, doch nur in dem Falle zulässig, wenn der Beweis klar vorläge, dass sich in Pasteur's Mischungen wirkliche Bierhefe erzeugen liesse. Ich sehe diesem Beweise mit dem lebhaftesten Interesse entgegen, und wenn er Herrn Pasteur gelingen sollte, so werden wir um eine überaus wichtige Thatsache im Gebiete der Pflanzenphysiologie bereichert werden, dass es entweder Bierhefe giebt, die keinen Schwefel enthält, oder dass die Pilze die Fähigkeit besitzen, die Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem Schwefel der Schwefelsäure, dem Ammoniak und den Elementen des Zuckers oder der Weinsäure ein Albuminat zu erzeugen, eine Fähigkeit, von der wir bis jetzt geglaubt haben, dass sie nur den grünen Pflanzen unter der Mitwirkung des Lichtes zukomme.

Die Thatsache, dass Pasteur in seinen Ammoniakbestimmungen aus den gegohrenen Flüssigkeiten weniger Ammoniak wieder erhielt, als er zugesetzt hatte, kann unmöglich als ein Beweis für die Meinung gelten, dass dieses Ammoniak als Nährstoff zur Hefenbildung gedient habe; denn ich wiederhole, dass in *keinem einzigen Fall* von ihm die Bildung oder eine Vermehrung echter Hefe in Folge des Ammoniakzusatzes zu einer gährenden Flüssigkeit constatirt worden.¹⁾

¹⁾ Mein verstorbener Freund Pelouze hatte mir vor 9 Jahren die Resultate von Pasteur's Arbeiten über die Gährung mitgetheilt, und

Ich habe häufig beim Austreiben von Ammoniak aus gegohrenen Flüssigkeiten durch Kochen mit gebrannter Magnesia, welche Pasteur dazu verwendet hat, weniger Ammoniak erhalten, als die Flüssigkeit enthielt; aber in diesem Falle war in der rückständigen Magnesia das fehlende Ammoniak nachweisbar, es hatte sich phosphorsaure Ammoniak-Bittererde gebildet in Folge der Anwesenheit von löslichen phosphorsauren Alkalien, welche in gegohrenen Flüssigkeiten niemals fehlen.

Die Frage, was aus dem Stickstoff der Hefe in der Gährung wird, hat Pasteur beschäftigt; er sagt: „In der Alkoholgährung bildet sich auf Kosten der Hefe nicht die kleinste Menge Ammoniak“ (S. 380); damit steht allerdings im Widerspruche, wenn er auf der Seite vorher angiebt, dass 1 Liter Wasser, welches die löslichen Bestandtheile der Hefe enthält, ihm 0,088 Grm. Ammoniak geliefert habe; ich finde, dass alle gegohrenen Flüssigkeiten Ammoniak enthalten, aber allerdings nur eine sehr geringe Menge; es scheint, dass der Stickstoff in einer anderen Form, zum Theil in der von organischen Basen austritt; Leucin konnte ich in den gegohrenen Rückständen nicht nachweisen, wahrscheinlich, weil dessen Menge zu gering war. Trimethylamin ist von Ludwig in allen von ihm untersuchten Weinsorten nachgewiesen worden, und ebenso hat Oser als constantes Product der Gährung des Zuckers mit Hefe eine sehr merkwürdige sauerstofffreie und stickstoffreiche Basis beschrieben; nach seinen Versuchen scheint diese Base ein constantes Product der Gährung des Rohrzuckers zu sein.

In den Weingegenden Frankreichs, wo Tausende von Hektolitern Wein zur Branntweinfabrikation der Destillation unterworfen werden, dürften die Rückstände derselben ein

ich bemerkte ihm darauf, dass ich mich vorläufig dadurch nicht veranlaßt sähe, meine Ansicht über die Ursache der Gährung aufzugeben; wenn es möglich wäre, mit Hülfe von Ammoniak in gährenden Flüssigkeiten Hefe zu erzeugen oder zu vermehren, so würde die Industrie sich sehr bald dieser Thatsache bemächtigen und diess wollte ich abwarten; bis jetzt hat sich aber in der Fabrikation von Presshefe nichts geändert.

reiches Material zur Untersuchung der nicht fluchtigen Gahrungsproducte und eine Quelle interessanter Entdeckungen darbieten, und wenn nach Pasteur auf 1 Liter Alkohol über 50 Grm. Glycerin in der Gährung gebildet werden, so liesse sich vielleicht aus diesen Rückständen Glycerin nicht ohne Vortheil darstellen.

Die neueren Untersuchungen über die Ursachen der Gährung und Fäulniss bewegen sich im Wesentlichen in dem Kreise der Ideen von Turpin, Cagniard-Latour, Mitscherlich und Anderen, welche vor 30 Jahren den Geist vieler Physiologen beherrschten und die vor 10 Jahren von Pasteur wieder erweckt worden sind.

Als Resultat seiner mikroskopischen Untersuchungen der Biergährung und Essigbildung sagt Turpin: „Unter Gährung muss man ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Korpfern verstehen, die sich nähren und entwickeln durch Aufnahme eines Bestandtheils des Zuckers, indem sie daraus Alkohol oder Essigsäure abscheiden; eine rein physiologische Wirkung, welche anfängt und endigt mit der Existenz von Infusionspflanzchen oder Thierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen, nährenden Materie aufhört.“ (Ann. Chem. Pharm. 29, 100. 1839.)

Niemand wird im Stande sein, einen Unterschied in der Grundansicht von Turpin und der von Pasteur aufzufinden.

Indem Pasteur die Forschungen der Mikroskopiker im Gebiete der Gährungs- und Faulnissprocesse auf den alten ziellosen Pfad wieder lenkte, ist man dahin gekommen, das Allgemeine, das ist die Erscheinungen, die allen diesen Vorgängen gemein sind, gar nicht mehr zu sehen und ganz ausser Acht zu lassen; die Arbeiten haben sich in die Aufsuchung von lauter Einzelheiten zersplittert; man ist dahin gelangt, in einem jeden dieser zahllosen Processe eine besondere Ursache aufzusuchen, und für die meisten derselben hat man in der That für jeden eine besondere Pilzspecies oder auch ein Thier aufgefunden, ebenso für manche Krankheiten, für Cholera etc.; und der Höhepunkt, den wir glück-

lich erreicht haben, ist der, dass wir gar nicht mehr begreifen, wie diesen Feinden gegenüber die organische Welt noch fortbesteht. Wenn wir die Forscher mit dem Mikroskop fragen, was denn das Milchsäure-, Buttersäure- u. s. w. Ferment eigentlich ist, so empfangen wir als Antwort den Namen einer Pilzspecies!

Es wird wohl Niemand den Nutzen mikroskopischer Beobachtungen bestreiten wollen, aber man sollte doch endlich zur Einsicht kommen, dass man „Ursachen“, auch mit Mikroskopen, nicht sehen kann; Beobachtungen dieser Art sind ganz geeignet, gewisse Dinge zu begrenzen, welche an einem Vorgange theilhaftig sind, und die Forschung auf den Antheil zu lenken, den sie daran nehmen; wenn man aber meint, mit dem aufgefundenen, an sich nicht weiter bekannten Ding die Sache abgethan zu haben, so beweist man eben, dass man den Werth der physiologischen That-sachen verkennt.

Alle Fäulnisfermente erzeugen, wenn sie sich selbst überlassen sind, aus ihren eigenen Elementen Buttersäure, und bringen in anderen Materien, die sich dazu eignen, Buttersäuregährung hervor, ganz so wie die Hefe, sich selbst überlassen, Alkohol erzeugt und in Zucker gebracht Alkoholgährung hervorbringt; und wenn die Hefe unter gewissen Umständen Milchsäuregährung anstatt Alkoholgährung hervorruft, so kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sich in ihrer Substanz selbst Milchsäure und nicht Alkohol bildet. Das Salicin, ein Glucosid, spaltet sich mit Emulsin in Saligenin und Zucker, mit Hefe hingegen bei Gegenwart von kohlen-saurem Kalk in Saligenin und Milchsäure. Es sind dies, wie ich glaube, Fingerzeige, die uns hoffen lassen, durch richtig angestellte Versuche dem Grunde dieser Spaltungen etwas näher zu kommen.

Die Erzeugung der Bernsteinsäure und des Glycerins scheint auf eine Gährung zu deuten, welche neben der Alkoholgährung vor sich geht; sie ist offenbar analog dem Gährungsprocesse, in welchem aus Zucker Milchsäure und aus dieser Mannit und unter Umständen Buttersäure gebildet

wird. Der Nachweis einer kleinen Wasserstoffgasmenge in der sich entwickelnden Kohlensäure könnte zur näheren Erklärung führen. Mannit und Glycerin unterscheiden sich nur im Wasserstoffgehalte.

Ich habe die Erscheinungen der Gährung und Fäulniss von einem ganz anderen Standpunkte aus angesehen und ihre Ermittlung als die Brücke betrachtet, die uns zu einer genaueren Kenntniss der Vorgänge im thierischen und pflanzlichen Organismus zu führen verspricht; ich sagte (Ann. Chem. Pharm. 62, 263): „Wem könnte heutzutage die Bedeutung dieser Thatsachen für die Auffassung und Erklärung vieler vitalen Vorgänge verborgen geblieben sein? Wenn ein Wechsel des Ortes und der Lagerung der Elementartheilchen thierischer Stoffe ausserhalb des Körpers einen ganz bestimmten Einfluss auszuüben vermag auf eine Menge organischer Substanzen, die damit in Berührung kommen, wenn diese dadurch zersetzt und aus ihren Elementen neue Verbindungen gebildet werden, und man in Betracht zieht, dass zu den letzteren, nämlich zu den der Gährung fähigen, alle Stoffe gehören, welche Bestandtheile der Nahrung des Menschen und der Thiere ausmachen; wer könnte daran zweifeln, dass diese Ursache in dem Lebensprocess eine der wichtigsten Rollen übernimmt, dass sie an den Veränderungen, welche die Nahrungsmittel erleiden, wenn sie zu Fett, zu Blut oder zu Bestandtheilen der Organe werden, einen mächtigen Antheil hat! Wir wissen ja, dass in allen Theilen des lebendigen Thierkörpers in jedem Zeitmomente ein Wechsel vor sich geht, dass belebte Körpertheilchen austreten, dass ihre Bestandtheile Fibrin, Albumin oder Leimsubstanz, oder wie sie sonst heissen mögen, sich zu neuen Verbindungen ordnen, dass ihre Elemente zu neuen Producten zusammentreten, und wir müssen unseren Erfahrungen gemäss voraussetzen, dass durch diese Thätigkeit selbst, an allen Punkten, wo sie stattfindet, je nach ihrer Richtung und Stärke, in allen Bestandtheilen des Blutes oder der Nahrung, die damit in Berührung kommen, eine parallel laufende Aenderung in ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung bewirkt wird,

dass mithin der Stoffwechsel selbst eine Hauptursache der Veränderungen, welche die Nahrungsmittel erleiden, und eine Bedingung des Ernährungsprocesses ist, dass mit jeder durch eine Krankheitsursache bewirkten Aenderung in dem Umsetzungsprocess eines Organes oder einer Drüse, oder eines Bestandtheils derselben, die Wirkung dieses Organes auf das zugeführte Blut oder auf die Beschaffenheit des Secretes sich gleichfalls ändert, dass die Wirkung einer Menge von Arzneimitteln auf dem Antheil beruht, den sie an dem Stoffwechsel nehmen, dass sie hauptsächlich dadurch, indem sie die Richtung und Stärke der in dem Organe vorgehenden Thätigkeit ändern, sie beschleunigen, verlangsamten oder aufhalten, einen Einfluss auf die Qualität des Blutes oder der Nahrung ausüben?“

(Fortsetzung folgt.)

Ueber den Isomorphismus verschieden zusammengesetzter Körper;

von

A. Kenngott.

Nachdem G. Tschermak (Wien. Akad. Ber. 50, I, 566) seine Ansicht über die Zusammensetzung der Feldspathe ausgesprochen hatte, wurde dieselbe von verschiedener Seite besprochen und zum Theil in Frage gestellt. Ich fand sie mit meiner Ansicht über die atomistische Constitution der Krystalle übereinstimmend, wie aus meinem Referate über die bezügliche Schrift (Uebersicht der Resultate mineral. Forschungen 1862—1865, S. 177) hervorgeht und hob in meinen Elementen der Petrographie, S. 22, die Wichtigkeit der von G. Tschermak gegebenen Erklärungsweise hervor, durch welche die scheinbar so verwickelte Feldspathe-reihe vereinfacht wird. Es war an beiden Orten nicht die passende Gelegenheit, mich ausführlicher über die atomistische Constitution der Krystalle auszusprechen und ich beabsichtige auch jetzt nicht, es zu thun, sondern wurde nur durch einen neueren Aufsatz von G. Tschermak

„Bemerkungen über die chemische Constitution der plagioklastischen Feldspathe“ (Pogg. Ann. 138, 162) veranlasst, diese Zeilen zu schreiben, weil in Folge eines Feldspathes, welchen G. vom Rath (Pogg. Ann. 136, 405) analysirte, G. Tschermak mit Bestimmtheit ausspricht, dass es keinen natronfreien Labradorit giebt. Da hiermit nur gesagt sein kann, dass es keinen Feldspath giebt, welcher auf 1 CaO 1 Al₂O₃ und 3 SiO₂ enthält, der Name Labradorit hier Nebensache ist, so beabsichtigte ich nur zu zeigen, dass ein Feldspath mit dieser Constitution nach meiner Ansicht vorkommen kann; Labradorit ist er allerdings nicht zu nennen, der Name ist aber hier nicht zu beachten.

Die Silikate der Basis RO bilden eine sehr einfache Reihe:
 2 RO . SiO₂, RO . SiO₂, 2 RO . 3 SiO₂, RO . 2 SiO₂
 von denen das letztere durch den Titanit repräsentirt wird, worin die Titansäure die Hälfte der Kieselsäure ersetzt. Die Sauerstoffverhältnisse von Basis und Säure sind

$$1 : 1 \qquad 1 : 2 \qquad 1 : 3 \qquad 1 : 4$$

und die Zahlenverhältnisse der Metallatome und der Sauerstoffatome

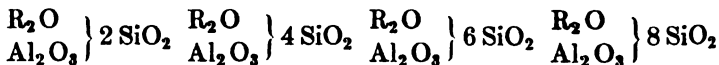
$$3 : 4 \qquad 2 : 3 \qquad 5 : 8 \qquad 3 : 5.$$

Man kann auch obige Reihe schreiben:

2 RO . SiO₂ 2 RO . 2 SiO₂ 2 RO . 3 SiO₂ 2 RO . 4 SiO₂
 oder selbst

4 RO . 2 SiO₂ 4 RO . 4 SiO₂ 4 RO . 6 SiO₂ 4 RO . 8 SiO₂
 wodurch die Verhältnisse nicht verändert, sondern nur vervielfacht werden.

Die Silikate, welche ein Alkali und Thonerde enthalten, lassen sich auf obige Reihe zurückführen, wenn sie auf 1 R₂O 1 Al₂O₃ enthalten, insofern R₂O . Al₂O₃ sich mit 4 RO vergleichen lässt. Wir erhalten dadurch eine Reihe mit denselben Sauerstoffverhältnissen wie oben:



In diesen Silikaten ist das Zahlenverhältniss der Metall- und Sauerstoffatome dasselbe, wie in den Silikaten der Basen RO, und es kann Isomorphismus vorkommen, er

liegt aus doppeltem Grunde sehr nahe. Dass derselbe nur hin und wieder hervortritt, ist kein Gegenbeweis, weil gerade bei den Mineralen isodimorphe oder isopolymorphe Substanzen bald mehr in der einen, bald mehr in der anderen Form gefunden werden und daher der Isomorphismus oft lange unbekannt bleibt. Ich kann nur hier darauf hinweisen, dass der Nephelin hexagonal krystallisirt und der Willemit und Phenakit hexagonale Species sind, dass der Haupttheil der tesseralen Hauyngruppe der Formel $R_2O \left. \begin{array}{l} \\ Al_2O_3 \end{array} \right\} 2 SiO_2$ entspricht und Bergemann (Pogg. Ann. 84, 487) ein mit Granat in der Form übereinstimmendes Mineral von Brevig in Norwegen analysirte, welches der Formel $2 RO . SiO_2$ entspricht, dass der Isomorphismus des Spodumen mit Diopsid auf die einfache Formel $R_2O \left. \begin{array}{l} \\ Al_2O_3 \end{array} \right\} 4 SiO_2$ für jenen hinweist, dass der Titanit klinorhombisch krystallisirt und für den klinorhombischen Petalit die einfache Formel $R_2O \left. \begin{array}{l} \\ Al_2O_3 \end{array} \right\} 8 SiO_2$ annehmbar erscheint, seine Formen vielleicht eine Analogie mit denen des Titanit finden lassen.

Wenn nun G. Tschermak seine Ansicht über die Feldspathe auf den Isomorphismus von Albit und Anorthit gründete, von denen der Albit der Formel $Na_2O \left. \begin{array}{l} \\ Al_2O_3 \end{array} \right\} 6 SiO_2$ entspricht, der Anorthit $CaO . SiO_2 + Al_2O_3 . SiO_2$ formulirt wurde, so liess der Isomorphismus das dazu nöthige gleiche Verhältniss der Atome von Metall und Sauerstoff $10 : 16$ erkennen, und wenn man den Anorthit als $CaO \left. \begin{array}{l} \\ AlO \end{array} \right\} 2 SiO_2$ auffasst, oder als $2 \left(\begin{array}{l} CaO \\ AlO \end{array} \right) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ AlO_2 \end{array} \right\} 2 SiO_2$ so ist in ihm, wie im Albit, das einfache Silikat $2 RO . 3 SiO_2$ ausgedrückt, welches man auch $4 RO . 6 SiO_2$ schreiben kann. Allgemeiner ausgedrückt ist die Formel $4 RO . 6 RO_2$.

Auf diese Auffassungsweise gestützt kann man mit gleichem Rechte der Formel $RO_2 \left. \begin{array}{l} \\ Al_2O_3 \end{array} \right\} 8 SiO_2$ entsprechend

annehmen, dass ein Silikat der Basis RO mit Al_2O_3 vorkommen kann, welches der Formel $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ entspräche, weil diese sich, ähnlich wie die des Anorthit, in $\left. \begin{array}{l} \text{CaO} \\ \text{AlO} \end{array} \right\} 3 \text{SiO}_2$ umschreiben liesse, und es würde ein solches Silikat nicht als unmöglich angesehen werden können. Es wäre, wie Tschermak sich ausdrückt, ein natronfreier Labradorit, d. h. ein Silikat mit 1 CaO, 1 Al_2O_3 , 3 SiO_2 , welches jedoch nicht mit Albit isomorph ist, sondern mit dem Petalit isomorph sein könnte.

Dass diese Schlussfolgerung ganz unabhängig von dem Feldspath von Närödal ist, versteht sich wohl von selbst, weshalb ich die zur Sprache gebrachten Differenzen, welche die chemische Constitution desselben betreffen, hier gänzlich übergehen kann.

Wenn man nun die oben angedeutete Auffassungsweise auch rückwärts schreitend auf das Silikat $\left. \begin{array}{l} \text{R}_2\text{O} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 4 \text{SiO}_2$ ausdehnt, so würde dieselbe auf eine isomorphe Substanz der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{RO} \\ \text{AlO} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{AlO}_2 \end{array} \right.$ oder $2 \left(\left. \begin{array}{l} \text{RO} \\ \text{AlO} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{AlO}_2 \end{array} \right. \right)$ führen müssen, doch wird es kaum rätlich erscheinen, die Möglichkeit eines solchen Silikates anzunehmen, welches auf 1 RO 1 Al_2O_3 und 1 SiO_2 enthielte. Dessen ungeachtet findet dieses Atomenverhältniss von Metall zu Sauerstoff 8 : 12 seinen Ersatz in der Granatformel, welche, wenn wir Kalkthongranat wählen, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ergibt und auf den Isomorphismus mit Leucit $\text{AlO} \cdot \text{AlO}_2$

(dem alten Leukogranat) $\left. \begin{array}{l} \text{K}_2\text{O} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 4 \text{SiO}_2$ hinweist.

Wenden wir uns schliesslich zu dem Silikate $\left. \begin{array}{l} \text{R}_2\text{O} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 2 \text{SiO}_2$, so würde dieses nach obiger Reihenfolge zu $\left. \begin{array}{l} \text{RO} \\ \text{AlO} \end{array} \right\} 2 \text{SiO}_2$ führen, die Anwesenheit der Kieselsäure ausschliessen. Wir erhalten dadurch die Spinellformel mit dem

Atomenverhältniss von Metall und Sauerstoff = 6 : 8 und diese tesserale Minerale lassen sich, selbst wenn man die Hauynminerale unberücksichtigt lassen wollte, deren Haupttheil der Formel $\left. \begin{matrix} R_2O \\ Al_2O_3 \end{matrix} \right\} 2 SiO_2$ entspricht, mit dem oben erwähnten Minerale, welches Bergemann analysirte, als tesserale vergleichen. Andererseits ist der Chrysoberyll $BeO \cdot Al_2O_3$ als isomorph mit der Peridotgruppe $2 RO \cdot SiO_2$ hervorzuheben.

Ogleich es ursprünglich nur meine Absicht war, auf Grund meiner Ansicht über verschieden zusammengesetzte Minerale, die ich selbst als Hypothese bezeichne, nachzuweisen, dass ein Mineral $CaO \cdot SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ möglich sei, so hat mich diese eine Reihe von Körpern weiter geführt und man ersieht, dass meine Hypothese, welche den Isomorphismus verschieden zusammengesetzter Körper von einem gleichen Verhältnisse der Atome von Metall und Sauerstoff abhängig macht, wenigstens einige Stützpunkte findet. Wir haben drei Reihen mit den Verhältnissen von M : O

3 : 4	2 : 3	5 : 8	3 : 5
oder 6 : 8	8 : 12	10 : 16	12 : 20
$2 RO \cdot SiO_2$	$RO \cdot SiO_2$	$2 RO \cdot 3 SiO_2$	$RO \cdot 2 SiO_2$
$\left. \begin{matrix} R_2O \\ Al_2O_3 \end{matrix} \right\} 2 SiO_2$	$\left. \begin{matrix} R_2O \\ Al_2O_3 \end{matrix} \right\} 4 SiO_2$	$\left. \begin{matrix} R_2O \\ Al_2O_3 \end{matrix} \right\} 6 SiO_2$	$\left. \begin{matrix} R_2O \\ Al_2O_3 \end{matrix} \right\} 8 SiO_2$
$RO \cdot R_2O_3$	$(3 RO \cdot R_2O_3) 3 SiO_2$	$(RO \cdot R_2O_3) 2 SiO_2$	$(RO \cdot R_2O_3) 3 SiO_2$

und es können die Körper mit gleichem Verhältniss M : O isomorph, sowie in ihnen die Basen R_2O , RO , R_2O_3 verschiedene sein, SiO_2 auch durch TiO_2 ersetzt werden, wie der Titanit einen Fall zeigt, während der Perowskit $CaO \cdot TiO_2$ als tesserales Mineral in der Reihe von Leucit und Granaten steht. Ich hoffe, dass ich bei einer anderen Gelegenheit mich weiter über diese Hypothese aussprechen kann, von welcher ich hier nur eine Andeutung geben wollte, weil mich der Aufsatz von Tschermak dazu veranlasste. Ich verkenne nicht die Widersprüche, welche gegen solche Hypothesen erhoben werden können und

bemühte mich deshalb bis jetzt nur, das erforderliche Material zu sammeln, welches zur Beweisführung nothwendig ist.

Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins;

von

Dr. Franz Otto Pazschke.

Ueber die Identität der Dichlorhydrine aus Glycerin und aus Epichlorhydrin.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung¹⁾ betrachtet Professor Kolbe das Epichlorhydrin als eine Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffes, dessen vier Affinitäten durch ein Atom zweiwerthigen Methylens, durch ein Atom Oxymethyl und ein Atom Chlor gesättigt sind,

wie die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2'' \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ symbolisch ausdrückt.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht führt Professor Kolbe die Thatsache an, dass nach den bisherigen Erfahrungen, das direct aus Glycerin dargestellte Dichlorhydrin identisch ist mit dem Dichlorhydrin, welches sich durch Addition der Elemente von Salzsäure zu Epichlorhydrin bildet.

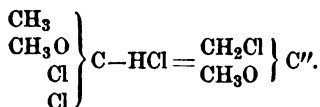
Betrachtet man mit Kolbe das Dichlorhydrin aus Glycerin nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\} \text{C}$ zusammengesetzt, so

kann der Process durch welchen dasselbe unter Verlust der Elemente von Chlorwasserstoff in Epichlorhydrin übergeht, auf zweierlei Weise interpretirt werden, vorausgesetzt, dass der Wasserstoff stets aus der Methylgruppe des Dichlorhydrins genommen wird.²⁾

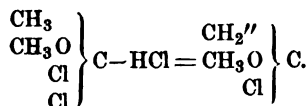
¹⁾ Kolbe: Die chemische Constitution des Glycerins etc. Ann. Chem. Pharm. 150, 339.

²⁾ Kolbe l. c. S. 344.

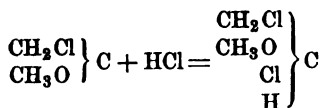
Entweder begiebt sich das zweite Chloratom an die Stelle des austretenden Wasserstoffs in das Methyl; das Epichlorhydrin wäre dann eine dem Isopropylen entsprechende Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs mit Chlormethyl und Oxymethyl = $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C}$, und es entstünde nach folgender Gleichung:



Oder das Wasserstoffatom im Methyl bleibt ohne Ersatz, und die Methylgruppe wird zu Methylen reducirt; das Epichlorhydrin wäre somit nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2'' \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ zusammengesetzt, und seine Entstehung aus Glycerin verlief im Sinne folgender Gleichung:



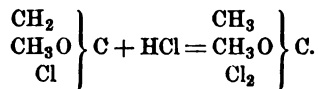
Jenes, nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C}$ zusammengesetzte Epichlorhydrin würde nun unter Aufnahme der Elemente von Salzsäure ein Dichlorhydrin geben, welches sich voraussichtlich nach der Gleichung:



bildet.

Dieses Dichlorhydrin würde aber verschieden sein, von dem direct aus Glycerin dargestellten; beide wären nur isomer, nicht aber identisch. Hat dagegen das Epichlorhydrin die der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ entsprechende che-

mische Constitution, so wird obiger Process voraussichtlich im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



Das so entstandene Dichlorhydrin wäre mit dem direct aus Glycerin dargestellten Dichlorhydrin identisch.

Eine nochmalige genaue Vergleichung beider Dichlorhydrine war daher wünschenswerth, und ich habe dieselbe auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe übernommen. Das Material zu den Untersuchungen stellte ich mir nach der Methode von Reboul dar.

Zur Bereitung des Dichlorhydrins aus Glycerin unterwarf ich ein, bei 100° mit Salzsäure gesättigtes, Gemisch von 2 Theilen Glycerin und 1½ Theil Eisessig der fractionirten Destillation. Der von 140—180° siedende Theil, welcher neben Dichlorhydrin noch Essigsäure enthielt, wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser gewaschen, hierauf im Wasserbade erst mit Chlorcalcium und dann mit wasserfreiem Kupfervitriol getrocknet.

Das so gewonnene unreine Dichlorhydrin habe ich nun so lange der fractionirten Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt constant blieb. Er lag bei 176—177° (uncorrigirt). Die Fractionen vom unreinen Dichlorhydrin wurden, gemengt mit dem von 180—210° übergegangenen Destillate, auf Epichlorhydrin verarbeitet.

Reboul schreibt vor, je 500 Cc. des Destillates mit einer concentrirten Lösung von 350 Grm. Kalihydrat zu schütteln. Carius dagegen empfiehlt, statt der Kalilauge trocknes, grob gepulvertes Aetznatron anzuwenden.

Ich habe die letzte Methode vorgezogen, weil sie bessere Ausbeute giebt. Durch Fractioniren und Trocknen über wasserfreiem Kupfervitriol erhält man schliesslich reines, von 117—118° siedendes Epichlorhydrin. Dieses schüttelte ich nun mit rauchender Salzsäure, so lange sich die Flüssigkeit noch erwärmte, goss hierauf die überschüssige Säure von dem als Oelschicht am Boden des

Gefässes befindlichen Dichlorhydrin ab, und fractionirte das Letztere nach dem Waschen und Trocknen im Wasserbade.

Nach zweimaliger Rectification ging der grösste Theil bei 175—176° über.

Die genaue Vergleichung der Siedepunkte und specifischen Gewichte beider Dichlorhydrine ergab folgende Zahlen:

	a. Dichlorhydrin aus Glycerin.	b. Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin.
Siedepunkt . .	176—177°	175—176°
Spec. G. b.	17,5° 1,366	1,366

In calibrirten Cylindern mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, zeigten beide Verbindungen gleiche Löslichkeit.

Beide Dichlorhydrine stimmen somit in ihren physikalischen Eigenschaften so sehr überein, dass ihre chemische Identität wohl nicht bezweifelt werden darf.

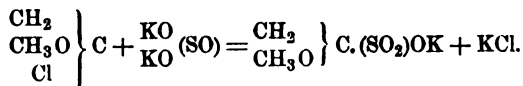
Es schien mir ferner von Interesse, die Sulfonsäure und Carbonsäure darzustellen, welche sich vom Epichlorhydrin durch Vertretung des Chlor durch die Atomgruppen (SO₂)OH, resp. (CO)OH ableiten.

Wenn es gelang diese Säuren in hinreichender Menge zu erhalten, so konnte das Studium ihrer Metamorphosen bei der Einwirkung verschiedener Reagentien, neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der chemischen Constitution des Epichlorhydrins geben.

Es musste sich dann entscheiden, ob die oben gegebene Constitutionsformel für das Epichlorhydrin $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ eine befriedigende Interpretation aller Reactionen zu geben vermag.

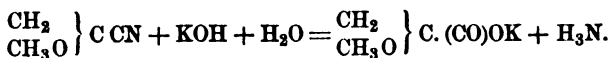
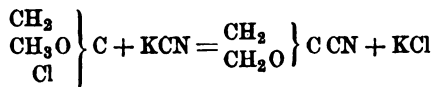
Die Sulfonsäure $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{C} \cdot (\text{SO}_2)\text{OH}$ hoffte ich nach der Methode von Strecker, durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Kali auf Epichlorhydrin zu erhalten.

Voraussichtlich verläuft der Process im Sinne folgender Gleichung:



Ferner beabsichtigte ich durch Behandeln des Epichlorhydrins mit Cyankalium, das entsprechende Cyanür, das Epicyanhydrin, $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C} \text{CN}$, darzustellen, welches beim Kochen mit Alkalien die Carbonsäure $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C} \cdot (\text{CO})\text{OH}$ geben muss.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Umsetzungen interpretiren:



Ich werde im Folgenden die hierüber angestellten Versuche beschreiben. —

Ueber die Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kalis auf Epichlorhydrin.

Eine concentrirte wässrige Lösung von neutralem schwefligsauren Kali wurde mit der nach obiger Gleichung berechneten Menge Epichlorhydrin in einer Retorte am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Einwirkung ging sehr rasch vor sich; nach zweistündigem Kochen war das Epichlorhydrin, welches anfangs als Oelschicht auf der Flüssigkeit schwamm, verschwunden. Der Inhalt der Retorte hatte sich gelb gefärbt und besass einen stechenden Geruch; er wurde filtrirt und nach einiger Zeit schied sich eine reichliche Menge schöner Krystalle aus.

Nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier gab das Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 2,0015 Grm. Salz verloren bei 130° 0,218 Grm. H₂O, entsprechend 10,89 p.C. H₂O.
- II. 0,3032 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,139 Grm. CO₂ und 0,067 Grm. H₂O, entsprechend 12,5 p.C. C und 2,45 p.C. H.
- III. 0,398 Grm. bei 130° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2345 Grm. K₂SO₄, entsprechend 26,45 p.C. K.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C. SO}_2\text{OK}$

		verlangt	Gefunden
C ₃	36	20,45	12,5
H ₅	5	2,84	2,45
O ₄	64	36,37	—
S	32	18,18	—
K	39	22,16	26,45
	176	100,00	

Ein Molekül Krystallwasser entspricht 9,28 p.C. H₂O; gefunden wurde 10,89 p.C.

Wie man sieht, weichen die gefundenen Zahlen bedeutend von den berechneten ab; das Kalisalz der Säure

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C. (SO}_2\text{)OH}$ war demnach nicht entstanden.

Dagegen stimmen die Zahlen vollkommen überein mit denjenigen, welche sich für die procentische Zusammensetzung des disulfoglycerinsäuren Kalis berechnen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet für C₃H₆S₂O₇K₂

			Gefunden
C ₃	36	12,16	12,50
H ₆	6	2,02	2,45
S ₂	64	21,59	—
O ₇	112	37,78	—
K ₂	78	26,45	26,45
	296	100,00	

Ausserdem enthält das Salz 2 Moleküle Krystallwasser = 10,84 p.C.; gefunden wurden 10,89 p.C. H₂O.

Schäuffelen,¹⁾ welcher das Kalisalz dieser Säure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 111.

beim Kochen des Dichlorhydrins mit neutralem schwefligsauren Kali erhielt, hat noch eine Reihe von Salzen dargestellt und genau beschrieben.

Ich war somit in den Stand gesetzt, die Salze der von mir erhaltenen Säure mit der Beschreibung der disulfoglycerinsäuren Salze zu vergleichen.

Zur genauen Controlle stellte ich ferner auch einige Salze der Disulfoglycerinsäure aus Dichlorhydrin dar.

Wie sich aus dem Folgenden ergibt, zeigen die Salze der aus Epichlorhydrin dargestellten Säure genau die Eigenschaften und das Aussehen der disulfoglycerinsäuren Salze.

Disulfoglycerinsäures Kali.

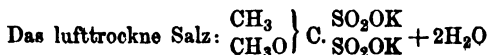
Wie oben angegeben ist es durch Kochen einer Lösung von 1 Molekül neutralem schwefligsauren Kali mit 1 Molekül Epichlorhydrin erhalten.

Das Salz löst sich in kaltem Wasser leicht auf, noch leichter in heissem Wasser. Durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung abgeschieden.

Die Krystallform war übereinstimmend mit der von C. Werner gegebenen Zeichnung. Die Krystalle gehören nach Letzterem zum rhombischen System und stellen eine Combination von $\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, oP und ∞P vor; sie sind in der Richtung der Brachydiagonale gestreckt, und daher von säulenförmigem Habitus.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

- I. 2,0175 Grm. verloren bei 130° 0,2195 Grm. H_2O = 10,87 p.C.
 - II. 0,629 Grm. gaben 0,2525 Grm. CO_2 und 0,1845 Grm. H_2O = 10,94 p.C. C und 3,26 p.C. H.
 - III. 0,4425 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,6369 Grm. Ba_2SO_4 , entsprechend 19,75 p.C. S.
 - IV. 0,541 Grm. gaben 0,2825 Grm. K_2SO_4 = 23,44 p.C. K.
 - V. 0,763 Grm. gaben 0,402 Grm. K_2SO_4 = 23,65 p.C. K.
 - VI. 0,744 Grm. gaben 0,3898 Grm. K_2SO_4 = 23,52 p.C. K.
- IV. V. VI. im Mittel 23,54 p.C. K.



	verlangt		Gefunden
C ₃	36	10,84	10,94
H ₁₀	10	3,01	3,25
S ₂	64	19,38	19,75
O ₉	144	43,38	—
K ₂	78	23,49	23,54
	332	100,00	
2H ₂ O	36	10,84	10,87

0,6625 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,3865 Grm. K₂SO₄, entsprechend 26,21 p.C. K; die Formel verlangt 26,45 p.C.

Disulfoglycerinsaurer Baryt.

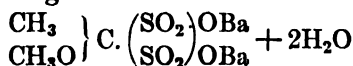
Eine Lösung des nach obiger Methode bereiteten Kalisalzes wurde mit der berechneten Menge Chlorbariumlösung versetzt.

Nach einiger Zeit bildeten sich weisse Krusten des Barytsalzes, welche unter dem Mikroskop als feine, concentrisch gruppirte Nadeln erscheinen.

Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; Alkohol fällt die wässrige Lösung.

Aus Dichlorhydrin dargestelltes Barytsalz zeigte dieselben Eigenschaften.

Die Analyse ergab der Formel



entsprechende Zahlen.

I. 1,3375 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,123 Grm. H₂O = 9,19 p.C.

II. 0,536 Grm. gaben 0,1855 Grm. CO₂ und 0,1415 Grm. H₂O = 9,43 p.C. C und 2,92 p.C. H.

III. 0,521 Grm. gaben 0,3095 Grm. Ba₂SO₄ = 34,93 p.C. Ba.

IV. 0,6765 Grm. gaben 0,4025 Grm. Ba₂SO₄ = 34,97 p.C. Ba.

III. und IV. im Mittel 34,95 p.C. Ba.

		Ber.	Gef.
C ₃	36	9,21	9,43
H ₁₀	10	2,55	2,92
S ₂	64	16,89	—
O ₉	144	36,82	—
Ba ₂	137	35,03	34,95
	391	100,00	
2H ₂ O	36	9,23	9,19

0,397 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,2585 Grm. $Ba_2SO_4 = 38,28$ p.C. Ba; das wasserfreie Salz verlangt 38,59 p.C. Ba.

Disulfoglycerinsaures Blei.

Aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes wurde der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt mit kohlsaurem Bleioxyd gekocht.

Die vom überschüssigen Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen das Bleisalz in farblosen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich waren.

Die Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes gab mit der Formel $\left. \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3O \end{array} \right\} C. \left(\begin{array}{l} SO_2 \\ SO_2 \end{array} \right) O \left. \right\} Pb'' + 2H_2O$ übereinstimmende Zahlen.

I. 1,6705 Grm. verloren bei 120° 0,1305 Grm. $H_2O = 7,81$ p.C.

II. 0,448 Grm. gaben 0,2945 $PbSO_4 = 44,91$ p.C. Pb.

III. 1,5385 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 1,101 Grm. $PbSO_4 = 48,88$ p.C. Pb.

a. Berechnet

a) für lufttrocknes Salz

		Gef.
Pb	44,90	44,91
H_2O	7,80	7,81

b) für wasserfreies Salz

Pb	48,82	48,88
----	-------	-------

Es war nun noch festzustellen, welchem Prozesse die Disulfoglycerinsäure ihre Entstehung verdankt.

Am Einfachsten erscheint mir die Annahme, dass auf ein Molekül Epichlorhydrin gleichzeitig zwei Moleküle schwefligsaures Kali einwirken.

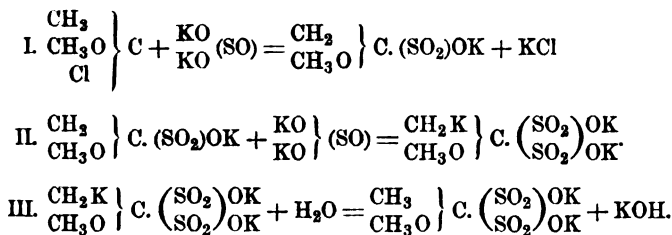
Nach dieser Voraussetzung entstände zunächst aus 1 Molekül Epichlorhydrin und 1 Molekül schwefligsaurem Kali durch Wechselersetzung Chlorkalium und das Kalisalz der Säure $\left. \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3O \end{array} \right\} C. (SO_2)OH$, welches sich bei seinem Entstehen sofort mit dem zweiten Molekül schwefligsaurem

Kali zu der Verbindung $\left. \begin{array}{l} CH_2K \\ CH_3O \end{array} \right\} C. \left(\begin{array}{l} SO_2 \\ SO_2 \end{array} \right) OK$ vereinigt.

Dieses Salz kann aber in wässriger Lösung nicht bestehen, sondern zerfällt unter Aufnahme der Elemente von Wasser in disulfoglycerinsaures Kali und Kalihydrat.

Das freie Kalihydrat wirkt weiter zersetzend auf das überschüssige Epichlorhydrin ein, wodurch sich die gelbe Farbe und der stechende Geruch der Flüssigkeit nach beendeter Reaction erklären.

Nachstehende Gleichungen mögen obige Auffassung der Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kali auf Epichlorhydrin interpretiren:



Sind diese Zersetzungsgleichungen richtig, so muss sich, bei Anwendung von 2 Molekülen schwefligsaurem Kali auf ein Molekül Epichlorhydrin, freies Kalihydrat nachweisen lassen.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Nach dem Kochen einer Lösung von 2 Molekülen schwefligsaurem Kali mit 1 Molekül Epichlorhydrin reagirte die Flüssigkeit stark alkalisch, während die angewandte Lösung des schwefligsauren Kalis vorher Curcumapapier kaum bräunte.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich auch hier das disulfoglycerinsaure Kali in schönen Krystallen aus, deren Analyse und Eigenschaften die Identität mit dem Kalisalz der Disulfoglycerinsäure aus Dichlorhydrin feststellten. Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz wurde analysirt, und es verloren

1,9425 Grm. bei 130° 0,2105 Grm. H₂O = 10,83 p.C.

0,3275 Grm., bei 130° getrocknet, gaben ferner 0,1935 Grm. K₂SO₄,
entsprechend 26,52 p.C. K.

0,2080 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,1225 Grm. K₂SO₄, ent-
sprechend 26,48 p.C. K.

Die Formel $C_3H_6O(SO_2OK)_2$ verlangt 26,45 p.C. K und 2 Moleküle Krystallwasser entsprechen 10,84 p.C. H_2O . —

Ausser den oben beschriebenen Salzen hat Schüffelen noch ein wasserfreies Barytsalz und das Silbersalz der Disulfoglycerinsäure bereitet.

Ich habe das nach der letzten Methode erhaltene disulfoglycerinsaure Kali zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt.

Wasserfreier disulfoglycerinsaurer Baryt.

Schüffelen giebt an, beim Vermischen der kochend-heissen Lösungen von disulfoglycerinsauerm Kali und Chlorbarium zuweilen sogleich einen krystallinischen Niederschlag erhalten zu haben, welcher sich bei der Analyse als wasserfreier disulfoglycerinsaurer Baryt erwies.

Ich habe gefunden, dass man dieses Salz stets erhält, wenn man in einer concentrirten Lösung von Chlorbarium die berechnete Menge disulfoglycerinsaures Kali auflöst, und die Flüssigkeit noch längere Zeit kochen lässt. Hat die Flüssigkeit einen bestimmten Concentrationsgrad erreicht, so scheidet sich das wasserfreie Salz als krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich unter dem Mikroskop von dem wasserhaltigen Salze verschieden zeigt.

Während dieses in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, besteht der Niederschlag vom wasserfreien Barytsalz aus verhältnissmässig breiteren, einzeln auftretenden Prismen.

Das Salz löst sich selbst in heissem Wasser schwer auf.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,838 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° nur 0,001 Grm. H_2O .

0,837 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,547 Grm. $Ba_2SO_4 = 38,42$ p.C. Ba.

0,738 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,483 Grm. $Ba_2SO_4 = 38,64$ p.C. Ba.

Die Formel $C_3H_6O(SO_2OBa)_2$

	verlangt	Gefunden	
Ba =	38,59	38,42	38,64

Aus Dichlorhydrin dargestelltes Kalisalz verhielt sich auf gleiche Weise. Auch hier schied sich beim Kochen der gemischten concentrirten Lösungen von Chlorbarium und vom Kalisalz das wasserfreie Barytsalz aus.

0,526 Grm. des Niederschlages verloren, nach dem Trocknen zwischen Fließpapier auf 150° erwärmt, nicht an Gewicht, und gaben 0,347 Grm. Ba₂SO₄ = 38,71 p.C., während die Formel 38,59 p.C. verlangt.

Disulfoglycerinsaures Silber

bereitete ich durch Kochen der, aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure erhaltenen, freien Säure mit überschüssigem Silberoxyd.

Nach dem Eindampfen schied sich das Silbersalz in weissen, warzenförmigen Krystallen aus.

Es ist wasserfrei und hinterlässt nach dem Glühen reines metallisches Silber, wie nachfolgende Analysen zeigen:

0,4115 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2055 Grm. Ag = 49,94 p.C.

0,6265 Grm. gaben 0,313 Grm. Ag = 49,97 p.C.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C} \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{OAg} \\ \text{SO}_2\text{OAg} \end{array}$

verlangt	Gefunden
Ag = 49,77	49,94 49,97

Das aus Dichlorhydrin gewonnene Silbersalz krystallisierte in denselben Formen wie das vorige Salz und hinterliess nach dem Glühen ebenfalls reines Silber.

0,405 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2015 Grm. Ag = 49,75 p.C.; die Formel verlangt 49,77 p.C. Ag.

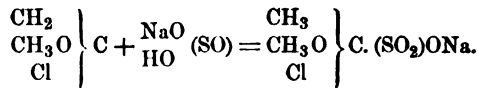
Die Identität der von mir durch Einwirkung von 1, resp. 2 Molekülen schwefligsaurem Kali auf 1 Molekül Epichlorhydrin erhaltenen Sulfonsäure mit der Disulfoglycerinsäure ist somit erwiesen.

Bildung der Disulfoglycerinsäure aus chlormethyloisäthion-saurem Natron und neutralem schwefligsaurem Natron.

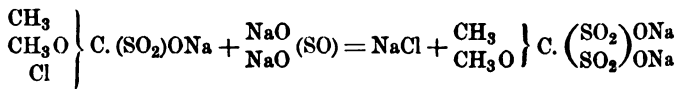
Die oben gegebene Interpretation der Entstehung des disulfoglycerinsauren Kalis aus Epichlorhydrin lässt die

Bildung derselben Säure noch auf andere Weise voraussehen. Eine früher aufgefundene Reaction des Epichlorhydrins gestattet, den Substitutions- und Additionsprocess, welche bei obiger Bildung der Disulfoglycerinsäure gleichzeitig nebeneinander verlaufen, in zwei getrennten Phasen nach einander vor sich gehen zu lassen.

Darmstädter hat gefunden,¹⁾ dass sich gleiche Moleküle Epichlorhydrin und saures schwefligsaures Natron, in wässriger Lösung und hermetisch verschlossenen Röhren, bei 100°, zu dem Natronsalz einer Sulfonsäure, der Chlor-methyloisäthionsäure vereinigen.



Erhitzt man nun dieses Salz mit einer Lösung von neutralem schwefligsauren Natron, so tritt voraussichtlich die Gruppe (SO₂)ONa an die Stelle des Chlors; es bildet sich disulfoglycerinsaures Natron und Chlornatrium, wie folgende Gleichung symbolisch ausdrückt:



Die Leichtigkeit mit welcher Epichlorhydrin von neutralem schwefligsauren Kali angegriffen wird, liess mich vermuthen, dass die Vereinigung des sauren schwefligsauren Natrons mit Epichlorhydrin schon bei gewöhnlichem Drucke erfolgen könne. Ich erhitzte im Wasserbade eine concentrirte Lösung des Salzes mit dem gleichen Molekulargewicht Epichlorhydrin am aufsteigenden Kühler. Das Epichlorhydrin verchwand nach mehrstündigem Erwärmen vollständig, und der Inhalt des Kolbens erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen Masse weisser, glänzender Krystalle.

¹⁾ Darmstädter, Ann. Chem. Pharm. 148, 125.

Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab jedoch einen anderen Wassergehalt, als der Entdecker der Säure angiebt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

a) Krystalle aus wässriger Lösung.

0,4395 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 100° 0,0215 Grm.

H₂O = 4,89 p.C.

1,2410 Grm. verloren 0,056 Grm. H₂O = 4,51 p.C.

0,6055 Grm. gaben 0,2065 Grm. Na₂SO₄ = 11,43 p.C. Na.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C. (SO}_2\text{)ONa} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

	verlangt	Gefunden	
H ₂ O =	4,38	4,89	4,51
Na =	11,19	11,43	

0,2265 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben ferner 0,081 Grm. Na₂SO₄ = 11,58 p.C. Na, die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 11,70 p.C. Na. Die von Darmstädter gegebene Formel C₃H₆ClO, (SO₂)ONa + 2H₂O erfordert 15,48 p.C. H₂O und 9,89 p.C. Na.

b) Krystalle aus alkoholischer Lösung.

1,604 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0745 Grm. H₂O = 4,64 p.C. Die Formel mit $\frac{1}{2}$ Molekül H₂O verlangt 4,38 p.C. H₂O, die von Darmstädter gegebene C₃H₆ClO.(SO₂)ONa + H₂O, 8,39 p.C.

Ich war daher genöthigt, zur Controle eine Portion des Salzes nach dem ursprünglichen Verfahren, durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, darzustellen. Die Analyse der so gewonnenen, aus Wasser krystallisirten, gereinigten Verbindung ergab jedoch dieselben Resultate, wie das nach obiger Methode dargestellte Salz.

a) 1,150 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0515 Grm.

H₂O = 4,47 p.C.

1,132 Grm. verloren bei 100° 0,505 Grm. H₂O, entsprechend 4,46 p.C.

0,437 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,155 Grm.

Na₂SO₄ = 11,67 p.C. Na.

Die Formel mit $\frac{1}{2}$ H₂O verlangt 4,38 p.C. H₂O, das wasserfreie Salz aber 11,70 p.C. Na.

b) 1,217 Grm. lufttrockner, aus Alkohol krystallisirter Substanz verloren bei 100° 0,0555 Grm. H₂O = 4,56 p.C., übereinstimmend mit obiger Formel.

Es ist mir demnach nicht gelungen, das chlormethylisäthionsaure Natron mit den, von Darmstädter angegebenen, Wassergehalten darzustellen.

Zur Bereitung des disulfoglycerinsäuren Natrons kochte ich äquivalente Mengen von chlormethyloisäthionsäurem Natron und neutralem schwefligsauren Natron in einer Retorte am aufsteigenden Kühler.

Nach mehrstündigem Erhitzen liessen sich ziemliche Mengen von Chlornatrium in der Flüssigkeit nachweisen. Das Kochen wurde jetzt unterbrochen, und der Inhalt der Retorte zunächst mit Chlorbariumlösung und Barytwasser von Schwefelsäure und schwefliger Säure befreit.

Da nach Darmstädter das Barytsalz der Chlormethyloisäthionsäure leicht löslich ist, der disulfoglycerinsäure Baryt aber das entgegengesetzte Verhalten zeigt, so schien mir die Darstellung der Barytsalze der geeignete Weg zu sein, beide Verbindungen von einander zu trennen. Das eingedampfte Filtrat lieferte in der That, nach Zusatz von Chlorbariumlösung, weisse Krystallgruppen vom Aussehen des disulfoglycerinsäuren Baryts.

Dieselben wurden durch wiederholtes Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt und dann analysirt.

0,8815 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 130° getrocknet 0,0625 Grm. H₂O = 9,17 p.C., und gaben 0,4065 Grm. Ba₂SO₄ = 35,07 p.C. Ba.

0,4515 Grm. gaben 0,2685 Grm. Ba₂SO₄ = 34,96 p.C. Ba.

0,3165 Grm. gaben ferner 0,1105 Grm. CO₂ und 0,080 Grm. H₂O = 9,52 p.C. C und 2,80 p.C. H.

Die Formel des disulfoglycerinsäuren Baryts

	verlangt		Gefunden
C ₃	36	9,21	9,52
H ₁₀	10	2,55	2,80
S ₂	64	16,39	—
O ₆	144	36,32	—
Ba ₂	137	35,03	35,07 34,96
	391	100,00	
2H ₂ O	36	9,23	9,17

Die wässrige Lösung des Barytsalzes vorsichtig mit kohlen-säurem Kali gefällt, gab beim Eindampfen ein Kalisalz, welches genau das Aussehen des disulfoglycerinsäuren Kalis und die Zusammensetzung desselben besass.

2,188 Grm. der zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle verloren bei 130° 0,238 Grm. H₂O = 10,88 p.C.

0,4955 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,291 Grm.

$K_2SO_4 = 26,36$ p.C. K.

Die Formel $C_3H_6S_2O_7K_2 + 2H_2O$ verlangt 10,84 p.C. H_2O ; das wasserfreie Salz 26,45 p.C. K.

Es entsteht somit bei der Einwirkung von neutralem schwefligsauren Natron auf chlormethyloisäthionsaures Natron in der That das Natronsalz der Disulfoglycerinsäure.

Einwirkung des Cyankaliums auf Epichlorhydrin.

Cyankalium und Epichlorhydrin wirken sowohl in wässriger, als auch in alkoholischer Lösung leicht auf einander ein.

Erwärmt man eine concentrirte Cyankaliumlösung mit Epichlorhydrin nur wenig, so erhitzt sich plötzlich die Flüssigkeit unter Dunkelfärbung bis zum Kochen, und ein grosser Theil derselben wird durch die heftige Reaction aus dem Kühler herausgeschleudert.

Der Inhalt des Kolbens enthält jedoch keine krystallisirbare organische Verbindung.

Nach mehrfach abgeänderten Versuchen ist es mir gelungen, bei Anwendung einer verdünnteren Cyankaliumlösung, und durch sofortiges Abkühlen bei eintretender Reaction, eine organische Verbindung aus der Flüssigkeit abzuscheiden.

Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 15 Grm. Cyankalium in 60 Grm. Wasser mit 20 Grm. Epichlorhydrin tritt sehr bald heftige Reaction ein, welche man durch sofortiges starkes Abkühlen des Gefässes zu mildern sucht.

Alsdann scheiden sich feine Blättchen aus der braunen Flüssigkeit aus, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol auflösen.

Nachdem diese Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt ist, krystallisirt sie in weissen, breiten Prismen.

Aus der wässrigen Lösung scheidet sich der Körper in glänzenden, breiten, oft an einander gereihten Krystallen aus. Er schmilzt bei 162°.

Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,375 Grm. Substanz gaben 0,7975 Grm. CO₂ = 58,00 p.C. C und 0,279 Grm. H₂O = 4,68 p.C. H.
2. 0,3616 Grm. gaben 0,7635 Grm. CO₂ = 57,58 p.C. C; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.
3. 0,3015 Grm. gaben 0,636 Grm. CO₂ = 51,53 p.C. C und 0,1755 Grm. H₂O = 6,46 p.C. H.
4. 0,338 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, 48,5 Cc. N von 11,5° unter 746 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,0574005 Grm. N = 16,98 p.C.

Die Formel des Epicyanhydrins $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C CN}$

	verlangt		Gefunden	
C ₄	48	57,83	58,00	57,53
H ₅	5	6,08	6,48	— 6,46
N	14	16,87	16,98	
O	16	19,27	—	

Die Verbindung hat somit die Zusammensetzung des Epicyanhydrins.

Ich versuchte nun aus derselben durch Kochen mit Kalilauge die Carbonsäure C₃H₅O.(CO)OH darzustellen. Es entweichen hierbei reichliche Mengen von Ammoniak, jedoch schwärzt sich die Flüssigkeit beim längeren Kochen, wie es scheint unter Zersetzung; denn versucht man nach vollendeter Einwirkung aus dem mit Schwefelsäure stark angesäuerten, eingedampften Rückstande die freie organische Säure auszuziehen, so erhält man nur ein negatives Resultat. Vertauscht man das Kalihydrat mit dem weniger stark wirkenden Barythydrat, und wendet man Letzteres in verdünnter Lösung an, so wird die Umwandlung des Cyanürs in die Säure mit günstigerem Resultate erreicht; allein auch hier lässt sich eine Gelbfärbung kaum vermeiden.

Fällt man nun, nachdem sich beim Kochen kein Ammoniak mehr entwickelt, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, und dampft man die Lösung des orga-

nischen Barytsalzes ein, so lässt sich dasselbe durch Zusatz von absolutem Alkohol aus der Flüssigkeit abscheiden. Durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Fällen mit Alkohol gelingt es endlich ein krystallisirbares, in Wasser leicht lösliches, farbloses Barytsalz zu erhalten.

Bei der Analyse gab dasselbe keine übereinstimmenden Zahlen. Da ich gefunden hatte, dass das Silbersalz in Wasser schwer löslich ist, so fällte ich den Rest des noch vorhandenen Barytsalzes, in verdünnter Lösung, mit salpetersaurem Silberoxyd.

Der sich sofort ausscheidende, weisse, fein krystallinische Niederschlag, gab nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen:

0,245 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,126 Grm. metallisches Silber = 51,43 p.C. Ag.

0,157 Grm. gaben 0,0805 Grm. Silber = 51,27 p.C. Ag.

Die Formel des Silbersalzes $C_3H_5O.(CO)OAg$ verlangt 51,67 p.C. Ag.

Die Elementaranalyse, welche ich mit dem Rest der Verbindung ausführen wollte, ging leider durch Springen der Verbrennungsröhre verloren.

Nachdem die Umwandlung des Cyanürs in die Säure mittelst Alkalien nicht den gewünschten Erfolg hatte, wurde versucht dieselbe unter höherem Druck durch Einwirkung verdünnter Säuren vor sich gehen zu lassen.

Ich schmolz deshalb reines Cyanür mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in ein Glasrohr ein, und erhitze längere Zeit auf 130°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck, und aus der kaum gefärbten Flüssigkeit hatten sich farblose, glänzende Nadeln ausgeschieden. Dieselben zeigten, durch Waschen mit Wasser von aller Schwefelsäure befreit, saure Reaction, lösten sich leicht in Natronlauge und Ammon, und gaben, nach der Neutralisation mit Barytwasser, auf Zusatz von Alkohol die concentrisch gruppirten Nadeln des schon oben erhaltenen Barytsalzes. Ebenso erzeugte in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Krystalle, salpetersaures Silber einen weissen Niederschlag. Die Krystalle waren somit die freie Säure.

Nachdem ich den Rest des Cyanürs auf gleiche Weise behandelt hatte, erhielt ich zur Analyse hinreichende Mengen der Säure.

Dieselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, und Kochen mit Thierkohle ganz farblos erhalten.

Die Säure stellt alsdann schief abgestumpfte glänzende Prismen dar, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Auch von Alkohol werden sie aufgenommen.

Die Verbindung schmilzt bei 225°, also beträchtlich höher, als das Cyanür. Zur Analyse diente die bei 100° getrocknete Säure.

Es gaben bei der Verbrennung 0,387 Grm. Säure 0,6683 Grm. CO₂ = 47,09 p.C. C und 0,2035 Grm. H₂O = 5,84 p.C. H; übereinstimmend mit der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C CO OH}$, welche

		verlangt	Gefunden
C ₄	48	47,06	47,09
H ₆	6	5,88	5,84
O ₈	48	47,06	—

Desgleichen wurde noch das, aus dem Ammoniaksalz und salpetersaurem Silberoxyd dargestellte, Silbersalz analysirt.

Es lässt sich ohne Zersetzung auf 50—60° erwärmen, und wird auch am Lichte nur langsam geschwärzt.

0,3935 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3345 Grm.

CO₂ = 23,18 p.C. C und 0,0925 Grm. H₂O = 2,61 p.C. H.

0,273 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,1405 Grm. Silber = 51,46 p.C. Ag.

0,511 Grm. gaben 0,262 Grm. Ag = 51,27 p.C.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{C CO OAg}$

		verlangt	Gefunden
C ₄	48	22,97	23,18
H ₅	5	2,49	2,61
O ₈	48	22,97	—
Ag	108	51,67	51,46 51,27
		<hr/>	
		209	100,00

Versetzt man das Ammonsalz der Säure mit essigsaurem Blei, so scheidet sich das Bleisalz nach einiger Zeit in breiten, farblosen und durchsichtigen Blättchen aus. —

Obige Analysen zeigen, dass bei Einwirkung von Cyankalium auf Epichlorhydrin das entsprechende Cyanür entsteht, welches beim Behandeln mit Schwefelsäure das Cyan gegen Carboxyl, (CO)OH, austauscht.

Leider hat mich die geringe Ausbeute an Säure, welche das Verfahren liefert, verhindert weitere Versuche mit derselben anzustellen.

Ich werde die Untersuchung fortsetzen, und namentlich das Verhalten der Säure gegen PCl_5 und NaHSO_4 näher studiren.

Im Anschluss an diese Versuche will ich noch kurz das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Rhodankalium erwähnen.

Wässrige Lösungen von Rhodankalium wirken leicht auf Epichlorhydrin ein. Das Umsetzungsproduct, anfangs ein gelbliches Oel, verharzt nach einiger Zeit und ist deshalb in keinen, für die Analyse tauglichen Zustand zu erhalten. Bringt man dagegen Rhodankalium in wässriger Lösung mit Epichlorhydrin zusammen, und setzt soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass alle Rhodanwasserstoffsäure frei wird, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und alsbald scheidet sich ein Oel aus, welches nach einiger Zeit erstarrt und dann aus Alkohol in warzenförmigen Krystallen erhalten wird, welche einen unerträglichen Geruch besitzen.

Voraussichtlich ist diese Verbindung durch Addition von Rhodanwasserstoffsäure zu Epichlorhydrin entstanden,

und demnach Rhodanchlorhydrin $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C CNS}$. Weitere

Versuche werden darüber Aufschluss geben, ob der genannte Körper wirklich diese Zusammensetzung hat. —

Die Resultate vorliegender Untersuchung nochmals kurz zusammengefasst, sind Folgende:

I. Die Dichlorhydrine aus Glycerin und aus Epichlorhydrin sind identisch.

II. Durch Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kalis auf Epichlorhydrin bildet sich nicht die Säure $C_2H_5O.SO_2OH$; an ihrer Stelle tritt stets Disulfoglycerinsäure auf.

III. Aus chlormethyloisäthionsaurem Natron und neutralem schwefligsauren Natron bildet sich ebenfalls Disulfoglycerinsäure.

IV. Cyankalium und Epichlorhydrin geben durch Wechselersetzung Epicyanhydrin, welches sich durch geeignete Behandlung in die entsprechende Carbonsäure, die Epihydrincarbonsäure umwandeln lässt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber einige neue Zersetzungsproducte der Diazobenzoesäure;

von

Peter Griess.

Wird das Goldsalz der Diazobenzoesäure¹⁾ in Alkohol vertheilt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, so fällt Schwefelgold nieder und unter Stickgasentwicklung werden drei organische Säuren gebildet. Diese sind: Benzoesäure, Chlorbenzoesäure und eine neue schwefelhaltige Säure, welche letztere ich im Nachfolgenden etwas genauer beschreiben will. Um diese Säure abzuscheiden, wird nach beendigter Zersetzung vom ausgeschiedenen Schwefelgolde abfiltrirt, der Alkohol verdampft und der, aus den drei organischen Säuren bestehende, Rückstand wiederholt mit nicht zu grossen Mengen Wasser ausgekocht. Hierdurch werden Benzoesäure und Chlorbenzoesäure ausgezogen, während die neue schwefelhaltige Säure fast vollständig ungelöst bleibt. Die Reindarstellung derselben geschieht in folgender Weise. Man löst sie in einer grossen Quantität heissem, sehr verdünntem Barytwasser, filtrirt und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur

¹⁾ Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel $C_7H_4N_2O_2, HCl, AuCl_3$.

Zersetzungsproducte der Diazobenzoensäure. 103

Trockne ein. Die rückständige Salzmasse wird nun einige Male mit etwas heissem Wasser ausgezogen, der dabei unlöslich bleibende, aus dem Bariumsalz der neuen Säure bestehende Theil mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, filtrirt und das mit Thierkohle entfärbte Filtrat heiss mit Salzsäure versetzt. Einmaliges Umkrystallisiren der so ausgeschiedenen Säure aus verdünntem Alkohol ist dann genügend, um sie vollständig rein zu erhalten.

Diese neue Säure wird selbst von kochendem Wasser nur spurenweise aufgenommen und auch in kaltem Alkohol ist dieselbe ziemlich schwer löslich. Heisser Alkohol dagegen löst sie leicht und beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt sie in weissen Nadeln oder auch in lancettförmigen Blättchen zum grössten Theile wieder aus. Durch heisse Salpetersäure, von gewöhnlicher Concentration wird sie unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt, wobei, wie es scheint, zwei neue Säuren gebildet werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 242°. Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1877 Grm. gaben 0,3765 Grm. Kohlensäure und 0,0605 Grm. Wasser.

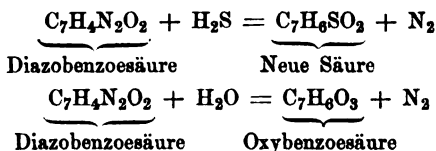
0,117 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen gaben 0,175 Grm. schwefelsaures Barium. Ein besonderer Versuch zeigte die Abwesenheit von Stickstoff.

Die erhaltenen Resultate stimmen gleich gut mit zwei verschiedenen und gleich wahrscheinlichen Formeln überein, nämlich $C_7H_6SO_2$ und $C_{14}H_{10}S_2O_4$, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

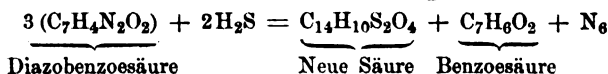
		Ber.	Gef.		Ber.	
C ₇	84	54,54	54,71	C ₁₄	168	54,91
H ₆	6	3,90	3,58	H ₁₀	10	3,27
S	32	20,78	20,54	S ₂	64	20,91
O ₂	32	20,78		O ₄	64	20,91
		<hr/>			<hr/>	
	154	100,00		308	100,00	

Ich gestehe, dass ich wohl geneigt gewesen sein würde, die einfachere Formel $C_7H_6SO_2$ vorzuziehen, besonders auch deshalb, weil sich dann auch die Bildung dieser Säure auf

das Einfachste erklärt haben würde, nämlich ganz in derselben Weise, wie diejenige der Oxybenzoesäure aus Diazobenzoensäure:



Da ich jedoch bei allen meinen Analysen den Wasserstoff stets zu hoch fand, und die angeführte Verbrennung der neuen Säure 0,32 p.C. Wasserstoff weniger ergab als die Formel $C_7H_6SO_2$ verlangt, so bin ich genöthigt, der complicirteren Formel $C_{14}H_{10}S_2O_4$ den Vorzug zu geben. Uebrigens lässt sich auch bei dieser Annahme das Entstehen der neuen Säure ohne Schwierigkeit erklären:



Bariumsalz. — Am einfachsten erhält man dieses Salz, indem man die Säure in beiläufig der 25 fachen Menge ammoniakalischem Wasser löst und die Lösung dann heiss mit Chlorbarium versetzt. Beim Erkalten scheidet es sich in weissen warzigen Krystallen ab. Trennt man diese von der Mutterlauge und wäscht man sie darauf einige Male mit kaltem Wasser, so sind sie rein zur Analyse.

- 1) 0,263 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,137 Grm. schwefelsaures Barium.
- 2) 0,178 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,093 Grm. schwefelsaures Barium.

Ber. $C_{14}H_{10}S_2O_4, Ba''$	Gef.	
	I.	II.
Ba = 30,92	30,63	30,72

Das Silbersalz dieser Säure wird als ein gelblich weisser, schleimiger Niederschlag erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbersalz versetzt.

Die eben beschriebenen Resultate wurden von mir schon vor mehr als 3 Jahren erhalten und zwar ganz in

derselben Vollständigkeit, wie ich sie hier mitgeteilt habe, allein es war ursprünglich nicht meine Absicht, dieselben vor dem Abschluss meiner Untersuchungen der übrigen Diazobenzoesäure-Abkömmlinge zu veröffentlichen. Der Grund, wesshalb ich nunmehr meinem ursprünglichen Vorhaben untreu geworden bin, ist eine von Hübner und Upmann in Bd. 5, S. 553 der Zeitschrift für Chemie veröffentlichte, vorläufige Notiz über eine von ihnen Dihydrobenzoesäure genannte Säure, welche sie durch Einwirkung von frei werdendem Wasserstoff auf Sulfobenzoesäure-chlorid erhielten und nach der Formel $C_7H_6SO_2$ zusammengesetzt betrachten. Sie machen über diese Säure die folgenden Angaben: „Unter dem Mikroskop erscheint sie in langen zugespitzten Nadeln. Sie ist in Alkohol schwer löslich und kaum löslich in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 242° .“ Wie man sieht, stimmt diese Beschreibung fast ganz genau mit derjenigen überein, welche ich oben von der von mir entdeckten Säure gegeben habe, und wirklich war ich auch nach dem Durchlesen der genannten Notiz sehr geneigt, beide Verbindungen für identisch anzusehen. Um jedoch in dieser Beziehung ganz sicher zu sein, habe ich die von mir erhaltene Säure noch einmal dargestellt und sie aufs Neue einer Verbrennung unterworfen. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

0,223 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,448 Grm. Kohlensäure und 0,070 Grm. Wasser. C = 54,79; H = 3,49 p.C.

Diese Zahlen stimmen also mit den Resultaten der vorigen Verbrennung so gut wie vollständig überein, und es ergibt sich daraus, dass die Frage, ob die beiden in Rede stehenden Säuren identisch sind oder nicht, vorläufig noch als offen betrachtet werden muss.

Schliesslich verdient noch bemerkt zu werden, dass die beschriebene neue Säure auch entsteht, wenn man auf eine wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol Schwefelwasserstoff einwirken lässt, allein bei dieser Reaction wird sie immer nur in sehr kleinen Mengen gebildet. Dagegen erhält man als Hauptproduct eine andere schwefelhaltige Säure, welche durch ihren unkrystallinischen Zustand und

durch ein sehr hohes Atomgewicht ausgezeichnet ist, und über welche ich erst später Genaueres mittheilen möchte.

Ich benutze diese Gelegenheit, um noch auf einige andere, von der Diazobenzoesäure sich ableitende, neue Säuren kurz aufmerksam zu machen.

Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5 = (C_7H_6O_3 \cdot C_7H_4N_2O_2)$. Dieselbe bildet sich, neben einer braunen amorphen Säure und viel Oxybenzoesäure, wenn man eine wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoesäure mehrere Tage lang mit kohlenurem Baryt oder kohlenurem Kalk in Berührung lässt. Nach beendigter Zersetzung wird von den überschüssig angewandten Carbonaten abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und das dadurch ausgeschiedene Säuregemisch durch Behandlung mit einer kleinen Menge kaltem Alkohol in zwei Theile zerlegt. Der dabei in Lösung gehende Theil besteht aus der braunen amorphen Säure, während der unlöslich bleibende Theil die Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ darstellt. Die gebildete Oxybenzoesäure bleibt in der Flüssigkeit, aus welcher die beiden eben erwähnten Säuren durch Salzsäure abgeschieden wurden, gelöst.

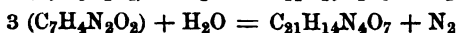
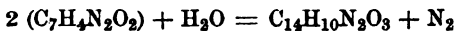
Die neue Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kochendem Alkohol und Aether aber sehr leicht löslich sind, und von Wasser selbst in der Siedehitze nur sehr wenig aufgenommen werden. Erhitzt man dieselbe auf dem Platinblech, so bläht sie sich sehr auf und zersetzt sich darauf unter schwacher Verpuffung und mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen lockeren Kohle. Ihr Silbersalz wurde als ein gelber, schleimiger Niederschlag erhalten und nach der Formel $C_{14}H_8N_2O_5, Ag_2$ zusammengesetzt gefunden.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass diese Säure dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Oxazobenzoesäure, welche ich früher¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzoesäure erhalten habe. Ausserdem aber haben beide Säuren weiter nichts gemein.

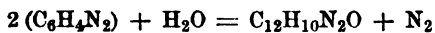
¹⁾ Zeitschr. Chem. 1864, 7, 193.

Säure $C_{21}H_{14}N_4O_7 = [C_7H_6O_3 \cdot 2(C_7H_4N_2O_2)]$. Diese Säure bildet sich, wenn man eine kalte wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoessäure mit Sodalösung vermischt, das Gemisch dann ungefähr 24 Stunden sich selbst überlässt, und darauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der so entstehende Niederschlag enthält die Säure $C_{21}H_{14}N_4O_7$, daneben aber auch noch eine kleine Menge der sich bei der vorerwähnten Reaction bildenden, braunen amorphen Säure ¹⁾. Behandelt man das Gemisch mit kaltem Alkohol, so wird letztere leicht entfernt, während die Säure $C_{21}H_{14}N_4O_7$ fast vollständig ungelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, wird sie rein erhalten. In Wasser ist sie fast unlöslich. Sie krystallisirt entweder in braunrothen Körnern, oder auch in kurzen dicken Nadeln. Versetzt man ihre ammoniakalische Lösung — welche tief blutroth gefärbt ist — mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher nach der Formel $C_{21}H_{10}N_4O_7, Ag_4$ zusammengesetzt ist.

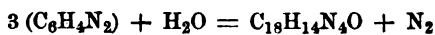
Die Bildung der beiden im Vorigen kurz beschriebenen Säuren kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Man bemerkt, dass diese Umsetzungen ganz ähnlich denjenigen sind, welche das Diazobenzol erleidet, wenn man darauf dieselben Reagentien einwirken lässt, und worüber ich früher Näheres mitgetheilt habe. ²⁾



Diazobenzol Phenol-Diazobenzol



Diazobenzol Phenol-Bidiazobenzol

¹⁾ Ich vermute, dass dieser Säure die Formel $C_{28}H_{18}N_2O_9$ zukommt und dass dieselbe nach folgender Gleichung entsteht:

$4(C_7H_4N_2O_2) + H_2O = C_{28}H_{18}N_2O_9 + 6N$. Eine von derselben ausgeführte Verbrennung scheint diese Ansicht zu bestätigen.

²⁾ Philosophical Transactions, 1864, III, S. 688.

Ueber Schwefelcyanverbindungen;

von

Dr. L. Glutz.

Aus den neueren Untersuchungen Hofmann's: „Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther“ geht unter Anderem hervor, dass die Schwefelcyankörper durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) unter Abscheidung des Cyans als Blausäure, resp. Methylamin, in die entsprechenden Mercaptane umgewandelt werden, und dass somit die Rhodanverbindungen einer directen Wasserstoffaufnahme, wie diese bei den Nitrilen erfolgt, mit dem angewandten Reductionsmittel, ohne Spaltung des Moleküls nicht fähig sind.

Die noch unerörterte Frage, ob die Wirkung anderer Wasserstoff abgebender Mittel dieselbe ist, und ob die Schwefelcyanverbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe, sowie die beiden bis jetzt sehr wenig untersuchten Verbindungen, die Persulfocycansäure und das Pseudoschwefelcyan, dasselbe Verhalten zeigen, zu beantworten, erschien mir um so wichtiger, als damit eine zweite Frage möglicher Weise gleichzeitig Erledigung finden konnte; ich meine die Ueberführung des zweiwerthigen Schwefels der Schwefelcyanverbindungen in Verbindungen des vierwerthigen. Diese Vermuthung ist durch die Resultate der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Verhalten des Schwefelcyanäthyls gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Nach den Beobachtungen von A. W. Hofmann¹⁾ zerfällt das Schwefelcyanäthyl, wenn es mit concentrirter Salzsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, in Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Jodwasserstoffsäure wirkt der Hauptsache nach in analoger Weise darauf ein.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 109.

Wenn in der Art verfahren wird, dass man ein erhitztes Gemenge von Wasser und Schwefelcyanäthyl auf frisch bereiteten Jodphosphor giesst, so bestehen die Zersetzungsproducte aus dem am Geruch schon leicht erkennbaren Aethylmercaptan, aus Carbonylsulfäthyl $[\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2]$, welches als ölige Schicht auf der Oberfläche der concentrirten Lösung schwimmt und abgehoben werden kann, aus Kohlensäure und aus Jodammonium, welches beim Eindampfen der Lösung auskrystallisirt.

Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich lange seidenglänzende, aber stets braun gefärbte Nadeln aus, welche in reinem Wasser vollständig unlöslich, aber leicht löslich in Aether und Alkohol sind. Sie schmelzen schon beim Erhitzen unter Wasser und zersetzen sich ziemlich rasch, wobei der Geruch nach Schwefeläthyl bemerkbar wird. Die ätherischen und weingeistigen Lösungen derselben färben sich beim Stehen am Licht, schneller beim Erwärmen, dunkel, so dass es nicht gelingt, dieselben durch Abdunsten farblos zu bekommen.

Wird jedoch eine weingeistige Lösung der Krystalle bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und an einen kühlen Ort gestellt, so erscheint das Jodür wieder in der oben beschriebenen Form, oft in mehr als zolllangen Nadeln. Die Substanz lässt sich im trockenen Zustande unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich nach vorhergegangnem Schmelzen unter Abgabe violetter Joddämpfe.

Die Zusammensetzung und die chemischen Eigenschaften derselben konnten wegen zu geringer Quantität nicht genügend ermittelt werden. Eine Jodbestimmung davon ergab 70,3 p.C. J, während die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{S}^{\text{IV}}\text{J}$, welche der Verbindung wahrscheinlich zukommt, 66,8 p.C. verlangt.

Da das Cyan in vielen Verbindungen die Bestandtheile der Haloidwasserstoffsäuren aufzunehmen vermag (ich erinnere an die Verbindung der Bromwasserstoffsäure mit Acetonitril), so war zu vermuthen, dass die erhaltene Sub-

110 Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen.

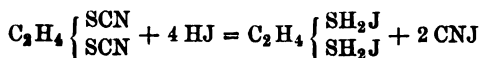
stanz jodwasserstoffsäures Rhodanäthyl (C_2H_5SCN, HJ) sein könnte. Aber abgesehen davon, dass dieser Körper nur 59,1 p.C. J verlangt, so widerspricht dem auch ein dahin zielender Versuch.

Als in eine ätherische Lösung von Rhodanäthyl trockene Jodwasserstoffsäure eingeleitet wurde, erfolgte unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sofort Vereini-
gung. Das Additionsproduct setzte sich als gelbe kry-
stallinische Masse zu Boden, und hielt sich, so lange es
mit der Luft nicht in Berührung kam, unverändert. An
der Luft jedoch färbte es sich sehr bald braun und zer-
setzte sich allmählich in Jodwasserstoffsäure und Rhodan-
äthyl. Wasser bewirkte die Spaltung fast momentan.

Derivate des Schwefelcyanäthylens.

Wesentlich verschieden von den Monoschwefelcyanver-
bindungen verhalten sich die Rhodanide der zweiatomigen
Kohlenwasserstoffe. Den bis jetzt einzigen Repräsentanten
dieser Classe, das von Buff zuerst dargestellte Schwefel-
cyanäthylen, erhält man in beliebiger Menge, wenn die
weingeistige Lösung der entsprechenden Quantitäten von
Rhodankalium und Aethylenbromid zwei bis drei Stunden
an dem aufrecht stehenden Kühler gekocht wird. Die Aus-
beute mit Aethylenchlorid dagegen ist sehr unbedeutend.

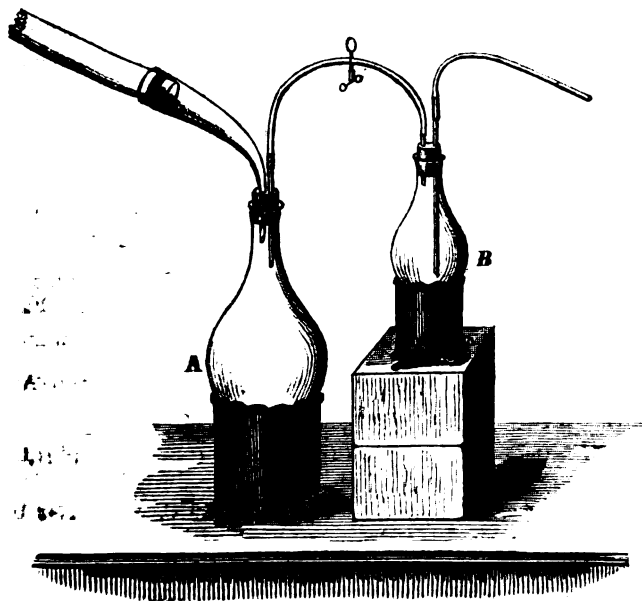
In der Absicht, durch Behandlung des Schwefelcyan-
äthylens mit Jodwasserstoffsäure zu Aethylenbisulfidjodür
zu gelangen, wie die Gleichung



ausdrückt, habe ich zu frisch bereitetem Jodphosphor eine
heisse wässrige Lösung des Schwefelcyanäthylens gebracht.
Da man ohne besondere Vorsichtsmassregeln bei der so-
gleich eintretenden heftigen Einwirkung Verlust an Mate-
rial erleiden würde, so erschien das folgende Verfahren am
Zweckentsprechendsten.

Ein anderthalb Liter fassender starkwandiger Kolben
A, in dem sich 100 Grm. PJ_2 und 30 Grm. trockenes

Schwefelcyanäthylen befinden, ist mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens mit einem aufrecht stehenden weiten Kühlrohr in Verbindung gebracht; durch die zweite Bohrung ist ein kurzes Glasrohr geschoben, welches mittelst Kautschukschlauch und Glasröhre mit dem Kolben *B* in Verbindung steht, wie aus neben stehender Figur ersichtlich ist. In die zweite Oeffnung des Kolbens *B* ist eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden desselben eingeführt. Der verbindende Schlauch zwischen *A* und *B* ist mit einem



Quetschhahn versehen und die längere Röhre des Kolbens *B* mit einem Kautschukschlauch.

Man erhitzt im Kolben *B* ungefähr 100 Grm. Wasser bis zur Siedehitze und bringt denselben sodann senkrecht über den Kolben *A*. Durch Blasen an dem freien Kautschukende und gleichzeitiges Oeffnen des Quetschhahns wird das Wasser in einigen Secunden in den Kolben *A* getrieben, worauf man mit dem Quetschhahn sofort wieder abschliesst.

112 Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen.

Die Einwirkung ist gleich dermaßen heftig, dass die Hälfte der Flüssigkeit in den Kühler hinaufgeschleudert wird; sie mässigt sich aber schnell, so dass innerhalb einer Minute das Kühlrohr seinen Inhalt dem Kolben wieder zurückgegeben hat. Durch äussere Wärmezufuhr erhält man die Flüssigkeit noch 15 bis 30 Minuten lang im Kochen, wobei die schwarzbraune Farbe der Lösung zusehends an Intensität verliert und hell und durchsichtig wird.

Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Umwandlungsproduct in zackigen, lang gestreckten Krystallaggregaten ab. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisiert eine zweite Portion davon heraus, während die letzten Krystallisationen aus Jodammonium bestehen. Mit einem zweiten Versuch wurde zugleich constatirt, dass bei jenem Process Kohlensäure frei wird.

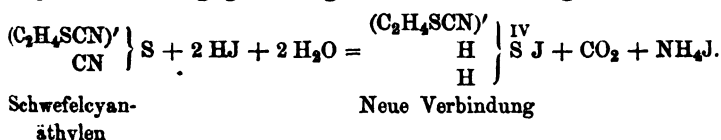
Die neugebildete Substanz wurde zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und dadurch in Form von rein weissen, diamantglänzenden, zolllangen Prismen erhalten, welche bei Luftabschluss den Glanz und die Farbe beibehalten, am Lichte dagegen nach und nach gelb werden.

Der Verbindung kommt nach den ausgeführten Analysen die empirische Formel $C_3H_6S_2NJ$ zu.

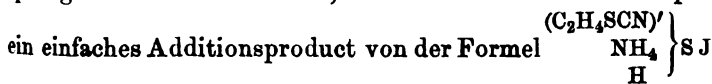
- I. 0,7713 Grm. gaben 0,4147 CO_2 = 0,1131 C, und 0,1748 H_2O = 0,01942 H.
 II. 0,7671 Grm. gaben 0,4096 CO_2 = 0,111709 C, und 0,1742 H_2O = 0,01935 H.
 III. 0,2344 Grm. gaben 0,4405 $BaSO_4$ = 0,0605 S.
 IV. 1,3765 Grm. gaben 67 Cc. N bei 4^0 und 768 Mm. Barom. = 66,20 Cc. bei 0^0 und 760 Mm., entsprechend 0,08305 N.
 V. 0,3752 Grm. gaben 0,3578 AgJ = 0,19336 J.

	Ber.		Gef.				
	I	II	I	II	III	IV	V
C	36	14,57	14,66	14,56	—	—	—
H	6	2,48	2,52	2,58	—	—	—
S	64	25,91	—	—	25,89	—	—
N	14	5,67	—	—	—	6,08	—
J	127	51,42	—	—	—	—	51,58
	247 100,00.						

Die Nebenproducte, Kohlensäure und Jodammonium, rühren von der Abspaltung und Auflösung des einen Cyans im Schwefelcyanäthylen her, während das zweite Cyan unberührt geblieben ist; ferner ist der zweiwerthige Schwefel der angegriffenen Rhodangruppe durch Addition von Jodwasserstoffsäure in den vierwerthigen übergegangen, wie folgende Bildungsgleichung verdeutlichen mag:



Die Verbindung, welche ich mit Rhodanäthylsulfinjodür bezeichnen will, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist aus diesen Lösungen durch ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit wieder zu gewinnen. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen dieselbe nur spureweise. Durch ihr Verhalten gegen concentrirtes Ammoniak charakterisirt sie sich in bemerkenswerther Weise. Werden einige Krystalle damit in der Kälte zusammengebracht, so lösen sie sich beim Umrühren rasch auf und zugleich beginnen lange glänzende Nadeln wieder herauszukrystallisiren, wenn die Temperatur der Lösung niedrig genug gehalten wird. Da auf Zusatz von Säuren wieder das ursprüngliche Jodür erscheint, so wird der Ammoniakkörper



sein. Seine leichte Zersetzbarkeit verhinderte, diese Ansicht durch analytische Belege zu bekräftigen.

Das Rhodanäthylsulfinjodür verträgt eine Temperatur von 100°, später schmilzt es und zersetzt sich dann unter Abgabe von Jod und stark riechenden schwefelhaltigen Producten.

Die stärkeren Alkalien bewirken eine tief eingreifende Zersetzung der neuen Sulfverbindungs. Eine weisse amorphe Masse, welche viel Aehnlichkeit mit Schwefeläthylen besitzt, scheidet sich aus und zugleich entweicht ein unangenehm riechendes Gas, welches ebenfalls beim Kochen

114 Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen.

des Rhodanäthylens mit starker Natronlauge entsteht. — Merkwürdiger Weise wirkt nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) nicht verändernd darauf ein, wie aus Nachfolgendem genügend erhellt.

Rhodanäthylsulfinchlorür.

Wenn man Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschuss von Zinn und concentrirter Salzsäure eine Stunde lang erhitzt hat, so krystallisirt aus der abgegossenen klaren Lösung neben kleinen Mengen der Muttersubstanz das schwerlösliche Zinndoppelsalz des Rhodanäthylsulfinchlorürs



in dünnen glänzenden Prismen aus.

Der Bildungsprocess ist demjenigen des Rhodanäthylsulfinjodürs vollkommen entsprechend und ist der nascirende Wasserstoff in keiner Weise betheilig; wie denn auch das Rhodanäthylsulfinchlorür $(C_2H_4SCN)SH_2Cl$ schon dann entsteht, wenn das Schwefelcyanäthylen längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht wird. Zur Reindarstellung des Sulfinchlorürs ist es jedoch einfacher, mit Zinn und Salzsäure zu operiren, weil man in der Schwerlöslichkeit des Zinndoppelsalzes ein gutes Mittel in der Hand hat, die in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung schnell von dem ebenfalls entstandenen Chlorammonium zu trennen. Das Zinnchlorürdoppelsalz wird einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und nachher mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeeengte Filtrat geseht zu einer Krystallmasse feiner, strahlig gruppirter Blättchen des freien Chlorürs. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in perlmutterglänzenden feinen Schüppchen.

Seine wässerige, auf 40 bis 50° erwärmte, mässig concentrirte Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid nach kurzer Zeit eine gut ausgebildete, intensiv gelbroth gefärbte Krystallisation des entsprechenden Platindoppelsalzes:

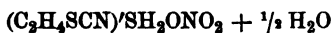


0,8053 Grm. gaben 0,0907 Platin, entsprechend 29,71 p.C., während die Formel 30,14 p.C. verlangt.

Das Platindoppelsalz ist in trockenem Zustand beständig, scheint sich dagegen, mit Wasser längere Zeit gekocht, zu zersetzen. Aus einer mit Salzsäure und Salpetersäure angesäuerten Lösung krystallisirt das Doppelsalz nicht mehr, wie aus der wässerigen Lösung, in spiessigen, durch einander gewirkten Blättchen, sondern nach längerem Stehen in runden, vielseitig abgeplatteten, hochroth gefärbten Körnern.

Das Jod und mehr noch das Chlor im Rhodanäthylsulfinjodür resp. Chlorür gestatten den doppelten Austausch mit anderen Säureresten leicht.

Das salpetersaure Rhodanäthylsulfinoxyd



bildet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung von Rhodanäthylsulfinchlorür und salpetersaurem Silberoxyd. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Chlorsilber kann zuerst über freiem Feuer eingedampft werden, zuletzt wird die Concentration auf dem Wasserbade weiter fortgesetzt. Beim Erkalten schießt das salpetersaure Salz in grossen, zu Tafeln ausgebildeten Krystallen an, die durch Abtrocknen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge vollständig befreit werden. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes entsprachen der beigegebenen Formel.

0,4534 Grm. gaben 0,3033 CO₂ = 0,082718 C, und 0,1535 H₂O = 0,01705 H.

	Ber.	Gef.
C	18,84	18,24
H	3,66	3,84.

Der etwas zu niedrig befundene Kohlenstoffgehalt mag in einer partiellen Oxydation während des Eindampfens seinen Grund haben, wenigstens hatte die Lösung eine saure Reaction angenommen.

Das schwefelsaure Rhodanäthylsulfinoxyd bildet sich, der Entstehung des salpetersauren Salzes entsprechend, mit schwefelsaurem Silberoxyd, und ist ein Körper, welcher aus dem stark eingeengten Filtrat nach längerem Stehen über Schwefelsäure in leicht zerfliesslichen Krystallen feste Form annimmt.

Das Rhodanäthylsulfirrhodanür



entsteht auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Rhodanalkalium zu einer concentrirten Auflösung des Rhodanäthylsulfinchlorürs oder -Jodürs. Bei dem Ersteren findet der Platzwechsel zwischen Chlor und Rhodan (SCN) schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, beim Jodür erfordert der vollständige Umtausch längeres Kochen. Das verhältnissmässig schwerlösliche Rhodanür krystallisirt in dicht an einander gelagerten dünnen Lamellen, so dass das Aussehen der ganzen Krystallisation demjenigen vieler wild wachsender Schwämme ähnlich ist.

I. 0,4372 Grm. gaben 0,4307 $CO_2 = 0,117463$ C, und 0,1402 $H_2O = 0,01557$ H.

II. 0,2928 Grm. gaben 0,2910 $CO_2 = 0,07936$ C, und 0,0961 $H_2O = 0,01055$ H.

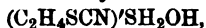
	Ber.	Gef.	
		I.	II.
C	26,96	26,86	27,10
H	3,36	3,56	3,60.

Substanz I war aus Rhodanäthylsulfinjodür und Substanz II aus dem Chlorür dargestellt.

Setzt man zu einer Lösung der beschriebenen Sulfirverbindung chromsaures Kali, so bildet sich ein chromsaures Salz; bei gehöriger Concentration entsteht ein Netzwerk von Federfahnen ähnlichen Krystallen, welche beinahe dieselbe Farbe wie das saure chromsaure Kali besitzen. In der wässerigen Lösung färben sie sich bald braun und schwarz; schnell zwischen Fliesspapier und über Schwefelsäure getrocknet, halten sie sich unverändert.

Mit salpetrigsaurem Kali bekommt die wässerige Lösung des schwefelsauren Rhodanäthylsulfinoxyds eine schön violette Farbe.

Das freie Rhodanäthylsulfinoxydhydrat,



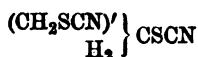
habe ich vergeblich darzustellen versucht. Bei der Behandlung des Jodürs und Chlorürs mit frisch bereitetem Silberoxyd in wässriger Lösung bekam, auch bei Anwendung äquivalenter Mengen, die Lösung statt einer alkalischen

eine saure Reaction. Ein Versuch mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat hatte dasselbe Resultat zur Folge. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die beiden direct an den Schwefel gebundenen Wasserstoffatome oxydirenden Einflüssen sehr leicht unterliegen und die freie Basis somit eine sehr unbeständige Verbindung sein wird.

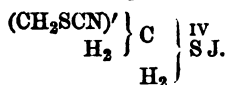
Auffallend ist, dass nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) die noch unveränderte Rhodangruppe (SCN) in keiner der beschriebenen Verbindungen angreift. Es gelingt auch nicht, durch weitere Behandlung des Rhodanäthylsulfinjodürs mit starker Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur die zweite Rhodangruppe SCN in SH₂J überzuführen. Mehrere dahin zielende Versuche haben eine weiter gehende Zersetzung des Ganzen herbeigeführt.

Man ist somit zu der Ansicht berechtigt, den beiden Rhodanen des Schwefelcyanäthylens ungleiche Functionen und vielleicht verschiedene Stellung zuzuschreiben.

Die Entstehungsweise und die Eigenschaften der beschriebenen Derivate des Schwefelcyanäthylens lassen dasselbe als ein Schwefelcyanäthyl auffassen, worin ein Wasserstoff durch Rhodan (SCN) ersetzt ist, als ein Rhodanäthylschwefelcyanür:



und der genaue chemische Ausdruck seiner Derivate, als deren Repräsentant hier das Jodür figuriren mag, wäre demnach durch folgende Formel gegeben:

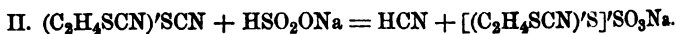
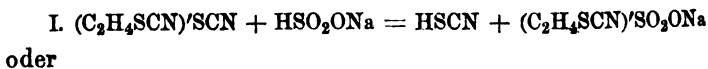


Die beschriebenen Verbindungen gehören einer Körperclassen an, die mit der Entdeckung des Triäthylsulfinjodürs ihren ersten Repräsentanten erhalten hat, und sie verdienen deswegen besonderes Interesse, weil wir mit ihnen zum erstenmal Sulfverbindungen kennen lernen, worin zwei Affinitäten des vierwerthigen Schwefels durch Wasserstoff direct befriedigt sind.

118 Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen.

Die oben ausgesprochene Ansicht über die chemische Constitution des Schwefelcyanäthylens veranlasste mich, die Umwandlungen, welche dasselbe mit saurem schwefligsaurem Natron erfährt, etwas eingehender zu untersuchen.

Ich glaubte, dass die Umsetzung der beiden Substanzen im Sinne der Gleichung I óder II erfolgen würde:



Rhodianwasserstoffsäure und Blausäure liessen sich während der Einwirkung und nach derselben (Eisenchloridreaction und Geruch) leicht nachweisen, die Hauptproducte aber gehören einem anderen Processe an.

Wenn Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschuss von möglichst concentrirtem saurem schwefligsaurem Natron gemengt und dann bis zum beginnenden Aufwallen erhitzt wird, so geht ein beträchtlicher Theil desselben in Lösung, während die ungelöste Portion als ölige Flüssigkeit an der Oberfläche herumschwimmt. In dieser Phase lässt die Einwirkung nicht mehr lange auf sich warten, und so wie sie sich durch ein stärkeres Kochen der Flüssigkeit bemerkbar macht, thut man gut, die Wärmezufuhr zu unterbrechen. Steigt die Temperatur zu hoch, dann bilden sich sehr rasch schwarze schmierige Producte. Bei vorsichtig geleitetem Versuch sieht die Lösung gelbbraun aus und riecht schwach nach Blausäure. Beim Erkalten setzt sich am Gefässboden eine körnige harte Krystallisation an, welche aus dem Natronsalz einer eigenthümlich zusammengesetzten Säure besteht. Die Mutterlauge wurde davon abgossen und das anhaftende schwefligsaure und schwefelsaure Natron durch Schwenken mit kaltem Wasser, in welchem das Salz sehr schwer löslich ist, weggenommen.

Beim Versuch, das Natronsalz aus wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren, zersetzte sich dasselbe zum Theil; besser ging es auf die Weise, es in einer etwas grösseren auf 50 bis 60° erwärmten Menge Wasser zu lösen und dann mit ungefähr dem gleichen Volumen Al-

kohol zu versetzen. Aus der weingeistigen Lösung scheiden sich sofort weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln des reinen Salzes aus. Dasselbe wurde zwischen Fliesspapier und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,657 Grm. gaben 0,0841 $\text{CO}_2 = 0,022936 \text{ C}$, und 0,0753 $\text{H}_2\text{O} = 0,00836 \text{ H}$.

II. 0,2988 Grm. gaben 0,5886 $\text{BaSO}_4 = 0,080837 \text{ S}$.

III. 0,626 Grm. gaben (mit Natronkalk geglüht) 0,0245 N .

IV. 0,361 Grm. gaben 0,2166 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,07016 \text{ Na}$.

Nach der Formel $(\text{CNS}_3\text{H}_4\text{Na}_3\text{O}_{10})$

	ber.		gef.			
			I.	II.	III.	IV.
C	12	3,28	3,49	—	—	—
H	4	1,12	1,27	—	—	—
S	96	27,03	—	27,05	—	—
N	14	3,95	—	—	3,91	—
Na	69	19,4	—	—	—	19,40
O	160	—	—	—	—	—
	355.					

Aus den Daten der Analysen ersieht man, dass auf die Elemente eines Moleküls Cyansäurehydrat die Elemente dreier Moleküle sauren schwefligsauren Natrons kommen ($\text{CONH} + 3 \text{SO}_2\text{NaH}$).

Das Aethylen des Schwefelcyanäthylens findet sich in der neuen Säure nicht vor und als Material zum Aufbau des organischen Radicals der Säure haben nur das Cyan desselben und die Elemente des Wassers gedient. Aus Mangel an Beweisgründen unterlasse ich es hier, anzudeuten, wie man sich allenfalls die näheren Bestandtheile dieses grossen Atomcomplexes gruppirt denken kann.

Wie schon oben bemerkt wurde, verträgt das Natronsalz anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung ohne theilweise Zersetzung nicht. Es bildet sich dabei unter Entwicklung kleiner Mengen eines unangenehm riechenden Gases schwefelsaures Natron. Im trockenen Zustand verträgt es eine Temperatur von 140° ; darüber hinaus erhitzt wird es langsam zerstört. Seine concentrirte wässrige Lösung giebt, mit stärkeren Säuren versetzt, bei ge-

120 Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen.

wöhnlicher Temperatur keine schweflige Säure ab, und erst beim Erhitzen auf 100° wird solche in bedeutendem Maasse frei.

Wenn man die sehr stark verdünnte wässrige Lösung des Natronsalzes (auf 1 Grm. $\frac{1}{2}$ Liter H_2O) mit einer verdünnten Chlorbaryumlösung versetzt, so scheidet sich das entsprechende Barytsalz sofort in Gestalt eines weissen, aus feinen Nadeln bestehenden lockeren Niederschlages ab. Es ist in Wasser beinahe ganz unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit wie das Natronsalz. Der unzersetzte Theil krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadelchen heraus.

Das mit Hülfe der Bunsen'schen Luftpumpe gut ausgewaschene Barytsalz wurde getrocknet und analysirt:

- I. 1,3266 Grm. gaben 0,1183 CO_2 = 0,03226 C, und 0,1481 H_2O = 0,01645 H.
 II. 1,145 Grm. gaben (mit Natronkalk geglüht) 0,0308 N.
 III. 0,3287 Grm. gaben 0,2313 $BaSO_4$ = 0,1360 Ba.

Die Formel $[CNS_2H_4O_{10}]_2Ba_3$

	verl.		gef.		
	I.	II.	I.	II.	III.
C	24	2,44	2,43	—	—
H	8	0,81	1,24	—	—
N	28	2,84	—	2,70	—
S	192	—	—	—	—
Ba	411	41,81	—	—	41,37
O	320	—	—	—	—
	983.				

Das trockene Salz wird von verdünnter Salzsäure klar aufgelöst und auf Zusatz von Ammoniak in undeutlichen Krystallen wieder niedergeschlagen. In der ursprünglichen Mutterlauge des Natronsalzes befindet sich neben geringen Mengen der auskrystallisirten Verbindung in verhältnissmässig viel grösserer Menge noch das Natronsalz einer zweiten Säure vor. Um es rein zu bekommen, versetzt man die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Die letzten Reste des beschriebenen Natronsalzes hängen sich an den Gefässwänden fest und die abgegossene Salz-

lösung wird nun auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der zweite Körper in durch einander gewachsenen Krystallaggregaten ab, und ist, je nach der ursprünglich angewandten Quantität des sauren schwefligsauren Natrons, mehr oder weniger mit diesem und schwefelsaurem Natron verunreinigt. Man krystallisirt dann ein- bis zweimal aus verdünntem Weingeist um und erhält dadurch das Salz in perlmutterglänzenden weissen Schüppchen.

I. 1,3329 Grm. gaben $0,3605 \text{ CO}_2 = 0,098318 \text{ C}$, und $0,3010 \text{ H}_2\text{O} = 0,033444 \text{ H}$.

II. 1,4375 Grm. gaben $0,3868 \text{ CO}_2 = 0,10549 \text{ C}$, und $0,3250 \text{ H}_2\text{O} = 0,03610 \text{ H}$.

III. 0,4317 Grm. gaben $0,1862 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0,06031 \text{ Na}$.

IV. 0,3621 Grm. gaben $0,1538 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0,04982 \text{ Na}$.

V. 0,4434 Grm. gaben $1,463 \text{ BaSO}_4 = 0,200927 \text{ S}$.

VI. 0,2087 Grm. gaben $0,696 \text{ BaSO}_4 = 0,09558 \text{ S}$.

In Procenten ausgedrückt ergeben sich folgende Zahlen:

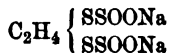
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	7,37	7,34	—	—	—	—
H	2,51	2,51	—	—	—	—
S	—	—	—	—	45,32	45,80
Na	—	—	13,97	13,76	—	—

Die Bestimmung des Schwefels bot insofern Schwierigkeiten, als ein Theil desselben den kräftigsten Oxydationsmitteln hartnäckig widerstand. Zwei Bestimmungen (mit Kalk und Sauerstoff) ergaben 39 und 40 p.C. S, und mehrere nach der Methode von Carius ausgeführte Analysen, wo mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und chromsaurem Kali 6 bis 7 Stunden lang auf 200° im Oelbad erhitzt wurde, zwischen 42 und 43 p.C. S.

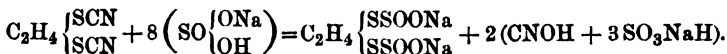
Bei Bestimmung V ist die Substanz mit starker Salpetersäure mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120° erhitzt, und nachher mit Soda im Ueberschuss neutralisirt, eingedampft und geschmolzen worden. Bestimmung VI ist mit Chlor in alkalischer Lösung bewerkstelligt. Die Säure ist stickstofffrei. Die erhaltenen Zahlen lassen sich keineswegs mit einer einfachen Formel in Einklang bringen.

122 Glutz: Ueber Schwefelcyanverbindungen.

Die Entstehungsweise einer Säure mit der chemischen Constitution, wie die Formel



ausdrückt, liesse sich mit derjenigen der zuerst beschriebenen Säure sehr gut im Sinne nachstehender Gleichung in harmonischen Einklang bringen:



In Verbindung mit 2 Molekülen Krystallwasser verlangt sie jedoch:

7,97 p.C. C; 2,65 H; 42,40 S; 15,23 Na.

Die analytischen Resultate stimmen aber ganz gut mit einer Formel, welche zwei Moleküle dieser Säure durch ein Atom Schwefel vereinigt, enthält.

Die Formel ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_9\text{Na}_4\text{O}_{12}$) verlangt:

C	48	7,55
H	16	2,51
S	288	45,30
Na	92	14,46
O	192	—

636.

Das Natronsalz der schwefeläthylenschwefligen Säure, wie ich die neue Verbindung nennen will, fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Seine wässerige Lösung giebt auf Zusatz von HgCl_2 eine milchige Trübung, mit AgONO_2 einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird und sich in Salpetersäure sehr schwer auflöst.

Blei-, Baryt- und Kalklösungen gaben keine Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trockenen Natronsalz beim Erwärmen schweflige Säure.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Zusammensetzung des Chabacit¹⁾;

von

A. Kenngott.

Es muss in der That eigenthümlich erscheinen, dass eines der am besten krystallisirten und in grossen Krystallen vorkommenden zeolithischen Minerale, der Chabacit in seiner chemischen Constitution noch nicht festgestellt ist und dass seine Analysen zu keiner genügenden Formel zu führen scheinen. C. Rammelsberg (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 21, 86) motivirte zwar diese Erscheinung in einer wenig tröstlichen Weise, indem er als Grund angab, dass die bei den Analysen abgeschiedenen Bestandtheile niemals rein sind, und man müsste daher die Resultate der bisherigen Analysen dieses Minerals für wenig geeignet halten, die Verhältnisse der Bestandtheile zu ermitteln, doch dürfte dann bei anderen, namentlich zeolithischen Species ein ähnliches schwächeres Vertrauen auf die ermittelten Resultate gerechtfertigt erscheinen. Wenn die bisherigen Analysen des Chabacit wegen der angedeuteten Uebelstände die Ermittlung der Formel hindern, so müsste man bei allen verwandten Species gerechte Zweifel hegen, zumal bei vielen derselben von vornherein viel weniger Garantie für die Reinheit des Materials geboten ist, als bei dem Chabacit. Bei den von Rammelsberg hervorgehobenen Thatsachen, welche die Zahlen der Analysen als nur annähernd richtig erscheinen lassen, dürfte es wenig versprechend, man könnte sagen unnöthig erscheinen, die Analysen wiederholter Berechnung zu unterwerfen, um auf die wesentlichen Bestandtheile und ihre Mengenverhältnisse einen Schluss ziehen zu können, jedoch glaubte ich, dass solche Berechnung nicht ganz nutzlos wäre, zumal Rammelsberg (a. a. O. 87—89) drei neue Analysen mittheilte. Diese wurden im Hinblick auf die von ihm selbst hervorgehobenen Uebelstände mit grosser Sorgfalt von ihm

¹⁾ In dieser Abhandlung bedeutet das Symbol Ca (= Ca) 40 Gewichtstheile Calcium. (D. Red.)

124 Kenngott: Ueber die Zusammensetzung

veranstaltet und man kann daher erwarten, dass sie neue Anhaltspunkte für die Berechnung bieten; er benützte sie auch wesentlich dazu, eine neue Formel für den Chabacit aufzustellen, welche ich jedoch nicht für die endgiltige halten möchte. Deshalb versuchte ich, durch eine erneute Berechnung die Formel des Chabacit zu ermitteln und die drei neuen Analysen gaben dazu die Anregung.

Von diesen drei Analysen zeigt uns die erste, die des rothen Chabacit von Parsboro in Neuschottland, dass zunächst gewisse Chabacite unreines Material geben und wohl nicht tauglich sind, die Verhältnisse zu ermitteln, weshalb er selbst diesen unberücksichtigt liess. Trotzdem will ich die Analyse in ähnlicher Weise wie die nachfolgenden berechnen und die vorhandenen älteren Analysen damit vergleichen. Dieser rothe Chabacit wurde 1. von Hofmann, 2. von Rammelsberg früher und 3. von ihm neuerdings analysirt. Die erhaltenen Zahlen sind nachfolgende:

1.	2.	3.	
8,91	7,84	7,92	Kalkerde
1,09	0,71	0,71	Natron
0,17	0,98	0,98	Kali
17,65	19,14	16,74	Thonerde
19,66	19,19	20,24	Wasser
51,46	52,14	54,18	Kieselsäure
0,85	—	—	Eisenoxyd
99,79	100,00	100,72	

Als einen eigenthümlichen Zufall muss man es wohl hierbei betrachten, dass Rammelsberg bei den beiden nahe 20 Jahre auseinander liegenden Analysen genau dieselben Mengen Kali und Natron fand, während die anderen Bestandtheile mehr oder weniger differiren und dass er bei beiden Analysen dieses fleischroth gefärbten Chabacits kein Eisenoxyd wie Hofmann fand. Wenn auch die Menge desselben gering ist, so hätte es wohl bestimmt werden müssen, weil gerade dieser Chabacit sich durch seine intensive rothe Farbe auszeichnet und da nach Hofmann die Menge desselben nahezu ein Procent beträgt, so ist es als evidente Beimengung nicht zu unterschätzen. Ram-

melsberg theilte auch mit, dass nach einer mikroskopischen Prüfung Groth's der Chabacit von fremden Theilchen durchdrungen ist, die zum Theil dunkel gefärbt sind und er hält es für möglich, dass Quarz oder überhaupt freie Kieselsäure an dieser Verunreinigung Theil nähme. Als Begleiter sah ich an einem Exemplare in der hiesigen Polytechnikums-Sammlung farblosen krystallisirten Stilbit und graulichweisse spitzrhomboedrische Calcitkrystalle.

Die drei Analysen zeigen erhebliche Differenzen, welche noch stärker hervortreten, wenn man die Analysen auf gleichen Gehalt an Kalkerde umrechnet, welche als ein wesentlicher Bestandtheil des Chabacit in dieser Weise am besten die Verschiedenheit beurtheilen lässt. Sie ergeben umgerechnet:

1. a	2. a	3. a	
11,20	11,20	11,20	Kalkerde
1,37	1,01	1,00	Natron
0,21	1,41	1,38	Kali
22,19	27,34	23,67	Thonerde
24,60	27,42	28,62	Wasser
64,69	74,48	76,55	Kieselsäure
1,07	—	—	Eisenoxyd

Die Vergleichung dieser drei Analysen würde ausserdem zeigen, dass der von Hofmann analysirte nicht so unrein war, abgesehen von dem von ihm allein bestimmten Eisenoxyd, weil die daraus ableitbaren Verhältnisse denen anderer Chabacite näher liegen und dass, wenn freie Kieselsäure oder Quarz als Beimengung anzunehmen wäre, doch das Verhältniss der Kieselsäure zum Wasser in allen drei Analysen wenig differirt, indem sie auf 2SiO_2 2,54, 2,47 und 2,41 Wasser ergeben. Man würde daraus schliessen können, dass in 1. am wenigsten in 3. am meisten freie Kieselsäure vorhanden gewesen sei. Weitere vergleichende Momente späterer Erörterung vorbehaltend wenden wir uns zum Chabacit von Aussig in Böhmen, welchen auch Hofmann 4, Rammelsberg früher 5. und neuerdings 6. analysirte.

Der Chabacit von Aussig scheint nach der Grösse und Beschaffenheit seiner Krystalle vor allen der günstigste zu sein. An einer Reihe von Exemplaren der hiesigen

Sammlung sah ich entweder keine begleitenden Minerale oder nur kleine Krystalle von Analcim. Ein für die mikroskopische Prüfung präparirter Schliff eines Zwillinges, dessen Rhomboederfläche ein Centimeter breit war, zeigte, dass der farblose durchsichtige Chabacit nur stellenweise ein Wenig getrübt ist und ausser feinen Rissen, in welchen ein höchst schwacher graulicher Anflug bemerklich ist, nicht die Spur eines anderen krystallisirten Minerals enthält. Auch die optische Untersuchung liess nirgends eine Erscheinung wahrnehmen, welche den Schluss auf eine fremdartige krystallinische Substanz rechtfertigen könnte. Man sieht nur die Effecte der Zwillingbildung und des successiven Wachsthums. Freilich ist hier nur von einem Schliffe die Rede und der Zufall könnte mir gerade einen sehr reinen Krystall zugeführt haben, immerhin aber wird dieser Chabacit als der beste gelten können. Die drei Analysen desselben sind nun folgende:

4.	5.	6.		4. a	5. a	6. a
9,65	9,64	10,39	Kalkerde	11,20	11,20	11,20
1,54	0,25	—	Natron	1,79	0,29	—
0,21	2,56	2,09	Kali	0,24	2,97	2,25
19,27	18,14	17,15	Thonerde	22,36	21,07	18,49
21,10	21,50	22,10	Wasser	24,49	24,98	23,82
48,18	47,91	50,00	Kieselsäure	55,92	55,56	53,90
99,95	100,00	101,37				

Sie weichen zwar von einander ab, wie dies noch deutlicher die daneben gestellten, auf gleichen Kalkerdegehalt berechneten Zahlen zeigen, aber im Vergleich mit dem Chabacit von Parsboro sieht man sofort, wieviel es auf das Material ankommt, und wenn auch Rammelsberg die älteren Analysen gegenwärtig für ungenau hält, so werden wir im Weiteren sehen, dass sich doch nicht aus allen abnorme Verhältnisse ergeben. Sehr viel hängt von der Beschaffenheit des Materials ab, wie schon daraus ersichtlich ist, dass Hofmann neben der Kalkerde wesentlich Natron, Rammelsberg Kali als Alkali fand.

Die dritte neue Analyse Rammelsberg's betrifft den farblosen Chabacit von Osteröe (Faröer) 7. und da Arf-

vedson 8. und Durocher 9. auch Chabacit von den Faröern analysirten, so können wir diese drei Analysen zusammenstellen, obgleich die von Durocher auch recht gut weggelassen werden könnte, wie man sofort aus der Vergleichung ersieht, auf ein anderes Vorkommen hinweisend.

7.	8.	9.		7. a	8. a	9. a
9,44	8,70	5,74	Kalkerde	11,20	11,20	11,20
0,74	—	2,34	Natron	0,88	—	4,56
0,86	2,50	1,65	Kali	1,02	3,22	3,22
16,75	19,28	20,85	Thonerde	19,88	24,82	40,68
22,23	21,14	21,30	Wasser	26,48	27,21	41,56
51,11	48,38	47,75	Kieselsäure	60,64	62,28	93,15
101,13	100,00	99,63				

Ferner sind zu berücksichtigen die Analysen des Chabacit von Annerode bei Giessen 10. nach Genth, 11. nach Engelhardt, die des Ch. von Gustafsberg in Jemtland nach Berzelius 12, die des Ch. aus dem Fassathale in Tirol nach Hofmann 13:

10.	11.	12.	13.		10. a	11. a	12. a	13. a
10,63	10,47	9,37	10,22	Kalkerde	11,20	11,20	11,20	11,20
0,65	—	—	0,56	Natron	0,69	—	—	0,61
0,33	1,12	1,70	0,28	Kali	0,35	1,20	2,03	0,31
19,71	18,52	17,90	19,52	Thonerde	20,77	19,81	21,40	21,39
22,29	23,54	19,90	20,70	Wasser	23,50	25,18	23,79	22,69
47,00	45,97	50,65	48,63	Kieselsäure	49,52	49,18	60,54	53,29
0,15	0,25 Mg	—	—	Eisenoxyd	0,16	0,27		
100,76	100,00	99,52	99,91					

Den Schluss bilden die Analysen des Chabacit von Kilmalcolm in Renfrewshire in Schottland 14. und 15. nach Thomson, und 16. nach Connel:

14.	15.	16.		14. a	15. a	16. a
10,47	9,63	8,47	Kalkerde	11,20	11,20	11,20
1,55	1,92	2,58	Kali	1,66	2,23	3,41
17,44	17,91	17,48	Thonerde	18,65	20,83	23,11
21,72	20,41	20,83	Wasser	23,23	23,74	27,54
48,75	49,20	50,14	Kieselsäure	52,15	57,22	66,30
99,83	99,08	99,50				

In Anbetracht des ungünstigen Vorwurfes, welchen Rammelsberg gegen die früheren Analysen ausspricht

und gestützt auf seine zwei neuen Analysen des von Aussig und von den Farörern (6 und 7) gelangte er zu einer Formel, welche für den Chabacit



erfordert und worin auch Na als Stellvertreter des Kalium vorkommen kann.

Er folgerte aus diesen beiden Analysen, dass $\text{Al}_2:\text{Si} = 1:5$, $\text{Ca}:\text{Al}_2 = 1:1$, $\text{K}(\text{Na}):\text{Ca} = 1:4$ ist und im Chabacit die Atomengruppe $\text{K}, 4\text{Ca}, 4\text{Al}_2, 20\text{Si}$ enthalten ist oder dass derselbe $\text{K}_2, 8\text{Ca}, 8\text{Al}_2, 40\text{Si}, 113\text{O} + 60\text{H}_2\text{O}$ darstellt. In Folge des Verhaltens beim Erhitzen rechnete er $7\text{H}_2\text{O}$ zu der links stehenden Atomengruppe, wodurch sich das Ganze in $7\text{H}_2, \text{K}_2, 8\text{Ca}, 8\text{Al}_2, 40\text{Si}, 120\text{O} + 53\text{H}_2\text{O}$ umwandelt, nahm dann aber anstatt $53\text{H}_2\text{O}$ nur $48\text{H}_2\text{O}$, wodurch er zu obigen Zahlen gelangte.

Um zu zeigen, wie die Berechnung mit der Analyse übereinstimmt, berechnete er den Chabacit von Aussig als Kali-Chabacit und den Ch. von Osteröe als Kali-Natron-Chabacit. Die Resultate sind folgende:

Ch. von Aussig		Ch. von Osteröe		
gef.	ber.	gef.	ber.	
10,39	9,43	9,44	9,46	Kalkerde
—	—	0,74	0,65	Natron
2,09	1,98	0,86	1,00	Kali
17,15	17,26	16,75	17,33	Thonerde
22,10	20,83	22,23	20,90	Wasser
50,00	50,50	51,11	50,66	Kieselsäure
101,37	100,00	101,13	100,00	

Obgleich die Zahlen einander nahe liegen, wie es auch nicht anders sein kann, weil die Atomenverhältnisse aus den Analysen entnommen wurden, so will es mir doch scheinen, dass die Differenzen noch erheblich sind, zumal in jeder der beiden Analysen ein Ueberschuss über 1 p.C. vorliegt und es sich fragen würde, ob man diesen auf alle Bestandtheile gleichmässig zu vertheilen habe oder ob er gewissen zur Last zu legen sei. Dies würde jedenfalls wieder zu anderen Verhältnissen führen. Dass bei einem Minerale, wie der Chabacit, die älteren Analysen jetzt so

gering anzuschlagen wäre, erscheint mir nicht gerechtfertigt, denn die von Rammelsberg gerügten Fehler würden sich in gleicher Weise bei anderen Mineralen auch vermuthen lassen und es darf doch vorausgesetzt werden, dass jeder Analytiker nach Möglichkeit genau arbeitet, Ich kam auch bei meiner Berechnung zu einem Resultate, welches schlagend nachweist, dass allerdings Fehler vorliegen müssen, dass aber die von Rammelsberg aufgestellte Formel nicht die allgemeine sein kann.

Stellen wir die Verhältnisse zusammen, wie sie aus den angeführten Analysen hervorgehen:

	Ca : R	Ca, R : Al	Ca : Al	Si : H	Ca : Si	Al : Si
1.	1 : 0,12	1 : 0,96	1 : 1,08	2 : 2,54	1 : 5,89	1 : 4,99
2.	0,15	1,10	1,27	2,47	6,20	4,88
3. R	0,15	0,99	1,15	2,41	6,38	5,55
4.	0,16	0,93	1,08	2,92	4,66	4,90
5.	0,18	0,86	1,02	3,01	4,63	4,52
6. R	0,12	0,80	0,90	2,95	4,49	4,99
7. R	0,13	0,86	0,96	2,91	5,05	5,24
8.	0,17	1,03	1,20	2,91	5,19	4,31
9.	0,54	1,27	1,96	2,97	7,76	3,96
10.	0,08	0,94	1,01	3,17	4,12	4,08
11.	0,06	0,88	0,93	3,41	3,96	4,26
12.	0,11	0,94	1,04	2,62	5,04	4,85
13.	0,07	0,98	1,04	2,84	4,44	4,27
14.	0,09	0,83	0,90	2,97	4,34	4,31
15.	0,12	0,90	1,01	2,77	4,77	4,72
16.	0,18	0,99	1,12	2,77	5,52	4,93

so sehen wir, dass die gezogenen Schlüsse in gewisser Beziehung zu modificiren sind.

Er schloss 1., dass im Chabacit $\text{Al}:\text{Si} = 1:5$ ist, wie es auch die Hälfte der früheren Analysen zu erkennen giebt. Aus den beiden Analysen 6 und 7 konnte er das Verhältniss $\text{Al}:\text{Si} = 1:5$ folgern, was jedoch die früheren Analysen betrifft, so zeigen die Zahlen der ganzen Reihe, dass zunächst die ersten 3 den Chabacit von Parsboró betreffen, von dem Rammelsberg anzunehmen geneigt ist, dass er freie Kieselsäure beigemischt enthalte und dann bleiben nur vier Analysen diesem Verhältnisse günstig

130 Kenngott: Ueber die Zusammensetzung

12, 14, 15 und 16, während die ganze Reihe $\ddot{\text{Al}}:\ddot{\text{Si}}$ von 1:3,96 bis 1:5,55 ergibt.

Er schloss 2., dass $\ddot{\text{Ca}}:\ddot{\text{Al}} = 1:1$ ist, was auch schon in zehn älteren Analysen Statt findet. Dagegen ist nichts zu sagen, da nach Auslassung der Analyse 9 dieses Verhältniss wegen der an sich geringen Menge der Alkalien zwischen 1:0,20 und 1:1,27 schwankt, doch wird die spätere Vergleichung zeigen, dass gerade in der Bestimmung der Thonerde und der Alkalien die Hauptfehlerquellen liegen.

Er schloss 3., dass die Alkalien $\ddot{\text{R}}:\ddot{\text{Ca}} = 1:8$ stehen, ein Verhältniss zeigen, welches etwa ein Drittel der älteren Versuche ergeben hat. 1:8 nahe = 0,12:1 folgt allerdings aus mehreren älteren Analysen, doch sind dies bis auf eine gerade solche, aus denen man auch ohne Fehler $(\ddot{\text{Ca}} + \ddot{\text{R}}):\ddot{\text{Al}} = 1:1$ folgern konnte, so die drei Analysen des von Rammelsberg selbst verworfenen Chabacit von Parsboró, die von Berzelius 12 und die von Thomson 15, welche letztere $\ddot{\text{Ca}}:\ddot{\text{Al}} = 1:1,01$ ergibt.

Ferner nahm er anfangs $\ddot{\text{Si}}:\ddot{\text{H}} = 2:3 = 40:60$ an, was man aus seinen Analysen 6 und 7 und aus verschiedenen anderen folgern konnte, liess aber später eine geringe Reduction eintreten, indem er 40:55 vorzog, wogegen auch nichts einzuwenden wäre, wenn auch selbst seine Glühversuche etwas mehr Wasser gaben, als seine Formel durch die Berechnung giebt.

Würde man dagegen die von Rammelsberg aufgestellte Formel auf die anderen Analysen anwenden wollen und die berechneten Mengen mit den gefundenen vergleichen, so würden sich viel grössere Differenzen ergeben, als schon die Analysen 6 und 7 mit der Berechnung zeigen, weshalb Rammelsberg die älteren Analysen als erheblich fehlerhafte betrachtet. Fehler mögen allerdings vorkommen, aber doch nicht in dem Sinne, wie aus seiner Beurtheilung hervorgeht, und ich glaubte deshalb, auf ein Ergebniss aufmerksam machen zu können, welches sich bei der Vergleichung obiger 16 Analysen herausstellte. Dasselbe zeigt auf unzweideutige Weise, dass man die

Zusammensetzung des Chabacit anders aufzufassen hat, als es sich aus den Analysen 6 und 7 folgern liess.

Darüber konnte man wohl nicht in Zweifel sein, dass der Chabacit wesentlich ein wasserhaltiges Kalkthonerde-Silikat ist und da trotzdem die Menge der gefundenen Kalkerde wechselt, und dieser Wechsel nicht einzig und allein von der Analyse abhängt, so berechnete ich, wie oben angegeben wurde, die Analysen auf gleichen Kalkerdegehalt um, und wenn man nun diese 16 Analysen nach dem zunehmenden Kieselsäuregehalte ordnet, so ergibt diese Reihenfolge in umgekehrter Weise die Abnahme der Kalkerde. Hiernach stellt sich nun die Reihe, wie folgt, die Bestandtheile in Molekülen ausgedrückt.

	CaO	R ₂ O	Al ₂ O ₃	H ₂ O	SiO ₂	gefundene Kalkerde	
11. Annerode	2	0,12	1,86	13,54	7,43	10,84 ¹⁾	Engelhardt
10. Annerode	2	0,15	2,02	13,06	8,25	10,63	Genth
14. Schottland	2	0,18	1,81	12,91	8,69	10,47	Thomson
13. Fassa	2	0,13	2,08	12,61	8,88	10,22	Hofmann
6. Aussig	2	0,24	1,80	13,23	8,98	10,39	Rammelsberg
5. Aussig	2	0,37	2,05	13,93	9,26	9,64	Rammelsberg
4. Aussig	2	0,32	2,17	13,61	9,32	9,65	Hofmann
15. Schottland	2	0,24	2,02	13,19	9,54	9,63	Thomson
12. Jemtland	2	0,22	2,08	13,22	10,09	9,37	Berzelius
7. Osteröe	2	0,25	1,93	14,71	10,11	9,44	Rammelsberg
8. Faröer	2	0,34	2,41	15,12	10,38	8,70	Arfvedson
1. Parsboró	2	0,24	2,16	13,67	10,78	8,91	Hofmann
16. Schottland	2	0,36	2,24	15,30	11,05	8,47	Connel
2. Parsboró	2	0,31	2,54	15,23	12,41	7,84	Rammelsberg
3. Parsboró	2	0,31	2,30	15,90	12,76	7,92	Rammelsberg
9. Faröer	2	1,08	3,92	23,09	15,52	5,74	Durocher

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man zunächst, dass die Fehler in den Analysen, welche, und wie sie Rammelsberg voraussetzt, nicht allein die Ursache der Differenzen sind, denn es wäre doch ein eigenthümlicher Zufall, wenn gerade dadurch diese 16 Analysen eine solche Reihe nach dem Kieselsäure- und Kalkerdegehalt ergeben würden. Man ersieht auch hieraus, dass unabhängig von den Analytikern die drei Analysen des Chabacit von Aussig ein-

¹⁾ die 0,25 Magnesia als Kalkerde berechnet.

132 Kenngott: Ueber die Zusammensetzung

ander folgen, da das untersuchte Material desselben Fundortes bei einem richtigen Standpunkte der Vergleichung eine solche Stellung ergeben muss, wenn es rein ist, ja selbst die drei Analysen des Chabacit von Parsboró stehen so bei einander, wie man es bei Material desselben Fundortes erwarten kann. Mit dem von Osteröe (Faröer) steht wenigstens eine Analyse des von den Faröern zusammen und die beiden Analysen des von Annerode, von zwei verschiedenen Chemikern gegeben, stehen auch unmittelbar neben einander.

Werden noch schliesslich die schon oben berechneten Verhältnisse in derselben Reihenfolge zusammengestellt:

	Ca:R	Ca,R:Äl	Ca:Äl	Si:H	Ca:Si	Äl:Si
11.	1:0,06	1:0,89	1:0,93	1:3,41	1:3,96	1:4,26
10.	1:0,08	1:0,94	1:1,01	2:3,17	1:4,12	1:4,08
14.	1:0,09	1:0,83	1:0,90	2:2,97	1:4,34	1:4,81
13.	1:0,07	1:0,98	1:1,04	2:2,84	1:4,44	1:4,27
6.	1:0,12	1:0,80	1:0,90	2:2,95	1:4,49	1:4,99
5.	1:0,18	1:0,86	1:1,02	2:3,01	1:4,63	1:4,52
4.	1:0,16	1:0,93	1:1,08	2:2,92	1:4,66	1:4,30
15.	1:0,12	1:0,90	1:1,01	2:2,77	1:4,77	1:4,72
12.	1:0,11	1:0,94	1:1,04	2:2,62	1:5,04	1:4,85
7.	1:0,13	1:0,86	1:0,96	2:2,91	1:5,05	1:5,24
8.	1:0,17	1:1,03	1:1,20	2:2,91	1:5,19	1:4,31
1.	1:0,12	1:0,96	1:1,08	2:3,54	1:5,39	1:4,99
16.	1:0,18	1:0,99	1:1,12	2:2,77	1:5,52	1:4,93
2.	1:0,15	1:1,10	1:1,27	2:2,47	1:6,20	1:4,88
3.	1:0,15	1:0,99	1:1,15	2:2,41	1:6,38	1:5,55
9.	1:0,54	1:1,27	1:1,76	2:2,97	1:7,76	1:3,96

so zeigen sie, dass die Zunahme der Kieselsäure bei Abnahme der Kalkerde in keinem ersichtlichen Verhältnisse zu den übrigen Bestandtheilen steht, woraus man wohl folgern kann, dass ausser dem Einflusse des ungleich bestimmten Wassergehaltes, gewisse Fehler in der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile vorliegen müssen, wie sie Rammelsberg schilderte. Auch zeigt die Stellung seiner Analysen in obiger Reihe, dass damit die Frage über die Zusammensetzung nicht entschieden ist.

Wenn auch von obigen Schlüssen, dass im Chabacit $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 5$, $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ und $\text{CaO} : \text{R}_2\text{O} = 8 : 1$

die letzten beiden anerkannt werden könnten, so ist einerseits $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:5$ aus den oben berührten Gründen sehr fraglich und die daraus gezogene Folgerung, dass $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:5$ ist, in Widerspruch mit der zunehmenden Kieselsäure bei Abnahme der Kalkerde. Eine Unterstützung kann diese Folgerung nicht dadurch finden, dass das Mittel aus allen 16 Analysen, selbst 2, 3 und 9 mit eingerechnet, zufällig zu $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:5$ führt. Dieses giebt nämlich auf 1CaO, 0,15R₂O, 1,11Al₂O₃, 7,26H₂O, 5,12SiO₂, aber die Extreme liegen zu weit auseinander.

Aus Allem scheint mir mit Berücksichtigung der möglichen Fehler und wirklichen Differenzen, die zum Theil auch in Beimengungen ihren Grund haben können, wie solche in dem Chabacit von Parsboró nachgewiesen wurden, hervorzugehen, dass man den Chabacit wesentlich als ein wasserhaltiges Kalkthonerde-Silikat anzusehen habe, welches auf 1CaO, 1Al₂O₃, 4SiO₂ und 6H₂O enthält, und dass dasselbe durch eine verhältnissmässig untergeordnete Menge eines wasserhaltigen Alkalithonerde-Silikates ersetzt wird, welches dasselbe Verhältniss von SiO₂:H₂O = 2:3 zu haben scheint, wahrscheinlich auf 1R₂O 1Al₂O₃ 4SiO₂ und 6H₂O enthält. Die unverhältnissmässige Zunahme der Kieselsäure bei gleichem Gehalt an Kalkerde hat gewiss zum Theil ihren Grund in der unvollständigen Zersetzung, wodurch dann auch die Mengen der Thonerde beeinflusst werden. Selbst die Bestimmung des Wassergehaltes, das starke Glühen kann auf den Alkaligehalt von Einfluss sein, da ich bei wiederholten Versuchen mit dem Chabacit von Aussig fand, dass das ausgetriebene Wasser schwach alkalisch reagirt.

Schliesslich habe ich noch anzuführen, dass ich bei dem Erhitzen des Chabacit von Aussig, von Parsboró, aus dem Fassathale und des aus dem Rienthale in der Schweiz fand, dass die allmählich bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Glases erhitzten Krystalle ihre Form und ihren Glanz behalten, nur an Durchsichtigkeit abnehmen und dass, wenn man einen solchen grösstentheils entwässerten Krystall nach Verlauf von einer Stunde, wo er gewiss abgekühlt

ist, auf einem Uhrglase oder im Glasrohre mit einigen Tropfen Wasser betropft, er das Wasser unter Entwicklung starker Hitze aufnimmt und momentan mit Heftigkeit in ein feines sandiges Pulver zerstäubt. Lässt man dagegen einen solchen Krystall bis zum anderen Tage offen auf einer Glasplatte liegen, so findet man ihn zu einem lockeren Haufwerk zerfallen. Wird das ungeglühte oder geglühte Pulver mit Säuren behandelt, so tritt wohl Zersetzung ein, aber weder schleimige noch gelatinöse Kieselsäure wird ausgeschieden. Durch die Schwefelsäure wird reichlich Gyps gebildet, dessen Krystalle mit blossem Auge erkennbar sind. Die Salpetersäure scheint ihn am stärksten anzugreifen und aus der Lösung scheiden sich auf einer Glasplatte aus der klaren Flüssigkeit zuerst farblose Oktaeder und dann grosse dünne rhombische tafelförmige Krystalle, welche bei gekreuzten Nicols prächtige Polarisationsfarben zeigen, während die Oktaeder sich als solche erweisen, wie man es schon aus ihrer Gestalt schliessen konnte.

Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate;

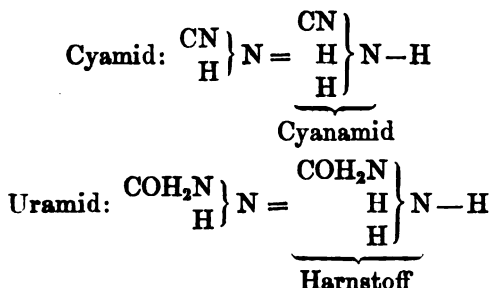
von

H. Kolbe.

Nach vieljährigen oft wiederholten, immer fruchtlosen Bemühungen, die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer zahlreichen Derivate zu ergründen, ist es mir endlich gelungen, dieses Problem zu lösen. Die Zusammensetzungsweise aller dieser Verbindungen ist so überraschend einfach, dass ich selbst mich darüber wundere, das, was jetzt so klar vor mir liegt, nicht schon längst gesehen zu haben. Unser Blick war bisher durch die, wie ich glaube, allgemein getheilt gewesene vorgefasste Meinung getrübt, dass die Harnsäure zur Klasse der organischen

Ammoniak zähle. In dem Augenblicke, wo ich mich von diesem Vorurtheil befreite, ist mir sofort der natürliche Zusammenhang der Harnsäurederivate unter sich und mit der Harnsäure selbst klar geworden.

Alle diese Verbindungen sind einfache Abkömmlinge weniger Säuren, nämlich der Malonsäure mit ihren Substitutionsproducten, der Oxymalonsäure (Tartronsäure) und Mesoxalsäure, ferner der Oxalsäure und der Essigsäure, zum Theil auch der Bernsteinsäure. Die Mehrzahl derselben steht zu diesen Säuren in der Relation, dass sie die dem Amid entsprechenden einwerthigen Radicale, Cyamid und Uramid



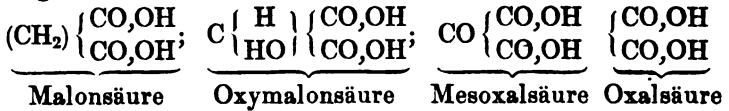
an Stelle von einem oder zwei Hydroxylatomen der letzteren enthalten.

In diesem Sinne bezeichne ich die Harnsäure als Tartronsäure, welche zwei Atome Hydroxyl durch zwei Atome Cyamid ersetzt enthält. Die Wasserstoffatome dieser beiden Cyamide sind es, welche in den neutralen harnsauren Salzen durch einwerthige Metalle vertreten werden.

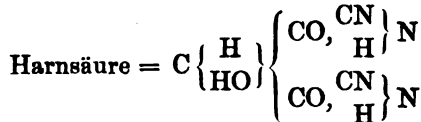
Baeyer, dessen umfassende Untersuchungen über die Harnsäure ihn selbst der Erkenntniss von der Zusammensetzung derselben so nahe geführt haben, dass es von seiner Seite bloss eines festen Griffs bedurfte hätte, um die durch seine glänzenden Entdeckungen auf diesem Felde in seinen Händen gereifte Frucht zu pflücken, hat einmal an einer Stelle ausgesprochen, die Harnsäure sei Tartronicyanamid, jedoch ohne diesen Gedanken festzuhalten oder ihn in der richtigen Bahn weiter zu verfolgen.

Indem ich die rationelle Zusammensetzung der Malon-

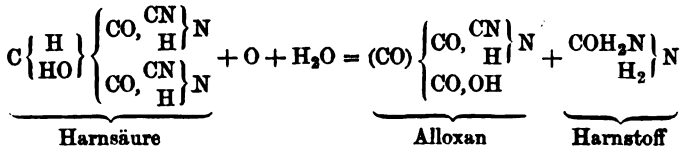
säure, Oxymalonsäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure durch folgende Formeln ausdrücke:



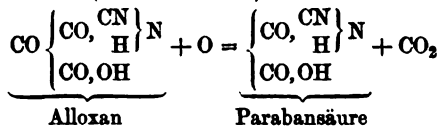
betrachte ich die Harnsäure als Oxymalon-cyamid nach folgender Formel zusammengesetzt.



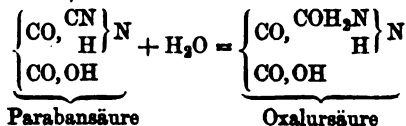
Wenn durch Oxydation mit Salpetersäure die Gruppe $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{HO} \end{array} \right\}$ der Harnsäure zu CO oxydirt, und wenn gleichzeitig ein Atom Cyamid unter Aufnahme der Elemente von Wasser und unter Umwandlung in Harnstoff, durch Hydroxyl ersetzt wird, so entsteht Mesoxal-cyaminsäure, d. i. Alloxan.



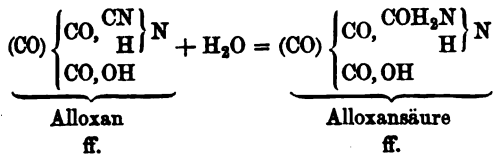
Indem durch weitere Oxydation das Radical CO des Alloxans sich als Kohlensäure abspaltet, entsteht die Oxal-cyaminsäure (Parabansäure).



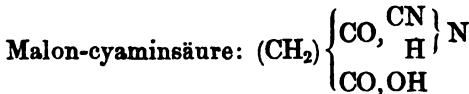
Dadurch dass das Cyamid der Parabansäure unter Assimilation der Elemente von ein Mol. Wasser in Uramid übergeht, wird aus der Parabansäure die Oxalursäure (Oxal-uraminsäure).



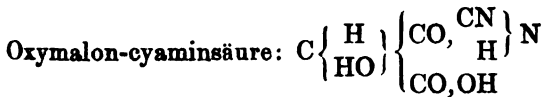
In ähnlicher Weise verläuft die Umwandlung des Alloxans in Alloxansäure (Mesoxal-uraminsäure).



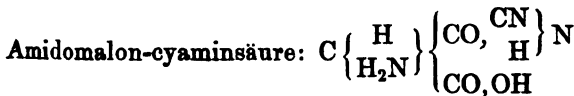
Im obigen Sinne ist die Barbitursäure aufzufassen als



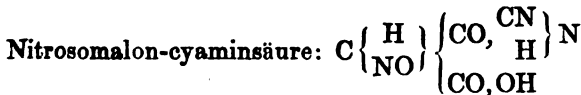
die Dialursäure als



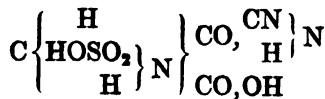
das Uramil als



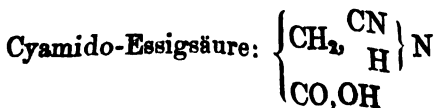
die Violursäure als



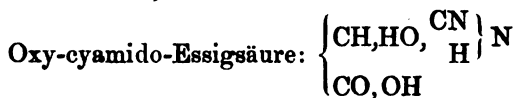
die Thionursäure als Malon-cyaminsäure, in dessen Methylen ein At. Wasserstoff durch Amid ersetzt ist, welches letztere wiederum 1 At. Wasserstoff durch (HOSO₂) substituirt enthält =



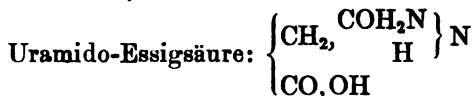
Zu den Derivaten der Essigsäure, oder wenn man will der Oxalsäure gehören das Hydantoin, d. i.



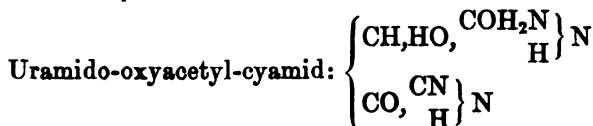
138 Kolbe: Ueber die chemische Constitution
die Allantursäure, d. i.



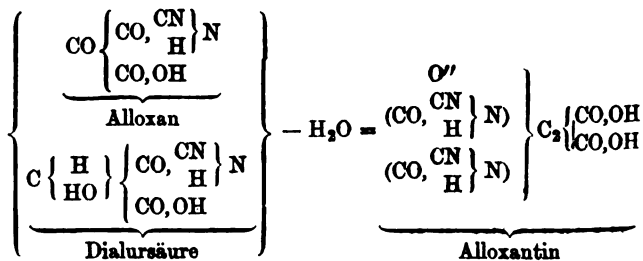
die Hydantoinsäure, d. i.



das Allantoin, d. i.



Einige Schwierigkeit hat mir kurze Zeit die Frage gemacht, wie man sich das aus Alloxan und Dialursäure unter Ausgabe von 1 Mol. Wasser entstehende Alloxantin, ferner die eben so aus Dialursäure und Barbitursäure resultirende Hydurilsäure u. a. m. constituirt zu denken habe. Aber auch diese Umwandlungen sind leicht zu interpretiren. Als Beispiel diene das Alloxantin. Dasselbe ist eine Dicarbonsäure, welche gleich der Bernsteinsäure ein (substituirtes) Aethylen enthält, nämlich ein Aethylen, worin von den vier Wasserstoffatomen zwei durch O und die beiden andern durch das Carbonylcyanid $\left(\text{CO, } \left\{ \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} \right)'$ ersetzt sind. Diese Zusammensetzungsweise und die Entstehung des Alloxantins möge nachstehende Gleichung veranschaulichen:

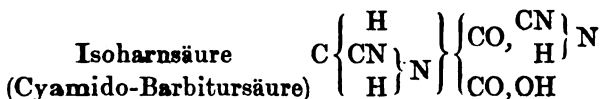
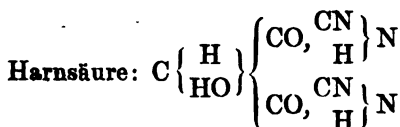


Pseudoharnsäure hat Baeyer¹⁾ eine von ihm und

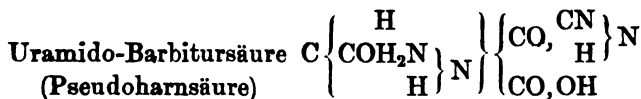
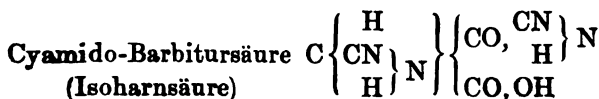
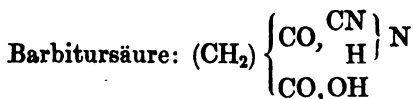
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 3.

Schlieper entdeckte Säure benannt, welche diesen Namen eigentlich nicht verdient, da sie weder in ihren chemischen Eigenschaften, noch hinsichtlich ihrer procentischen und empirischen Zusammensetzung der Harnsäure gleichkommt.

Neben der normalen, als Oxymalonyamid betrachteten Harnsäure ist übrigens noch eine isomere Verbindung denkbar, die Cyamido-malonyaminsäure (Cyamido-Barbitursäure), deren Beziehungen besser durch Formeln, als durch jene langen Namen sich veranschaulichen lassen:



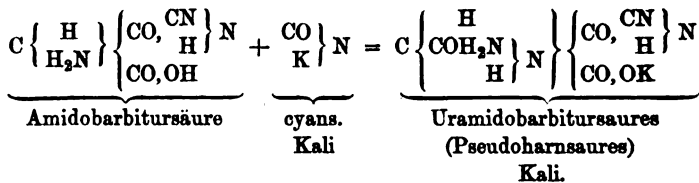
Wenn in dieser Cyamido-Barbitursäure das Cyamid durch Aufnahme der Elemente von ein Mol. Wasser in Uramid übergeht, so resultirt die Uramido-Barbitursäure, welche ich mit Baeyer's Pseudoharnsäure für identisch halte:



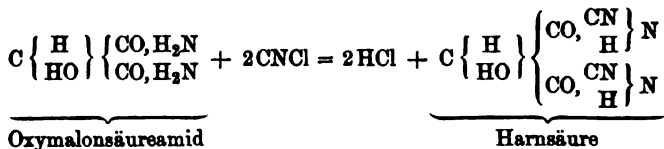
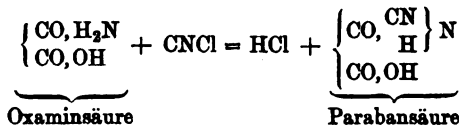
Baeyer hat das Kalisalz der (einbasischen) Pseudoharnsäure durch Behandlung von Uramil mit cyansaurem Kali erhalten. — Betrachtet man das Uramil als Amidobarbitursäure (Amidomalonyaminsäure) (s. S. 137) und erinnert man sich, dass Ammoniak plus Cyansäure Harnstoff

140 Kolbe: Ueber die chemische Constitution etc.

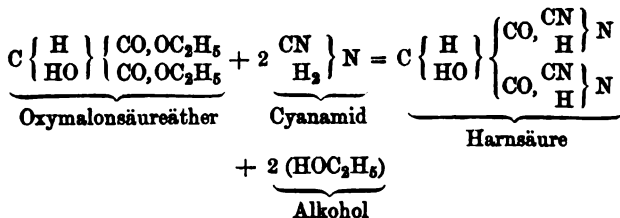
geben, so ist die Entstehung jener Pseudoharnsäure unter obigen Verhältnissen leicht zu erklären:



Schliesslich bemerke ich noch, dass ich eben darüber aus bin, die Harnsäure, Parabansäure und andere Derivate der ersteren durch Synthese zu gewinnen. Ich habe die Hoffnung, dass Oxaminsäure und Chlorcyan Parabansäure, und dass Oxymalonamid, welches ich aus dem Oxymalonsäureäther mit Ammoniak zu erhalten denke, mit Chlorcyan Harnsäure liefern werden.

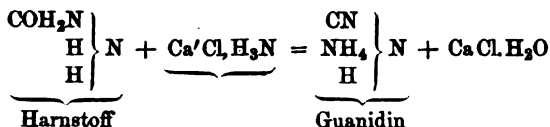


Noch leichter und einfacher gelingt vielleicht die Synthese der Harnsäure durch Behandlung von Oxymalonsäureäther mit Cyanamid im Sinne folgender Gleichung:



Ich gebe mich der Hoffnung hin, und bin eben mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, dass alle Derivate der Harnsäure und die Harnsäure selbst von der Malonsäure aus sich werden aufbauen lassen.

Da ich hier von Versuchen rede, mit deren Ausführung ich eben beschäftigt bin, so möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich eine neue Synthese des Guanidins zu effectuiren erwarte, nämlich aus Harnstoff durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak:



Ich betrachte nämlich das Guanidin als ein Monoamin und zwar als Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch Cyan und ein zweites durch Ammonium vertreten ist.

Neue Abkömmlinge des Acetons;

von

Dr. L. Glutz.

(Vorläufige Mittheilung.)

Das bis jetzt sehr wenig untersuchte Monochloraceton ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$) tauscht sein Chlor mit grosser Leichtigkeit gegen andere Elemente und Atomgruppen aus.

Cyankalium in wässriger oder alkoholischer Lösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung darauf ein. Die resultirende Cyanver-

bindung, das Monocyanaceton $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array} \right\} \text{CO}$ scheidet sich dabei als ölige, braun gefärbte Flüssigkeit aus und erstarrt nach ein oder zwei Tagen zu einer krystallisirten compacten Masse.

Das Cyanaceton ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt es in zu Gruppen vereinigten, weissen Nadeln, welche unter dem Mikroskop als kurze schief abgestumpfte Prismen erscheinen von 166° Schmelzpunkt.

Die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden führen die Cyangruppe nicht, wie man erwarten sollte, in Carboxyl

über, und erzeugen damit nicht die schon bekannte Acetylessigsäure ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$). Das Cyan wird dadurch vielmehr als Blausäure wieder abgespalten. Säuren lösen das Cyanür sehr leicht. Stark concentrirte Jodwasserstoffsäure vereinigt sich damit zu einem krystallisirten Körper. — Eine Auflösung der Cyanverbindung in verdünnter Schwefelsäure trübt sich beim Erwärmen auf $40\text{--}50^\circ$ und setzt eine ölige Flüssigkeit ab, welche bald erstarrt. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem Cyanaceton durch ihren bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt. Sie schmilzt weit unter 100° .

Das Monochloraceton wird durch die neutralen Alkalisalze der schwefligen Säure unter Bildung von Chlorkalium resp. Chlornatrium zersetzt. Die Untersuchung der dabei entstehenden Sulfosäure ist noch nicht zum Abschluss gediehen. Voraussichtlich hat eine Vertretung des Chlors durch den Schwefelsäurerest stattgefunden und ist Acetonsulfosäure ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{OH}$) entstanden.

Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Monochloraceton durch Oxydation mit concentrirter, am besten rother rauchender Salpetersäure. Es entsteht ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher, gut krystallisirbarer Körper, welcher neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor auch Stickstoff, und zwar, nach den bis jetzt erhaltenen analytischen Resultaten im Verhältniss der empirischen Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClNO}_2$ enthält.

Die wässrige Lösung davon stösst beim Erwärmen penetrante, den Gaumen ähnlich wie Blausäure reizende Dämpfe aus und scheidet beim Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum den Körper in weissen, oft gelblichen, durcheinander geschobenen Krystallen ab. — Beim gelinden Erwärmen auf dem Platinblech schmilzt die Substanz und verflüchtigt sich ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen, bei stärkerem Erhitzen verbrennt sie mit leuchtender, schwach grün gesäumter Flamme, ohne zu verpuffen. Durch Behandlung mit reducirenden Mitteln wird sich bestimmen lassen, in welcher Form der Stickstoff in der Verbindung enthalten ist. Es entsteht die Frage, ob die

höher chlorirten Acetone, insbesondere Dichloraceton, durch Salpetersäure ähnliche Umwandlung erfahren werden?

Eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung wirkt nach längerem Stehen auf Monochloraceton unter Salmiakausscheidung ein. Aus der davon abfiltrirten alkoholischen Lösung scheidet Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, welche ich noch nicht genauer untersucht habe, und die in ganz auffallendem Maasse den widrigen Geruch des Naphtylamins besitzt.

Ich werde später die Umwandlungsproducte des Monochloracetons und einige der höher chlorirten Acetone ausführlicher beschreiben.

Leipzig, den 13. März 1870.

Kolbe's Laboratorium.

Ueber Phenyläther;

von

W. Hoffmeister.

(Vorläufige Mittheilung.)

Mischt man schwefelsaures Diazobenzol mit überschüssigem Phenol, so entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickgas, und es resultirt eine dick-ölige Flüssigkeit von angenehm aromatischen Geruch. Wird dieselbe mit überschüssiger Natronlauge behandelt, und darauf mit eingeleitetem Wasserdampf in einer Retorte erhitzt, so geht ein hellgelbes, in Wasser untersinkendes Oel über, welches für sich wiederholt rectificirt, bei 250° bis 255° siedet, und dessen Zusammensetzung mit der des Phenyläthers übereinstimmt. Dasselbe erstarrt nach einiger Zeit fast vollständig. Die erhaltenen, langen farblosen Nadeln, rasch zwischen Fliesspapier getrocknet, schmelzen bei 28°.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

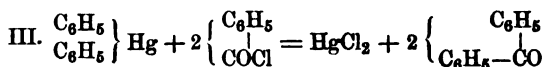
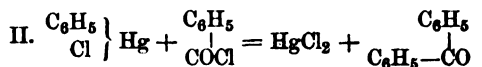
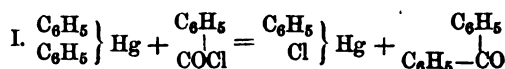
Ueber die Darstellung von Acetonen mittelst Quecksilberdiphenyl;

von

Robert Otto.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wenn man in einem geschlossenen Rohre 1 Mol. Quecksilberdiphenyl mit 1 Mol. Chlorbenzoyl auf 180° erhitzt, so zersetzt sich dasselbe in 1 Mol. Benzophenon und 1 Mol. Quecksilbermonophenylchlorür (I.). Lässt man auf 1 Mol. des letzteren noch 1 Mol. Chlorbenzoyl unter denselben Verhältnissen bei 240° einwirken (oder nimmt man von vornherein auf 1 Mol. Quecksilberdiphenyl 2 Mol. Chlorbenzoyl) so zerfällt dasselbe weiterhin in HgCl₂ und Benzophenon (II. III.).



Das so dargestellte Benzophenon ist völlig identisch mit dem bei der Destillation von Benzoesäure mit Kalk entstehenden Körper.

Die Reaction lässt sich voraussichtlich auch zur Darstellung von anderen Acetonen anwenden. Ich werde versuchen mit Hilfe derselben die hisher noch unbekanntenen Acetone der Benzolschwefelsäure, deren Darstellung Kalle in Kolbe's Laboratorium aus Zinkäthyl und Benzolschwefelsäurechlorür bekanntlich nicht gelang¹⁾, zu erhalten.

Greifswald, den 20. März 1870.

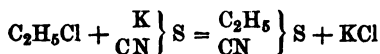
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 354 u. 119, 153. Zinkäthyl und Benzolschwefelsäurechlorür zersetzen sich zu Chloräthyl und dem Zinksalz der benzolschwefigen Säure.

Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben;

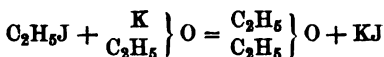
von

Dr. C. Clemm.

Die Haloidsstitutionsproducte des Benzols, des Einfachsten der sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe, zeichnen sich vor den entsprechenden Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe bekanntlich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit aus. Während z. B. zwischen Aethylchlorid oder Aethyljodid einerseits und Rhodankalium und Aethyloxyd-Kali andererseits mit Leichtigkeit doppelte Zersetzung im Sinne der Gleichungen:



und



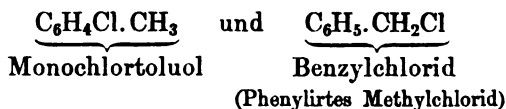
stattfindet und so Schwefelecyanäthyl und der gewöhnliche Aethyläther entstehen, ist es den Bemühungen der Chemiker bis jetzt noch nicht gelungen, mit Phenylchlorid (Chlorbenzol) oder Phenyljodid (Jodbenzol) analoge Reactionen zu erzielen.

Die directen Abkömmlinge des Benzols selbst zeigen ohne Ausnahme die erwähnte besondere Beständigkeit.

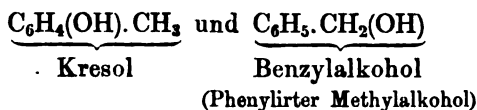
Dagegen müssen bei den Haloidderivaten und auch bei den sonstigen Verbindungen der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, welche bekanntlich als Benzol aufzufassen sind, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind, zwei verschiedene Klassen unterschieden werden, je nachdem die substituierenden Atome oder Atomgruppen ein oder mehrere Wasserstoffatome des allen diesen Körpern gemeinschaftlichen Stammes, des Benzols, oder eine entsprechende An-

zahl von Wasserstoffatomen des oder der mit dem genannten Stamme verbundenen Alkoholradicale vertreten. Bei den Derivaten der ersteren Klasse finden wir die erwähnte abnorme Beständigkeit der Haloidsstitutionsproducte des Benzols selbst vollständig wieder und es lassen sich dieselben danach als eigentliche aromatische Verbindungen von den entsprechenden Gliedern der zweiten Klasse unterscheiden, welche sich in ihrem Verhalten durchaus den correspondirenden Verbindungen der fetten Reihe anschliessen und auch am Einfachsten als Phenylsubstitutionsproducte der Letzteren betrachtet werden.

Als Prototypen beider Klassen seien hier beispielsweise aufgeführt



sowie

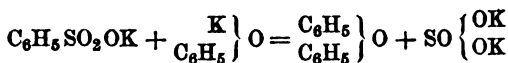


Die genannte Eigenthümlichkeit der eigentlichen aromatischen Verbindungen hat ohne Zweifel mit zu den Schwierigkeiten beigetragen, welche sich der Darstellung und Untersuchung ganzer Klassen von Derivaten derselben, deren Existenzfähigkeit die bekannten Analoga der fetten Reihe wohl genügend erweisen möchten, bis jetzt entgegenstellten. So sind beispielsweise mit Sicherheit noch keine wahren aromatischen Aether bekannt, welche zum Phenol und seinen Homologen in demselben Verhältnisse stehen wie der gewöhnliche Aether zum Aethylalkohol.

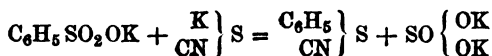
So kennt man ferner noch keine eigentliche aromatische Sulfocyan-Verbindungen, denn, wie A. W. Hofmann gezeigt hat, gehören diejenigen bekannten Körper, welche man ihrer empirischen Zusammensetzung noch dafür ansehen könnte, der grossen Klasse der mit den Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle an.

Dass sowohl der Phenyläther $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$ wie das eigent-

liche Rhodanphenyl $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix} \right\} \text{S}$ nicht aus den entsprechenden Haloid-Verbindungen erhalten werden können, wurde bereits erwähnt. Dagegen durfte man hoffen, zu diesen Körpern in ähnlicher Weise von der Phenylschwefelsäure zu gelangen, wie Kekulé, Wurtz und Dusart Hydroxyl-derivate und Merz Cyan-Verbindungen aus aromatischen Sulfosäuren darstellten. Mehrfache im hiesigen Laboratorium theils von mir selbst, theils von Anderen angestellte Versuche jedoch, die durch die Gleichungen:

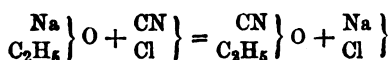


und

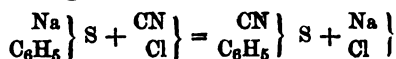


symbolisch ausgedrückten Reactionen zu realisiren, führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

Die von Cloëz (Ann. Chem. Pharm. 102, 355) untersuchte Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumäthylalkohol, welche bekanntlich im Sinne der Gleichung

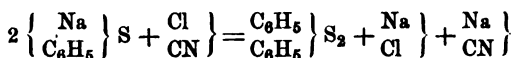


verläuft und den von dem Entdecker Cyanätholin genannten wahren Aethyläther der Cyansäure liefert, machte es mir wahrscheinlich, dass sich auf analoge Weise auch der eben erwähnte wahre Phenyläther der Sulfocyansäure müsse erhalten lassen. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, leitete ich in eine Auflösung von Phenylsulfhydrat in schwach weingeistiger Natronlauge gasförmiges Chlorcyan, welches ich nach der Methode von Wöhler durch Erhitzen einer mit Chlorgas gesättigten Quecksilbercyanidlösung darstellte, in der Hoffnung gemäss der Gleichung



das Rhodanphenyl entstehen zu sehen.

In der That begann beim Eintreten des Gases alsbald die Ausscheidung weisser Krystallblättchen aus der vorher klaren Flüssigkeit. Ich filtrirte ab, nachdem die letztere vollständig mit Cyanchlorid gesättigt war und krystallisirte dann den erhaltenen Körper einmal aus Aether um. Der bei 60° liegende Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften des Letzteren belehrten mich aber bald, dass ich nicht das erwartete Sulfocyanphenyl, sondern das von Vogt entdeckte Phenylbisulfid in Händen hatte und dass der Process somit nicht in der Weise, wie ich gehofft hatte, sondern ganz glatt im Sinne der Gleichung



verlaufen war. Ich hatte diesen Versuch bereits angestellt, als mir die Mittheilung von Henry (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 636) zu Gesichte kam, welcher mit ganz analogem Resultate Jodecyan auf Quecksilbermercaptid einwirken liess.

Dass der mehrfach erwähnte ungewöhnlich grosse Widerstand, den diejenigen Atome oder Atomgruppen, welche Benzolwasserstoffatome vertreten, dem eliminirenden Einflusse der meisten Reagentien entgegensetzen, unter Umständen geringer werden kann, darauf weisen folgende Thatsachen deutlich hin.

Während es noch nicht gelang, das Haloidatom des Monochlorbenzols oder des Monojodbenzols durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, haben Kolbe und Lautemann (Ann. Chem. Pharm. 115, 186) und fast gleichzeitig auch Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 117, 159) aus Chlorsalicylsäure durch schmelzendes Kalihydrat Salicylsäure, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten, hat ferner Lautemann (Ann. Chem. Pharm. 120, 299) gezeigt, dass die Monojodsalicylsäure mit schmelzendem Kali Oxysalicylsäure und die Dijodsalicylsäure auf gleiche Weise Gallussäure (Trioxybenzoesäure) liefert, und hat endlich Körner gefunden (Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie 3, 34), dass auch die drei von ihm dargestellten isomeren Modi-

ficationen des Monojodphenols durch Schmelzen mit Kalihydrat leicht in die entsprechenden drei Oxyderivate, in Hydrochinon, Resorcin und Brenzkatechin, übergeführt werden können. Während weiter das schmelzende Kali auf Chlorbenzol nicht einwirkt, haben Oppenheim und Vogt (Ber. Berl. chem. Ges. 1, 162) aus der Chlorphenylschwefelsäure durch dieses Reagens Resorcin erhalten und hat Irelan gezeigt (Zeitschr. Chem. [2] 5, 164 u. 612), dass Bromphenylschwefelsäure und Chlortoluolschwefelsäure bei Destillation mit Cyankalium Phenylcyanid und Cyantoluylen liefern.

Das vierfach gechlorte Chinon, wie bekannt ein Benzol, dessen sämtliche Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen substituiert sind, tauscht zwei seiner vier Chloratome mit Leichtigkeit gegen Hydroxyl oder Amid aus und geht so in Chloranilsäure oder deren Amid über. Auch durch geeignete Behandlung mit sauren schwefligsauren Alkalien werden bei Bildung der Bichlorhydrochinondisulfosäure unter gleichzeitiger Wasserstoffaddition zwei und bei Bildung der Thiochronsäure unter gleichzeitiger Addition eines Moleküls sauren schwefligsauren Kalis alle vier Chloratome des Chloranils durch den einwerthigen Schwefesäurerest SO_2H ersetzt.

Auch die Beobachtung von Cahours, dass Dinitranisol beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung und Trinitranisol schon durch mässig concentrirte siedende wässrige Kalilauge in Dinitrophenylsäure und Trinitrophenol übergeführt werden können, während die Aether des Phenols, die Anisole, durch diese Reagentien im Allgemeinen nicht verändert werden, sei hier angeführt.

Endlich gibt Pisani (Ann. Chem. Pharm. 92, 326) an, dass er aus Pikrinsäure bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ erhalten habe, welchen er Pikrylchlorür oder Trinitrophenylchlorür nennt und dass diese Verbindung sich schon mit Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zersetze.

Wenn sich auch aus den eben mitgetheilten Thatsachen ganz bestimmte Regeln über die Bedingungen,

unter welchen wahre aromatische Substitutionsproducte des doppelten Austausches fähig werden, noch nicht ableiten lassen, so scheinen mir dieselben doch entschieden darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Glieder der genannten Körperklasse sich in ihrem Verhalten den analogen Verbindungen der fetten Reihe um so mehr nähern, je mehr elektronegative Atome oder Atomgruppen in denselben angehäuft sind und je stärker die negative Polarität der Letzteren ausgesprochen ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend hielt ich es für wahrscheinlich, dass auch die Festigkeit, mit welcher das Chloratom im Monochlorbenzol gebunden ist, nicht erst mit dem Eintreten von drei Nitrogruppen in die genannte Verbindung plötzlich in so auffallender Weise abnehmen werde, wie dies Pisani angiebt, sondern dass bereits ein oder zwei Nitrogruppen in dieser Beziehung einen merklichen, wenn auch geringeren, Einfluss ausüben möchten.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung durch den Versuch zu prüfen und in der Hoffnung, durch das Pisani'sche Pikrylchlorür, wenn auch nicht zu dem Phenyläther und dem wahren Rhodanphenyl selbst, so doch zu einfachen Substitutionsproducten derselben zu gelangen, unternahm ich nachfolgende Untersuchung.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure (Darstellung des Trinitrochlorbenzols).

Pisani (a. a. O.) giebt über die Einwirkung von fünf-fach Chlorphosphor auf Trinitrophenol an, dass beim gelinden Erwärmen gleicher Aequivalente beider Körper heftige Reaction eintrete. Sobald die Entwicklung von Salzsäure beendigt und etwas Phosphorchlorid übergegangen sei, müsse man die Retorte vom Feuer nehmen, weil bei weiterem Erwärmen sich das Pikrylchlorür unter Bildung einer harzartigen Substanz zersetzen würde; es liesse sich somit das dem Pikrylchlorür noch beigemischte Phosphoroxychlorid von dem Ersteren durch Destillation nicht trennen. Das Trinitrophenylchlorür sei fest, gelb, von

angenehmem Geruch, löslich in Alkohol und in Aether. Durch Wasser werde es unter Bildung von Salzsäure und Pikrinsäure zersetzt. Etwas Weiteres über diesen Körper, namentlich auf welche Weise er ihn vom Phosphoroxychlorid getrennt und in reinem Zustande erhalten und ob er ihn analysirt hat, giebt Pisani nicht an.

Bei dem ersten Versuche, welchen ich zur Darstellung des Trinitrochlorbenzols anstellte, verfuhr ich zunächst genau nach Pisani und nahm die mit Liebig'schem Kühlrohre verbundene Retorte vom Feuer, nachdem die erste heftige Reaction vorüber war, während welcher ein nicht unbeträchtlicher Theil rothgefärbten Phosphoroxychlorids überdestillirte. Die nach dem Erkalten resultirende gelbe Masse befreite ich zunächst durch Abwaschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff, in welchem sie sich nur sehr wenig löste, von den ihr noch anhängenden Chlorverbindungen des Phosphors und geringen Mengen bräunlicher Zersetzungsproducte, und krystallisirte sie dann, ohne eine Spur Wasser damit in Berührung gebracht zu haben, aus Chloroform um.

Ich entdeckte dabei bald, dass ich es nicht mit einer homogenen Substanz, sondern mit einem Gemenge von sehr viel unzersetzter Pikrinsäure und einer chlorhaltigen Verbindung zu thun habe, welche letztere sich selbst mit kochendem Wasser nicht zu zersetzen schien, vielmehr dadurch von noch anhängender Pikrinsäure befreit werden konnte.

Dieses Resultat, sowie die von A. Oppenheim (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 54) über die grosse Stabilität der Nitrogruppe in ihrem Verhalten zu Phosphorchloriden kürzlich gemachten Beobachtungen, nach welchen z. B. Nitrobenzol mit fünffach Chlorphosphor auf 180° erhitzt werden kann, ohne dass es angegriffen wird, liessen mich vermuthen, dass sich durch längeres Erhitzen von Pikrinsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid eine vollständigere Umsetzung zwischen beiden Körpern erzielen lassen werde. Nach mehreren in dieser Richtung angestellten Versuchen

erachte ich folgendes Verfahren für das zweckmässigste zur Darstellung des Chlortrinitrobenzols.

In einer sehr geräumigen tubulirten Retorte, welche durch einen Vorstoss mit sehr weiter Oeffnung mit einem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler verbunden ist, werden 100 Grm. trockne Pikrinsäure mit dem doppelten Gewichte, also einem sehr grossen Ueberschusse, von fünffach Chlorphosphor innig gemischt, was mit aller Musse geschehen kann, da beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf einander einwirken. Man erwärmt dann ganz gelinde bis das Gemisch anfängt sich mit röthlicher Farbe zu verflüssigen und unterbricht darauf die Wärmezufuhr; denn, nachdem die Reaction ein Mal begonnen hat, erreicht sie in wenig Augenblicken eine so explosionsartige Heftigkeit, dass, wenn man nicht sehr weite Abzugsröhren für die entweichende Salzsäure anwendet, der Glasstöpsel aus dem Tubulus der Retorte geschleudert wird. Aus diesem Grunde ist es auch nicht räthlich, mehr als das angegebene Quantum von Trinitrophenol auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, erhält man die entstandene braunrothe Flüssigkeit noch einige Zeit in gelindem Sieden, kehrt darauf den Kühler um, destillirt den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids ab und befreit dann die erhaltene Masse durch Behandlung mit Wasser in einer geräumigen Porzellanschale von dem Reste des Phosphoroxychlorids und fünffach Chlorphosphors. Hierauf wartet man ab, bis das Reactionsproduct zu einer harten festen Masse erstarrt ist, was meistentheils sehr rasch, manchmal aber auch erst nach längerem Stehen geschieht, und entzieht der Letzteren sodann, nachdem man sie gepulvert hat, durch Abwaschen mit Aether, wobei die Bunsen'sche Luftpumpe sehr gute Dienste leistet, den grössten Theil der anhängenden braunen Zersetzungsproducte.

Durch Anflösen der resultirenden bräunlichgelben Masse in Alkohol, Kochen der alkoholischen Lösung mit

Thierkohle und darauf folgende Krystallisation erhält man das Trinitrochlorbenzol in gelb gefärbten, anfangs glasglänzenden, grossen und flachen Nadeln, welche lancettförmig zugespitzt sind, beim Liegen an der Luft matt werden und Fettglanz annehmen. Dieselben lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle noch weiter entfärben und werden namentlich durch Krystallisation aus Ligroin, worin sie aber selbst beim Sieden nur wenig löslich sind, leicht fast vollständig farblos erhalten.

Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Pikrylchlorürs kann man nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols noch eine und manchmal auch noch zwei Krystallisationen von ziemlich reiner Substanz erhalten. Bei noch weiterem Concentriren der Laugen krystallisirt daraus dann aber stets fast nur noch Pikrinsäure in breiten Blättchen, welche man zweckmässig zu neuen Darstellungen von Chlortrinitrobenzol verwendet.

Bei der Analyse einer nur aus Alkohol krystallisirten, noch schwach gelblich gefärbten Portion der Substanz, welche unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet worden war, erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0,3121 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,3346 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0913 Grm. Kohlenstoff, und 0,0337 Grm. Wasser, entsprechend 0,00374 Grm. Wasserstoff.
- II. 0,4297 Grm. mit chroms. Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,4602 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1255 Grm. Kohlenstoff, und 0,0429 Grm. Wasser, entsprechend 0,0047 Grm. Wasserstoff.
- III. 0,2612 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode $40\frac{1}{2}$ Cc. Stickstoff bei 18° und 758 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,0466 Grm. Stickstoff.
- IV. 0,4603 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,2398 Grm. Chlorsilber und 0,0215 Grm. Silber, entsprechend 0,06639 Grm. Chlor.
- V. 0,9721 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,5438 Grm. Chlorsilber und 0,0151 Grm. Silber, entsprechend 0,1395 Grm. Chlor.

154 Clemm: Ueber die der Pikrinsäure etc.

Nach der Formel $C_6H_2(NO_2)_3Cl$

Ber.			Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	29,09	29,24	29,21	—	—	—
H_2	2	0,81	1,20	1,11	—	—	—
N_3	42	16,97	—	—	17,85	—	—
O_6	96	38,79	—	—	—	—	—
Cl	35,5	14,33	—	—	—	14,42	14,85
<hr/>							
	247,5	99,99					

Die Reaction zwischen Pikrinsäure und Phosphorchlorid verläuft demnach so, dass die Hydroxylgruppe der Pikrinsäure durch 1 Atom Chlor ersetzt wird, während sich der Wasserstoff des Hydroxyls mit einem zweiten Atome Chlor zu Salzsäure und sein Sauerstoff mit dem noch restirenden PCl_3 zu Phosphoroxchlorid verbindet, wie die Gleichung



symbolisch ausdrückt.

Doch ist diese Umsetzung trotz des angewandten Ueberschusses von fünffach Chlorphosphor stets ziemlich unvollständig. Das geht klar hervor aus der geringen Ausbeute an reinem Trinitrochlorbenzol — ich erhielt davon durchschnittlich 30—40 p.C. des Gewichts der angewandten Pikrinsäure — sowie aus den nicht unbeträchtlichen Mengen von Trinitrophenol, welche sich, wie erwähnt, in den Mutterlaugen des Pikrylchlorürs stets noch vorfinden.

Das Chlortrinitrobenzol wird sehr leicht von heissem Chloroform und heissem Benzol aufgenommen; bei Anwendung des ersteren Lösungsmittels und langsamer Abkühlung entstehen leicht übersättigte Lösungen, welche beim Umrühren dann plötzlich krystallisiren. Leicht löslich ist es auch in kochendem Alkohol, worin es vor der Lösung erst schmilzt, etwas weniger leicht in heissem Aether und heissem Schwefelkohlenstoff und nur ziemlich schwierig in heissem Ligroin. Es krystallisirt aus allen diesen Medien in denselben fast farblosen glasglänzenden Nadeln, welche an der Luft matt und fettglänzend werden, wie aus Al-

kohol. Dieselben färben sich auch an der Luft und am Lichte kaum gelblich und sind vollständig geruchlos. Der Schmelzpunkt des Trinitrochlorbenzols liegt bei 83°; die geschmolzene Substanz bleibt bei ruhigem Erkalten oft sehr lange flüssig, Berührung mit einem festen Körper genügt jedoch, um sie sofort zum Erstarren zu bringen. Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt sie lebhaft, aber ohne Detonation mit grün gesäunter stark russender Flamme.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Pikrylchlorür, eine ganz geringe Menge desselben löst sich mit schwach gelblicher Farbe auf und scheidet sich beim raschen Erkalten der Lösung zunächst in Oeltröpfchen, welche die Flüssigkeit milchig getrübt erscheinen lassen und nach und nach krystallinisch erstarren, beim langsamen Erkalten gleich krystallinisch und unverändert wieder aus. Selbst bei längerem Kochen der Verbindung mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im offenen Gefässe bildet sich keine Spur Salzsäure und Pikrinsäure. Die in die meisten Lehrbücher übergegangene Behauptung Pisani's, dass das Pikrylchlorür sich mit Wasser zersetze, ist also unrichtig. Der genannte Chemiker hat ohne Zweifel reines Trinitrochlorbenzol gar nicht in Händen gehabt, sondern nur das Gemisch davon mit sehr viel unzersetztem Trinitrophenol, welches Gemisch man, wie oben gezeigt, nach seinen Angaben erhält und welches beim Kochen mit Wasser natürlich Pikrinsäure an dasselbe abgeben muss.

Kocht man aber Chlortrinitrobenzol längere Zeit hindurch mit einer Lösung von überschüssigem kohlensauren Natron, so löst es sich, wiewohl nur langsam, mit gelber Farbe darin auf und beim Erkalten krystallisirt pikrinsaures Natron in den bekannten gelben Nadeln aus.

Beim Erhitzen mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kalihydrat wird das Pikrylchlorür mit intensiv rother Farbe aufgenommen, so dass die Flüssigkeit schon in mässig dicker Schicht undurchsichtig wird. Sie bleibt

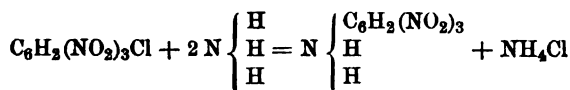
aber, und zwar auch nach dem Erkalten, klar und es scheidet sich kein pikrinsaures Kali aus, so dass es scheint, als habe eine Umsetzung gar nicht stattgefunden. Dass dem jedoch nicht so ist, wird dadurch bewiesen, dass sich, wie leicht nachzuweisen ist, beträchtliche Mengen von Chlorkalium gebildet haben. Das entstandene pikrinsaure Kali scheint in Form einer in Alkalien leicht löslichen Doppelverbindung mit freiem Kali in der Flüssigkeit vorhanden zu sein, welche bei Gegenwart eines Alkali-Ueberschusses beständig, beim Nichtvorhandensein eines solchen dagegen schon durch Wasser leicht zersetzbar ist, wie aus folgender Beobachtung hervorgeht.

Uebergiesst man reines Chlortrinitrobenzol mit concentrirter alkoholischer Natronlauge, so erhitzt sich das Gemisch von selbst sehr stark und erstarrt zu einem intensiv rothen Krystallbrei. Wird derselbe durch Zusatz von Wasser gelöst und der erhaltenen ebenfalls lebhaft roth gefärbten Flüssigkeit eine Lösung von Kohlensaurem Kali zugesetzt, so scheiden sich alsbald funkelnde scharlachrothe Krystalle aus, welche sich im Wasser mit gleicher Farbe lösen. Nach kurzem Erwärmen der wässrigen Lösung verschwindet jedoch das intensive Roth, die Flüssigkeit nimmt die röthlich gelbe Farbe einer Lösung von pikrinsaurem Kali an und beim Erkalten krystallisiren reichliche Mengen dieses Salzes in den gewöhnlichen gelben Nadeln aus. Letzteres findet nicht statt, wenn man die erwähnten rothen Krystalle in heisser Kalilauge gelöst hat; in diesem Falle bleibt auch die Farbe der Flüssigkeit, selbst bei längerem Kochen, unverändert dunkelroth.

Trinitrochlorbenzol und Ammoniak.

Pisani (a. a. O.) fand bereits, dass durch Zusammenreiben des bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Trinitrophenol nach seinen Angaben entstehenden Productes, — welches, wie ich zeigte, ein Gemenge von Chlortrinitrobenzol mit unzersetzter Pikrinsäure war, — mit kohlensaurem Ammoniak in der Kälte und Auskochen der resul-

tirenden Masse mit Wasser ein darin unlöslicher Körper erhalten wird, welcher durch im Sinne der Gleichung



verlaufende Wechselersetzung entstanden ist und welchen er Pikramid nennt. Derselbe ist, wie die in obiger Gleichung gegebene Formel ausdrückt, als ein Ammoniak aufzufassen, in welchem ein Atom dreifach nitriertes Phenyl als Substitut für ein Atom Wasserstoff fungirt, also als dreifach nitriertes Anilin. — Ich stellte den Körper sowohl nach dem Verfahren von Pisani als auch durch Erhitzen von reinem Chlortrinitrobenzol mit einer concentrirten wässrigen Ammoniaklösung dar, fand es aber zweckmässig, das nach beiden Methoden erhaltene Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig statt, wie Pisani, aus Alkohol zu reinigen, da es selbst in siedendem Alkohol nur schwierig, mit Leichtigkeit dagegen in heissem Essigsäurehydrat löslich ist. Sehr schön erhält man das Pikramid auch unmittelbar, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung von Trinitrochlorbenzol mit Ammoniakgas sättigt und dann erkalten lässt.

Das Trinitranilin krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in Eisessig, in langen gerieften Nadeln, welche im durchfallenden Lichte orange-gelb erscheinen und im reflectirten Lichte einen schön violetten Schein und Perlmutterglanz zeigen. Unter dem Mikroskop erweisen sich diese Nadeln als gebildet aus schiefen Pyramiden, welche parallel der Basis mit einander verwachsen sind. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 179—180° liegend. Dieselben sind nur sehr wenig löslich in Aether, bedeutend mehr in siedendem Alkohol und Chloroform und krystallisiren aus diesen Medien ähnlich wie aus Eisessig. Auch siedendes Wasser nimmt eine äusserst geringe Menge der Verbindung mit gelblicher Farbe auf und setzt dieselbe beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Nadeln wieder ab. In concentrirter wässriger Kalilauge löst sich das Trinitranilin mit tiefrother Farbe

auf und die erhaltene Lösung entwickelt bei anhaltendem Kochen bemerkbare Mengen von Ammoniak; beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich Nichts aus. — Bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt sich das Pikramid unzersetzt unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe; beim plötzlichen starken Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt es sich ohne Detonation und brennt mit russender Flamme unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes ab.

Basischen Charakter besitzt das dreifach nitrierte Anilin gar nicht; seine Löslichkeit in Alkalien deutet vielmehr auf schwach saure Eigenschaften hin, was bei der stark ausgesprochenen negativen Polarität der Atomgruppe $C_6H_2(NO_2)_3$ auch nicht Wunder nehmen kann. Beim Erwärmen des Trinitranilins mit wässrigem Schwefelammonium löst es sich darin mit tiefrother Farbe auf; sehr bald tritt eine Ausscheidung von Schwefel ein, und wenn man die Lösung dann erkalten lässt, so krystallisiren daraus feine rothe Nadeln, welche bei weiterem Erhitzen mit überschüssigem Schwefelammonium unter Bildung schlecht charakterisirter Producte wieder zersetzt zu werden scheinen. Ich behalte mir die Untersuchung der entstehenden Verbindung vor, welche vermuthlich ein zweifach nitriertes Phenylendiamin ist.

Trinitrochlorbenzol und Anilin.

Beim Uebergiessen von 10 Grm. Trinitrochlorbenzol mit dem gleichen Gewichte reinen Anilins tritt heftige Einwirkung ein, das Gemisch erhitzt sich sehr stark und erstarrt rasch schon in der Wärme zu einer festen Masse. Ich setzte deshalb noch eine geringe Menge Anilin zu, so dass die Masse in der Hitze wenigstens zum grössten Theile flüssig blieb, erwärmte kurze Zeit und liess dann erkalten. Das erhaltene feste, dunkel gefärbte Product wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure ausgekocht, mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe abfiltrirt, neuerdings mit Salzsäure ausgezogen, wieder filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und die nun resultirende

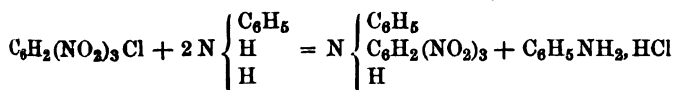
röthlichgelbe Masse erst zwischen Papier und dann im Luftbad bei circa 90° getrocknet. Dieselbe wurde hierauf in siedendem Chloroform gelöst und krystallisirte beim Erkalten desselben in prachtvollen funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen, im durchfallenden Lichte röthlichgelben Prismen aus, welche im gepulverten Zustande orangegelb erscheinen. Dieselben wurden noch einmal umkrystallisirt und dann analysirt.

0,3035 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt ergaben 0,5267 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1436 Grm. Kohlenstoff, und 0,0762 Grm. Wasser, entsprechend 0,0085 Grm. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $N \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(NO_2)_3, \text{ welche} \\ H \end{cases}$

		verlangt .	gefunden
C_{12}	144	47,37	47,33
H_8	8	2,63	2,79
N_4	56	18,42	—
O_6	96	31,58	—
	304	100,00	

Die Reaction verläuft demnach ähnlich wie bei Bildung des Trinitranilins, im Sinne der Gleichung



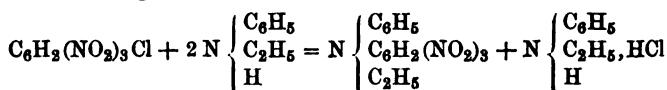
und der erhaltene Körper ist also dreifach nitrirtes Diphenylamin d. h. Anilin, in welchem ein typisches Wasserstoffatom durch die einwerthige Atomgruppe Trinitrophenyl vertreten ist.

Das Trinitrodiphenylamin ist in heissem Eisessig und Chloroform in reichlicher Menge, in siedendem Alkohol, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen nur schwer löslich. Aus Aether krystallisirt es in glänzenden, gelben, Federfahnen ähnlichen Gebilden und aus den anderen Medien, wie oben angegeben. Siedendes Wasser nimmt nur sehr wenig der Verbindung mit gelblicher Farbe auf und trübt sich beim raschen Erkalten in Folge der Ausscheidung des Gelösten. Durch Zusatz von Säuren wird

die Löslichkeit nicht vermehrt; in wässriger Natronlauge dagegen ist das Trinitrodiphenylamin leicht mit tieferer Farbe löslich und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Es schmilzt bei 175° zu einer klaren rothen Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig ist, bei plötzlichem starken Erhitzen auf dem Platinblech dagegen sich unter mehrmaligen, von weisser Flamme begleiteten, Detonationen mit Hinterlassung eines starken Kohlerückstandes zersetzt. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zunächst zu einer rothen, durchsichtigen, glasartigen Masse, welche aber bei längerem Stehen und bei sehr raschem Erkalten, manchmal auch gleich, gelb und undurchsichtig wird.

Trinitrochlorbenzol und Aethylanilin.

Der nachstehend beschriebene Versuch, durch Einwirkung von Aethylanilin auf Chlortrinitrobenzol, gemäss der Gleichung



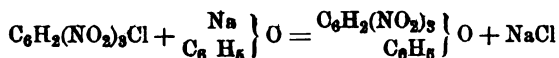
ein dreifach nitriertes Aethyldiphenylamin zu erhalten, schien mir ein gewisses Interesse namentlich auch deshalb darzubieten, weil A. W. Hofmann bei dem Versuche, das von ihm entdeckte Diphenylamin zu äthyliren, auf Schwierigkeiten gestossen ist, welche sich nicht beseitigen liessen (Ann. Chem. Pharm. **132**, 164), und weil ein tertiäres Monamin, welches zweimal das Radical Phenyl enthält, noch nicht bekannt ist.

Einer alkoholischen Lösung von 10 Grm. Chlortrinitrobenzol wurde die gleiche Menge reinen farblosen Aethylanilins zugesetzt, welches ich durch Behandlung von Anilin mit Bromäthyl dargestellt und durch oftmaliges Fractioniren gereinigt hatte. Das Gemenge färbte sich sofort tief braun und nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade hinterblieb ein dunkel gefärbtes dickes Oel. Dasselbe wurde zur Entfernung des gebildeten salzsauren Aethylanilins und der etwa unzersetzt gebliebenen Base

mit überschüssiger verdünnter Salzsäure ausgezogen, wovon das Aethylanilin bekanntlich sehr leicht aufgenommen wird, und blieb dabei zum grössten Theile ungelöst zurück in Form einer schwarzbraunen harzartigen Masse, welche ich nicht in einem zur Analyse einladenden Zustande erhalten konnte. In der Hoffnung, dass dieselbe, da sie ihrer Bildung zufolge wahrscheinlich zum grössten Theile aus Trinitroäthylidiphenylamin besteht, sich der elektro-negativen Atomgruppe $C_6H_2(NO_2)_3$ wegen ähnlich wie die übrigen Anilide, d. h. wie diejenigen Anilinderivate, bei welchen der Wasserstoff im Ammoniakrest des Anilins ganz oder theilweise durch Säureradicalen vertreten ist, verhalten würde, versuchte ich sie durch Nitrirung der darin enthaltenen, noch intacten Phenylgruppe in ein besser characterisirtes Product überzuführen. Auch nach dem Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure und Eingiessen der sauren Lösung in Wasser erhielt ich nur ein gelbes zähes Harz.

Trinitrochlorbenzol und Phenolnatrium.

In der Erwartung, dass das dreifach nitrirte Phenylchlorid auf Phenolnatrium in analoger Weise wie Aethyljodid, d. h. im Sinne der Gleichung

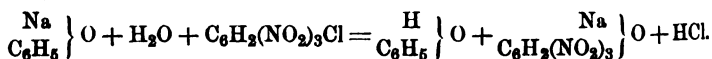


einwirken und so ein Trinitroderivat des noch kaum bekannten Phenyläthers liefern werde, stellte ich folgenden Versuch an.

Aequivalente Mengen von Phenol und Natronhydrat wurden in Wasser gelöst und darauf soweit eingedampft, dass das Ganze beim Erkalten zu einer festen Masse bestand. Letztere löste ich hierauf in Alkohol und erhitzte sie dann mit einer der obigen Gleichung entsprechenden Quantität Chlortrinitrobenzol am Rückflusskühler. Das Gemisch nahm zunächst die intensiv scharlachrothe Färbung an, welche sich, wie oben erwähnt, auch beim Lösen von Pikrylchlorür in wässriger oder alkoholischer Natronlauge zeigt. Sehr bald begann dann die Ausscheidung

eines gelben pulverigen Körpers, während die Farbe der Lösung allmählich in Bräunlich-gelb übergang. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem aus den bekannten gelben seideglänzenden Nadeln des pikrinsauren Natrons bestehenden Krystallbrei, in dessen Mutterlauge beträchtliche Mengen freien Phenols leicht nachzuweisen waren.

Es war die Reaction somit in der Weise verlaufen, dass unter dem Einflusse des Trinitrochlorbenzols aus dem angewendeten wasserhaltigen Phenolnatrium Phenol und Aetznatron regenerirt worden waren, von welchen Letzteres in bekannter Weise auf das Pikrylchlorür einwirkte, wie folgende Gleichung symbolisch ausdrückt:



Voraussichtlich wird der noch anzustellende Versuch, wasserfreies aber viel überschüssiges Phenol enthaltendes Phenolnatrium, wie man es leicht beim Eintragen von metallischem Natrium in geschmolzenes Phenol erhält, mit Trinitrochlorbenzol im Einschmelzrohre zu erhitzen, zu einem besseren Resultate führen.

Trinitrochlorbenzol und Rhodankalium.

Trägt man in eine kochende Lösung von Rhodankalium in 80 procentigem Alkohol die äquivalente Menge von Trinitrochlorbenzol ein, so schmilzt das Letztere und löst sich dann auf. Zugleich beginnt die Ausscheidung einer flockigen gelben Masse, welche sich zum Theil knollig zusammenballt, und nach kurzem Erhitzen geseht das Ganze zu einem gelb gefärbten dünnen Brei. Derselbe wurde durch Filtration mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe und durch Auswaschen mit Alkohol von der anhängenden rothgefärbten Mutterlauge, welche stark sauer reagierte und stechend nach Rhodanwasserstoffsäure roch, befreit, dann die gebildete organische Substanz durch Umkrystalliren aus Eisessig gereinigt und von dem beigemengten Chlorkalium getrennt.

Ich erhielt die Erstere dadurch jedoch nur in undeutlich krystallinischen gelben Flocken, welche zu der unten

aufgeführten Analyse I verwendet wurden. Nachdem ich diese Analyse gemacht, krystallisirte ich die Substanz noch einmal aus Alkohol um, worin sie jedoch selbst beim Kochen nur sehr schwer löslich war.

Dieselbe setzt sich daraus in undeutlich krystallinischen warzenförmigen Aggregaten ab. Die unten sub II aufgeführten Analysen wurden mit so gereinigter Substanz ausgeführt.

Bei nochmaliger Wiederholung des oben angegebenen Versuches fand ich endlich in dem Chloroform ein geeignetes Mittel, um den bei der Reaction gebildeten organischen Körper leicht von dem mit ausgeschiedenen Chlorkalium zu trennen und um ihn nach zweimaligem Umkrystallisiren in flachen hellgelben und glänzenden Prismen, welche sich aber am Lichte auch im Vacuum rasch dunkelgelb färben, deutlich krystallisirt zu erhalten. Dieselben erwiesen sich als chlorfrei und schwefelhaltig und wurden, nachdem sie bei 80° getrocknet worden waren, zu den Analysen III bis VIII verwendet.

- I. 0,2687 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, ergaben 0,3350 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0914 Grm. Kohlenstoff, und 0,0618 Grm. Wasser, entsprechend 0,0069 Grm. Wasserstoff.
- IIa. 0,2262 Grm. auf gleiche Weise verbrannt, ergaben 0,2782 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0759 Grm. Kohlenstoff, und 0,0462 Grm. Wasser, entspr. 0,0051 Grm. Wasserstoff.
- 0,3376 Grm. nach Carius mit chromsaurem Kali und Salpetersäure während 6 Stunden auf etwa 200° erhitzt, ergaben 0,1776 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0244 Grm. Schwefel.
- b. 0,2845 Grm. wie oben verbrannt, ergaben 0,3494 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0953 Grm. Kohlenstoff, und 0,0663 Grm. Wasser, entspr. 0,0074 Grm. Wasserstoff.
- 0,2642 Grm. ergaben nach der Methode von Dumas 43 Cc. Stickstoff bei 18° und 746 Mm. Barometerstand, entspr. 0,0487 Grm. Stickstoff.
- III. 0,3348 Grm. wie oben verbrannt, ergaben 0,4135 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1128 Grm. Kohlenstoff, und 0,0646 Grm. Wasser, entspr. 0,0072 Grm. Wasserstoff.
- 0,3838 Grm. ergaben nach der Methode von Dumas 63 Cc. Stickstoff bei 20¹/₃° und 757 Mm. Barometerstand, entspr. 0,0716 Grm. Stickstoff.

164 Clemm: Ueber die der Pikrinsäure etc.

0,4903 Grm. nach Carius 6 Stunden auf 220° erhitzt, ergaben 0,2292 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,315 Grm. Schwefel.

IV. 0,4492 Grm. ebenso behandelt, ergaben 0,2168 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0298 Grm. Schwefel.

V. 0,6200 Grm. ergaben nach Carius 0,3330 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0457 Grm. Schwefel.

VI. 0,4862 Grm. ergaben nach Carius behandelt 0,2397 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0329 Grm. Schwefel.

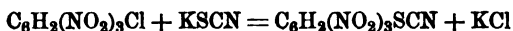
VII. 0,2693 Grm. mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,1307 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,179 Grm. Schwefel.

VIII. 0,3346 Grm. mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,1582 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0217 Grm. Schwefel.

Es wurden also gefunden:

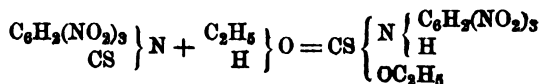
	I.	II.		III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
		a.	b.						
C	34,00	33,55	33,50	33,68	—	—	—	—	—
H	2,56	2,27	2,59	2,14	—	—	—	—	—
N	—	—	18,42	18,67	—	—	—	—	—
S	—	7,23	—	6,42	6,63	7,38	6,77	6,66	6,49.

Ich hatte erwartet, dass die Reaction entweder im Sinne der folgenden Gleichung



verlaufen und so Trinitrosulphocyanphenyl entstehen würde, oder auch, dass sich zunächst das isomere Trinitrophenylsenföl $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \\ \text{CS} \end{matrix} \right\} \text{N}$ bilden würde, welches dann unter

Aufnahme der Elemente des Alkohols, wie dies A. W. Hofmann kürzlich (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 120) für das Phenylsenföl beim Erhitzen mit Alkohol auf 110 bis 115° beobachtet hat, in dreifach nitriertes halbgeschwefeltes Phenylurethan, gemäss der Gleichung



hätte übergehen können. Wie die nachstehende Zusammensetzung dieser beiden Körper

Halbgeschwefeltes Trinitrophenylurethan			Sulfocyanphenyl		
C ₉	108	84,18	C ₇	84	31,11
H ₈	8	2,53	H ₂	2	0,74
N ₄	56	17,72	N ₄	56	20,74
O ₇	112	35,44	O ₆	96	35,56
S	82	10,13	S	32	11,85
<hr/>			<hr/>		
	318	100,00	270	100,00	

zeigt, ist beides nicht der Fall gewesen. Abgesehen von der Schwefelbestimmung stimmen die von mir gefundenen Zahlen zwar annähernd auf die Formel des trinitrirten halbgeschwefelten Phenylurethans, allein die Schwefelbestimmungen weichen so bedeutend und so constant von der verlangten Zahl ab, dass diese Formel selbstverständlich deshalb ausgeschlossen werden muss. Uebrigens würde bei Annahme derselben auch die Entstehung des beobachteten weiteren stechend nach Schwefelcyanwasserstoff riechenden Products dieses merkwürdigen Processes nicht erklärt werden. Ich bin deshalb geneigt anzunehmen, dass bei der Reaction die Nitrogruppen des Chlortrinitrobenzols vielleicht in ähnlicher Weise afficirt werden, wie dies bei der Bildung der Isopurpursäure durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Cyankalium auf Pikrinsäure stattfindet und muss mir vorbehalten, durch das Studium der Metamorphosen dieses interessanten Körpers eine wahrscheinliche Formel für denselben erst noch auszumitteln, und nochmals zu untersuchen, ob derselbe, trotz des wiederholten Umkrystallisirens und trotz der leidlichen Uebereinstimmung der bei den Analysen von auf verschiedene Weise gereinigter Substanz erhaltenen Resultate, ein reines chemisches Individuum etwa doch noch nicht sein sollte.

Der Körper schmilzt bei 147 bis 148°, fängt aber bei dieser Temperatur auch schon an sich zu bräunen und zu zersetzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft er ziemlich lebhaft unter Hinterlassung einer leichten porösen Kohle. Er ist leicht löslich in heissem Chloroform oder Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Der durch Umkrystallisiren aus Chloro-

form gereinigte Körper krystallisirt dann auch aus Alkohol in langen, glänzenden, meist sternförmig gruppirten Prismen, welche an den Enden zugespitzt sind. In Wasser ist er selbst beim Kochen ganz unlöslich, wird dagegen von wässriger Kalilauge mit dunkelrother Farbe, wie es scheint unter Zersetzung leicht aufgenommen. Bei Zusatz von Säuren werden aus der alkalischen Lösung braunrothe Flocken gefällt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe. Auch durch Ammoniak und Anilin wird die Substanz leicht verändert und hoffe ich, dass die nähere Untersuchung der hierbei gebildeten Producte zur Aufklärung der Constitution der Ersteren führen wird. Quecksilberchlorid und Jod in alkoholischer Lösung wirken nicht entschwefelnd auf den Körper ein. Da dem gefundenen relativ hohen Wasserstoffgehalte zufolge die Elemente des Alkohols bei Bildung des fraglichen Productes betheiligt zu sein scheinen, so untersuchte ich noch, ob auch wässrige Rhodankaliumlösung verändernd auf das Chlortrinitrobenzol einwirkt. Ich fand, dass das Letztere, welches beim Kochen mit überschüssigem Schwefelecyankalium und Wasser zunächst schmilzt, bei fortgesetzter Einwirkung allmählich in eine rothe bröckliche, unter Wasser nicht mehr schmelzende Masse verwandelt wird, welche ich in einem zur Analyse geeigneten Zustande noch nicht erhalten habe, während die Flüssigkeit dabei sauer reagirende, stechende Dämpfe ausstösst und sich tiefroth färbt.

Dinitrophenol und Phosphorpentaachlorid.

Ueber die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander liegt bis jetzt nur die Angabe von Laurent und Gerhardt vor (Ann. Chem. Pharm. 75, 79), dass sich dabei ein gelbes Oel bilde, welches nach einigen Tagen krystallisire und wahrscheinlich das Binitrophenylchlorür sei; ich suchte deshalb dieses Product zunächst rein und in zur Analyse geeignetem Zustande darzustellen. Die zu diesem Versuche dienende Dinitrophenylsäure habe ich nach dem trefflichen von Kolbe aufgefundenen Verfahren (Ann. Chem. Pharm. 147, 67) dargestellt, mit der geringen

Modification, dass ich zu einer Operation stets je 100 Grm. Phenol anwandte und die rohe Säure dann, um sie sicher von jeder Beimengung von Pikrinsäure zu befreien, zunächst in das Kalisalz verwandelte, dieses durch Umkrystallisiren reinigte und dann durch Salzsäure wieder zersetzte. Bei der grossen von Gruner (dies. Journ. 102, 224) festgestellten Löslichkeitsdifferenz des pikrinsauren und des dinitrophenylsauren Kalis (1 Theil des Ersteren erfordert 273 Theile, 1 Theil des Letzteren nur 19 Theile Wasser von 20° zur Lösung) erhält man so rasch ein ganz reines Product.

100 Grm. so dargestelltes Dinitrophenol wurden mit dem doppelten Gewichte von fünffach Chlorphosphor in einer durch einen sehr weiten Vorstoss mit einem Rückflusskühler verbundenen Retorte innig gemischt. In der Kälte trat gar keine Einwirkung ein — beim gelinden Erwärmen verflüssigte sich die Masse und es begann alsbald eine ziemlich starke Salzsäure-Entwicklung. Bei fortgesetztem Erwärmen wurde die Reaction nach kurzer Zeit so stürmisch, dass ich die Wärmezufuhr von aussen unterbrechen musste. Die Flüssigkeit färbte sich dabei zunächst roth, dann rothbraun und es sublimirten ziemliche Mengen von Phosphorchlorid mit den entweichenden Salzsäuredämpfen bis in das obere Ende des Kühlers. Nachdem die heftige Einwirkung vorüber war, wurde wieder erhitzt und die Masse während noch einiger Zeit in gelindem Sieden erhalten, darauf der Kühler umgekehrt, der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorürs abdestillirt, wobei noch viel unzersetzter fünffach Chlorphosphor mit überging, und der Rest der Phosphorchloride dem Reactionsproducte durch Behandlung mit Wasser entzogen. Ich erhielt so eine braune, halbflüssige Masse, welche zunächst zur Entfernung von etwa noch unzersetzter Dinitrophenylsäure mit einer verdünnten Sodalösung ausgezogen und dann, nachdem sie auf dem Wasserbade getrocknet worden war, in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Die nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende, jettz

zum grössten Theile krystallinische, aber immer noch braun-gefärbte Masse gab beim Ausbreiten auf Gypsplatten die Hauptmenge der braunen Zersetzungsproducte an dieselben mit Leichtigkeit ab und wurde dann durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in grossen, harten, wohl ausgebildeten Prismen erhalten, welche nur ganz schwach gelblich waren, Glasglanz besaßen und sich an Licht und Luft unverändert hielten. Bei der Analyse ergaben dieselben folgende Resultate.

- I. 0,4105 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, ergaben 0,5315 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1449 Grm. Kohlenstoff, und 0,0665 Grm. Wasser, entsprechend 0,0074 Grm. Wasserstoff. — 0,4147 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,2880 Grm. Chlorsilber und 0,0084 Grm. Silber, entsprechend 0,074008 Grm. Chlor.
- II. 0,3584 Grm. wie oben verbrannt, ergaben 0,4670 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,12736 Grm. Kohlenstoff, und 0,0585 Grm. Wasser, entspr. 0,0065 Grm. Wasserstoff. — 0,4451 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,2904 Grm. Chlorsilber und 0,0200 Grm. Silber, entspr. 0,078415 Grm. Chlor.
- III. 0,5785 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,3325 Grm. Chlorsilber + 0,0607 Grm. Silber, entspr. 0,102208 Grm. Chlor.

Nach der Formel $C_6H_5(NO_2)_2Cl$

		Gef.		
		I.	II.	III.
	Ber.			
C_6	72	35,31	35,54	—
H_5	3	1,80	1,81	—
N_2	28	—	—	—
O_4	64	—	—	—
Cl	35,5	17,85	17,62	17,67
	202,5	99,98		

Das reine Chlordinitrobenzol ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, und krystallisirt namentlich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, wie schon erwähnt, in ausgezeichnet schönen, wohl ausgebildeten Prismen, welche vollständig geruchlos sind. Von kochendem Wasser wird nur sehr wenig der Verbindung gelöst, sie

scheidet sich beim Erkalten zunächst in Oeltröpfchen, welche sich bei längerem Stehen in kleine weisse Nadeln verwandeln, unzersetzt wieder aus. Auch aus den oben erwähnten übrigen Lösungsmitteln setzt sich dieselbe beim raschen Erkalten anfangs als Oel ab, welches oft längere Zeit flüssig bleibt, beim Berühren mit einem festen Körper dann aber augenblicklich erstarrt. Den Schmelzpunkt der Substanz fand ich bei 48—49° liegend.

Sie ist bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig und verbrennt beim plötzlichen starken Erhitzen auf dem Platinblech zwar lebhaft, aber ohne Detonation.

Erwärmt man Chlordinitrobenzol mit etwas mehr als 2 Äquivalenten Kalihydrat in ziemlich concentrirter wässriger Lösung, so wird es sehr rasch im Sinne der Gleichung



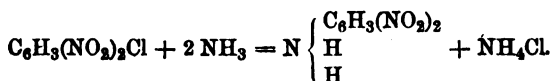
in Dinitrophenol verwandelt, dessen Kalisalz beim Erkalten der Lösung unmittelbar in schönen gelben Nadeln herauskrystallisirt. Löst man die erhaltenen Krystalle in kochendem Wasser wieder auf und zersetzt mit Salzsäure, so scheidet sich das Dinitrophenol beim Erkalten der Lösung in den charakteristischen, fast weissen, farnkrautartigen Blättchen ab, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben von Körner (Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem. 3, 43) bei 113 bis 114° schmelzen.

Auch von alkoholischer Natronlauge wird das Chlordinitrobenzol zersetzt; man darf hierbei jedoch keinen grossen Ueberschuss an Natronhydrat und nicht zu concentrirte Lösung anwenden, sonst wird die Einwirkung so heftig, dass die Flüssigkeit nach kurzem Erwärmen von selbst ins Kochen geräth, sich dabei intensiv schwarzbraun färbt und nach dem Erkalten und Ansäuern ein nur ziemlich unreines Dinitrophenol giebt. Ob die bei Anwendung alkoholischer Lösung stattfindende heftige Reaction etwa auch durch die Entstehung von Azoverbindungen mit veranlasst ist, wie sich solche bekanntlich bei der Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali bilden, habe ich nicht näher untersucht.

Schon durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Sodalösung wird das Chlordinitrobenzol, wiewohl nur langsam, allmählich zersetzt.

Dinitrochlorbenzol und Ammoniak.

Durch Zusammenreiben von Chlordinitrobenzol mit festem kohlen sauren Ammoniak und Auskochen des Gemisches mit Wasser wird das Erstere gar nicht oder nur sehr unvollständig zersetzt und ebenso wenig beim Erhitzen mit wässriger oder alkoholischer Ammoniaklösung im offenen Gefäße. Hier zeigt sich also gegenüber dem drei Nitrogruppen enthaltenden Pikrylchlorür ein deutlicher Unterschied. Schmilzt man aber reines Dinitrochlorbenzol mit überschüssigem concentrirten alkoholischen Ammoniak in ein Glasrohr ein, so fangen beide Körper schon nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur an, langsam auf einander einzuwirken und wenn man die Röhre während etwa 4 bis 5 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt, so zeigen sich in derselben nach dem Erkalten reichliche Mengen in hübschen gelben Prismen ausgeschiedenen Dinitranilins, welche mit farblosen Salmiakkrystallen durchsetzt sind. Es hat somit Umsetzung im Sinne der Gleichung stattgefunden:



Spült man den Inhalt des erkalteten Rohres vollständig in ein Becherglas, versetzt ihn mit Wasser, um das noch gelöste Dinitranilin völlig abzuscheiden und es zugleich von dem mit ausgeschiedenen Salmiak zu befreien, filtrirt dann ab und krystallisirt zweimal aus siedendem Eisessig um, so erhält man glänzende, hellgelbe, kurze und dicke Prismen mit schiefen Endflächen und schönem violetten Reflex, welche bei 100° getrocknet und dann analysirt wurden.

0,2950 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, ergaben 0,4214 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,11493 Grm.

Kohlenstoff, und 0,0791 Grm. Wasser, entspr. 0,00879 Grm. Wasserstoff.

Nach der Formel N $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right.$

		ber.	gef.
C ₆	72	39,34	38,96
H ₅	5	2,73	2,98
N ₃	42	22,95	—
O ₄	64	34,97	—
	183	99,99	

Das Dinitranilin ist sehr leicht in Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, nur wenig in Aether löslich und krystallisirt aus allen diesen Medien in den gleichen kurzen und schief abgeschnittenen Prismen. Von Wasser wird es selbst beim Kochen nur sehr wenig, etwas mehr und mit dunkelrother Farbe von siedender Natronlauge aufgenommen. Die erhaltene alkalische Lösung verliert aber beim Erkalten ihre rothe Farbe wieder, indem die gelöste Substanz sich zum allergrössten Theile in hellgelben kleinen Flöckchen unverändert wieder ausscheidet. Es zeigt sich also in dem Verhalten gegen Basen ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem dreifach nitrirten und dem zweifach nitrirten Anilin. Während Ersteres starken Basen gegenüber schwach saure Eigenschaften sowohl in der Hitze wie bei gewöhnlicher Temperatur documentirt, lassen sich solche bei dem Letzteren nur noch in der Hitze erkennen.

Concentrirte kochende Salzsäure löst das Dinitranilin etwas leichter als Wasser und krystallisirt es daraus beim Erkalten unverändert in langen feinen gerieften Nadeln wieder aus, welche unter dem Mikroskop durch Aneinanderreihung zahlreicher kleiner Prismen gebildet erscheinen.

Es schmilzt bei 175° zur klaren hellgelben Flüssigkeit, welche bei 170° wieder anfängt zu erstarren. Bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt es sich unzersetzt und beim plötzlichen starken Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es lebhaft, aber ohne Detonation.

Gottlieb (Ann. Chem. Pharm. 85, 17) hat durch Nitriren von Citraconanil ein Citracondinitranil erhalten, welches beim Kochen mit Sodalösung in citraconsaures Natron und Dinitranilin zersetzt wird. Das letztere hat Gottlieb's Angaben zu Folge zwar viel Aehnlichkeit mit dem von mir dargestellten Körper, allein es soll erst bei 185° schmelzen.

Es scheint sonach, dass beide Körper nicht identisch, sondern nur isomer sind, ähnlich wie das Nitro-Anilin, welches man aus nitrierten Aniliden erhält, bekanntlich isomer ist mit dem Paranitrilanilin, welches bei Reduction der einen Nitrogruppe des Dinitrobenzols entsteht.

Falls es sich bei directer Vergleichung beider Körper herausstellen sollte, dass hier wirklich ein Fall von Isomerie vorliegt, würde es interessant sein zu ermitteln, ob auch das aus dem hier beschriebenen Dinitranilin bei Behandlung mit Schwefelammonium voraussichtlich in gleicher Weise entstehende Nitrophenyldiamin, wie Gottlieb ein Solches aus seinem Dinitranilin erhielt, mit dem Gottlieb'schen Körper gleicher Zusammensetzung isomer oder ob es damit identisch ist und ob es im ersteren Falle ebenfalls eine Diazoverbindung zu liefern im Stande ist, welche gleich dem von A. W. Hofmann (Ann. Chem. Pharm. 115, 251) erhaltenen Nitrodiazodiamidobenzol in freiem Zustande grosse Beständigkeit zeigt.

Ueberführung von Dinitrobrombenzol in Dinitrophenol und Dinitranilin.

Nachdem oben gezeigt worden, wie das Chloratom der der Pikrinsäure und der Dinitrophenylsäure entsprechenden Chloride mit Leichtigkeit durch die Atomgruppen OH, NH₂ u. s. w. ersetzt werden kann, erschien es mir von Interesse nachzuweisen, dass auch den direct aus Benzol erhaltenen, mehrfach nitrierten Haloidsstitutionsproducten desselben die gleiche Eigenschaft zukommt.

Ich führte deshalb reines, aus Benzol und Brom dargestelltes Monobrombenzol nach Kekulé (Ann. Chem.

Pharm. 137, 167) durch Erwärmen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in Dinitrobrombenzol über, was ich so leicht rein und mit bei 72° liegendem Schmelzpunkte erhielt.

5 Grm. desselben wurden in wenig Alkohol heiss gelöst und hierauf etwas mehr als 2 Aequivalente Kalihydrat in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt. Um die sofort unter beträchtlicher Erhitzung eintretende Reaction zu mässigen, kühlte ich anfangs etwas ab, erwärmte aber nach kurzer Zeit wieder, um den Process zu Ende zu führen und liess dann erkalten. Ich erhielt so ein in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches mit etwas kaltem Alkohol abgewaschen, abgepresst, dann in warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure zersetzt wurde. Dadurch wurde ein Theil des gebildeten Dinitrophenols sofort in gelblichweissen krystallinischen Flocken gefällt, während der Rest sich beim Erkalten der Lösung in gelblichen farnkrautartigen Blättchen ausschied. Dieselben wurden noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt und schmolzen dann bei 113 bis 114°, also genau bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Dinitrophenol, mit welchem sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmten.

Einen anderen Theil des erhaltenen Bromdinitrobenzols führte ich mit Ammoniak auf die gleiche Weise, wie ich es oben für das Chlordinitrobenzol angegeben, in Dinitranilin über und erhielt so ein in allen seinen Eigenschaften mit dem aus der entsprechenden Chlorverbindung dargestellten zweifach nitrirten Anilins identisches Product.

Durch Erhitzen von Monochlorbenzol, welches ich aus Phenol und fünffach Chlorphosphor erhalten hatte, mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure bekam ich ein Chlordinitrobenzol, welches, wie ich erst nachträglich gewahr wurde, auch bereits von Jungfleisch (Ann. ch. phys. [4] 15, 231) dargestellt und ausführlich beschrieben worden war. Ich fand den Schmelzpunkt desselben, gleich Jungfleisch



bei 50° liegend, während derjenige des von mir aus Dinitrophenol dargestellten Chlordinitrobenzols bei 48 bis 49° lag. Trotz dieser kleinen Verschiedenheit glaube ich aber beide Körper auf Grund ihrer gleichen Krystallform und ihres sonstigen übereinstimmenden Verhaltens für identisch halten zu sollen. Da nun Jungfleisch (am angegebenen Orte) nachgewiesen hat, dass man das gleiche Dinitrochlorbenzol erhält, einerlei ob man aus Phenol oder aus Benzol dargestelltes Monochlorbenzol nitriert, so kann man behaupten: dass bei Einführung von zwei Nitrogruppen in Monobrombenzol, in Monochlorbenzol und in Phenol jene in diesen drei Verbindungen relativ dieselben Wasserstoffatome substituieren.

In den alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation des nach Kekulé dargestellten Dinitrobrombenzols ist in geringer Menge noch ein zweiter, bei weit niedrigerer Temperatur schmelzender Körper enthalten, welcher einer Brombestimmung zu Folge die gleiche Zusammensetzung hat und in diesem Falle voraussichtlich zu einem isomeren Dinitrophenol führen wird. Herr Fricke wird denselben im hiesigen Laboratorium weiter untersuchen.

In der Absicht zu prüfen, ob auch beim Benzol die von Schmitt und Glutz bei der Nitrophenolschwefelsäure (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 52) und darauf auch von Darmstädter und Wichelhaus bei der Naphtolschwefelsäure gemachte Beobachtung, dass die Sulfosäuren einen vortheilhaften Ausgangspunkt für die Darstellung höher nitrirter Phenole bilden, sich mit Nutzen verwerthen lasse, löste ich etwas Brombenzol zunächst in rauchender Schwefelsäure auf, trug die erhaltene, mit freier Schwefelsäure gemengte Sulfosäure darauf in rauchende Salpetersäure ein und erwärmte kurze Zeit. Beim Eingiessen der so dargestellten Lösung in Wasser schied sich jedoch auffallend wenig Dinitrobrombenzol aus, während sich aus der wässrigen Lösung mit Leichtigkeit das in Alkohol leicht lösliche und gut daraus krystallisirende Kalksalz einer organischen Säure erhalten liess, deren weitere Untersuchung Herr Fricke ebenfalls übernommen hat und welche den bis

jetzt bei der Analyse erhaltenen Daten zu Folge Bromnitrobenzolsulfosäure zu sein scheint. Möglicher Weise gelingt es auch bei dieser Säure das Bromatom direct durch die einwerthigen Gruppen NH_2 , $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right.$ und OH zu ersetzen.

Dinitrobrombenzol und Anilin.

Erwärmt man Dinitrobrombenzol mit überschüssigem Anilin, so löst es sich zunächst klar darin auf, nach kurzer Zeit geräth die Lösung von selbst in heftiges Sieden und erstarrt bald darauf schon in der Hitze zu einem Krystallbrei. Wird derselbe mit Salzsäure übergossen, so entsteht eine feste Masse, welche zerrieben und zur Entfernung des freien Anilins wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe wieder abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Die resultirende rothe Masse wurde bei 100° getrocknet und dann mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt. Ich erhielt so lange und dünne, lebhaft glänzende Nadeln von scharlachrother und im gepulverten Zustande ziegelrother Farbe, welche nach dem Trocknen bei 80° analysirt wurden.

0,3585 Grm. ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,7235 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,19732 Grm. Kohlenstoff, und 0,1260 Grm. Wasser, entspr. 0,0140 Grm. Wasserstoff.

Nach der Formel $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right.$

		ber.	gef.
C_{13}	144	55,59	55,04
H_9	9	3,47	3,90
N_3	42	16,21	—
O_4	64	24,71	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	259	99,98	

Die Reaction ist also ganz in demselben Sinne wie bei der Einwirkung von Chlortrinitrobenzol auf Anilin verlaufen und der erhaltene Körper als Dinitrodiphenylamin anzusprechen. Dasselbe ist leicht in Chloroform und ziemlich leicht auch in heissem Alkohol und Aether löslich.

Aus dem erstgenannten Medium krystallisirt es, wie oben angegeben, aus Alkohol und Aether in seidenglänzenden, langen und dünnen Nadeln von rothgelber Farbe. Es wird selbst von siedendem Wasser kaum, in geringer Menge dagegen von heisser Salzsäure aufgenommen, aus welcher es sich beim Erkalten in feinen Nadeln unverändert wieder ausscheidet. Auch in kochender Natronlauge löst es sich in geringer Menge mit schön rother Farbe auf und scheidet sich beim Erkalten vollständig wieder aus. Es findet in dieser Beziehung zwischen dem zweifach und dreifach nitrirten Diphenylamin also derselbe Unterschied statt, wie zwischen dem zweifach nitrirten und dreifach nitrirten Anilin.

Das Dinitrodiphenylamin schmilzt bei 153° zur klaren dunkelrothen Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig ist. Auch beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es ohne Detonation.

Bei seiner Untersuchung des Diphenylamins (Ann. Chem. Pharm. 132, 160) hat A. W. Hofmann durch Nitriren des Benzoyldiphenylamins ein Dinitroderivat des Letzteren erhalten, welches sich in alkoholischer Kalilauge mit prachtvoller carmoisinrother Farbe löst. Bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt ein gelbes Pulver nieder, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothgelbe Nadeln mit metallisch blauem Reflex, von der Zusammensetzung des Dinitrodiphenylamins liefert. Dasselbe könnte nach diesen Angaben mit dem von mir dargestellten Körper wohl identisch sein. Es ist indess wahrscheinlicher, dass das Hofmann'sche zweifach nitrirte Diphenylamin zweimal das Radical Mononitrophenyl enthält, was auch Hofmann selbst annimmt, und dass dasselbe mit dem hier beschriebenen Körper, in welchem einmal das Radical Dinitrophenyl und einmal das Radical Phenyl enthalten ist, demnach isomer ist.

Auf alkoholisches Rhodankalium scheint das Chlor-dinitrobenzol nach einem vorläufigen Versuche beim Er-

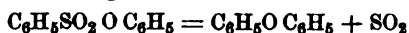
wärmen im offenen Gefässe nicht einzuwirken. Vielleicht lässt sich indess bei erhöhter Temperatur im Einschmelzrohr eine ähnliche Reaction erzielen, wie sie zwischen dem dreifach nitrirten Chlorbenzol und Schwefelcyankalium Statt hat.

Durch Reduction des Chlordinitrobenzols mit Zinn und Salzsäure wird eine beständige, aus Wasser schön krystallirende, wohl charakterisirte Base erhalten, deren Chlorid ein in feinen goldgelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Platindoppelsalz liefert, und deren meiste Salze in den oben genannten beiden Medien äusserst leicht löslich zu sein scheinen. Ich habe dieselbe noch nicht analysirt, glaube aber einfach gechlortes Phenylendiamin in Händen zu haben. Bei Behandlung des salpetersauren Salzes desselben mit salpetriger Säure lässt sich vielleicht ein Analogon der schon oben erwähnten, von A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin dargestellten und wegen ihrer Beständigkeit im freien Zustande bemerkenswerthen Diazoverbindung erhalten.

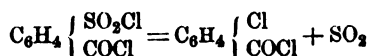
Ich beabsichtige, auch nitrirte Haloidderivate anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie des Phenols, insbesondere solche, welche zwei Haloidatome, sowie solche, welche nur eine Nitrogruppe enthalten, in ähnlicher Richtung wie das gechlorte Dinitro- und Tinitro-Benzol zu untersuchen.

Ich bin zwar persönlich genöthigt, diese Untersuchung hiermit abzuschliessen, dieselbe wird aber von anderer Seite in der oben mehrfach angedeuteten Richtung im hiesigen Laboratorium weiter verfolgt werden, und hat Herr Mey bereits das beim Nitriren von Bromnaphtalin von ihm erhaltene Dinitrobromnaphtalin in Angriff genommen. Ferner hat Herr Hoffmeister den Versuch übernommen, durch Zersetzung von schwefelsaurem Diazobenzol mit reinem Phenol und mit einer wässerigen Rhodankaliumlösung den, wie oben erwähnt wurde, noch kaum gekannten Phenyläther und das wahre Sulfoeyanphenyl zu erhalten. (vergl. S. 143. d. Red.).

Beim Erwärmen der Diazoverbindung tritt leicht Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein und es scheint das bei Einwirkung von Phenol entstehende, angenehm riechende Product dem Geruche nach dasselbe zu sein, was ich neben schwefeliger Säure und viel regenerirtem Phenol bei einem vorläufigen Versuche erhielt, den Phenyläther gemäss der Gleichung



ebenso aus dem phenylschwefelsauren Phenol darzustellen, wie Limpricht und Uslar (Ann. Chem. Pharm. 102, 251) Chlorbenzoësäurechlorid nach der Gleichung



durch Destillation des Chlorids der Benzoëschwefelsäure bekamen. Auch beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure tritt derselbe Geruch auf. —

Durch vorliegende Arbeit ist, um über deren Resultate zum Schlusse noch ein kurzes Resumé zu geben, Folgendes erwiesen worden:

1) Die ausserordentliche Festigkeit, mit welcher das Chloratom im Monochlorbenzol gebunden ist, zeigt sich bei dem dreifach nitrirten Chlorbenzol nicht mehr. Das Chloratom des Letzteren wird im Gegentheile bei Einwirkung von Alkalien, von Ammoniak, Anilin und Rhodankalium mit Leichtigkeit durch die Atomgruppen OH, NH₂ und N $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{cases}$ ersetzt und man erhält auf diese Weise wohl krystallisirende neue Verbindungen.

2) Das eben erwähnte Verhalten des Trinitrochlorbenzols scheint durch die drei darin enthaltenen elektronegativen Nitrogruppen bedingt zu sein. Darauf weist der Umstand hin, dass auch das Chloratom des zweifach nitrirten Chlorbenzols des doppelten Austausches bei Einwirkung der meisten der oben genannten Reagentien noch fähig ist, wiewohl mit nachweisbar geringerer Leichtigkeit, als dasjenige des Trinitrochlorbenzols.

3) Die Angabe von Pisani, dass das Trinitrochlorbenzol sich mit Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zersetzt, ist unrichtig. Wenigstens findet diese Zersetzung beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Drucke nicht statt.

4) Bei Einführung von zwei Nitrogruppen in Monobrombenzol, in Monochlorbenzol und in Phenol werden in diesen drei Verbindungen relativ die nämlichen Wasserstoffatome substituiert.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

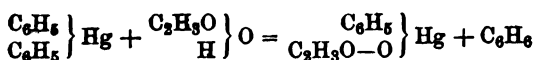
Ueber einige Derivate des Quecksilberdiphenyls, des Quecksilberditolyls und Quecksilber- dinaphtyls;

von

Robert Otto.

Die folgende Mittheilung schliesst sich an meine früheren Untersuchungen über aromatische mercurorganische Verbindungen an.¹⁾

Essigsäure-Quecksilbermonophenyl. Es ist früher erwähnt worden, dass man durch Einwirkung von sogenannten fetten Säuren auf jene Quecksilberverbindungen eigenthümliche salzartige Verbindungen, beispielsweise durch Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberdiphenyl das Essigsäure-Quecksilbermonophenyl neben Benzol erhält



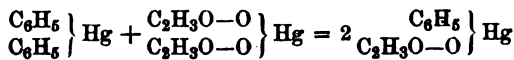
Die Reaction ist eine ganz allgemeine, und hat nicht nur für aromatische Mercurverbindungen, sondern auch für

¹⁾ Vergleiche meine Abhandlungen: Ueber Quecksilbernaphthyl und einige Derivate des Naphtalins Ann. Chem. Pharm. 147, 164. — Ueber Quecksilberdiphenyl Zeitschr. Chem. [2] 6, 9. — Ueber Quecksilberditolyl ibid. 12. — Ueber Quecksilberdinaphtyl ibid. 23. — Ueber Essigsäure-Quecksilbermonomethyl und -äthyl ibid. 25.

solche, die wie Quecksilberdimethyl-diäthyl, in die Gruppe der fetten Verbindungen gehören, Gültigkeit.

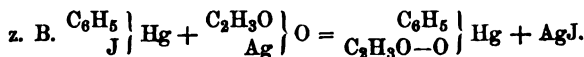
Man kann diese Verbindungen auch auf zwei anderen Wegen gewinnen:

1) durch Einwirkung von essigsäurem Quecksilberoxyd auf die mercurorganischen Verbindungen



indem man gleiche Moleküle beider Verbindungen in geschlossenem Rohre mit Alkohol 1 Stunde auf beiläufig 120° erhitzt¹⁾ und

2) durch Einwirkung von essigsäurem Silber auf die Haloidverbindungen der Quecksilberverbindungen

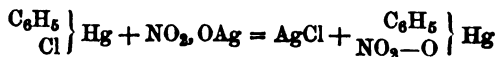


Die Zersetzung findet hier schon Statt, wenn gleiche Moleküle der Verbindungen in verdünntem Weingeist eine Zeit lang unter gewöhnlichem Drucke erhitzt werden. In beiden Fällen, in letzterem nach Entfernung des Jodsilbers, genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist, um die Verbindungen chemisch rein zu erhalten.

Die letzte Reaction ermöglicht nun auch die Darstellung solcher salzartiger Verbindungen, welche sich direct durch Einwirkung von Säuren nicht gewinnen lassen, weil diese, z. B. die Salpetersäure die Quecksilberverbindung vollständig in Kohlenwasserstoff unter gleichzeitiger Entstehung entsprechender Quecksilbersalze zersetzen.



Das Salpetersäure-Quecksilbermonophenyl wird durch Einwirkung von salpetersäurem Silber auf Quecksilbermonophenylchlorür gewonnen²⁾.



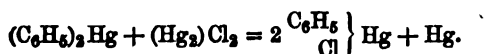
¹⁾ Unter gewöhnlichem Drucke findet keine Vereinigung statt.

²⁾ Auch aus salpetersäurem Quecksilberoxyd und Quecksilberdi-phenyl wird die Verbindung darzustellen sein.

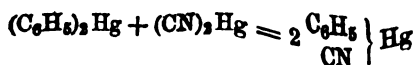
Gleiche Moleküle beider Verbindungen werden unter gewöhnlichem Drucke mit Alkohol eine Zeit lang gekocht, so lange noch Abscheidung von Chlorsilber Statt findet; es bildet schöne rhombische Tafeln, von Seideglanz bis Perlmutterglanz, ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem, leichter in siedendem Alkohol oder Benzol, schmilzt bei 165—168°, unter Braunfärbung und Gasentwicklung und wird durch concentrirte Salpetersäure in Benzol und salpetersaures Quecksilberoxyd zerlegt. Die auf analogem Wege dargestellte Naphtylverbindung bildet kleine weisse Nadeln.

Das Kohlensäure-Diquecksilbermonophenyl $C(C_6H_5-Hg)_2O_2$ aus kohlensaurem Silber und Quecksilbermonophenylchlorür dargestellt, besteht aus kleinen weissen Nadeln, die sich sehr wenig in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und Benzol lösen, nicht unzersetzt schmelzen und durch stärkere Säuren, z. B. Essigsäure unter Austritt von Kohlensäure in entsprechende Quecksilberphenylsalze übergeführt werden.

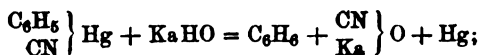
Verhalten des Quecksilberchlorürs gegen Quecksilberdiphenyl. Beim Erhitzen von Quecksilberchlorid mit Quecksilberdiphenyl vereinigen sich, nach meinen früheren Mittheilungen, beide zu Quecksilbermonophenylchlorür: $(C_6H_5)_2Hg + HgCl_2 = 2 \left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \right\} Hg$. Quecksilberchlorür bildet unter denselben Umständen — beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 160° in Alkohol — die nämliche Verbindung unter Abscheidung von Quecksilber:



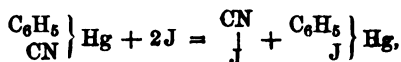
Quecksilbermonophenylcyanür $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \right\} Hg$ durch Erhitzen gleicher Moleküle von Quecksilberdiphenyl und Quecksilbercyanid im geschlossenen Rohre auf 120° in Alkohol erhalten,



bildet lange feine rhombische Prismen, glasglänzend, etwas löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt 203—204°. Die Verbindung entsteht auch aus Cyansilber und Quecksilbermonophenyljodür. — Beim Einschliessen in ein Rohr mit concentrirter Salzsäure und Erhitzen auf 120° zersetzt sie sich in Benzol, Quecksilberchlorid, Ameisensäure und Ammoniak (letztere sind offenbar secundäre Zersetzungsproducte der ursprünglich gebildeten Blausäure), beim Erhitzen mit weingeistigem Kali unter denselben Bedingungen entstehen Quecksilber, Benzol und cyansaures Kalium



Jod zerlegt das Cyanür nach der Gleichung



Schwefelwasserstoff in HgS, Blausäure und Benzol, unter vorhergehender Bildung einer weissen, wahrscheinlich aus Schwefelquecksilber und unzersetztem Cyanür bestehenden Doppelverbindung.

Quecksilbermonophenylsulfoeyanür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN-S} \end{array} \right\} \text{Hg}.$

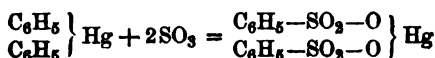
Durch Erhitzen gleicher Moleküle Quecksilberdiphenyl und Quecksilberhodanid ¹⁾ wie das Cyanür zu erhalten. Kleine seide- bis perlmutterglänzende Täfelchen, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt 226—227°. Die entsprechende Naphtylverbindung bildet ebenfalls kleine weisse Täfelchen, löslich in heissem Weingeist und Benzol.

Versuche, die Rhodanverbindung direct aus dem Cyanür und Schwefel darzustellen, waren erfolglos, offenbar, weil beide Körper erst bei einer Temperatur auf einander

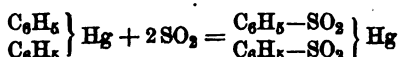
¹⁾ Leicht darzustellen durch Fällung einer Lösung von Rhodankalium mit einer möglichst neutralen concentrirten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Man findet überall angegeben, das Rhodanid sei in Wasser leicht auflöslich, und nicht durch Fällung darzustellen.

einwirken, bei welcher das Rhodanphenylquecksilber weiter zerlegt wird.

Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Quecksilberdiphenyl nach der Gleichung:

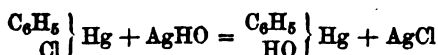


zu dem Quecksilbersalze der Benzolschwefelsäure. In analoger Weise könnte durch Schwefligsäureanhydrid das Salz der benzolschwefligen Säure (des Sulfobenzolhydrürs) entstehen:



Auf eine Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol ist SO_2 ohne Einwirkung; leitet man aber das Anhydrid über geschmolzenes Quecksilberdiphenyl, so findet Reaction statt. Das Quecksilbersalz der benzolschwefligen Säure entsteht jedoch nicht. Die gebildete Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Quecksilbermonophenyhydroxyl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{Hg}$ entsteht leicht durch Einwirkung von Alkalien auf die Haloidverbindungen des Quecksilbermonophenyls durch Austausch von $\text{Cl}(\text{Br}, \text{J})$ durch Hydroxyl:

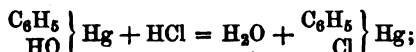


Man kocht am zweckmässigsten das Chlorür mit feuchtem Silberoxyd in Alkohol, bis keine Bildung von AgCl mehr stattfindet und reinigt das im Filtrate beim Eindunsten sich abscheidende Hydrat durch Umkrystallisiren aus Weingeist bei möglichstem Abschluss der Luft, um Bildung von Kohlensäure-Verbindung zu vermeiden.

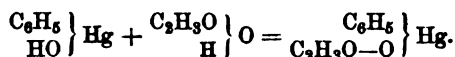
Kleine, weisse, rhombische Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, sowie in Alkohol und Benzol. Ihr Schmelzpunkt war nicht genau festzustellen. Langsam in einem Oelbade erhitzt, werden sie bei 160° ungefähr teigig, aber vollständiges Schmelzen findet, selbst wenn man bis 200° erhitzt, nicht statt, wahr-

scheinlich weil dabei eine neue unschmelzbare Verbindung gebildet wird. Bringt man sie in ein bereits auf 200° erhitztes Bad, so werden sie flüssig, gleich darauf aber wieder fest und färben sich dabei gelb.

Die Verbindung ist eine starke Base, ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus Ammonsalzen aus und fällt Thonerde; mit Wasserstoffsäuren giebt sie Niederschläge von Haloidverbindungen des Quecksilbermonophenyls, z. B.:

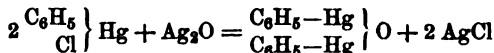


mit Sauerstoffsäuren bilden sich salzartige Verbindungen, z. B.

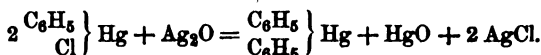


Kohlensäure fällt $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg})_2\text{O}_3$ u. s. w.

Durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf Quecksilbermonophenylchlorür bei Ausschluss von Wasser könnte nach Gleichung:



eine Oxyverbindung entstehen. Die Reaction erfolgte aber nach Gleichung:



Ebenso wenig entstand die gesuchte Oxyverbindung durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohre auf 180°;



Es ist früher erwähnt worden, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Br}$) keine mit dem Quecksilberditolyl¹⁾ isomere Verbindung, Queck-

¹⁾ Wurtz (Compt. rend. 68, 1298, im Ausz. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 124) hält die Bezeichnung Quecksilbertolyl für die Verbindung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{Hg}$ für ungeeignet und schlägt den Namen Quecksilber-

silberdibenzyl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{Hg}$ entsteht. Ein Versuch, durch Einwirkung des Amalgams auf ein Gemisch gleicher Moleküle von Bromtoluol und Brombenzyl eine Verbindung von der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{Hg}$ Quecksilbertolylbenzyl zu erhalten, führte nicht zu dem gewünschten Resultate. Es bildete sich Quecksilberditolyl und die Quecksilber-freien öligen Producte, die aus dem Brombenzyl allein erhalten werden.

Quecksilbermonotolylchlorür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{Hg}$. Durch Einwirkung von HgCl_2 auf Quecksilberditolyl dargestellt, bildet schöne seide- bis perlmutterglänzende rhombische Schüppchen, die bei $232-233^\circ$ schmelzen, sich nicht in Wasser, schwierig in heissem Alkohol, leichter in siedendem Benzol lösen.

Quecksilbermononaphtylchlorür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{Hg}$, wie die vorige Verbindung dargestellt, bildet schöne seideglänzende anscheinend quadratische Täfelchen, die bei $187-188^\circ$ schmelzen und sich gegen Lösungsmittel, wie die entsprechende Tolylverbindung verhalten.

Myristinsäure-Quecksilbermonophenyl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}-\text{O} \end{array} \right\} \text{Hg}$ durch Erhitzen gleicher Moleküle von Myristinsäure und Quecksilberdiphenyl mit Alkohol im geschlossenen Rohre auf 120° dargestellt, bildet kleine, fettig anzufühlende rhombische Schüppchen, die sich nicht in Wasser, dagegen in siedendem Alkohol und Benzol lösen und durch Kochen mit Salzsäure in HgCl_2 , Benzol und Myristinsäure zerlegt werden.

kressyl vor. Ich glaube meine Bezeichnung aufrecht halten zu können. Aus demselben Grunde müsste man consequenter Weise das dem Kressylalkohol entsprechende Bromtoluol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CH}_3$ Bromkressyl nennen.

Das Essigsäure-Quecksilbermonophenyl schmilzt bei 148—149°, nicht wie früher angegeben worden ist, bei 140°; ebenso das Quecksilbermonophenylbromür bei 275—276°, nicht bei 291°.

Ueber den Krapp;

von

Prof. Dr. A. Petzholdt.

Im 95. Bande dieses Journals (S. 211 ff.) habe ich die Resultate einer Arbeit über den Krapp, und zwar zunächst über den kaukasischen Krapp veröffentlicht. Ich theile jetzt die Ergebnisse meiner Untersuchungen von holländischem und französischem Krapp mit.

Das von mir eigenhändig eingesammelte Untersuchungsmaterial bestand aus folgenden Nummern:

Holland (Provinz Zeeland). No. XXI¹⁾ Vierjährige, d. h. 42 Monat alte Krappwurzeln, auf schwerem Boden No. XXIV gewachsen, aus dem Anna-Jacoba-Polder auf Zeeland.

No. XXII. Zweijährige, d. h. 18 Monat alte Krappwurzeln, auf etwas leichterem Boden gewaschen. Gleichfalls aus dem Anna-Jacoba-Polder.

No. XXIII. Dreijährige Krappwurzeln; im Uebrigen wie Vorige.

No. XXIV. Schwerer, zur Zeit als ich ihn einsammelte, mit Krapp (No. XXI) bestandener Boden.

No. XXV. Sehr leichter Boden. (Man muss freilich den Ausdruck „sehr leicht“ im holländischen Sinne nehmen; in Wirklichkeit und nach gewöhnlichem Sprachgebrauch war dieser Boden keineswegs „sehr leicht“.) Ich habe von

¹⁾ Ich beginne mit No. XXI, weil das aus dem Kaukasus heimgebrachte und in diesem Journal aufgezählte Untersuchungsmaterial aus 20 Nummern (mit I bis XX bezeichnet) besteht, und weil es mir später sehr bequem sein wird, bei etwa anzustellender Vergleichung nur die betreffende Nummer zu citiren.

diesem Boden, der zur Zeit meines Besuchs keinen Krapptrag, nur deshalb mitgenommen, um durch eine chemische Untersuchung den Unterschied zwischen ihm und No. XXIV festzustellen.

Frankreich (*Departement Vaucluse*). No. XXVI. Dreijährige Krappwurzeln. Die Erndte sollte in einigen Wochen beginnen. Von der Ferme „*Grande-Bastide*“, südlich von *Carpentras*. Die Leute bezeichneten diesen Krapp als „*Garance rose*“.

No. XXVII. Dazu gehöriger Boden, ganz hellbraun gefärbt, ohne alle Steine oder sonstige gőbera Beimengungen.

No. XXVIII. Dreijährige Krappwurzeln, von einem Feld des *Maire* von *Athen les Paluds*, südwestlich von *Carpentras*. Die Leute bezeichneten diesen Krapp als „*Garance rouge*“.

No. XXIX. Dazu gehöriger Boden, ebenfalls sehr fein und ohne alle Steine; grau gefärbt.

No. XXX. Vierjährige Krappwurzeln, von einem Felde des Herrn *Vialis* im *Quartier Darau* bei *Mormoiron*, östlich von *Carpentras*. Die Leute bezeichneten diesen Krapp als „*Garance jaune*“.

No. XXXI. Dazu gehöriger Boden, hellgrau gefärbt, eine Menge kleiner Bruchstücke von Feuerstein, Kalkstein, kalkigem Sandstein enthaltend, ohne jedoch dadurch zu „steinigem Boden“ zu werden.

No. XXXII. Dreijährige Krappwurzeln, von einem Felde des Herrn *Rey*, im *Quartier Sablon*, ebenfalls bei *Mormoiron*.

No. XXXIII. Dazu gehöriger Boden, ganz roth gefärbt. —

Die Resultate der chemischen Untersuchung obigen **Materials** finden sich in nachstehenden Tabellen **zusammengestellt**.

Holland (Provinz Zeeland).

100 Theile der Asche von Krappwurzeln (frei von Sand, Kohle und Kohlensäure) waren wie folgt zusammengesetzt:

	XXI.	XXII.	XXIII.	
Kieselsäure	5,055	6,184	3,476	—
Schwefelsäure	1,320	1,631	1,643	—
Phosphorsäure.	6,732	5,688	9,220	—
Eisenoxyd	2,783	2,364	0,256	—
Kalkerde	25,955	21,698	32,358	—
Magnesia.	4,639	4,265	4,923	—
Kali	44,132	47,924	42,574	—
Natron	—	—	—	—
Chlornatrium	7,142	2,777	4,323	—
Chlorkalium	2,242	7,519	1,227	—
Summa	100,000	100,000	100,000	—

Holland (Provinz Zeeland).

100 Theile wasserfreier Boden (nach Zerstörung des Humus und nach Eliminirung der zurückbleibenden Kohle) enthielten:

	XXIV.			XXV.
Unlösliches	71,207	—	—	82,955
Thonerde u. Eisenoxyd	10,279	—	—	5,524
Kieselsäure	9,164	—	—	3,991
Schwefelsäure	0,408	—	—	0,274
Phosphorsäure.	0,158	—	—	0,123
Kalkerde	3,543	—	—	3,747
Magnesia.	1,343	—	—	0,766
Kali	0,473	—	—	0,358
Natron	0,157	—	—	0,019
Chlornatrium	0,017	—	—	0,020
Kohlensäure	3,251	—	—	2,223
Summa	100,000	—	—	100,000
Humus	6,21 %	—	—	4,15 %
Spec. Gewicht	1,233	—	—	1,405

Frankreich (*Département Vaucluse*).

100 Theile der Asche von Krappwurzeln (frei von Sand, Kohle und Kohlensäure) waren wie folgt zusammengesetzt:

	XXVI.	XXVIII.	XXX.	XXXII.
Kieselsäure	1,328	0,588	1,698	2,645
Schwefelsäure	2,554	2,393	2,053	1,840
Phosphorsäure	5,483	4,905	4,631	8,750
Eisenoxyd	0,318	0,443	0,628	2,792
Kalkerde	28,144	32,934	36,217	28,677
Magnesia	5,556	5,128	4,191	3,061
Kali	47,821	46,913	41,219	43,084
Natron	—	0,561	—	—
Chlornatrium	4,302	6,335	0,680	3,227
Chlorkalium	4,494	—	8,683	5,924
Summa	100,000	100,000	100,000	100,000

Frankreich (*Département Vaucluse*).

100 Theile wasserfreier Boden (nach Zerstörung des Humus und nach Eliminirung der zurückbleibenden Kohle) enthielten:

	XXVII.	XXIX.	XXXI.	XXXIII.
Unlösliches	45,390	9,022	41,309	94,938
Thonerde u. Eisenoxyd	6,263	1,583	5,449	3,442
Kieselsäure	3,037	0,482	2,481	0,819
Schwefelsäure	0,101	0,160	0,077	0,017
Phosphorsäure	0,164	0,091	0,111	0,061
Kalkerde	24,800	50,241	26,815	0,263
Magnesia	0,587	0,944	1,951	0,093
Kali	0,366	0,143	0,488	0,164
Natron	0,048	0,152	1,666	0,100
Chlornatrium	0,010	0,017	0,009	0,004
Kohlensäure	19,234	37,165	19,644	0,099
Summa	100,000	100,000	100,000	100,000
Humus . . .	3,58 %	5,21 %	3,24 %	1,40 %
Spec. Gewicht	1,311	1,064	1,239	1,407

Da meine Arbeit über den Krapp noch keineswegs beendigt ist, so unterlasse ich es, endgültige Schlussfolgerungen zu ziehen. Nur Einiges sei mir verstattet schon jetzt zu bemerken.

Untersuchungen der Aschenbestandtheile des Krapp aus dem *Département Vaucluse* existirten bis jetzt noch gar nicht; die in der vorstehenden Tabelle eingetragenen, von mir ausgeführten, sind meines Wissens die ersten, welche veröffentlicht werden. Daher kam es denn auch, dass allwärts, wenn Jemand diesen Gegenstand (Zusammensetzung der Asche der Krappwurzeln) berührte, er sich auf die älteren Untersuchungen der Asche von Elsasser Krapp, ausgeführt von Köchlin,¹⁾ oder der Asche von holländischem (zeeländischem) Krapp, ausgeführt von A. May²⁾, oder auf die neuere Untersuchung eines ebenfalls holländischen (zeeländischen) Krapp, ausgeführt von Vlaanderen,³⁾ berufen und verlassen musste. Ich hege jedoch gerechten Zweifel, dass diese Untersuchungen zuverlässig sind, da, abgesehen von anderen Unwahrscheinlichkeiten, 13,25 p.C. Chlor (Köchlin), oder 16,84 und 13,62 p.C. Phosphorsäure (May und Vlaanderen) in der Asche der Krappwurzeln höchst bedenklich erscheinen.

Aehnlich verhält es sich mit der Untersuchung hierher gehöriger Bodenarten. In Betreff französischen Bodens lag und liegt meines Wissens bis jetzt nur eine einzige Untersuchung, gleichfalls von Vlaanderen ausgeführt, vor. In dieser Untersuchung wird der Phosphorsäure-Gehalt des Bodens auf 1,566 p.C. angegeben,⁴⁾ eine ganz uner-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1845, 54, 345.

²⁾ Ebendasselbst, Seite 346.

³⁾ Vergl. Van Bemmelen, over de zamenstelling en den aard der grondsoorten, die voor de meekrapcultuur geschikt zijn. Haarlem. 1864. S. 32.

⁴⁾ Der von Vlaanderen untersuchte Boden ist wahrscheinlich aus derselben Gegend, wie der von mir untersuchte, in der vorstehenden Tabelle unter No. XXIX eingetragene Boden (aus den „Paluds“), denn Van Bemmelen, aus dessen eben citirter Schrift ich diese Analyse kenne, sagt (S. 9): „De onderzochte monsters waren de volgende, waarbij ik nog voeg de door Dr. Vlaanderen onderzochte grondsoort uit den Wilhelminapolder en de paludaarde uit Frankrijk“.

„No. 1. Paludaarde uit het Departement Vaucluse, waarschijnlijk uit de Palus de Montoux. — Onderzoocht door Dr. L. Vlaanderen“.

hörte, in keiner anderen von irgend Jemand bis jetzt untersuchten Bodenart vorkommende Menge; ja, in dem Obergrunde eines von ihm untersuchten holländischen Bodens findet Vlaanderen sogar 2,68 p.C. Phosphorsäure. Einer meiner Freunde, dem diese Analysen bekannt sind, schrieb mir darüber: „Ich habe wenig Vertrauen zu den Phosphorsäurebestimmungen des Dr. Vlaanderen, weil er 2,68 p.C. Phosphorsäure im Obergrunde und 0,50 p.C. im Untergrunde des Wilhelminen-Polder (Zeeland) findet. Wer hat jemals gehört von 2,7 p.C. Phosphorsäure in einem Alluvial-Thon, wenn auch gedüngt?“ Und in der That, mein Freund hat Recht. Van Bemmelen, der eine grosse Anzahl holländischer Bodenarten untersuchte, fand niemals mehr als 0,25 p.C., und ich habe selbst höchstens 0,16 p.C. (No. XXIV Zeeland), 0,16 p.C. (No. XXVII Vaucluse) und 0,93 p.C. Phosphorsäure (No. VII von Chatschmas im Kuba'schen Districte am kaspischen Meere) finden können.

Ferner: — Ueberall findet man angeführt und Einer schreibt es dem Anderen nach, dass guter Krapp nur auf Kalkboden gedeihen könne. So kann man bei Girardin (*Traité élémentaire d'agriculture*, Band 2, S. 477) folgendes lesen: „*L'élément terreux, qui paraît jouer le rôle le plus important dans la formation du principe colorant, est le carbonate de chaux, et c'est pour cela que les garances de Vaucluse et de Hollande, développées dans des sols renfermant de 60 à 93 pour 100 de carbonate de chaux, sont bien plus riches, et ont une valeur commerciale bien plus élevée que les garances de l'Alsace, cultivées sur des terrains contenant au plus 10 pour 100 de cette substance*“. — Nun entsprechen aber 60 und respective 93 p.C. kohlen-saurer Kalk, 33,67 und 52,18 p.C. Kalkerde; und wenn man in den vorliegenden Tabellen nachsehen will, so wird man allerdings finden, dass die darin aufgeführten Bodenarten aus Vaucluse (mit Ausnahme von No. XXXIII) annähernd eine solche Menge Kalkerde enthalten; allein nicht so ist es der Fall in Betreff des holländischen Bodens, dessen Krapp doch ebenfalls als sehr gut anerkannt ist. Van Bemmelen konnte bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl verschiedener

zum Krappanbau verwendeter holländischer Bodenarten höchstens 8 p.C., und ich selbst, wie aus den Tabellen zu ersehen, noch nicht 4 p.C. Kalkerde nachweisen. Ebenso producirt der transkaukasische Boden am kaspischen Meere einen notorisch vorzüglichen Krapp, und doch konnte ich bei der Untersuchung von 9 verschiedenen Bodenarten im günstigsten Falle noch nicht 7 p.C. Kalkerde ermitteln.¹⁾ Man erkennt, dass die Behauptung von der Nothwendigkeit eines „Kalkbodens“ zur Production guten Krapp's völlig in der Luft steht, wenn schon auf der anderen Seite anerkannt werden muss, dass der Krapp zu seinem Wachsthum grössere Mengen von Kalk braucht als viele andere Pflanzen, wie mit Entschiedenheit aus den Aschenanalysen der Tabelle hervorgeht; es ist der Kalk nach dem Kali das wichtigste Nahrungsmittel, welches der Boden an die Krapppflanze abgeben muss. Allein, dass für solchen Zweck ein weit geringerer Gehalt des Bodens an Kalk vollkommen ausreicht, ersieht man deutlich an den zusammengehörigen Nummern XXXII und XXXIII, wie überhaupt der Boden No. XXXIII eine höchst interessante Erscheinung ist, da er trotz seiner grossen Armuth an pflanzenernährenden Stoffen, und trotz seines grossen Eisengehalts (in der Tabelle nicht zu ersehen, weil daselbst Eisenoxyd und Thonerde gemeinsam aufgeführt sind) wodurch er dunkelroth gefärbt wird, ja ich möchte noch hinzufügen, und trotz seines geringen Gehalts an Humus, doch einen ganz vorzüglichen Krapp producirt, worauf, als auf eine Merkwürdigkeit, ich schon in *Carpentras* aufmerksam gemacht und zu einer Untersuchung dieses Bodens aufgefordert wurde. —

¹⁾ Die von mir untersuchten kaukasischen Bodenarten enthielten folgende Mengen Kalkerde (in Procenten):

No. II	enthielt	3,17 p.C.	No. VII	enthielt	5,32 p.C.	No. XIV	enthielt	6,92 p.C.
- IV	-	3,94	- VIII	-	5,14	- XVIII	-	0,54
- V	-	4,37	- X	-	5,82	- XX	-	0,45

Ueber einige Farbstoffe aus Krapp;

von

Dr. Friedrich Rochleder.

Aus dem 61. Bde. d. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien II. Abth.
Februar. Jahrg. 1870.

Ausser Alizarin und Purpurin enthält der mit Mineralsäuren in der Wärme behandelte Krapp noch einige gelbe krystallisirte Substanzen, die in der Wurzel wahrscheinlich als Zuckerverbindungen enthalten sind. Ihre Menge ist gering und man braucht Tausende von Pfunden Krapp, um sich einige Lothe von dem Gemenge dieser Körper zu verschaffen. Das Material, welches ich zur Darstellung dieser Substanzen verwendete, war in der Fabrik von Wilhelm Brosche dargestellt. Ich erhielt es in Form von braungelben, harten, specifisch leichten Stücken, die sich leicht zu Pulver zerreiben liessen. In welchem Verhältnisse die Bestandtheile, welche ich daraus isolirt habe, zu den Producten stehen, welche Schunck aus seinem sogenannten Rubian erhalten hat, und zu den Körpern, welche Schützenberger in käuflichem Purpurin auffand, kann hier nicht näher erörtert werden, da die Analysen, welche von diesen Substanzen ausgeführt wurden, unter einander zu wenig Uebereinstimmung zeigen, als dass sie hier weiter in Betrachtung gezogen werden könnten.

Das Material, welches mir zur Verfügung stand, löste sich in ätzender Natronlauge mit blutrother Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt nach Zusatz von Salzsäure eine reichliche Menge gelatinöser, schmutzig-gelber Flocken nieder, welche beim Kochen mit Wasser ihr Volumen vermindern und ihre gallertartige Beschaffenheit so weit einbüßen, dass sie auf einem Filter nach dem Erkalten leicht ausgewaschen werden können. — Das Lösen in Alkali und Fällen hat den Zweck, die Substanzen durch Lösungsmittel leichter angreifbar zu machen.

Durch Behandeln mit Barytwasser löst sich ein grösserer Theil der Masse, ein kleinerer Theil bleibt als fast

194 Rochleder: Ueber einige Farbstoffe aus Krapp.

schwarzes Pulver ungelöst. Der gelöste Theil wird von dem unlöslichen durch ein Filter getrennt und der Letztere mit Wasser gewaschen¹⁾).

Indem ich mir vorbehalte, auf die Bestandtheile des unlöslichen Antheils später zurückzukommen, soll hier nur von den vier Körpern die Rede sein, deren Barytverbindungen in Wasser löslich sind.

Die blutrothe Lösung in Barytwasser wurde mit Salzsäure gefällt, die gefällte gelbliche Masse sammt der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlages zu vermindern, dieser auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abtropfen des Wassers wurde er auf Löschpapier gebracht, um die Menge der Flüssigkeit grösstentheils zu entfernen, und der noch feuchte Niederschlag mit so viel Essigsäurehydrat zum Sieden erhitzt, als zur gänzlichen Lösung erforderlich war. Nach dem Erkalten erstarrte die rothgelbe essigsäure Lösung zu einem Kuchen von kleinen Krystallen, der auf ein Filter geworfen und mit kaltem Essigsäurehydrat ausgewaschen wurde, so lange die abtropfende Säure die Farbe einer gesättigten Lösung des Kaliumbichromates hatte.

Durch diese Behandlung wird ein in kalter Essigsäure sehr leicht löslicher, amorpher, harzartiger Körper entfernt, während nur wenig von den übrigen Bestandtheilen in Lösung geht. Die rothe Lösung mit Wasser versetzt, giebt einen gelben, klebrigen Niederschlag, dessen Verarbeitung auf krystallinische Bestandtheile wegen der geringen Menge, die er davon enthält, nicht lohnend ist.

Die auf dem Filter gebliebene, citronengelbe Masse wurde durch fractionirtes Krystallisiren aus einem siedenden Gemische von Essigsäure und Wasser, durch fractionirtes Krystallisiren dieser Fractionen aus heissem Weingeist, durch partielles Lösen in Weingeist und partielles

¹⁾ In dem ungelösten Antheil befinden sich Antheile der Substanzen, welche in Lösung übergegangen sind. Durch Umhüllung mit unlöslichen Körpern werden sie der Einwirkung des Wassers entzogen.

Rochleder: Ueber einige Farbstoffe aus Krapp. 195

Fällen der weingeistigen Lösungen durch Wasser in die verschiedenen Bestandtheile zerlegt. Es würde zu weit führen, wollte ich die Versuche, durch Anwendung von Ammoniak, kohlen-sauren und doppelt-kohlen-sauren Salzen, Eisenchlorid etc. eine Trennung der Substanzen zu bewirken, hier ausführlich angeben, die ich alle im Verlauf der letzten Jahren angestellt habe.

Die vier Körper, welche ich von einander getrennt und isolirt habe, stehen einander in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel so nahe, dass ihre Trennung nur durch oft wiederholte, zeitraubende Operationen bewerkstelligt werden konnte und in ihren Eigenschaften gleichen sie sich so sehr, dass nur zahlreiche Analysen als Anhaltspunkte für die Nothwendigkeit weiterer Reinigungsversuche dienen konnten.

Ich habe von den verschiedenen Körpern viel zu wenig in reinem Zustande erhalten, als dass es mir möglich gewesen wäre, weitere Untersuchungen über ihr Verhalten gegen Reagentien anzustellen, um daraus einen Schluss auf ihre Constitution machen zu können. Für die Richtigkeit der gefundenen Zusammensetzung spricht die Uebereinstimmung der Analysen und jede Analyse, welche sich im weiteren Verlaufe angegeben findet, ist von einer Portion Substanz, die zu verschiedenen Zeiten auf verschiedene Art dargestellt wurde.

Dasjenige Product, welches in der grössten Menge in dem Gemenge sich vorfindet, welches nach Entfernung des harzartigen Körpers bleibt, nenne ich Isalizarin, da es dieselbe Zusammensetzung hat wie das Alizarin, von dem es sich leicht unterscheidet durch die blutrothe Farbe seiner Lösung in Natronlauge und Kalilauge und durch die rothe Lösung, die es mit Barytwasser giebt. Die Farbe dieses Körpers liegt zwischen der Farbe des Alizarin und Purpurin nahezu in der Mitte. Mit Eisen- und Thonerdebeizen versehener Kattun wird dadurch nicht gefärbt. Grössere Krystalle des Körpers zu erhalten ist mir nicht gelungen. Die folgenden Analysen beziehen sich, wie oben erwähnt, auf Material von vier verschiedenen Darstellungen.

196 Rochleder: Ueber einige Farbstoffe aus Krapp.

- I. 0,1633 Grm. gaben bei 118° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,4202 Kohlensäure und 0,0531 Wasser.
 II. 0,2339 Grm. gaben bei 115° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,6005 Kohlensäure und 0,0761 Wasser.
 III. 0,2283 Grm. gaben bei 120° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,5863 Kohlensäure und 0,0750 Wasser.
 IV. 0,1959 Grm. gaben bei 113° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,5029 Kohlensäure und 0,0636 Wasser.

		Ber.	I.	II.	III.	IV.
C ₁₄	168	70,00	70,18	70,02	70,03	70,01
H ₈	8	3,33	3,61	3,62	3,65	3,61
O ₄	64	26,67	26,21	26,36	26,32	26,38
	240	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Isalizarin ist von einem zweiten Körper begleitet, welcher in ausserordentlich geringer Menge sich in dem Gemenge vorfindet, von dem hier die Rede ist, so dass ich nicht im Stande war, mehr davon rein zu erhalten, als zur Ausführung einer Analyse nöthig war. Er ist dem Isalizarin zum Verwechseln ähnlich, und seine Gegenwart in demselben erklärt den etwas zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt des Isalizarin.

- 0,1561 Grm. gaben bei 120° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,4058 Kohlensäure und 0,0579 Wasser.

		Ber.	Gef.
C ₁₆	180	70,87	70,90
H ₁₀	10	3,94	4,12
O ₄	64	25,19	24,98
	254	100,00	100,00

Ein dritter Körper, der in kleinerer Menge als das Isalizarin dieses begleitet, ist das Hydrisalizarin. Seine Farbe ist etwas heller gelb als die des Isalizarin. — Es löst sich in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe, fällt zum Theil beim Erkalten, zum Theil nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in hellen gelben Flocken aus dieser Lösung nieder, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

- I. 0,1729 Grm. gaben bei 120° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,4407 Kohlensäure und 0,0579 Wasser.
 II. 0,1701 Grm. gaben ebenso getrocknet 0,4340 Kohlensäure und 0,0608 Wasser.

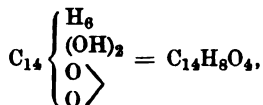
Rochleder: Ueber einige Farbstoffe aus Krapp. 197

III. 0,1939 Grm. gaben bei 110° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,4957 Kohlensäure und 0,0645 Wasser.

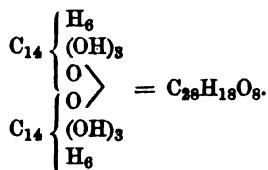
IV. 0,2082 Grm. gaben bei 115° im Kohlensäurestrom getrocknet, 0,5310 Kohlensäure und 0,0682 Wasser.

		Ber.	I.	II.	III.	IV.
C ₂₈	336	69,71	69,52	69,59	69,72	69,56
H ₁₈	18	3,73	3,72	3,97	3,69	3,64
O ₈	128	26,56	26,76	26,44	26,59	26,80
	482	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Schreibt man das Alizarin:



so lässt sich das Hydrisalizarin durch beistehende Formel bezeichnen:



Der vierte Körper, welcher das Isalizarin und die zwei bereits erwähnten Substanzen begleitet, ist dem Hydrisalizarin homolog:

I. 0,1946 Grm. bei 109° im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,5006 Kohlensäure und 0,0709 Wasser.

II. 0,1935 Grm. bei 115° im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,4973 Kohlensäure und 0,0684 Wasser.

III. 0,2195 Grm. bei 120° im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,5633 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

IV. 0,2288 Grm. bei 115° im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,5897 Kohlensäure und 0,0824 Wasser.

		Ber.	I.	II.	III.	IV.
C ₂₉	348	70,16	70,15	70,09	69,99	70,29
H ₂₀	20	4,03	4,05	3,92	4,02	4,00
O ₈	128	25,81	25,80	25,99	25,99	25,71
	496	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei einer Temperatur von 118 bis 120° sehr lange Zeit erhalten, verliert dieser Körper noch OH₂, wobei er eine dunklere Farbe annimmt.

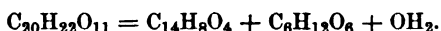
0,2170 Grm. gaben 0,5778 Kohlensäure und 0,0798 Wasser.

		Ber.	Gef.
C ₂₀	348	72,80	72,61
H ₁₈	18	3,77	4,06
O ₇	112	23,43	23,33
	478	100,00	100,00

Gelegentlich erlaube ich mir auf die Zusammensetzung der Ruberythrinsäure aufmerksam zu machen, welche ich vor vielen Jahren im Krapp aufgefunden habe. Ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel C₂₀H₂₂O₁₁.

		Ber.	Gef.
C ₂₀	240	54,79	54,6
H ₂₂	22	5,02	5,1
O ₁₁	176	40,19	40,3
	438	100,00	100,0

Sie zerfällt durch Einwirkung von Säuren, wie ich damals angegeben habe, in Alizarin und Zucker nach folgendem Schema:



Ueber eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwässern Basels;

von

Friedrich Goppelsroeder.

(Vorgetragen am 2. October 1869 der „Section für Chemie“ des Basler Gewerbevereins und am 27. October der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, mit Anstellung von Versuchen.)

In meiner 1867 in den Verhandlungen der Basler Naturforschenden Gesellschaft niedergelegten und auch als Separatabdruck in der Schweighäuser'schen Buchhandlung in Basel erschienenen Arbeit über die chemische Beschaffen-

heit von Basels Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser habe ich hauptsächlich die für die Hygiene wichtigen Punkte ins Auge gefasst, indem ich versprach, sobald als möglich in ausführlicher Weise die Mengen aller einzelnen Mineralbestandtheile der verschiedenen Wässer zu bestimmen. In erster Linie interessirte mich die Menge der Salpetersäure, zu deren Bestimmung ich jedoch vorerst nach einer möglichst praktischen, schnell ausführbaren und dennoch genauen Methode suchen musste. Einige der bis jetzt empfohlenen Methoden sind zwar genau, aber zu umständlich, um bei einer längeren Versuchsreihe Anwendung finden zu können, andere wieder wären rasch ausführbar, sind aber ungenau. Nun findet sich im IV. Hefte des 7. Jahrganges der Zeitschrift für analytische Chemie von R. Fresenius Seite 412 eine Arbeit von Prof. Dr. Marx über die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern. Marx versetzt in einem etwa $\frac{1}{4}$ Liter fassenden Kochkölbchen 50 Cc. des zu untersuchenden Wassers mit 100 Cc. concentrirter reiner Schwefelsäure, welche langsam unter Bewegung des Kölbchens zugesetzt wird, wobei der Inhalt sich auf etwa 120° erhitzt. Dann wird unter Bewegung des Kölbchens aus einer Bürette eine mit Wasser sehr verdünnte Lösung von Indigoschwefelsäure zugegossen. Bei Anwesenheit von Nitraten wird diese sofort zersetzt und die Flüssigkeit gelb. Beim ersten Tropfen zuviel zugesetzter Indigolösung erscheint die Flüssigkeit grün, welches Ende der Reaction sich bei einiger Uebung genau feststellen lässt. Die Indigolösung ist mit Hülfe einer Lösung chemisch reinen salpetersauren Kalis empirisch titirt worden, das heisst man weiss, dass 1 Cubikcentimeter Indigolösung so und so vielen Bruchtheilen von Grammen salpetersauren Kalis, resp. Salpetersäure (NO_5)¹⁾ entspricht. Man kann daher aus der verbrauchten Menge von Cubikcentimetern der Indigolösung die Menge der Salpetersäure (NO_5) z. B. in 1 Liter des untersuchten Wassers berechnen.

¹⁾ In dieser Abhandlung $\text{O} = 8$ (d. Red.).

Wie schon Marx hervorhebt, darf das Wasser nicht auch andere leicht oxydirbare Stoffe enthalten, weil diese durch die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrate frei werdende Salpetersäure oxydirt würden, somit weniger Indigolösung zerstört würde. Dieser Uebelstand ist namentlich da zu befürchten, wo das Wasser in solchem Maasse verunreinigt ist, dass sich die Verunreinigung schon den Sinnesorganen zu erkennen gibt. Die Titration muss rasch ausgeführt und es muss dabei umgeschüttelt werden. Die Temperatur darf nicht unter 100° sinken. Gegenwart von Chloriden beeinflusst nicht das Resultat. Wenn aber das Wasser mehr als 6 Mgrm. Salpetersäure enthält, so wird, wie Marx beobachtet hat, die Flüssigkeit zu stark durch die Oxydationsproducte des Indigos gefärbt, so dass die Erkennung des Endes der Operation an Schärfe verliert.

Mit dieser hinsichtlich der leichten Ausführbarkeit sehr praktischen Methode habe ich keine genügend genauen Resultate erhalten können, wohl aber ist es mir gelungen, durch eine Abänderung dieselbe sehr genau zu machen, wie die folgenden Resultate beweisen.

I. Titerstellung der Indigoschwefelsäurelösung.

Es wurden 2,0258 Grm. chemisch reines salpetersaures Kali in 2 Litern destillirten Wassers gelöst, so dass 1 Cc. der Lösung 0,001013 Grm. salpetersauren Kalis ($\text{KO} \cdot \text{NO}_5$), also 0,000541 Grm. Salpetersäure (NO_5) entspricht.

Andererseits wurde eine verdünnte Indigoschwefelsäurelösung nach gewohnter Weise bereitet und filtrirt.

Hierauf wurde die Salpeterlösung ganz nach Marx's Vorschlag titrirt und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Versuch No.	Angewandte Menge Cubikcentimeter der Salpeterlösung:	Darin enthaltene Menge d. Salpetersäure (NO ₃) in Grammen:	Zur Titration derselben wurden verbraucht Cubikcentimeter Indigolösung:	2000 Cc. Salpeterlösung würden erfordern haben Cubikcentimeter Indigolösung:	1 Cc. Indigolösung entspricht darnach folgender Menge Salpetersäure (NO ₃) in Grammen ausgedrückt:
1	6 Cc.	0,00324 Grm.	13 Cc.	4338 Cc.	0,000467 Grm.
2	8,5 "	0,0046 "	18,5 "	4353 "	0,000465 "
3	13,5 "	0,0073 "	28,3 "	4192 "	0,000483 "
4	7,5 "	0,0040 "	16,3 "	4346 "	0,000466 "
5	3 "	0,00162 "	6,7 "	4466 "	0,000453 "
6	10,5 "	0,0057 "	21,4 "	4076 "	0,000497 "
7	5,2 "	0,0028 "	11,3 "	4348 "	0,000466 "
8	9 "	0,0049 "	18,3 "	4066 "	0,000498 "
9	13,5 "	0,0073 "	28,3 "	4192 "	0,000483 "
10	11,2 "	0,0060 "	24,5 "	4375 "	0,000463 "
11	14,3 "	0,0077 "	29,5 "	4126 "	0,000490 "
12	6 "	0,00324 "	12,5 "	4166 "	0,000486 "

Weit mehr Genauigkeit und Uebereinstimmung der Resultate erzielte ich durch folgende Abänderung der Methode:

Zuerst wurde ein vorläufiger Versuch nach Marx's Methode angestellt. Alsdann wurde eine gleich grosse Menge der Salpeterlösung zuerst mit der beim Vorversuche gefundenen Menge Cubikcentimeter Indigolösung versetzt, und hierauf erst wurde unter Umschütteln die Schwefelsäure zugefügt. Gegen Ende des Zusatzes der nöthigen Menge der Säure entfärbte sich die Indigolösung ins Gelbe, ein Beweis, dass nach dem von Marx vorgeschlagenen Operationsgange zu wenig Indigolösung verbraucht wird. Jetzt wurde mit Indigolösung bis zur grünen Färbung nachtitrirt. Bei Anwendung der auf solche Weise verbesserten Methode wurden die auf nachfolgender Tabelle verzeichneten Resultate erhalten.

Vor- versuch	Cubikcentimeter Salpeterlösung:	Cubikcentimeter Indigolösung:	Cubikcentimeter Schwefelsäure:	1000 Cc. Indigo- lösung entspr. Cubikcentimeter Salpeterlösung:	1 Cc. Indigolösung entspricht Grammen:	
	20 Cc.	36 Cc.	50 Cc.	555,5 Cc.	Salpeter (KO . NO ₃)	Salpetersäure (NO ₃)
1	20 „	39 „	50 „	512,8 „	0,000519 „	0,000277 Grm.
2	20 „	39 „	50 „	512,8 „	0,000519 „	0,000277 „
3	20 „	39 „	50 „	512,8 „	0,000519 „	0,000277 „
4	30 „	58,5 „	75 „	512,8 „	0,000519 „	0,000277 „
5	30 „	58,3 „	75 „	514,5 „	0,0005212 „	0,000278 „
6	40 „	77,8 „	100 „	514,1 „	0,0005208 „	0,000278 „
7	50 „	97,5 „	100 „	512,8 „	0,0005194 „	0,000277 „
8	25 „	49,2 „	50 „	508,1 „	0,0005147 „	0,000275 „
9	25 „	49 „	50 „	510,2 „	0,0005168 „	0,000276 „
10	15 „	29,5 „	50 „	508,4 „	0,0005150 „	0,000275 „

Im Mittel aus den 10 Versuchen entspricht 1 Cc. Indigolösung 0,0002767 Grm. NO₃.

II.

Bei Versuchen mit verschiedenen Wässern Basels ergaben sich ebenso übereinstimmende Resultate. Ich will nur einige Beispiele hervorheben.

1) Wasser der Goldquelle in der Steinenvorstadt (Grundwasser):

	Cubik- centimeter Wasser	Cubik- centimeter Indigolösung	Cubik- centimeter Schwefelsäure	1000 Cc. Wasser würden brauchen Cubikcentimeter Indigolösung
Vorversuch	50	8	100	160
Versuch 1	50	10	100	200
„ 2	50	10	100	200
„ 3	50	10	100	200
„ 4	100	19,8	200	198
„ 5	100	20	100	200
„ 6	200	39,7	200	198,5
„ 7	200	39,7	200	198,5

2) Wasser des öffentlichen Sodes in der St. Johann-vorstadt (Grundwasser):

	Cubik- centimeter Wasser	Cubik- centimeter Indigolösung	Cubik- centimeter Schwefelsäure	1000 Cc. Wasser würden brauchen Cubikcentimeter Indigolösung
Vorversuch	100	24,7	100	247
Versuch 1	100	27,7	100	277
„ 2	100	27,7	100	277
„ 3	100	27,8	100	278
„ 4	100	27,7	100	277

3) Wasser des öffentlichen Brunnens auf dem Holbein-
platze (auswärtiges Quellwasser):

Vorversuch	100	7,8	100	78
Versuch 1	100	9	100	90
„ 2	200	18	200	90
„ 3	100	9	100	90

Bei solchen Untersuchungen ist es nicht gleichgültig, ob das Wasser längere Zeit mit Luft zusammen gestanden hatte oder nicht, indem bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf stickstoffhaltige organische Substanzen deren Stickstoff zuerst in salpetrige Säure, dann in Salpetersäure verwandelt werden kann. Folgende Beispiele mögen zur Bestätigung des Gesagten genügen. Das Wasser des St. Albanlochbrunnens wurde, nachdem der Rest vom 7. September in halbvoller Flasche gestanden hatte, am 9. wieder untersucht, 1000 Cc. brauchten jetzt 205 statt wie früher bloss 196 Cc. Indigolösung, während 1000 Cc. ebenso aufbewahrten Gerberlochbrunnenwassers am 9. Sept. 465 statt wie am 7. 450 Cc. brauchten.

Umgekehrt kann durch Stehen eines Wassers in verschlossener Flasche der Gehalt an Salpetersäure durch Reduction derselben durch die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe abnehmen.

Bei der Titration der verschiedenen Wässer mit Indigolösung blieb die Flüssigkeit vor Zusatz eines Ueberschusses derselben nur in wenigen Fällen farblos und wurde dann durch den überschüssig zugesetzten Tropfen Indigolösung blau; in den meisten Fällen färbte sich die Flüssigkeit

gelb bis gelbbraun und durch den Ueberschuss der Indigolösung grün. Ersteres ausnahmsweise Verhalten zeigten zwei Rheinwasserproben.

Nach dem ursprünglichen von Marx vorgeschlagenen Verfahren wird der Gehalt der Wässer an Salpetersäure zu niedrig gefunden. Ueberdiess stimmten in den meisten Fällen bei verschiedenen Titrationsversuchen mit einem und demselben Wasser die Resultate unter sich nicht überein; es zeigten sich im Gegentheile erhebliche Differenzen.

Bei allen Versuchen wurde diejenige Menge von Schwefelsäure angewandt, welche Marx vorgeschlagen hatte, wie überhaupt alle die von Marx empfohlenen Vorsichtsmaassregeln genau befolgt wurden. Die dazu gebrauchte chemisch reine Schwefelsäure hatte die Stärke der englischen. Bei Anwendung einer verdünnteren wird nicht die nöthige Wärme entwickelt.

Wenn nun auch das verbesserte Titrationsverfahren unstreitig viel genauere Resultate liefert, so sind doch zwei wesentliche Punkte bei Berechnung des Salpetersäuregehaltes zu berücksichtigen. Erstens enthält alles destillirte Wasser salpetersaures Ammoniak, oft auch salpetrigsaures, zweitens enthalten die natürlichen Wasser sehr oft neben den Nitraten nicht nur Spuren, sondern auch erhebliche Mengen von Nitriten. Die salpetrige Säure des zu untersuchenden Wassers wirkt auf die mit Schwefelsäure vermischte Indigolösung ebenfalls oxydirend ein. Die für 1 Liter des untersuchten Wassers verbrauchte Menge der Indigolösung entspricht dann nicht nur der in dem Liter Wasser enthaltenen Salpetersäure, sondern auch der vorhandenen salpetrigen Säure. Da freilich, wo nur Spuren oder nur eine sehr unbedeutende Menge von salpetriger Säure im Wasser ist, kommt der Fehler nicht in Betracht, da hingegen, wo im Verhältnisse zur Salpetersäure eine reichliche Menge salpetriger Säure vorhanden ist, muss die Menge dieser in einer besonderen Operation bestimmt werden, was wohl am schnellsten und annähernd genau

nach Ansäuern einer abgemessenen Menge Wassers mit Schwefelsäure durch Titration mit Kalipermanganatlösung geschehen kann, nachdem vorher ohne Schwefelsäurezusatz die etwa vorhandenen leicht oxydirbaren organischen Stoffe mit derselben Permanganatlösung titirt werden. Die Differenz der bei der zweiten und ersten Operation gefundenen Zahlen entspricht dem übermangansauren Kali, welches zur Oxydation der salpetrigen Säure nöthig war. Diese aber entspricht einer bestimmten Menge der Indigolösung, welche von der bei der Titration des Wassers mit Indigolösung gefundenen abgezogen werden muss, um diejenige Menge von Indigolösung zu erhalten, welche wirklich bloss der Salpetersäure entspricht.

Sowohl die in dem zur Verdünnung der Lösung des Indigos in Schwefelsäure angewandten destillirten Wasser enthaltene Salpetersäure als auch die salpetrige Säure (beide in Form von Ammoniaksalz vorhanden) wirken natürlich auch auf den gelösten Indigo oxydirend ein, sobald sich die Lösung durch Vermischen mit Schwefelsäure erwärmt, was jedoch gleichgültig ist, weil ja das Verhältniss der Indigolösung zu Kalinitrat unter den gleichen Umständen ermittelt wurde und sowohl bei der Titerstellung als auch bei der Titration von Brunnenwässern etc. die Indigolösung dadurch um denselben Grad verdünnter erscheint. Die Menge von Salpetersäure und salpetriger Säure aber, welche in dem zum Auflösen des Kalisalpeters angewandten destillirten Wasser enthalten ist, darf nicht ausser Acht gelassen werden. Man braucht bloss die Menge der Indigolösung zu bestimmen, welche durch die in 1 Liter destillirten Wassers enthaltene Menge der beiden Säuren zerstört wird, um die Menge der Indigolösung zu kennen, welche für die in 1 Liter Salpeterlösung enthaltene Menge reinen salpetersauren Kalis nöthig wäre.

Das zur Darstellung meiner Salpetersäure und Indigolösung angewandte destillirte Wasser wurde titirt. Zuerst wurde nach Marx's Vorschlag eine abgemessene Menge des destillirten Wassers mit Schwefelsäure vermischt und dann mit Indigolösung titirt. Hierauf wurde eine der

bei diesem Versuche verbrauchten Menge Indigolösung gleiche Menge zu einer gleichen Menge destillirten Wassers gefügt, hierauf die nöthige Menge Schwefelsäure zugefügt und mit Indigolösung bis zur Bläuung nachtitirt.

Im Mittel aus 4 Versuchen brauchten 1000 Cc. des destillirten Wassers $54\frac{1}{2}$ Cc. Indigolösung, entsprechend 0,01508 Grm. NO_5 . 1 Liter destillirtes Wasser enthält sonach 0,0151 Grm. (NO_5) Salpetersäure, 1 Cubikcentimeter 0,0000151 Grm.

1000 Cc. Indigolösung entsprachen, wie wir oben sahen, bei der Titerstellung nach meinem verbesserten Verfahren als Mittel von 10 Versuchen $511,9 = 512$ Cc. Salpeterlösung. 1000 Cc. Salpeterlösung entsprechen demnach 1953 Cc. Indigolösung, welche jedoch nicht bloss für die Reduction der in 1000 Cc. Salpeterlösung enthaltenen Menge $\text{KO} \cdot \text{NO}_5$, sondern auch für die Reduction der zur Lösung dieses Salzes nöthigen Menge destillirten Wassers (1000 Cc.) nöthig waren. Nun brauchte 1 Liter destillirtes Wasser als Mittel von 4 Versuchen 54,5 Cc. Indigolösung, es wären somit bei der Titerstellung der Indigolösung für die in 1 Liter gelöst enthaltenen 1,0129 Grm. $\text{KO} \cdot \text{NO}_5$ nur 1898,5 Cc. Indigolösung nöthig gewesen. Es entspricht demnach 1 Cc. Indigolösung 0,0005335 Grm. $\text{KO} \cdot \text{NO}_5 = 0,0002881$ Grm. NO_5 , und nicht bloss 0,0002767 Grm., wie ohne Correction gefunden wurde.

Bei der Untersuchung von verschiedenen Wässern fand ich:

bei zwei Rheinwasserproben 0,0135 und 0,0155 Grm. NO_5 in 1 Liter,

bei fünf von auswärts in die Stadt geleiteten reinen Trinkwässern 0,0125 bis 0,0516,

bei sieben Grundwasserproben Kleinbasels 0,0026 bis 0,0412,

bei fünfzehn Grundwasserproben Grossbasels 0,0129 bis 0,129 Grm. NO_5 in 1 Liter.

Bei 8 Wässern fiel die Menge der salpetrigen Säure gar nicht, bei 7 Wässern kaum ins Gewicht; bei 9 Wässern musste das Resultat der doppelten Titration des Wassers mit Kalipermanganat berücksichtigt werden, um sowohl die Zahl für die Menge der Salpetersäure als auch der salpetrigen Säure zu erhalten.

Bei sanitärischen Untersuchungen möchte freilich in den meisten Fällen die Angabe der für 1 Liter des Wassers nöthigen Menge Cubikcentimeter Indigolösung genügen, weil es sich ja stets um vergleichende Untersuchungen normaler und durch städtisches Terrain etc. inficirten Wassers handelt.

Ueber die Bedeutung der Salpetersäuremenge für die Beurtheilung eines Trinkwassers sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Ich bleibe auch heute noch nach zahlreichen weiteren Untersuchungen bei den in meiner 1867 erschienenen Arbeit ausgesprochenen Ansichten und wiederhole hier bloss einige auf diesen Punkt bezügliche Stellen. Nirgends fehlen die Nitrate, ja selbst in ausgezeichneten Quellwassern erhalten wir zum Theile starke Reactionen. Die Nitrite sind oft gar nicht, oft in minimaler, oft in grösserer Menge vorhanden, je nach der Herkunft des Wassers. Bei meinen bisherigen Untersuchungen fand ich, dass reine Quellwasser höchstens eine schwache Reaction auf Nitrite geben, meistens nur eine spurenweise oder gar keine. Die schon im Regenwasser enthalten gewesene Menge von salpetriger Säure und diejenige, welche das hernach durch den Boden rieselnde Wasser aus diesem aufnimmt, wird nach und nach durch den im Wasser gelöst enthaltenen Sauerstoff und namentlich beim Durchrieseln durch das Gerölle durch den Sauerstoff der Bodenluft (und durch den Sauerstoff des Eisenoxydes) zu Salpetersäure oxydirt, wesshalb wir in solchen bei ihrem Laufe durch den Boden nicht inficirten Wässern wohl Salpetersäure, aber keine oder nur in sehr spärlicher Menge salpetrige Säure, gleichsam nur der Verwesung entgangene Reste, antreffen. Wenn aber anderseits Grund-

wasser durch mit organischen Stoffen imprägnirten Boden fließt, so werden diese die im Wasser gelösten Nitrate zu Nitriten, theilweise noch weiter reduciren, und wir treffen dann in solchen verunreinigten Wässern eine mehr oder weniger starke Menge von Nitriten und oft gar keine Nitrate an. Es mögen unter Umständen recht complicirte Vorgänge im Boden während dem Laufe des Wassers stattfinden, Oxydationen und Desoxydationen mit einander abwechseln, je nach der Beschaffenheit der Schichten, durch welche das Wasser läuft. Ein mit Fäulnisstoffen in Berührung gekommenes Grundwasser wird, gleich darauf in Sodschichten heraufgepumpt, ein schlechtes Trinkwasser sein; während seines späteren Laufes kann es aber, wenn es durch reine Erdschichten rieselt, und mit einer genügenden Menge Bodenluft in Berührung kommt, hierdurch so gereinigt werden, dass die darin enthaltenen Fäulnisstoffe nach und nach der Verwesung anheimfallen, und wenn auch die organischen Stoffe nicht ganz verschwinden, so bilden sich aus den übelriechenden, übel schmeckenden und sogar gefärbten Fäulnisproducten farblose, nicht riechende und nicht schmeckende Zwischenproducte des Verwesungsprozesses; dasselbe Grundwasser wird somit an entfernten Stellen Trinkwasser von genügender Reinheit zum Genusse liefern. Während die ersten Sode ein stark nitrihaltiges Wasser mit nur wenig Nitraten enthalten, so wird aus den mit auf solche Weise gereinigtem Grundwasser gespeisten Soden ein Wasser gepumpt, das wenig oder gar keine Nitrite enthält, wohl aber stark auf Nitrate reagirt. Immer beweist ein Gehalt an Nitraten und Nitriten, welcher grösser als der in von städtischen Fäulnis- und Verwesungsheerden unabhängigen Quellen auf dem Lande ist, dass eine Verunreinigung durch locale Einflüsse stattgefunden hat, sei es nun durch Abtritte oder Dohlen, Cisternen oder Ställe, durch Gewerbe oder durch sonstige Ursachen, welche aufzuzählen überflüssig ist. Sicher ist der grösste Theil der mit den Lochbrunnquellen und Soden der grossen und kleinen Stadt Basel zu Tage geförderten Nitrate das Product der Verwesung des Stickstoffs der

menschlichen und thierischen Abfälle, sowie des bei der Fäulniss gebildeten Ammoniaks. Die Menge des in Form von salpetriger Säure (Nitriten) und Salpetersäure (Nitraten) alljährlich durch das Grundwasser dem Rheine zugeführten Stickstoffs muss eine sehr beträchtliche sein, deren Berechnung bis dahin wenigstens unmöglich ist. Was die beträchtliche Menge von Nitriten in einer Reihe von unseren Sodwassern anbetrifft, so haben wir es also hier entweder mit der noch nicht complet beendeten Verwesung des Stickstoffs oder des Ammoniaks oder mit der Desoxydation der Nitrates durch organische Stoffe zu thun. Immer aber erregt die Anwesenheit einer über Spuren hinausgehenden Menge Nitrits den Verdacht in mir, dass das Wasser in erheblichem Maasse durch organische Stoffe verunreinigt ist, und wenn nicht immer, so wird doch meist diese Vermuthung bestätigt. Die Anwesenheit von Nitrit ist für mich das Zeichen der chemischen Thätigkeit, resp. der Beweglichkeit der Atome der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe. Die Nitrite sind stets als Zwischenstufe eines, sei es pro-, sei es regressiven chemischen Umwandlungsprozesses zu betrachten.

Hinsichtlich nun der Frage: welchen Einfluss üben die Nitrite und welchen die Nitrates im menschlichen Körper aus? so steht deren Beantwortung allein dem kundigen Physiologen und Pathologen zu. Auf die Frage: sind wohl die Nitrates in der geringen Menge, wie sie im Wasser genossen werden, und bei solcher Verdünnung von nachtheiligem Einfluss auf die Gesundheit? glaube ich mit Nein antworten zu können, denn sie gehören jedem Wasser, auch dem besten Trinkwasser als normaler Bestandtheil an und sind auch sonst in Nahrungsmitteln und Getränken enthalten. Ob von den Nitriten das Gleiche gelten darf? darauf wage ich gar nicht zu antworten. Wenn auch die im Körper vorgehenden Prozesse nicht immer ganz so verlaufen, wie wir es nach unseren auf Versuche in Retorten und Kolben gestützten Theorien uns vorstellen möchten, so dürfen wir doch wohl annehmen, dass die

Nitrite im Körper sich ebenso leicht wie ausserhalb desselben verändern. Und abgesehen von ihrem eigenen Verhalten hängen mit ihrer Anwesenheit im Wasser organische Verunreinigungen zusammen, über deren chemische Natur und deshalb auch über deren chemisch-physiologisches Verhalten wir überaus wenig, ja fast gar nichts wissen; ein Wasser, welches grössere Mengen Nitrit enthält, sollte deshalb, vom sanitarischen Standpunkte aus betrachtet, verworfen werden, ebenso solches, welches eine mehr als normale Menge von Nitraten enthält. Ueber die Grenze kann man nun freilich verschiedener Ansicht sein: Bei den Trinkwässern Basels betrachte ich die in den von auswärts in die Stadt geleiteten Quellwässern enthaltene Salpetersäuremenge als die Normale. Unmöglich kann ich mit Alex. Müller (s. dessen Abhandlung „zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte“ in diesem Journal 82, 465) annehmen, dass eine Menge von 4 Mgrm. Salpetersäure pro Liter im Wasser eine erhebliche, die Geniessbarkeit eines solchen Wassers beeinflussende sei. Wenn aber O. Reich (s. dessen Abhandlung „die Salpetersäure im Brunnenwasser und ihr Verhältniss zur Cholera und ähnlichen Epidemien“) in den Berliner Brunnenwässern 200 bis 675 Th. Salpetersäure (NO_3) in 1 Million Theilen, also 2 bis fast 7 Decgm. im Liter fand, so giebt uns eine solche unnormale Menge einen Anhaltspunct für den erheblichen, gewiss der Gesundheit gefährlichen Grad der Verunreinigung des dortigen Grundwassers.

Zum qualitativen Nachweise der Nitrite und Nitrate in den Wässern giebt es wohl keine bessere, schneller und sicherer zum Ziele führende Methode, als die in meiner früheren Arbeit besprochene und angewandte von Schönbein, wodurch mit leichter Mühe auch das relative Mengenverhältniss beider approximativ ermittelt werden kann. Zur Bestimmung der Menge der Salpetersäure empfehle ich als schnell zum Ziele führende und genaue Methode die in dieser Arbeit beschriebene. Periodische Untersuchungen über den Stand und Gehalt des Grundwassers sind bekanntlich von grossem Interesse, dieselben müssen aber in Kürze

ausgeführt werden können, da es sich hier um die Untersuchung möglichst vieler Wasserproben in möglichst kurzer Zeit handelt. Wie der Gehalt des Grundwassers an Mineralsalzen und organischen Stoffen um so grösser, je tiefer der Stand des Grundwassers ist, so auch der Gehalt desselben an Salpetersäure. Um über die Verunreinigung eines Wassers durch Dohlen, Cisternen, Abtrittsgruben u. s. w. mit wenigen Mitteln und in kurzer Zeit Aufschluss zu erlangen, empfehle ich auch heute noch die in meiner früheren Arbeit genannten fünf Operationen, füge aber heute eine sechste Operation bei, nämlich die Bestimmung der Salpetersäure nach oben beschriebener Methode.

Die sechs Operationen sind:

1) Die Bestimmung der Menge der festen Bestandtheile, wobei sowohl die Menge des bei 100° getrockneten Rückstandes eines Liters Wasser als auch der Verlust beim Glühen desselben anzugeben ist. Sowohl die Farbe des Rückstandes des Wassers als auch die Erscheinungen beim Glühen sind zu beobachten.

2) Die Nitrit- und die vereinigte Nitrit- und Nitratreaction nach Schönbein,

3) die Titration mit Kalpermanganatlösung, mit und ohne Schwefelsäurezusatz,

4) die Reaction mit Silber- oder Goldlösung,

5) die Reaction auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak (frei und gebunden);

6) die Titration der Salpetersäure mit Indigolösung.

Dadurch erlangen wir einerseits Aufschluss über das Maass der Verunreinigung, anderseits über den Grad der Veränderlichkeit der organischen Stoffe, womit wohl deren physiologischer Charakter aufs Engste verknüpft ist.

Wenn einerseits die Ermittlung der Quantität der Verunreinigungen eine gewisse Bedeutung hat, so ist anderseits die Ermittlung der Qualität derselben von grosser Wichtigkeit. Es ist jedoch bis heute nur möglich, über den Grad der chemischen Wirksamkeit der verunreinigenden organischen Stoffe Aufschluss zu erlangen, wozu mir die Titration mit Kalpermanganatlösung mit und ohne

Schwefelsäurezusatz, die Schönbein'sche Nitritreaction, sowie die Reduction einer Silber- oder Goldlösung praktische und passende Mittel zu sein scheinen. Die Bestimmung der Menge der festen Bestandtheile und des Glühverlustes, sowie die Bestimmung der Menge der NO_5 hat ebenfalls einen entschieden praktischen Werth, um über das Maass der Verunreinigung sich ein Urtheil zu bilden.

III. Nachträgliche Notiz über den Gehalt des Schnees an Salpetersäure.

Mit derselben Methode lässt sich auch die Menge der Salpetersäure im Schnee, Regen, Eis u. s. w. bestimmen. Meine bisherigen Untersuchungen haben folgende Resultate ergeben:

- 1) Schneefall vom 8. Februar, Gehalt eines Liters Schneewassers an $\text{NO}_5 = 0,002$ Grm.
- 2) Schneefall vom 11. bis 12. Februar, Gehalt eines Liters Schneewassers an $\text{NO}_5 = 0,0017$ Grm.
- 3) Schneefall vom 12. Februar, Gehalt eines Liters Schneewassers an $\text{NO}_5 = 0,002$ Grm.
- 4) Schnee, gefallen in den Tagen vor und bis zu dem 21. Februar, Gehalt eines Liters Schneewassers an $\text{NO}_5 = 0,002$ Grm.
- 5) Schneefall vom 21. Februar, Gehalt eines Liters Schneewassers an $\text{NO}_5 = 0,0072$ Grm.
- 6) Schneefall vom 21. bis 22. Februar, Gehalt eines Liters Schneewassers an $\text{NO}_5 = 0,002$ Grm.
- 7) Regen vom 4. bis 5. März, Gehalt eines Liters an $\text{NO}_5 = 0,0016$ Grm.

Alle 7 Proben gaben nach Schönbein's Methode eine starke Reaction auf NO_5 (Ammoniaknitrat.) Die Proben 4) u. 7) reagirten spurenweise auf Nitrit, die übrigen gar nicht.

Ueber die Umwandlung der Stärke durch Malzdiastase;

von

Dr. Aug. Schwarzer,

Professor an der landw. Lehranstalt zu Tabor in Böhmen.

Ueber diesen Gegenstand sind Untersuchungen von Payen, Musculus und Reischauer veröffentlicht worden,

aber die gefundenen Resultate zeigen so wenig Uebereinstimmung und die differenten Angaben sind so wenig aufgeklärt, dass der Gegenstand als ein noch sehr mangelhaft erkannter bezeichnet werden muss.

Ich unternahm darüber eine eingehendere Untersuchung, deren Resultate ich mir erlaube nachstehend mitzutheilen.

1. Die Umwandlung des Stärkekleisters findet um so rascher statt, je mehr Diastase angewendet wird, und je höher im Allgemeinen die Temperatur ist, bei welcher die Diastase einwirkt. Bei der Temperatur von etwa 60° , sicher nachweisbar bei 65° findet eine Schwächung der Malzdiastase statt, welche um so stärker wird, je höher die Temperatur steigt, und je länger die hohe Temperatur einwirkt. Durch hinreichend lange fortgesetzte Erhitzung eines Malzauszuges bei 70° könnte derselbe ohne Zweifel unwirksam gemacht werden.

Diese allmählich sich vollziehende Schwächung der Diastase bewirkt von 65° an eine Abänderung des oben ausgesprochenen Gesetzes. Es erfolgt nämlich bei diesen Temperaturen die Reaction nur dann rascher als bei niederen Temperaturen, wenn grössere Mengen Diastase angewendet werden, und die Reaction so rasch verläuft, dass die inzwischen eintretende Schwächung sich weniger geltend machen kann.

Wenn dagegen geringere Mengen Diastase angewendet werden, so schreitet die Reaction anfangs rascher vorwärts als etwa bei 50° , bleibt aber späterhin, wegen der fortschreitenden Schwächung, zurück und wird von jener bei 50° überholt.

Wird der Malzauszug, bevor man ihn dem auf 70° erwärmten Stärkekleister zusetzt, ebenfalls auf 70° erwärmt, so wird schon dadurch eine sehr bemerkbare Verzögerung der Reaction herbeigeführt; die Verzögerung wird um so bedeutender, je länger die vorgängige Erwärmung andauert.

Die durch diese Erwärmung verursachte Schwächung des Malzauszuges bezieht sich nicht blos auf dessen Wirksamkeit bei 70° , sondern auch bei anderen Temperaturen,

denn ein solcher Malzauszug zeigt auch bei 50° eine schwächere Wirkung, als ein vorher nicht erwärmter.

Daraus lässt sich schliessen, dass ein Theil der diastatisch wirkenden Stoffe durch die hohe Temperatur unwirksam gemacht wird. Die Menge der unwirksam gewordenen Diastase lässt sich in jedem angegebenen Falle abschätzen, wenn man eine gemessene Menge des geschwächten Auszuges auf eine bestimmte Menge Stärkekleister bei 50° einwirken lässt und die Zeit bis zum Verschwinden der Jodreaction beobachtet, hierauf die Menge desselben ungeschwächten Malzauszuges ermittelt, welche in derselben Zeit bei derselben Temperatur eine gleiche Menge Stärkekleister in derselben Weise umwandelt, der Wirkung nach also mit ersterer Menge gleichwerthig ist. Man wird finden, dass man immer mit einer geringeren Menge des ungeschwächten Malzauszuges ausreicht.

Später wird gezeigt werden, dass die Umänderung des Malzauszuges nicht bloß auf seine Quantität, sondern auch auf seine Qualität sich bezieht.

Das theilweise Unwirksamwerden des Malzauszuges hat wahrscheinlich seinen Grund in dem Coaguliren der diastatisch wirkenden Stoffe, denn, wenn man einen ganz klaren Malzauszug erwärmt, so findet bereits bei 50° ein schwaches Opalisiren, bei 60° aber schon eine deutliche Trübung desselben statt, diese Trübung steigert sich bis 70° zu vollkommener Undurchsichtigkeit. Der die Trübung veranlassende Niederschlag ist nach den Untersuchungen Dubrunfaut's (Chem. Centr. 1868, 1026) unwirksam und enthält 15 p.C. Stickstoff.

Aus diesen Erscheinungen schliesse ich, dass die Schwächung, wenn auch schwer nachweisbar mit der Trübung beginnt. Durch den Versuch habe ich die Schwächung nach dreiviertelstündiger vorgängiger Erwärmung des Malzauszuges bei 60° nicht nachweisen können, sehr bemerkbar aber bereits bei 65°. Ich lasse nun die Versuche folgen, aus welchen das vorstehend Gesagte abgeleitet wurde.

Tabelle I.

Versuchs-Gruppe	Extract des Malzauszugs in Procenten der trocknen Stärke	Derselbe vorher erwärmt bei der Temperatur	Dauer der vor-gängigen Er-wärmung	Temperatur der Einwirkung nach C.	Jodreaction		
					violett nach	roth nach	keine nach
I.	20	nicht	—	70	—	—	8 M.
	20	nicht	—	50	—	5 M.	20 M.
	20	nicht	—	30	10 M.	15 M.	60 M.
	20	nicht	—	15	50 M.	80 M.	6 St.
	• 20	nicht	•	0	1½ St.	—	noch etwas orange nicht beob. nach 18 St. jedoch keine
II.	1	nicht	—	50	40 M.	70 M.	2 St. 40 M.
	2	nicht	—	50	20 M.	30 M.	65 M.
	4	nicht	—	50	10 M.	20 M.	40 M.
	• 8	nicht	—	50	(mehr röthl.)	(mehr orange)	30 M.
	• 20	nicht	—	50	—	5 M.	20 M.
III.	24	70	1 St.	70	—	15 M.	45 M.
	24	70	2 St.	70	—	1¼ St.	3½ St.
	• 20	nicht	—	70	—	—	8 M.
	• 20	70	3 M.	70	—	3 M.	25 M.
IV.	8	60	45 M.	50	—	10 M.	30 M.
	8	nicht	—	50	—	10 M.	30 M.
	8	65	1 St.	50	—	30 M.	80 M.
V. •	20	70	1 St.	50	30 M.	50 M.	90 M.
	• 8	65	1 St.	50	—	30 M.	80 M.
	• 2	nicht	—	50	20 M.	30 M.	65 M.
VI.	4	nicht	—	50	10 M.	20 M.	30 M.
	4	nicht	—	70	10 M.	1¾ St.	nicht beob.

Die Versuchsgruppe I. zeigt, dass die Diastase bei allen Temperaturen von 70° bis 0° auf Stärke einwirkt, und zwar wenn hinreichend grosse Mengen verwendet werden, desto schneller je höher die Temperatur ist.

Die Gruppe II. zeigt den Einfluss verschiedener Mengen des Malzauszuges bei gleicher Temperatur.

Die Gruppen III. und IV. zeigen die Verzögerung der Reaction durch eine vorhergegangene Erwärmung, zugleich

sieht man aus IV. dass die Erwärmung bei 60° keine bemerkbare Verzögerung bewirkt.

Die Gruppe V. gestattet eine Abschätzung der quantitativen Schwächung. Man sieht, dass 2 p.C. eines ungeschwächten Malzauszuges rascher wirken als 8 p.C. eines durch eine Stunde bei 65° und als 20 p.C. eines bei 70° geschwächten Auszuges, dass also im letzteren Falle weniger als ein Zehntel der Diastase bloß wirksam blieb.

Die Gruppe VI. zeigt endlich, dass bei geringen Mengen Diastase die Reaction bei 70° anfangs rasch verläuft, später aber von jener bei 50° überholt wird.

Bemerkungen zu den Versuchen. Die angewandte Stärke — feine Kartoffelstärke — wurde im Wasserbade mit dem 12 mitunter 17 fachen Gewichte Wasser zu einem gleichförmigen Kleister gekocht, dieser auf die verlangte Temperatur gebracht und dann die voraus berechnete Menge eines klar filtrirten Malzauszuges, der nöthigenfalls vorgewärmt wurde, hinzugesetzt. Zu allen Versuchen wurde dasselbe Gerstendarrmalz verwendet, welches auch für die nachfolgenden Versuche diente. Der Malzauszug wurde mit kaltem Wasser bereitet. Die Jodreaction wurde nach je 5 oder 10 Minuten, je nach dem mehr oder minder raschen Verlaufe der Reaction beobachtet, und die Farbentöne bei den Versuchen derselben Gruppe mit Ausnahme der mit dem Sternchen bezeichneten unmittelbar aneinander verglichen.

Es sei hier noch bemerkt, dass der Zeitpunkt des Verschwindens der Jodreaction nicht genau wahrgenommen werden kann, da bei dem sehr allmählichen Uebergange der rothen Färbung in die ursprüngliche der Jodlösung eine geringe Bräunung der Jodlösung nicht leicht erkannt werden kann, besonders wenn unauflösbare Stärkekörner, die man immer mittelst des Mikroskopes unter den sogenannten Tegumenten erkennt, eine grünliche Färbung veranlassen. Besser vergleichbar ist der rothe Ton der Jodreaction.

Der Vergleichung wegen, und um diesen Abschnitt zu vervollständigen lasse ich hier die Versuche folgen, welche Habich in einem mit Dampf geheizten Bottich mit Gerstenmalzmaische bei verschiedenen Temperaturen anstellte. Derselbe fand, dass die Jodreaction in der Maische

bei 65°	nach 35 M.
69°	- 20 M.
71°	- 30 M.
75°	- 50 M.

Obwohl hier die Menge der Diastase zur Menge der Stärke in einem sehr günstigen Verhältnisse steht, was sich aus dem raschen Verlaufe der Reaction und auch aus dem Umstande ergibt, dass das Malz ausser der eigenen Stärke noch sehr leicht viermal so viel Stärke verzuckern kann, so ist doch die Schwächung der Diastase bei 70° schon so bedeutend, dass sie eine Verlangsamung der Reaction bewirkt.

2. Nach dem vollständigen Verschwinden der Jodreaction ist die Zuckerbildung der Hauptsache nach vollendet, indem eine längere Einwirkung der Diastase nur noch geringe Mengen Zucker zu bilden vermag.

Zu demselben Resultate ist auch Musculus gelangt, und ich verweise in dieser Beziehung auf seine Abhandlungen in Dingl. pol. J. 158 und 164. Die Angabe Payen's (Dingl. pol. J. 164), dass die durch viermaliges Fractioniren in Zeiträumen von 2¹/₂ St. erhaltenen Producte 17,9, 20,9, 25,8, 26 p.C. Zucker der Trockensubstanz enthielten, widerspricht nicht dem eben angeführten Resultate, da Payen nicht angiebt, ob bei seinem Versuche die Jodreaction verschwand und wann.

Dieser Versuch zeigt bloß, dass die Reaction unter Umständen, die im ersten Abschnitte dieser Abhandlung erörtert wurden, sehr in die Länge gezogen werden kann. Die von mir in dieser Richtung gemachten Versuche sind in der hier folgenden Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II.

Bezeichnung der Versuche	I.		II.		III.		IV.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.	A.	B.
Verschwinden der Jodreact.	3/4 St.		1 St.		65 M.		1 ³ / ₄ St.	
Dauer der Einwirkung für jeden Antheil im Ganzen	3/4 St.	1 ³ / ₄ St.	1 St.	2 ¹ / ₄ St.	65 M.	4 ¹ / ₄ St.	1 ³ / ₄ St.	2 ³ / ₄ St.
Temperat. der Einwirkung in C.	50	50	50	50	40	40	70	70
Zuckerprocent. vom gesammten Extract	47,9	47,7	47,6	49,1	49,8	52	35,7	36,4

Bemerkungen. Die Materialien für diese Versuchsreihe waren dieselben wie für die erste. Der Zuckergehalt wurde mittelst der Fehling'schen Kupferlösung unter Beobachtung der in Fresenius' quantitativer Analyse angegebenen Versuchsmassregeln bestimmt. Der Extractgehalt wurde aus der Dichte nach der Balling'schen Tafel berechnet. In derselben Weise geschahen die gleichen Bestimmungen auch in den später angeführten Versuchen. Die in der Tabelle mit B bezeichneten Antheile wurden nach dem Verschwinden der Jodreaction von A abgossen und weiter erwärmt. Bei der Berechnung der Zuckerprocente wurde der Zuckergehalt des zugesetzten Malzextractes nicht in Anrechnung gebracht, da es sich hier nicht um die Ermittlung des aus der Stärke entstandenen Zuckers handelte, sondern nur um die Zunahme des Zuckers nach fortgesetzter Einwirkung.

Obwohl die Einwirkung nach dem Verschwinden der Jodreaction mit Ausnahme des III. Versuches nur eine Stunde gedauert hatte, so ist doch deutlich zu ersehen, welch geringen Erfolg eine länger fortgesetzte Einwirkung erwarten lässt. Wenn bis zum Verschwinden der Jodreaction in der Zeit von einer Stunde bis an 50 p.C. Zucker entstehen (Versuch III) und in den nachfolgenden $3\frac{1}{4}$ Stunden nur noch 2 p.C., so ist wohl beim Verschwinden der Jodreaction die Umwandlung der Stärke der Hauptsache nach als vollendet anzusehen.

Die Ursache dieser geringen Zuckerbildung nach dem Verschwinden der Jodreaction ist nicht in einer Erschöpfung der Diastase zu suchen, da neu zugesetzte Stärkemengen mit derselben Diastase rasch umgewandelt wurden. (Vergleiche die oben angeführte Abhandlung von Musculus.)

3. Bei allen Temperaturen von etwa 60° bis Null herab entstehen bei Anwendung sehr verschiedener Mengen Diastase stets 50 bis 53 p.C. Zucker von dem aus der Stärke gewonnenen (saccharometrisch bestimmten) Extracte.

Nimmt man an, dass die Stärke in ein Aequivalent Zucker und ein Aequivalent Dextrin umgewandelt wird, so ergibt die Rechnung 52,6 p.C. Zucker vom gewonnenen Producte. Von dieser Zahl weichen die gefundenen Zuckermengen nur so wenig ab, dass die geringen Unter-

schiede theils in den Versuchsfehlern der haiklen Zuckertitrirung, theils in der nicht hinreichend lange fortgesetzten Einwirkung der Diastase liegen können.

Auch Payen giebt an, dass er bis 52,7 p.C. Zucker im Producte aus der Stärke erhalten habe, führt aber nicht die Umstände an, unter welchen dies stattfindet.

Die Angabe Payen's, dass bei 5° und 10° unter Null blos 38,2 p.C. Zucker entstehen, halte ich für unwahrscheinlich. Bei einem Versuche, den ich in einer Kältemischung anstellte, gefror ein Theil des Wassers, der flüssig gebliebene Theil zeigte Null Grad und die nach dem Verschwinden der Jodreaction geprüfte Lösung enthielt 52,7 p.C. Zucker.

Wenn demnach Payen's Angabe richtig ist, so findet eine Ausnahme von der allgemeinen Regel erst unter Null statt.

In der Tabelle III sind die bezüglichlichen Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle III.

	Stärke in Grammen lufttrocken	Gramme Wasser auf 1 Grm. Stärke	Gesamt-Extract in Grammen	Extract des Malzsauges in Grm.	Malzextract in Procenten der trockenen Stärke	Ganzer Zucker in Grammen	Zucker des zugesetzten Malzsauges	Temperatur der Einwirkung in C.	Dauer der Einwirkung	Verschwinden der Jodreaction	Zuckerprocente vom Stärke-Extract
I.	3	15	2,426	0,177	7	1,144	0,055	65	60 M.	30 M.	48,5
II.	3	20	2,979	0,499	20	1,450	0,158	60	30 M.	10 M.	52,1
	3	17	2,627	0,188	7,5	1,271	0,0596	60	80 M.	20 M.	49,7
III.	10 getr.	16	9,979	0,42	4,4	5,088	0,164	50—55	3 St.	nicht beob.	51,5
IV.	3	17	2,492	0,0625	2,57	1,25	0,0195	50	1 St.	1 St.	50,7
	3	17	2,860	0,5	21,2	1,36	0,156	50	10 M.	10 M.	51
V.	2,5	14	2,106	0,113	5,7	1,096	0,035	40	4 1/4 St.	65 M.	53,2
VI.	2	23	1,896	0,361	23,5	0,904	0,113	35	40 M.	40 M.	51,5
	3	23	2,762	0,451	19,5	1,356	0,141	30	1 St.	1 St.	52,6
VII.	3	23	2,100	0,451	19,5	1,011	0,141	0	23 St.	nicht beob. nach 18 St. keine	52,7

Bemerkungen. Nach geschehener Einwirkung wurden die Lösungen sogleich auf ihren Zuckergehalt geprüft, damit die Wirkung der Diastase, welche auch während des Versuchs bei gewöhnlicher Temperatur obzwar langsam fortschreitet, auf das Resultat so wenig als möglich Einfluss habe. Die Berechnung der Zuckerprocente in der letzten Rubrik geschah in folgender Weise: Vom Gesamtextract wurde der Extract des zugesetzten Malzauszuges subtrahirt, und so der aus der Stärke entstandene Extract gefunden; ebenso wurde der aus der Stärke entstandene Zucker gefunden, indem man vom ganzen Zucker den des Malzauszuges subtrahirte. Durch eine parallel gehende Erwärmung der Malzauszüge hat man sich überzeugt, dass die Zuckermenge derselben während der Einwirkung auf Stärke sich nicht änderte. Diese Vorsichtsmaßregel wurde durch den Umstand geboten, dass in den frischen Malzauszügen der Zuckergehalt allmählich zunimmt. So zeigte ein klar filtrirter Malzauszug nach 5 Stunden 25,6 p.C., am anderen Tage 26,7 und am dritten 31,2 p.C. Zucker. Um denselben Malzauszug länger benutzen zu können, wurden die Auszüge bei 2—5° aufbewahrt, da sie bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schnell sich trüben, sauer und unwirksam wurden.

Vergleicht man die in der letzten Rubrik verzeichneten Zuckerprocente, so sieht man unverkennbar, dass dieselben bei sehr abweichenden Mengen Diastase und Wasser einem constanten Werthe zustreben, der mit dem aus der Zerlegung der Stärke in ein Aequivalent Zucker und ein Aequivalent Dextrin berechneten von 52,7 p.C. entweder identisch ist oder von demselben nur wenig abweicht. Am besten stimmen mit diesem Werthe die Versuche überein, bei denen entweder wegen der bedeutenden Menge angewandter Diastase oder wegen der lange dauernden Einwirkung die Wirkung derselben am vollständigsten war. Der Versuch I weicht vom Mittelwerthe am meisten ab, da die Temperatur von 65° etwa die Grenze bezeichnet, bei welcher eine andere Wirkungsweise der Diastase beginnt.

4. Bei Temperaturen über 60° werden geringere Zuckermengen gebildet als bei niederen Temperaturen.

Wenn hier die Temperatur von 60° als die Grenztemperatur bezeichnet wird, so ist dies nicht in aller Strenge zu nehmen, da es sehr schwer ist durch den Versuch die Grenze genau zu fixiren.

Es ist bereits gesagt worden, dass von 60° an hinauf die Diastase wahrscheinlich durch Coagulirung theilweise unwirksam wird. Die Annahme einer Schwächung blos der Quantität nach reicht nicht aus zur Erklärung der That-
sache, dass bei diesen Temperaturen nach dem Verschwin-
den der Jodreaction weniger Procente Zucker gefunden
werden. Es ist dies vielmehr eine qualitativ verschiedene
Wirkung der Diastase bei hohen Temperaturen.

Die bei der Temperatur von 70° nach dem Verschwin-
den der Jodreaction gebildete Zuckermenge kann bis auf
etwa 27 p.C. sinken, und sorgt man dafür, dass der Malz-
auszug vor dem Zusatze zum Stärkekleister auf 70° vor-
gewärmt, und jede Abkühlung während des Versuches
vermieden wird, so erhält man stets Werthe, die von 27 p.C.
sich nicht weit entfernen. Wird jedoch diese Vorsicht
nicht angewendet, so erhält man sehr verschiedene Zucker-
mengen, die zwischen 27 und 53 p.C. liegen. Ich habe
bei den hierauf bezüglichen Versuchen, wenn ich die Ein-
wirkung der Diastase unterbrechen wollte, dieselbe durch
Aufkochen vernichtet, und erst dann die Lösung abgekühlt,
und weiter untersucht.

Erwägt man, dass bei sehr verschiedenen Mengen
Diastase gleiche nahe an 27 p.C. liegende Zuckermengen
gebildet werden, und die Flüssigkeit bei diesem Procent-
gehalte auf Jod nicht mehr reagirt, während bei den Tem-
peraturen unter 60° die Jodreaction erst bei einem Zucker-
gehalte von etwa 52 p.C. verschwindet, so erscheint die
Annahme vollkommen erwiesen, dass die Wirkung der
Diastase bei Temperaturen über 60° eine specifisch andere
ist als bei Temperaturen unter 60° .

Die als Minimum angegebene Zuckermenge von 27 p.C.,
bei der noch ein völliges Verschwinden der Jodreaction
eintritt, entspricht genau der Umwandlung der Stärke in
ein Aequivalent Zucker und drei Aequivalente Dextrin.
Bemerkenswerth ist der Umstand, dass in dem geringen
Temperaturintervalle von etwa 5° , nämlich von 65° bis 70° ,
die Zuckermenge einen Sprung von mehr als 20 p.C. macht.

222 Schwarzer: Ueber die Umwandlung

Diese Thatsache ist gewiss der Annahme günstig, dass die Umwandlung der Stärke nach Aequivalenten stattfindet.

Nachstehende Versuchsergebnisse bestätigen das eben Gesagte:

Tabelle IV.

	Kartoffelstärke lufttrocken in Grm.	Wasser auf 1 Grm. Stärke	Malzextract in Procenten der Stärke	Dauer der vorher- gegangenen Er- wärmung bei 70°	Temperatur der Einwirkung	Dauer der Einwirkung	Verschwinden der Jodreaction	Zuckerprocente vom Stärke- extract
I.	10	16	4,5	keine	65—70	1¼ St.	nicht beob.	35,9
	3	20	20	keine	70	8 M.	8 M.	45,6
II.	3	20	20	3 M.	70	40 M.	25 M.	28
	3	20	15	nur auf 70° vorge- wärmt	70	60 M.	30 M.	28,4
III.	3	20	10	¾ St.	70	1 St.	1 St.	26,9
	3	21	20	¾ St.	70	1 St.	30 M.	29,8
	3	34	40	¾ St.	70	¾ St.	15 M.	29,8
IV.	3	25	20	½ St.	70	30 M.	30 M.	28,4
	3	20	24	1 St.	70	45 M.	45 M.	28,9
	3	20	24	2 St.	70	3½ St.	3½ St.	28,7

Bemerkungen. In der Versuchsgruppe I. wurde beim 1. Versuch die Temperatur nicht sorgsam eingehalten und beim 2. Versuche wurde der kalte Malzauszug in den heissen Kleister gebracht, wodurch ein wiewohl kurz andauerndes geringes Sieden der Temperatur erfolgte, welches aber bei der raschen Reaction, bewirkt durch die grosse Menge Diastase, dennoch auf das Resultat von Einfluss war. Deshalb differiren die Zuckerprocente in dieser Versuchsgruppe so sehr von jenen in den nachfolgenden Versuchen.

In den Versuchsgruppen II, III und IV. sind die Unterschiede in den Zuckerprocenten unbedeutend, obwohl die Versuche unter so sehr verschiedenen Verhältnissen stattfanden. Man sieht dass die Resultate unabhängig sind von der Menge der angewandten Diastase und unabhängig von der Dauer der vorangegangenen Schwächung.

Im Allgemeinen dürften die hier gefundenen Zuckerprocente eher etwas zu hoch als zu niedrig sein, da in der hierzu angewandten Fehling'schen Lösung bei der directen Bestimmung des Kupfers durch Reduction mittelst

Zink in 10 Cc. statt 0,34639 Grm. nur 0,345 Grm. Kupfervitriol gefunden wurden. Ich habe die Resultate darnach nicht corrigirt, da die kleine Differenz im Kupfervitriolgehalt auch in den Versuchsfehlern der Analyse ihren Grund haben kann.

An diese Versuche reihen sich die Versuche von Musculus, welche ebenfalls bei der Temperatur von 70—75° angestellt wurden, und aus denen derselbe fand, dass stets doppelt soviel Dextrin als Zucker gebildet werde. Musculus hat somit etwas mehr Zucker gefunden als meine Versuche ergeben. Entweder hat Musculus die Temperatur von 70° nicht genau eingehalten, oder das Dextrin nicht vollständig in Zucker übergeführt; und da er die Dextrinmenge aus der daraus mittelst Schwefelsäure erzeugten Zuckermenge berechnet, eine geringere Menge Dextrin gefunden, oder das, was aus der Stärke neben Zucker entsteht, und was man als Dextrin bezeichnet, ist nicht ganz oder ohne Verlust durch SO₂ in Zucker überführbar. Letztere Annahme ist nach den Versuchen von O. Philipp (Zeitschr. anal. Chem. 1867, 471) die wahrscheinlichste.

Der bereits früher angeführte Versuch von Payen, in welchem derselbe nach 10 stündiger Einwirkung 26 p.C. Zucker fand, stimmt mit meinen Versuchen überein.

5. Durch längere Einwirkung der Temperatur von 70° wird der Malzauszug so verändert, dass er auch bei niederer Temperatur nur so wenig Zucker bildet wie bei 70°.

So wurden bei einem Versuche, bei welchem der Malzauszug durch eine halbe Stunde auf 70° erhalten wurde, als man denselben bei 50° einwirken liess, nach dem Verschwinden der Jodreaction 41 p.C. Zucker gefunden, während bei einem anderen Versuch, bei welchem ein durch eine Stunde bei 70° erhitzter Malzauszug bei 50° einwirkte, nach dem Verschwinden der Jodreaction nur 28,7 p.C. Zucker erhalten wurden.

6. Eine bei 70° bereitete Stärkelösung, die etwa 27 p.C. Zucker enthält, kann durch Anwendung ungeschwächter Diastase bei niedrigeren

Temperaturen leicht auf etwa 52 p.C. Zucker gebracht werden.

Davon habe ich mich durch Versuche mehrfach überzeugt.

Es kann somit, wie dies auch Payen nachwies, das Dextrin durch Diastase in Zucker übergeführt werden.

7. Die äusseren Erscheinungen bei der Umwandlung der Stärke bei verschiedenen Temperaturen sind einigermassen verschieden. Bei höheren Temperaturen, so namentlich bei 70° scheiden sich die unaufgelösten Stärkereste, die sogenannten Tegumente, in einzelnen zusammengeballten bräunlich gefärbten Flocken ab, während bei niederen Temperaturen (etwa von 50° an) zarte weisse Flocken erscheinen, die sich von der ganz klaren Flüssigkeit in einer Schicht am Boden absetzen.

8. Es ist allgemein bekannt, dass eine bestimmte Menge Diastase nur eine begrenzte Menge Stärke umzuwandeln vermag, dass also mit der Umwandlung der Stärke eine parallel gehende Umwandlung der Diastase stattfindet, wodurch diese unwirksam gemacht wird. Die Reaction ist den gewöhnlichen chemischen Vorgängen vergleichbar, bei denen die auf einander wirkenden Stoffe in neue Verbindungen eingehen.

Die umgewandelte unwirksam gewordene Diastase scheint eine besondere Neigung zu haben sich in Flocken abzuscheiden.

Diese Erscheinung kann man in folgender Weise beobachten:

Lässt man Diastase auf Stärkekleister bei 70° so lange einwirken bis die Lösung mit Jod rothbraun reagirt, und kocht dann auf, um die weitere Wirkung der Diastase zu unterbrechen, so kann man durch Filtrirung eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, die noch viel in Zucker überführbares Dextrin enthält. Wird diese klare Flüssigkeit mit ganz klarem Malzauszug zusammengebracht, so findet Zuckerbildung statt, die man bei jeder Temperatur bewirken kann. Lässt man nun die Zuckerbildung bei Temperaturen unter 50°, bei welchen der Malzauszug

für sich nicht getrübt wird, sich vollziehen, so bemerkt man nach einigen Stunden, dass sich eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages am Boden von der ganz klaren Flüssigkeit absondert, während dies weder in dem Malzauszuge noch in der Stärkelösung für sich unter ganz gleichen Umständen stattfindet.

Dieser Niederschlag ist vielleicht das durch Abgabe von Wasser an das Dextrin umgewandelte und dadurch zum Coaguliren geneigte diastatische Albuminat.

Anfangs glaubte ich, dass der Niederschlag während der Zuckerbildung sich bilde, doch konnte ich dies nie sicher beobachten. Eine deutlich wahrnehmbare Abscheidung des Niederschlages findet jedenfalls erst nach Vollendung der Zuckerbildung statt.

Diese Erscheinung dürfte einiges Interesse für die Pflanzenphysiologie haben, indem sich dieselbe da, wo im Pflanzenkörper eine Verflüssigung der Stärke stattfindet, geltend machen muss, und vielleicht zum Zellenbildungsprozesse eine Beziehung hat. Bisher hat man blos auf die Umwandlungsproducte der Stärke die Aufmerksamkeit gelenkt und das Umwandlungsproduct der Diastase ganz ausser Acht gelassen, weil man es ebenso wenig wie die Diastase selbst abscheiden und untersuchen konnte.

Vielleicht gelingt es auf dem eben bezeichneten Wege durch die Untersuchung des Niederschlages etwas Näheres über die so wenig gekannte Diastase zu erfahren.

9. Da das Gewicht des Zuckers in dem Umwandlungsproducte der Stärke unter sehr verschiedenen Umständen ein constantes ist, so könnte man dadurch veranlasst werden, der Ansicht *Musculus'* beizutreten, dass die Stärke nach Art der Glucoside nach Aequivalenten in Zucker und Dextrin sich spalte.

Dieser Annahme steht der Umstand entgegen, dass man bei Temperaturen unter 60° eine Spaltung in ein Aequivalent Zucker und ein Aequivalent Dextrin, bei Temperaturen über 70° in ein Aequivalent Zucker und drei Aequivalente Dextrin annehmen müsste; ferner die Thatsache, dass eine bei 70° bereitete zuckerärmere Lösung

in eine an Zucker reichere durch Diastase umgewandelt werden kann.

Guérin-Vary und später Payen haben nachgewiesen, dass wenn der Zucker durch Gährung in Alkohol verwandelt wird, das zurückbleibende Dextrin wieder theilweise und so allmählich ganz in Zucker übergeführt werden kann. Hält man nun Alles zusammen, so hat man mehr Grund anzunehmen, dass der Zucker erst aus dem Dextrin durch Aufnahme von Wasser entstehe, welches die Diastase abgibt, und dadurch unwirksam wird; dass aber die bei hoher und niederer Temperatur entstehenden verschiedenen Umwandlungsproducte der Diastase mit verschiedenen Zuckermengen sich ins Gleichgewicht setzen, welches Gleichgewicht stets wieder hergestellt wird, wenn es durch Entfernung des Zuckers gestört wurde. Dieses Verhalten ist wohl eigenthümlich, doch aber nicht ganz vereinzelt. Ich will hier nur auf die Ozonbildung hindeuten. Bekanntlich ist es nicht möglich, eine gewisse Menge Sauerstoff ganz in Ozon umzuwandeln, wenn das gebildete Ozon nicht fortgeschafft wird.

Nutzanwendungen. Die Umwandlung der Stärke mittelst Diastase ist die Grundlage der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, es ist daher für diese Gewerbe die vollständige Kenntniss dieser Umwandlung von Wichtigkeit.

Die Verschiedenheit der Biere ist zunächst durch die Art der Würzebereitung bedingt, und letztere veranlasst neben anderen minder bekannten Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Würze auch ein variables Verhältniss des Zuckers zum Dextrin.

Nach den Versuchen von Gschwändler enthalten nach verschiedenen Methoden — Decoction, Bock, Satz-Verfahren, sogenanntem engl. Verfahren, mit Stärkezusatz und Infusion — bereitete Würzen auf einen Gewichtstheil Zucker 1,17 bis 1,74 Dextrin, das ist 46,1 bis 36,5 p.C. Zucker im Umwandlungsproducte der Stärke. Man sieht daraus, dass bei keiner Methode die grösstmögliche Zuckermenge gebildet wird. Uebrigens bin ich der Ansicht, dass bei derselben Bereitungsweise das Resultat ein verschiedenes

sein wird, wenn die Temperatur, die Dauer ihrer Einwirkung, und die Menge der wirksamen Diastase abgeändert wird. Und gerade in diesen Punkten erlaubt man sich häufig Abweichungen; so werden beim Dickmaischverfahren bisweilen zwei, bisweilen drei Maische gekocht, es wird bei verschiedenen Temperaturen abgemaischt und die Endtemperatur durch verschieden abgestufte Steigerung der Temperatur erreicht, so wird beim Infusionsverfahren Wasser von verschiedenen Temperaturen angewendet. Deshalb ist es höchst wahrscheinlich, dass die von Gschwändler gefundenen Zahlen für die verschiedenen Methoden der Würzebereitung nicht charakteristisch sind, und nur für die ganz speciellen Bereitungsweisen der Versuche gelten, welche leider Gschwändler in seiner Arbeit nicht näher beschreibt.

Wollte man die variablen Zuckermengen der Würze auf ihren Grund zurückführen, so müsste man nicht so sehr der Methode als vielmehr den während des Processes vorkommenden Temperaturen, der Zeit ihrer Einwirkung und den wirksamen Mengen der Diastase die Aufmerksamkeit zuwenden.

In welcher Weise die grösste und kleinste Menge Zucker in der Würze erzeugt werden könne, lässt sich aus der Wirkungsweise der Diastase leicht angeben, da es aber noch nicht ermittelt ist, welchen Einfluss die Zuckermenge auf die Güte des Bieres hat, und welches Verhältniss das günstigste ist, so erscheint es als zwecklos auf diesen Gegenstand weiter einzugehen.

Wenden wir uns nun zu der Betrachtung der Wirkungsweise der Diastase bei der Alkoholbereitung. Hier handelt es sich einzig und allein darum, dass sämtliche Stärke des verwendeten Materials in Alkohol übergeführt werde, und dies kann doch nur durch eine mit der Gährung Schritt haltende Nachwirkung der Diastase erreicht werden. Seit Reischauer und Gschwändler nachgewiesen haben, dass das Dextrin bei der Biergährung theilweise in Alkohol übergehe, hat sich die Ansicht verbreitet, dass

das Dextrin vergährbar sei, während Payen auf Grund seiner Versuche das Dextrin als unvergährbar erklärt.

Dieser Widerspruch wird gehoben, wenn man annimmt, und bei der ungekochten Branntweinmaische ist es gewiss der Fall, dass die Diastase während der Gährung fortwirkt, und dass ihrer Wirkungsweise entsprechende Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin immer wieder herstellt, wenn es durch Umwandlung des Zuckers in Alkohol gestört wurde, wodurch allmählich sämtliches Dextrin in Zucker und dieser in Alkohol umgewandelt wird.

Bei der gekochten Bierwürze ist zwar die Malzdiastase unwirksam geworden; bei allgemeiner Verbreitung diastatisch wirkender Stoffe ist aber die Annahme keineswegs gewagt, dass die sprossende Hefe, wenn auch im geringen Grade diastatisch wirken, und so bei der langen Dauer der Biergährung einen Theil des Dextrins in Zucker und Alkohol umwandeln könne. Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, da Hallier nachwies, dass Schimmelsporen (von *Penicillium crustaceum*), aus denen sich Hefe bildet, Stärkekleister zu verflüssigen vermögen.

Wenn die vollständige Vergährung der Maische hauptsächlich von der Nachwirkung der Diastase abhängt, so ist es wohl von der grössten Wichtigkeit, jede Schwächung der Diastase zu vermeiden. Es ist gezeigt worden, dass bei 60° wahrscheinlich, bei 65° aber bestimmt eine Schwächung der Diastase stattfindet, dass ein durch 1 Stunde bei 65° erhitzter Malzauszug bei niederen Temperaturen langsamer wirkt als ein Viertel eines ungeschwächten Auszuges, und dass bei 70° der Auszug sogar eine solche Veränderung erleiden kann, dass derselbe bei niederen Temperaturen statt mit 52 nur mit 27 p.C. Zucker sich ins Gleichgewicht setzt.

Daraus ist ersichtlich, dass es hauptsächlich darauf ankommt, beim Gahrbrennen der Maische eine möglichst niedrige, 65° nicht übersteigende Temperatur einzuhalten.

Es hat sich auch bereits die Praxis in diesem Sinne ausgesprochen, so sagt Dr. Jul. Otto in seiner Branntweinbrennerei: „Die meisten Erfahrungen stimmen darin

überein, dass eine Temperatur von 48° bis 50° R. eine grössere Ausbeute ermögliche. Die grössere Ausbeute wird durch die stärkere Vergärfähigkeit einer bei niederen Temperaturen gahrgebrannten Maische bedingt“.

Diese Erfahrungen stimmen mit meinen Versuchen vollkommen überein.

Weiter sagt Otto „die Temperatur von 52 bis 53° R. ist die gewöhnlichste Maischtemperatur“. Diese Temperaturen dürften jedoch schon zu hoch sein besonders, wenn sie länger einwirken. Wenn auch bei diesen Temperaturen gute Resultate erzielt werden, so ist es dem Umstande zuzuschreiben, dass stets mehr Malz angewendet wird, als absolut nothwendig ist, und dass somit trotz der erfolgten Schwächung doch hinreichend viel Diastase für die Gährung wirksam bleibt.

Da bei höheren Temperaturen die Verflüssigung der Stärke besser vor sich geht, so wäre es vielleicht angezeigt, die Temperatur anfänglich auf 52° R. zu bringen, und nach erfolgter Verflüssigung der Stärke durch kaltes Wasser auf 48° R. herabzusetzen, oder einen Theil des Malzschrotes bei 52° R. und den Rest bei 48°—50° R. einwirken zu lassen. Darüber können nur sorgfältig angestellte Einmaischversuche entscheiden.

Wie lange die Maische dem Zuckerbildungsprocesse überlassen bleiben soll, zeigt die Jodreaction am sichersten an. Nach dem Verschwinden der Jodreaction ist ein längeres Stehen von wenig Erfolg, und nicht im Verhältniss zu der Zeitverschwendung, besonders da, wo es aus Rücksichten der Besteuerung wie in Oesterreich darauf ankommt, die Zeit möglichst wirthschaftlich zu verwenden.

Je höher die Temperatur ist, bei der die Gährung stattfindet, desto rascher verläuft die Gährung, aber desto rascher erfolgt auch die Umwandlung des Dextrins. Bei Temperaturen von 30° und darüber, wie sie bei kräftigen Gährungen vorkommen, wirkt die Diastase noch sehr energisch ein. (Siehe Tab. I.)

Damit die Umwandlung des Dextrins in Zucker während der Gährung von der Alkoholbildung nicht über-

holt werde, wird je nach der Temperatur bei der Gährung, und je nach der Raschheit des Verlaufes derselben eine grössere oder geringere Menge Diastase erforderlich sein, die für gegebene Fälle durch Versuche zu ermitteln sein wird, damit mit dem Malze weder zu sparsam noch zu verschwenderisch umgegangen werde.

Nachdem nun die Hauptrücksichten angegeben wurden, um deren wegen die Wirksamkeit der Diastase möglichst ungeschwächt erhalten werden soll, will ich zum Schlusse noch auf einen Umstand hindeuten, der auch von einiger Wichtigkeit für die Vergährbarkeit der Maische zu sein scheint.

Es ist gesagt worden, dass ein klarer Malzanszug bei 60° sich deutlich trübt, und desto mehr getrübt wird je höher die Temperatur steigt. Es gehen da lösliche Albuminate in die unlösliche Form über. Da aber ohne Zweifel gelöste Albuminate besser als Nahrungsstoffe von der Hefe assimilirt werden können, als coagulirte, so dürfte auch aus diesem Grunde eine niedrigere Einmaischtemperatur für die Vergährbarkeit der Maische von Nutzen sein. Bei der Fabrikation der Presshefe erhält man die grösste Ausbeute an Hefe, wenn unter sonst gleichen Umständen beim Einmaischen die Temperatur von 60—63° eingehalten wird. Welchen Antheil an der Mehrausbeute die wirksam gebliebene Diastase hat, lässt sich nicht wohl angeben.

Ueber Glaukopyrit, ein neues Mineral;

von

Prof. F. Sandberger.

Auf einer Reise durch Spanien besuchte Herr Dr. Schierenberg aus Würzburg die Gruben von Guadalcanal in Andalusien und brachte mehrere Stücke von grossblättrigem Kalkspath mit, in welchem verschiedene Erze eingewachsen waren, die er mir zur Untersuchung freundlichst anvertraute. Ausser derbem und in der Combination

$+\frac{O}{2} \cdot \infty O \infty \cdot + \frac{2O_2}{2} \cdot - \frac{2O_2}{2}$ krystallisirtem Fahlerze und lichtigem Rothgültigerze, sowie sparsamen Büscheln von strahligem Antimonglanz fand sich ein neues Mineral und zwar in weit grösserer Menge als die anderen Erze. Dasselbe bildet nierenförmige Aggregate, die aus sehr dünnen Schalen von Kalkspath, sehr selten mit solchen von Rothgültigerz wechseln. Diese Nieren stecken, wie erwähnt, ganz in grossblättrigem Kalkspath. Wird dieser durch Essigsäure oder verdünnte Salzsäure entfernt, welche das Erz nicht angreifen, so erscheint die Oberfläche von zahllosen, meist sehr kleinen, kammartig zusammengehäuften Krystallen gebildet, deren Form schwer näher zu bestimmen ist. Nur selten erkennt man die grösseren mit der Lupe soweit deutlich, dass als Grundtypus derselben ein Durchkreuzungs-Zwilling zweier flachen, rhombischen Tafeln, vermuthlich der Combination $\infty \bar{P} \infty \cdot \infty P \cdot m \bar{P} \infty$ angehörend erscheint, welcher vollkommen den Habitus eines Weissbleierz-Zwillings ähnlicher Combination besitzt, doch lassen sich auch Drillinge bestimmt erkennen.

Während die feinkörnigen Massen nur schimmern und erst auf dem Strich glänzend werden, zeigen die hier als $\infty \bar{P} \infty$ und ∞P interpretirten Flächen der Krystalle starken Metallglanz. Die Farbe des Minerals ist licht bleigrau ins Zinnweisse, der Strich graulichschwarz, die Härte 4,5. An der Luft läuft das Mineral nur langsam mit schwärzlicher, später mit gelbbraunen und blauen Farben an. Von Verwitterungsproducten bemerkt man auf Klüften gelbbraune, warzige Massen von arsensaurem Eisenoxyd und weisse Kugeln von Pharmakolith.

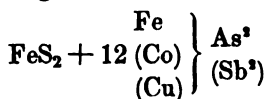
In der Glühhitze sublimirt Arsen und sehr wenig Schwefelarsen. Vor dem Löthrohre auf Kohle entwickelt sich aus der leicht unter Kochen schmelzenden Probe überwiegend arsenige Säure, doch bemerkt man auch sehr deutlich antimonige Säure als Beschlag. Die nach dem Rösten mit Soda reducirte Probe hinterlässt Kupferflimmer in einer stahlgrauen, sehr stark magnetischen Schlacke. Die Boraxperle ist blau mit einem starken Stich ins Grüne.

In Salzsäure ist das Mineral unlöslich, löst sich aber leicht unter Hinterlassung von Antimonsäure in Salpetersäure zu einer licht grünlichen Flüssigkeit. Qualitativ wurden nachgewiesen: Arsen, Eisen, Antimon, Kobalt, Schwefel, sowie wenig Kupfer. Letzteres kann nicht von beigemengtem Fahlerz herrühren, da dieses durch sorgfältiges Aussuchen gänzlich entfernt worden war.

Zur quantitativen Analyse, welche Herr R. Senfter im Laboratorium des Herrn Dr. Petersen auszuführen die Güte hatte, konnte eine reichliche Menge des reinen Minerals vom specifischen Gewichte 7,181 verwendet werden. Sie ergab:

Schwefel	2,36
Arsen	66,90
Antimon	8,59
Eisen	21,38
Kobalt	4,67
Kupfer	1,14
	100,04.

Zu Folge dieser Zusammensetzung gehört das neue Erz in die Gruppe des Arseneisens und schliesst sich zunächst an ein von mir vorläufig mit Breithaupt's Geyerit zusammengestelltes Mineral von Wolfach¹⁾ an. Mit diesem stimmt indess weder Form und Härte, noch specifisches Gewicht und Farbe überein. Ausserdem findet sich in dem neuen Erze ein Gehalt an Kupfer, welcher dem Geyerit fehlt und bis jetzt innerhalb der Gruppe nur in dem von G. Rose und mir²⁾ näher untersuchten Arsenkobaltheisen beobachtet worden ist. Eine Vereinigung mit Geyerit ist demnach unstatthaft und ich werde daher den Namen Glaukopyrit für das Erz von Guadalcanal annehmen. Die Zusammensetzung lässt sich durch die Formel³⁾:



¹⁾ Jahrb. Min. 1869, 315 f.

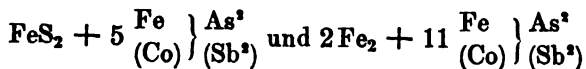
²⁾ Jahrb. Min. 1860, 410.

³⁾ Alte Atomgewichte. (D. Red.)

ausdrücken, welche in hundert Theilen nach Berechnung des Kupfers und Kobalts auf Eisen und des Antimons auf Arsen giebt:

Schwefel	2,47
Arsen	69,45
Eisen	28,08

während das Mineral von Wolfach zwischen den Formeln



schwankt.

Der Glaukopyrit kommt zu Guadalcanal in ganz analoger Weise vor, wie der kobalthaltige Geyerit zu Wolfach, um so merkwürdiger erscheint die Verschiedenheit beider Körper, die schwerlich lange die einzigen antimon- und kobalthaltigen Mittelglieder zwischen Arseneisen und Arsenkies bleiben werden.

Ueber einige neue Abkömmlinge aromatischer Amidosäuren;

von

Peter Griess.

Die Uramidobenzoesäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3^1)$ — was immerhin auch deren rationelle Constitution sein mag —, lässt sich als ein Analogon des sogen. Phenylharnstoffs betrachten, da beide Körper ganz nach derselben Reaction entstehen und auch, soweit bis jetzt bekannt, vollkommen übereinstimmende Zersetzungen erleiden.

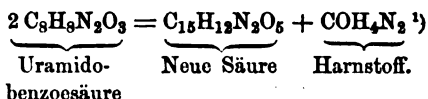
In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass diese Säure, wenn man sie eine

¹⁾ Vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 2, 434.

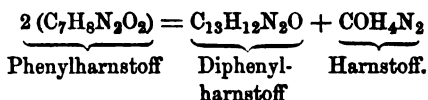
²⁾ Zeitschr. f. Chem. [2] 4, 650.

234 Griess: Ueber einige neue Abkömmlinge

Zeit lang auf 200° erhitzt, nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Der Phenylharnstoff (Carbanilamid) verhält sich auch in dieser Beziehung der Uramidobenzoessäure ganz analog. Es ist nämlich bekannt, dass derselbe durch bloßes Erhitzen in Diphenylharnstoff (Carbanilid) übergeführt werden kann, eine Umsetzung, welche mit der obigen genau übereinstimmt:



Man hat die Constitution des Diphenylharnstoffs durch

die Formel $\text{C}_6\text{H}_5, \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{C}''\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5, \text{N} \\ \text{H} \end{cases}$ ausgedrückt, und in Uebereinstimmung hiermit würde demnach der Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$

die rationelle Formel $\text{C}_7\text{H}_5, \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{C}''\text{O} \text{ O}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_5, \text{N} \\ \text{H} \text{ O}_2 \end{cases}$ zukommen. Ich möchte für diese Säure den Namen Carboxamidobenzoessäure vorschlagen.

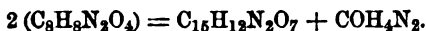
Carboxamidosalicylsäure.

Wird Harnstoff mit Amidosalicylsäure zusammengeschmolzen, so entsteht, wie ich schon früher kurz angegeben habe²⁾, eine aus heissem Wasser in weissen Blättchen krystallisirende Säure. Die Zusammensetzung dieser Säure, welche ich Uramidosalicylsäure nenne, entspricht

¹⁾ Natürlich erhält man bei der angegebenen Temperatur nicht Harnstoff selbst, sondern grösstentheils flüchtige Zersetzungsproducte desselben.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 47.

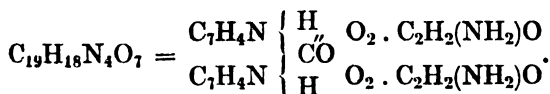
der Formel $C_8H_8N_2O_4$. Beim Erhitzen auf 200° erleidet sie eine ganz ähnliche Zersetzung wie die Uramidobenzoensäure:



Die so entstehende Säure $C_{15}H_{12}N_2O_7 = \begin{matrix} C_7H_7N \\ C_7H_7N \end{matrix} \begin{Bmatrix} H \\ CO \\ H \end{Bmatrix} \begin{matrix} O_3 \\ O_3 \end{matrix}$,

welche ich als Carboxamidosalicylsäure bezeichne, ist wie die Carboxamidobenzoensäure selbst in kochendem Wasser und Alkohol fast unlöslich. Versetzt man ihre mit Thierkohle entfärbte ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sie sich fast vollständig in weissen mikroskopischen Nadeln aus. Salze dieser Säure habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.]

Carboxamidohippursäure.

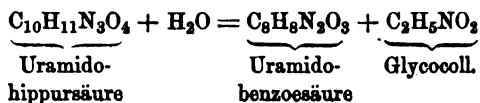


Diese Säure bildet sich, jedoch immer nur in sehr geringer Menge, beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Amidohippursäure. Sie löst sich in heissem Wasser, obwohl schwer, auf und krystallisirt daraus in schmalen glänzenden Blättchen oder auch in sechsseitigen Täfelchen. Ihr Bariumsalz krystallisirt in weissen Nadeln und ist nach der Formel: $C_{19}H_{16}N_4O_7$, Ba zusammengesetzt.

Ich habe angegeben, dass diese Säure bei der in Rede stehenden Reaction stets nur in untergeordneter Menge gebildet wird. Als Hauptproduct erhält man dabei immer die der Uramidobenzoensäure und Uramidosalicylsäure entsprechende Uramidohippursäure, deren Zusammensetzung durch die Formel: $C_{10}H_{11}N_3O_4$ ausgedrückt wird. Diese letztere Säure ist besonders in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen Warzen (nicht in rhombischen Tafeln, wie ich früher glaubte).

Ihr Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, welchem die Formel: $C_{10}H_{10}N_3O_4$, Ag zukommt.

Merkwürdiger Weise gelingt es nicht, diese Säure durch Erhitzen in die vorerwähnte Carboxamidohippursäure überzuführen. Kocht man dieselbe längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sie sich nach folgender Gleichung:



Ueber Persulfocycansäure und Pseudo-schwefelcyan;

von

L. Glutz.

Persulfocycansäure.

Thatsachen, welche über die chemische Constitution der Persulfocycansäure (Ueberschwefelblausäure, Xanthanwasserstoffsäure, $C_2S_3N_2H_2$) Aufschluss geben, liegen, meines Wissens, bis jetzt nicht vor. Ihre Entstehung ist vor Jahren von Wöhler, Liebig und Völckel eingehend untersucht worden. Die damaligen Arbeiten haben ausserdem die empirische Formel und den sauren Charakter der Verbindung festgestellt.

Ich habe die Persulfocycansäure der Einwirkung reducirender Mittel ausgesetzt. Sie erfährt dabei eine vollständige Umwandlung, wie aus Nachfolgendem hervorgeht.

Die Persulfocycansäure wurde aus Rhodankalium mit Salzsäure dargestellt. Die Schwerlöslichkeit derselben in Wasser macht die Reinigung grösserer Mengen der Säure durch Umkrystallisation langwierig. Man gelangt schneller zu einem reinen Präparat, wenn man die rohe vom Chlorkalium befreite Masse in concentrirtem Ammoniak auflöst, die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem 15—20fachen Volumen Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit verdünnter heisser Salzsäure ausfällt. In wenigen Secunden geseht

das Ganze zu einem dichten Netzwerk langer, dünner Nadeln, die einen lebhaften Goldglanz besitzen.

Zwanzig Gramme der so gereinigten und getrockneten Substanz wurden nach derselben Weise mit nascirender Jodwasserstoffsäure behandelt, wie bei der Darstellung des Rhodanäthylsulfinjodürs (dies. Journ. [2] 1, 108) angegeben ist. Während der heftigen Einwirkung entweicht aus dem oberen Ende des Kühlrohres Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, der sich zum Theil verdichtet. Zuletzt wird das Gemisch erhitzt, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. In der von dem rothen Phosphor abgegossenen Lösung befindet sich eine jodhaltige Verbindung, die nach gehöriger Concentration in grossen schuppenartig aneinander gelagerten Krystallen auf dem Boden des Gefässes sich absetzt. Dieselben wurden auf Gypsplatten von der stark sauern Mutterlauge befreit und zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

I. 1,131 Grm. Substanz gaben $0,2588 \text{ H}_2\text{O} = 0,02874 \text{ H}$
und $0,2473 \text{ CO}_2 = 0,06744 \text{ C}$.

II. 0,6049 Grm. Substanz gaben $0,7123 \text{ BaSO}_4 = 0,097827 \text{ S}$.

Die Formel $\text{CSH}_5\text{N}_2\text{J}$

	verlangt	gefunden
C	5,89	5,96
H	2,45	2,54
S	15,68	16,17.

Um den Nachweis zu liefern, dass die im Kühlrohr angesammelte leicht flüchtige Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff ist, habe ich dieselbe mit einer stark alkoholischen Kalilösung zusammengebracht. Es schied sich sofort das an Farbe, Geruch und Kupferreaction leicht erkennbare xanthogensaure Kali aus.

Wenn man den Schwefelwasserstoff als Reductionskörper des Schwefelkohlenstoffes gelten lässt, so giebt folgende einfache Gleichung ein Bild der Umwandlung:



Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Sie ist ein jodwasserstoffsäures Salz und zwar

zeigten die wenigen Reactionen, welche sich damit anstellen liessen, deutlich genug, dass es jodwasserstoffsaurer Schwefelharnstoff: $\left. \begin{array}{l} \text{CSH}_2\text{N} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N, HJ}$ war. Ihre wässrige Lösung gab mit AgNO_3 einen neben dem Jodsilber deutlich sichtbaren, aus seideglänzenden Nadeln bestehenden voluminösen Niederschlag, ähnlich wie der freie Schwefelharnstoff nach Reynolds.

Nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure wirkt auf die Persulfocyansäure wie Jodphosphor ein. Es entsteht neben Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff chlorwasserstoffsaurer Schwefelharnstoff: $\left. \begin{array}{l} \text{CSH}_2\text{N} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N, HCl}$.

Die gelbe Masse der Persulfocyansäure färbt sich während der lebhaften Einwirkung ziegelroth und verschwindet nach und nach ganz. Die heisse, von dem unverbrauchten Zinn abgessene Lösung scheidet beim Erkalten ein verhältnissmässig schwerlösliches Zinndoppelsalz aus, welches in strahligen Krystallgruppen die ganze Flüssigkeit durchzieht. Dasselbe wurde in viel Wasser gelöst und daraus das Zinn mit H_2S entfernt. Beim Eindampfen hinterbleibt der chlorwasserstoffsaurer Schwefelharnstoff als eine weisse Krystallmasse, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung desselben entsteht ein rother Niederschlag. Dieses Platindoppelsalz besitzt dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften wie das Platindoppelsalz von Reynolds aus dem freien Schwefelharnstoff.

0,5466 Grm. Substanz gaben 0,2248 Grm. Pt entspr. 43,50 p.C. Pt
Reynolds fand 43,18 „ „

Nach den Angaben Reynolds (Ann. Chem. Pharm. 150, 224) verbindet sich der Schwefelharnstoff direct nicht mit Salzsäure. Indirect gelingt die Vereinigung leicht.

Ich habe dieselbe zur Vergleichung mit dem Salz aus der Persulfocyansäure dadurch bewerkstelligt, dass ich die wässrige Lösung des aus Rhodanammonium dargestellten Schwefelharnstoffs mit einer frisch bereiteten überschüssige

Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung versetzte, und gleich nachher das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausfällte.

Das eingedampfte Filtrat hinterliess eine weisse Krystallmasse, welche sich als identisch mit derjenigen aus Persulfocycansäure erwies. Die Niederschläge, welche beide mit HgCl_2 , SnCl_2 , PtCl_4 , AgNO_3 und NO_3H gaben, lassen sich nicht von einander unterscheiden, und sind dieselben wie diejenigen der freien Basis.

Persulfocycansäure und Anilin.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Persulfocycansäure zu Anilin. Erhitztes Anilin löst ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an Persulfocycansäure auf. Zuletzt erstarrt die braungelbe Flüssigkeit zu einer grauen, teigartigen Masse, welche beim Erkalten ganz fest wird. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und von einem ungelösten kleinen Rest abfiltrirt. Die in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen ausgeschiedene Substanz gab nach fünfmal wiederholtem Umkrystallisiren übereinstimmende analytische Resultate auf die Formel: $\text{C}_8\text{S}_2\text{H}_9\text{N}_3$.

- I. 0,306 Grm. Substanz gaben $0,5116 \text{ CO}_2 = 0,157709 \text{ C}$
und $0,1263 \text{ H}_2\text{O} = 0,014033 \text{ H}$
- II. 0,2173 Grm. Substanz gaben $0,3617 \text{ CO}_2 = 0,098645 \text{ C}$
und $0,0885 \text{ H}_2\text{O} = 0,009834 \text{ H}$
- III. 0,2538 Grm. Substanz gaben $0,564 \text{ BaSO}_4 = 0,077459 \text{ S}$
- IV. 0,4309 Grm. Substanz gaben 67,67 Cc. N bei 0° und 760 Mm. B,
entspr. 0,084896 N.

		Gefunden			
	Verlangt	I.	II.	III.	IV.
C	45,50	45,59	45,39	—	—
H	4,26	4,60	4,52	—	—
S	30,33	—	—	30,52	—
N	19,90	—	—	—	19,70

Die Mutterlaugen enthalten neben etwas überschüssig angewandtem Anilin unkrystallisirbare Nebenproducte, welche nach Verjagung des Alkohols als zähe, braungefärbte Masse zurückbleiben. Die Bildung des krystallisirten Products verdeutlicht die beistehende Gleichung:



In Form von Schwefelwasserstoff ist der kleinste Theil des abgespaltenen Schwefels ausgetreten. Jedenfalls bemächtigt sich seiner das im Ueberschuss befindliche Anilin und bildet damit die in den alkoholischen Mutterlaugen restirenden amorphen Producte. Eine Beobachtung von Merz und Weith (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 341) constatirt, dass Anilin und Schwefel bei höherer Temperatur chemisch auf einander einwirken.

Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt sie in weisslichen rundlichen Körnern. Sie besitzt sowohl schwach basische wie saure Eigenschaften. — Ammoniak und Natronlauge lösen dieselbe schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen auf, und scheiden sie beim Ansäuern als weisse, flockige Masse wieder ab.

Mit Säuren vermag sie sich also direct nicht zu vereinigen. — Die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht aber, wenn man die Anilinsubstanz in eine verdünnte heisse Eisenchloridlösung einträgt und längere Zeit zum Kochen erhitzt. Bei fortgesetztem Kochen löst sich die klumpig zusammengeballte Substanz nach und nach auf, während die sonst helle Flüssigkeit trüb und undurchsichtig wird. Die erkaltende Lösung scheidet lange seidenglänzende Nadeln aus, deren Zusammensetzung mit der chlorwasserstoffsäuren Verbindung übereinstimmt.

I. 0,4142 Grm. Substanz gaben 0,593 CO_2 = 0,161727 C
und 0,1604 H_2O = 0,017822 H.

II. 0,5027 gaben = 0,06988 AgCl und 0,0084 Ag, entspr. 0,072647 Cl.

III. 0,374 Grm. Substanz gaben 0,7154 BaSO_4 = 0,098252 S.

Die Formel $(\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_2\text{N}_3)\text{HCl}$

	verlangt	gefunden		
		I.	II.	III.
C	38,80	39,04	—	—
H	4,04	4,30	—	—
S	25,91	—	—	26,27
Cl	14,84	—	14,45	—

Der Körper ist in warmem Wasser leicht löslich, er löst sich ebenfalls in wenig kaltem Wasser und krystallisirt gleich nachher in feinen Nadeln wieder heraus, welche zu ihrer Lösung mehr Wasser bedürfen.

Mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhält man auf dieselbe Weise das sehr leicht lösliche schwefelsaure Salz.

Die wässerige möglichst concentrirte Lösung der chlorwasserstoffsäuren oder schwefelsäuren Verbindung giebt mit PtCl_4 ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, mit HgCl_2 und SnCl_2 weisse, unter dem Mikroskop deutlich sichtbare Niederschläge.

Das oxalsaure Salz krystallisirt sehr bald auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak in langen glänzenden Nadeln aus.

Die mit Rhodankalium erhaltene ziemlich schwer lösliche Verbindung krystallisirt in orthorhombischen Formen und die ebenfalls schwer lösliche salpetersaure Basis in zu Warzen vereinigten Nadelchen.

Eine Verbrennung des salpetersauren Salzes

$\text{C}_8\text{S}_2\text{H}_9\text{N}_3, \text{NO}_3\text{H}$ ergab 34,86 p.C. C und 3,33 p.C. H. Erfordert werden 35,03 p.C. C und 3,56 p.C. H.

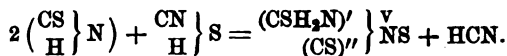
Um sich über die chemische Constitution der beschriebenen Verbindungen eine richtige Vorstellung zu machen, ist es nothwendig, die Entstehungsweise der Persulfocyan säure genauer ins Auge zu fassen. Diese Säure entsteht aus der Rhodanwasserstoffsäure nach der empirischen Gleichung:



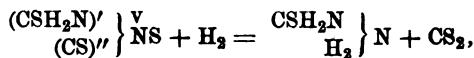
Die Atomgruppierung der Rhodanwasserstoffsäure wird allgemein durch die Formel $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{S}$ ausgedrückt, während die damit isomere Verbindung, $\begin{matrix} \text{CS} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{N}$, das primäre Senföl, bis jetzt noch nicht isolirt ist. Aber man weiss, dass die Umlagerung der Gruppe $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{S}$ in $\begin{matrix} \text{CS} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{N}$ unter gewissen Umständen stattfindet. Der hervorragendste Fall dieser Art ist die Bildung des natürlichen Senföls aus Jodallyl

und Rhodankalium. Besonders wichtig ist das Verhalten der Rhodanwasserstoffsäure zu nascirendem Wasserstoff. — A. W. Hofmann hat gezeigt (Ber. Berl. chem. Ges. 1, 169), dass ein Theil derselben dabei eine Umwandlung in das primäre Senföl erfährt.

Wenn man nun annimmt, dass diese Umwandlung eines Theiles der Rhodanwasserstoffsäure der Persulfocyansäurebildung vorausgeht, so gestaltet sich die Bildung derselben nach folgender Gleichung:

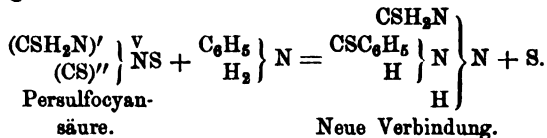


Hiernach ist die Persulfocyansäure eine Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffs, welche durch reducirende Mittel sehr leicht Schwefelharnstoff liefern kann,



welcher im Entstehungsmoment sich mit der Jodwasserstoffsäure resp. Chlorwasserstoffsäure verbindet.

Bei der Entstehung der Anilinsubstanz wird der loser gebundene Schwefel durch das hinzutretende Anilin einfach abgestossen.



Man kann sie als einen substituirten geschwefelten Harnstoff betrachten.

Pseudoschwefelcyan.

Die Zusammensetzung des Pseudoschwefelcyans ist nicht sicher festgestellt. Laurent und Gerhardt haben den Körper sauerstofffrei angenommen und die Ansicht ausgesprochen, dass das Pseudoschwefelcyan eine Persulfocyansäure sei, deren eines Wasserstoffatom durch (CN) ersetzt sei: $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{HCN}$.

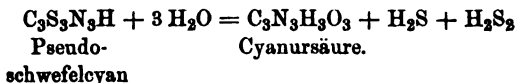
Die Behandlung dieser amorphen unlöslichen Substanz mit Jodphosphor und mit Zinn und Salzsäure blieb ohne allen Erfolg. Unter Druck und bei höherer Temperatur wirkt dagegen mässig concentrirte Salzsäure darauf ein.

Das Pseudoschwefelcyan wurde damit mehrere Stunden lang bei 130—140° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Schwefelwasserstoff. Eine ölige Flüssigkeit, welche sich abgesetzt hatte, entwickelte unter Zurücklassung von Schwefel ebenfalls Schwefelwasserstoff, war somit Wasserstoffsulfid.

Die stark saure, von dem Schwefel und unzersetzten Pseudoschwefelcyan abfiltrirte Flüssigkeit setzte, nach der Concentration, neben sehr schön, in grossen Würfeln krystallisirtem Salmiak, eine zweite ebenfalls krystallisirte Substanz ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vom Salmiak befreit, analysirt wurde.

0,3428 Grm. Substanz gaben 0,3468 CO₂ = 0,094582 C = 27,58 p.C.
und 0,0793 H₂O = 0,008811 H = 2,57 „

Diese Zahlen stimmen auf die Formel des Cyansäurehydrats = CNOH; C = 27,90 p.C., H = 2,32 p.C. Die Eigenschaften der Verbindung liessen sie als Cyanursäure erkennen. Ihre Bildung erfolgte nach der Gleichung:



Die Existenz dreier Kohlenstoffatome im Pseudoschwefelcyan ist dadurch bewiesen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Einwirkung des Schwefelsäure- anhydrids auf einige Chlor- und Schwefel- verbindungen;

von

Dr. Henry E. Armstrong.

In seiner umfassenden Abhandlung über Aetherbildung erwähnt Kuhlmann¹⁾ eine Verbindung, welche durch directe Vereinigung von wasserfreier Schwefelsäure mit Chloräthyl entsteht. Durch Behandeln des Rohproductes mit Wasser gewann er ein ölartiges Liquidum, welches sich nicht unzersetzt destilliren liess.

Auch Williamson²⁾ in seiner klassischen Arbeit über die Constitution der Schwefelsäure gedenkt kurz der Entstehung dieser Verbindung, für welche er die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ aufstellt, wonach man sie also als Aetherschwefelsäurechlorid betrachten kann.

Da ausser diesen beiden kurzen Notizen Nichts über die Eigenschaften und die Constitution jenes Körpers bekannt war, so schien es mir von Interesse, denselben einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Ich war schon stark damit beschäftigt, als eine Abhandlung von Purgold über denselben Gegenstand erschien³⁾, aus welcher sich ergibt, dass die von Williamson aufgestellte Formel die richtige ist. Hierdurch wurden weitere Versuche meinerseits unnöthig.

Indessen ist die Bildung dieses einen Chlorids nicht die einzige Phase der Reaction. Immer erhält man sehr beträchtliche Mengen höher siedender Producte, welche,

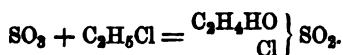
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 33, 108.

²⁾ Chem. Soc. J. 10, 100.

³⁾ Compt. rend. 67, 452.

als ich sie mit Wasser in zugeschmolzenem Rohre auf 120° erhitzte, die Flüssigkeit nachher zur Verjagung der Salzsäure eindampfte und mit kohlensaurem Baryt neutralisirte, ein beständiges Salz von der Zusammensetzung des isäthionsauren Baryts gaben.

Die Bildung des diesem entsprechenden Chlorids ist, wenn auch merkwürdig, doch wie folgende Gleichung zeigt, leicht zu erklären:



Einmal machte ich sodann auch die Beobachtung, dass sich aus dem durch directes Einleiten von Chloräthyl in Schwefelsäureanhydrid erhaltenen Rohproduct eine Quantität unregelmässiger, prismatischer Krystalle ausschied, welche indessen höchst unbeständiger Natur waren. Ihre Zusammensetzung festzustellen gelang mir leider nicht, zumal ich bei späteren Versuchen dieselbe nicht wieder habe erhalten können. Ich beabsichtige übrigens binnen Kurzem das Studium dieser Nebenproducte, wie auch derjenigen, welche bei den analog verlaufenden Reactionen mit Chlormethyl und Chloramyl auftreten, wieder aufzunehmen.

Von Interesse erschien die Ausdehnung dieser Versuche auf die gechlorten Chloride der $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ Reihe, da eine gewisse Möglichkeit vorhanden war, auf diese Weise aus dem Tetrachlorkohlenstoff einen Trichlormethylalkohol zu erhalten. Ich setzte daher die Untersuchung zunächst in dieser Richtung fort.

Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff.

Bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen wurde die auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäureanhydrid zu untersuchende Flüssigkeit mittelst eines mit Hahn versehenen Trichters zu letzterem gebracht. Das Anhydrid war durch Destillation von Nordhäuser Schwefelsäure gewonnen und in einem weithalsigen Kolben condensirt wor-

den; dieser wurde mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes einerseits mit einem aufrecht stehenden Kühler, andererseits mit dem Trichter in Verbindung gebracht.

Sobald der Chlorkohlenstoff mit dem Anhydrid zusammenkam, trat Reaction ein; die Temperatur stieg beträchtlich und ein Gas begann sich zu entwickeln. An seinem Geruche und seinen erstickenden Eigenschaften wurde dasselbe sofort als Kohlenoxychlorid erkannt. Es wurde von absolutem Alkohol vollständig absorbiert, wobei derselbe sich so stark erwärmte, dass man mit Eis abkühlen musste. Durch Wasser liess sich nachher eine schwere Schicht fällen, welche mit Chlorcalcium getrocknet, als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit bei $90-95^{\circ}$ übergang; Spuren davon griffen die Augen sehr stark an, kurz sie zeigte alle die Eigenschaften, welche der Chlorkohlensäureäther besitzt, dessen Siedepunct zu 94° angegeben wird.

Da bei dieser Reaction die Temperaturerhöhung von vorn herein eine beträchtliche ist, so hat man, sobald zu zwei Aeq. Schwefelsäureanhydrid ein Aeq. Chlorkohlenstoff gebracht worden ist, um die Reaction ganz zu vollenden, nur nöthig, eine kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es bleibt dann in dem Kolben eine schwere, dunkelbraune Flüssigkeit zurück, welche der Destillation unterworfen wurde. Nachdem wenig Chlorkohlenstoff übergegangen war, stieg das Thermometer schnell, und zwischen $130-150^{\circ}$ destillirte das Ganze ab.

Nach mehrmaligen Rectificationen siedete der Haupttheil bei normalem Barometerstand zwischen $141-145^{\circ}$. Das auf diese Weise gereinigte Product ist eine schwere, farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft fortwährend raucht und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

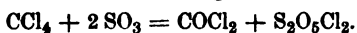
0,342 Grm. gaben 0,7366 Grm. $\text{BaSO}_4 = 29,5$ p.C. S.

0,296 Grm. gaben 0,3922 Grm. $\text{AgCl} = 32,8$ p.C. Cl.

Die Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt die Uebereinstimmung mit der Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$:

		Bar.	Gef.
S ₂	64	29,7 p.C.	29,5 p.C.
Cl ₂	71	33,0 „	32,8 „
O ₅	80	— „	— „
	<u>215</u>		

Die Bildung dieses Chlorids und des Kohlenoxychlorids geht demnach im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Der letzte Körper, welchen ich aus später zu erörternden Gründen Pyroschwefelsäurechlorid nenne, wurde von H. Rose entdeckt, welcher bei Beschreibung seiner Eigenschaften ausdrücklich bemerkt, dass beim Zusammenbringen desselben mit Wasser es immer eine ziemliche Zeit dauert, bis er sich vollständig zersetzt, eine Beobachtung, welche ich vollkommen bestätigen kann.

Schützenberger¹⁾, welcher vor kurzer Zeit seine Beobachtungen über die Reaction zwischen Schwefelsäureanhydrid und Chlorkohlenstoff beschrieben hat, macht über die Eigenschaften des Chlorids andere Angaben, insofern er den Siedepunct bei 130° gefunden hat²⁾, und indem er weiter sagt, dass es durch Wasser äusserst leicht zersetzt werde. Er glaubt sich in Folge dessen zu dem Schlusse berechtigt, dass seine Verbindung eine mit der von Rose dargestellten isomere sei, oder dass Rose eine unreine Substanz in den Händen gehabt habe. Nach meinen Beobachtungen hat Schützenberger nicht eine isomere, sondern dieselbe Verbindung in Händen gehabt, welche ich eben beschrieben habe, nur war dieselbe nicht rein, und Rose hat, obschon wie es scheint auch ihm, seinen Analysen nach, kein chemisch reines Präparat zu Gebote stand, wirklich die Eigenschaften des reinen Körpers beschrieben.

Um die Chlor- und Schwefelbestimmungen auszuführen, brachte ich eine abgewogene Menge des Chlorids in eine sehr dünnwandige Glaskugel, welche dann unter Wasser oder verdünnter Kalilauge zerbrochen wurde. Bei

¹⁾ Compt. rend. 69, 350.

²⁾ H. Rose hat den Siedepunct von 145° beobachtet.

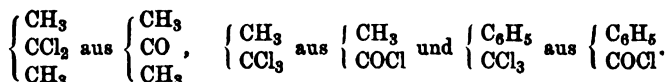
248 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

der verhältnissmässig grossen Beständigkeit des Körpers dauerte es, selbst wenn die Kalilauge auf 50—60° erwärmt wurde, eine ganz erhebliche Zeit, bis das Ganze zersetzt war.

Diese in dem Chlorkohlenstoff direct bewirkte Substitution von zwei Atomen Chlor durch ein Atom Sauerstoff ist meines Wissens die einzige dieser Art, welche man bis jetzt, wenigstens bei organischen Verbindungen beobachtet hat. Die Bildung des Phosphoroxychlorids durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phosphorchlorid kann allein damit verglichen werden:



Das Umgekehrte findet oft genug statt, es ist dies sogar eine von den allgemeinen Reactionen des Phosphorchlorids. Man gewinnt z. B.:



Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chlorobenzol, Benzotrichlorid und Dichlorhydrin.

Durch Erwärmen von Chlorbenzol mit englischer Schwefelsäure und nachheriges Behandeln mit Wasser erhielt Oppenheim¹⁾ Benzaldehyd; ich versuchte in jenem Körper das Chlor direct durch Sauerstoff zu ersetzen, in dessen hier, sowie bei dem Benzotrichlorid, aus welchem ich Chlorbenzoyl zu erhalten gehofft hatte, ohne Erfolg.

Das Anhydrid wirkt sehr heftig auf beide Körper ein, aber unter Ausgabe von schwefliger Säure und Salzsäure entsteht jenes eigenthümliche Harz, welches sich bei vielen Reactionen so leicht aus ihnen bildet. Die aus dem Benzotrichlorid erhaltene Masse gab durch Ausziehen mit Wasser erhebliche Mengen von Benzoesäure, was dafür spricht, dass die Einwirkung theilweise wenigstens in dem gedachten Sinne Verlauf genommen hat.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 218.

Dichlorhydrin wird durch die Einwirkung des Anhydrids gänzlich verkohlt.

Somit scheint es, dass die Substitution des Chlors durch Sauerstoff nur bei den Verbindungen zu erzielen ist, welche der Einwirkung des dabei auftretenden Pyroschwefelsäurechlorids Widerstand zu leisten vermögen, folglich nur bei solchen, in welchen die Wasserstoffatome ganz oder zum grösseren Theile durch Chlor ersetzt sind.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chloroform.

Der Versuch wurde genau wie beim Chlorkohlenstoff ausgeführt. Die Einwirkung begann gleich beim Zusammenbringen der beiden Substanzen und war von Temperaturerhöhung und Gasentwicklung begleitet. Das gesammelte Gas brannte mit tief blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure und wurde von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung vollständig absorbiert, nach welchen Merkmalen es als reines Kohlenoxyd anzusehen ist.

Da bei dieser Reaction möglicher Weise Salzsäure auftreten konnte, so liess ich das entweichende Gas durch Wasser streichen, welches nachher mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und zur Trockne eingedampft wurde. Bei einem Versuche, wozu 100 Grm. Chloroform angewandt sind, erhielt ich nicht mehr als 3 Grm. salzsauren Baryt, ein Beweis, dass die Salzsäure von Spuren des mit dem Gasstrom mechanisch fortgerissenen Chlorids herrührte.

Die Einwirkung wurde durch gelindes Erwärmen leicht zu Ende geführt, und danach die im Kolben zurückbleibende dunkle Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Durch wiederholtes Fractioniren liess sich der Haupttheil als eine bei 139—140° constant siedende, schwere Flüssigkeit erhalten, welche dem Pyroschwefelsäurechlorid täuschend ähnlich war. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1051 Grm. gaben 0,188 Grm. AgCl = 32,4 p.C. Cl

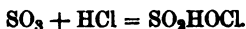
0,115 Grm. gaben 0,242 Grm. BaSO_4 = 28,8 p.C. S.

250 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

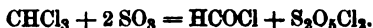
	Gef.	Ber. auf SO_2HOCl	Ber. auf $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.
S	28,8	27,4	29,7
Cl	32,4	30,4	33,0

Aus obiger Zusammenstellung der gefundenen mit den für Schwefelsäureoxychlorid und Pyroschwefelsäurechlorid berechneten Zahlen ist ersichtlich, dass ein Gemisch von beiden Substanzen vorliegt, was, da man nach Williamson weiss, dass Salzsäure sich mit grosser Leichtigkeit mit Schwefelsäureanhydrid zu Schwefelsäureoxychlorid verbindet, nichts Ueberraschendes hat. Dass ein solches Gemisch einen anderen und zwar in diesem Falle niedrigeren Siedepunkt, wie seine einzelnen Bestandtheile besitzt (SO_2HOCl siedet bei 145°), ist auch nicht unwahrscheinlich (? d. Red.)

Pyroschwefelsäurechlorid und Schwefelsäureoxychlorid sind nach folgenden Gleichungen entstanden zu denken:



Möglicherweise konnte bei dieser Reaction Formylchlorid HCOCl , statt seiner Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Salzsäure auftreten, wie folgende Gleichung zeigt:



Dass dieses nicht der Fall gewesen ist, geht daraus hervor, dass die Kohlenoxydentwicklung sogleich beim Zusammenbringen des Chloroforms mit dem Anhydrid vor sich geht, und dass sie gleichfalls eintrat, als ich den Versuch umkehrte und Schwefelsäureanhydrid-Dämpfe auf Chloroform in Ueberschuss einwirken liess. Auch hätte jenes Formylchlorid, entweder selbst, oder es hätten seine Spaltungsproducte Kohlenoxyd und Salzsäure bei der Destillation wahrgenommen werden müssen, aber wie schon erwähnt, ging ausser einer Spur von Chloroform nur das Gemisch von Chloriden über, und es trat keine weitere Gasentwicklung ein. Ist eine solche Verbindung überhaupt existenzfähig und tritt sie bei obiger Reaction auf, so setzt sie sich im Entstehungsmomente mit Schwefelsäureanhydrid zu Kohlenoxyd und Schwefelsäurechlorid wieder um.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Hexachlorbenzol.

Dieser Versuch wurde in der Hoffnung angestellt, Tetrachlorchinon zu erhalten, welches bekanntlich von Gräbe durch Einwirkung von Phosphorchlorid in Hexachlorbenzol überführt worden ist. Die erste Phase der Reaction hätte möglicher Weise die Bildung von C_6Cl_4O in sich begreifen können, aber da solche Benzolderivate, worin zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom ersetzt sind, nur eine vorübergehende Existenz zu haben scheinen, so war es wahrscheinlich, dass das C_6Cl_4O sogleich in Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül

Schwefelsäureanhydrid tritt und sich $C_6Cl_4 \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + SO_2$

bildet.

Das Hexachlorbenzol wird indessen selbst bei lange fortgesetztem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200—250° weder von Schwefelsäureanhydrid allein, noch dann, wenn Pyroschwefelsäurechlorid als Lösungsmittel zugesetzt wird, irgendwie angegriffen. Die Röhren sprangen häufig. Durch Wasser liess sich das Hexachlorbenzol immer unverändert wieder ausscheiden. Möglicherweise lassen sich aus den noch wasserstoffhaltigen Penta- oder Tetrachlorbenzolen die entsprechenden Chinone doch erhalten.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf anderthalbfach-Chlorkohlenstoff.

Bringt man diese beiden Substanzen zusammen, und erwärmt man gelinde, so fängt die letztere an zu schmelzen, und zu gleicher Zeit tritt Gasentwicklung ein. Die Untersuchung dieses Gases ergab ein Gemisch von Kohlenoxychlorid und schwefliger Säure, Körper, deren Auftreten für eine tief gehende Zersetzung des Chlorkohlenstoffs spricht. Sobald sich der ganze Inhalt des Kolbens verflüssigt hatte, wurde mit der Destillation begonnen. Schon bei 50° fing die Flüssigkeit an zu sieden, indessen ging,

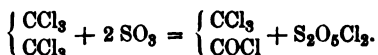
252 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

während das Thermometer ununterbrochen bis auf 130° stieg, nur wenig über; das von da an Destillirende bestand aus Pyroschwefelsäurechlorid.

Die flüchtigere Portion wurde, um sie von anhängendem Pyroschwefelsäurechlorid möglichst zu befreien, in eiskaltes Wasser eingetragen, davon aber schnell wieder getrennt und über Chlorcalcium getrocknet; bei der Destillation ging sie zwischen 100—140° über. Da ich nur eine ganz geringe Menge besass, so war es unmöglich, sie durch Fractioniren zu reinigen, und als ich sie deshalb zu ätherificiren versuchte, ging mir leider durch einen Unfall das Ganze verloren.

Die bis dahin beobachteten Eigenschaften des Products sind folgende: mit Wasser zersetzt es sich allmählich unter Freiwerden von Salzsäure, auf Alkohol wirkt es sehr heftig ein, ebenso auch auf wässriges Ammoniak, und die mit letzterem erhaltene Flüssigkeit giebt beim Abdampfen lange prismatische Nadeln von trichloressigsäurem Ammoniak. (?)

Beim normalen Verlauf der Reaction hätte man die Bildung von Trichloracetylchlorid (Chloraldehyd) erwarten können, wie folgende Gleichung zeigt:



Da die Eigenschaften des gewonnenen Products mit den für Chloraldehyd angegebenen ziemlich übereinstimmen, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass dieses wirklich dabei entstanden ist, wenn auch freilich die Ausbeute durch secundäre Zersetzungen sehr verringert wurde. Leider stand mir kein weiteres Material zu Gebote, um den Versuch zu wiederholen, ich muss also vorläufig darauf verzichten, diese Reaction als streng bewiesen zu betrachten.

Nachdem ich die Substitution von Chlor durch Sauerstoff vermittelt Schwefelsäureanhydrid soweit verfolgt habe, gedenke ich sie in der nächsten Zeit auch auf die gechlorten Verbindungen anderer Gruppen auszudehnen.

Es fragt sich zunächst, ob es gelingen wird, aus dem mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform isologen Körper C_2Cl_4 und C_2HCl_3 , die mit $COCl_2$ und CO isologen Verbindungen C_2OCl_2 und C_2O zu erhalten; die Darstellung wie das Bestehen solcher Verbindungen und der Säuren

von der allgemeinen Constitution: $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ C_n \\ COOH \end{array} \right.$ scheint theo-

retisch weder unmöglich noch unwahrscheinlich zu sein.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Schwefelkohlenstoff.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, womit ein Sauerstoffatom im Schwefelsäureanhydrid ausgetauscht wird, macht es nicht unwahrscheinlich, dass mittelst desselben auch in Schwefelverbindungen der Schwefel direct durch Sauerstoff substituirt werde, und man so z. B. aus Schwefelkohlenstoff direct zum Kohlenoxysulfid gelangen könne.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid sollen zwar nach Geuther¹⁾ ohne Wirkung auf einander sein, und beim Zusammenkommen der beiden Körper soll nur eine Auflösung des Anhydrids stattfinden, ich hielt es aber für rathsam, den Versuch zu wiederholen und fand meine gegentheilige Vermuthung bestätigt.

Bringt man ungefähr gleiche Gewichte Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid zusammen, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach kurzer Zeit, sogleich beim Erwärmen, eine regelmässige Gasentwicklung ein, welche sich durch Abkühlen oder Erwärmen beliebig reguliren lässt. Um das entweichende Gas von schwefeliger Säure und mitgerissenem Schwefelstoffkohlendampf zu befreien, wurde es erst durch zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen, dann nach dem Vorschlag von v. Than durch ein vulkanisirte Gummistücke enthaltendes U Rohr, welches mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben war, darauf, um die letzten Spuren schwefeliger Säure zu

¹⁾ Jahresb. v. Liebig u. Kopp 11, 85.

254 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

absorbiren, durch ein mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr, und zuletzt, um es zu trocknen, durch concentrirte Schwefelsäure geleitet.

Auf diese Weise gereinigt zeigte es Eigenschaften, welche sämmtlich mit den von v. Than und Anderen für das Kohlenoxysulfid angegebenen übereinstimmen. Es besass einen eigenthümlichen lauchartigen Geruch, war schwerer als Luft und brannte mit tief blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure und schwefeliger Säure; von Kalilauge wurde es nur langsam absorbirt, durch Barytwasser geleitet, rief es einen Niederschlag von kohlen-saurem Baryt hervor, mit Nitroprussidnatrium gab die Lösung die bekannte Reaction auf Sulfide.

Das von Berthelot beschriebene sulfocarbaminsaure Ammoniak bildete sich leicht durch Einleiten des Gases zugleich mit Ammoniak in absoluten Alkohol und zwar schied es sich aus der concentrirten Lösung in zolllangen Nadeln aus. Durch diese Reactionen, wie auch durch eine schliesslich unternommene gasometrische Analyse wurde zur Genüge bewiesen, dass das auftretende Gas wirklich Kohlenoxysulfid sei:

	beob. Vol.	Druck	Temp.	ber. Vol.
		M.		
Angewandtes Gasvolumen (trocken)	92,1	0,2551	13,8	22,33
Nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)	290,7	0,4566	13,8	126,35
Nach der Explosion	276,9	0,4377	13,8	115,4
Angewandtes Volumen		22,33		
Beobachtete Contraction		10,95		

Wenn aus einem Vol. COS + 3 Vol. O ein Vol. CO₂ + ein Vol. SO₂ entstehen, wie bei der Verbrennung des Kohlenoxysulfids geschieht, so muss eine Contraction auf die Hälfte eintreten, was auch annähernd der Fall gewesen ist.

v. Than ¹⁾ fand, dass wenn er das Gas über Quecksilber mittelst eines in die Wände eines U Rohres eingeschmolzenen Platindrahts, welcher zum Glühen gebracht wird, zersetzte, eine Zerlegung in Schwefel, welcher sich in Form

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 242.

schwerer Wolken ausschied, und in ein dem ursprünglichen gleiches Volumen Kohlenoxyd eintrat. Bei Wiederholung seines schönen Versuches mit meinem Gase beobachtete ich ganz dieselben Erscheinungen.

Der nach vollendeter Einwirkung im Kolben gebliebene Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und so reiner Schwefel erhalten, welcher eine graugelbe, spröde Masse darstellte.

Die Reaction ist also im Sinne der Gleichung:



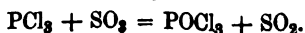
verlaufen.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Phosphorchlorür.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, womit die eben erwähnte Reaction vor sich gegangen war, liess mich vermuthen, dass bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf solche Körper, welche noch freie Affinitäten und eine starke Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, haben, ebenso eine Abspaltung des „extraradicalen“ Sauerstoffatoms, wie ich dasjenige nenne, welches sich durch so grosse Beweglichkeit auszeichnet, eintreten würde. Um dies zu prüfen, wählte ich das Phosphorchlorür.

Jeder Tropfen, welcher von diesem Körper zu dem stark abgekühlten Anhydrid gebracht wurde, rief eine heftige Reaction hervor, wobei Schwefligsäuregas fortwährend entwich.

Nachdem ich gleiche Aequivalente beider Körper zusammengebracht und die Reaction sich hatte beenden lassen, wurden durch Destillation und zwei- oder dreimal wiederholtes Fractioniren zwei Producte erhalten, von welchen das eine zwischen 110° und 114° übergang und alle Eigenschaften des Phosphoroxychlorids zeigte. Seine Bildung ergibt sich aus folgender Gleichung:



Der andere Theil, welcher sich, je nachdem weniger oder mehr Schwefelsäureanhydrid in Anwendung gebracht wurde, in kleineren oder grösseren Mengen bildete, ging

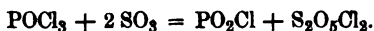
256 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

bei der Destillation zwischen 120° und 170° über und konnte selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht von constantem Siedepunkte erhalten werden, da er bei jeder erneuerten Destillation weiterer Zersetzung unterlag. In der Retorte blieb jedesmal ein dicklicher, firnissähnlicher Rückstand, welcher neben Phosphor und Chlor Schwefel enthielt.

Rose, welcher diese Reaction auch studirt hat, ohne indessen das Auftreten von Phosphoroxychlorid oder schwefeliger Säure wahrzunehmen (letztere beobachtete er erst bei der nachherigen Destillation), schreibt diesem Product eine sehr complicirte Formel zu, welche er direct aus seinen Analysen ableitete.

Dass in diesem leicht zersetzbaren Theil eine bestimmte Verbindung in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten ist, bezweifle ich gar nicht, über deren Natur kann ich aber einstweilen keine bestimmte Meinung aussprechen.

Sehr möglich ist es, dass eine weitere Substitution von zwei Chloratomen durch ein Sauerstoffatom stattgefunden hat, wie aus folgender Gleichung ersichtlich wird:



Das Product wäre dann als Metaphosphorsäurechlorid aufzufassen, eine gewiss nicht sehr beständige Verbindung.

Die oben erwähnte Bildung von Phosphoroxychlorid lässt sich als eine einfache Addition von einem Sauerstoffatom zu dem Phosphorchlorür ansehen, der dreiwertige Phosphor wird hierbei fünfwerthig.

Ueber die Eigenschaften und einige Reactionen des Pyroschwefelsäurechlorids.

Pyroschwefelsäurechlorid wurde von H. Rose¹⁾ zuerst durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Halbschwefel und später²⁾ durch einfache Destillation von

¹⁾ Pogg. Ann. 44, 291.

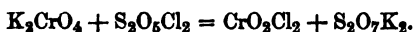
²⁾ Daselbst, 46, 167.

mit Chlor gesättigtem Halbchlorschwefel mit Nordhäuser-Schwefelsäure erhalten.

Rosenstiehl¹⁾ stellte es durch Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Chlornatrium dar:

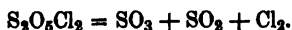


Nach ihm giebt es mit essigsauerm Natron Chloracetyl und mit chromsauerm Kali Chromoxychlorid, zu gleicher Zeit aber das Kalisalz der Pyroschwefelsäure wie er durch die Analyse feststellte:



Leitet man seine Dämpfe durch ein bis zur schwachen Rothgluth erhitztes Glasrohr, so findet, wie ich gefunden habe, Zersetzung in folgender Weise statt. Während fortwährend Chlor und schweflige Säure entweichen, verdichtet sich in der mit Eis abgekühlten Vorlage Schwefelsäureanhydrid und eine flüssige Schicht, welche durch Destillation in eine unter 100° übergehende Portion und Pyroschwefelsäurechlorid getrennt wurde.

Das unter 100° Siedende war aber auch nur Schwefelsäureanhydrid mit etwas Pyroschwefelsäurechlorid gemengt, wie sich daraus ergab, dass es, als ich einen Strom trockener Kohlensäure durchleitete, fast vollständig erstarrte. Die stattgehabte Spaltung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Rose hat nicht erkannt, dass die flüssige Schicht eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid ist; da er sie direct nach der Destillation analysirte, so ist er zu einer sehr complicirten Formel dafür gekommen.

Die Resultate einer Dampfdichtebestimmung, welche ich nach der Methode von Dumas ausführte, sprechen auch für die oben als wahrscheinlich angegebene Spaltung:

Gewicht des Ballons mit trockner Luft gefüllt bei 147° und 758 Mm. 50,513 Grm.

¹⁾ Compt. rend. 53, 658.

Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 1.

258 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

Gewicht des Ballons mit Dampf gefüllt bei 202° und 758,6 Mm.
50,732 Grm.

Capacität des Ballons 249 Cc.

Rückständige Luft 1 Cc.

Aus diesen Zahlen berechnet sich, wenn man die für die Ausdehnung des Glases anzubringende Correction ausser Betracht lässt, eine Dichte von 5,66.

Die theorethische Dichte für $S_2O_5Cl_2 = 2$ Vol. ist 14,89, für $SO_3 + SO_2Cl_2 = 4$ Vol. ist sie 7,44 und für $SO_3 + SO_2 + Cl_2 = 6$ Vol. 4,96. Die gefundene Zahl nähert sich der letzteren, es hat also schon bei 200° eine fast vollständige Zersetzung stattgefunden. Rosenstiehl fand die Dichte zu 7,52 und diese entspricht sehr gut 4 Vol.; er erwähnt indessen nicht, bei welcher Temperatur er die Bestimmung ausgeführt hat, jedenfalls wohl bei einer niedrigeren als ich.

Rose führt nicht weniger als fünf gut übereinstimmende Beobachtungen an, und zwar sind alle in der Nähe von 200° gemacht, als Mittel aus ihnen berechnet sich 8,96, eine Zahl welche von meiner sehr abweicht. Der Grund der grossen Verschiedenheit ist mir noch nicht klar geworden, und ich bin einstweilen nicht im Stande, mir Rechenschaft darüber zu geben.

Merkwürdig ist noch das Verhalten des Pyroschwefelsäurechlorids zu Phosphorchlorid. Bei dem Zusammenkommen beider Körper findet eine heftige Einwirkung statt und es entweichen Chlor und schweflige Säure. Waren äquivalente Mengen zusammengebracht und hatte man schliesslich etwas erwärmt, so war das ganze Phosphorchlorid in Lösung gegangen. Bei der Destillation ging nur sehr wenig unter 130° über, die Hauptmenge zwischen 130°—140°, zuletzt noch ein Theil zwischen 140°—150°.

Da sich in jedem Falle die Bildung von Phosphoroxchlorid erwarten liess, so war es auffallend, dass so wenig in der Nähe seines Siedepunktes überdestillirt war. Durch die Analyse der drei Fractionen stellte sich heraus, dass sie sämmtlich Gemische von Phosphoroxchlorid und Pyroschwefelsäurechlorid waren.

Erste Fraction bis 130°:

0,1655 Grm. gaben 0,409 Grm. AgCl = 61,1 p.C. Cl

0,4027 Grm. gaben 0,1395 Grm. BaSO₄ = 4,75 p.C. S

0,165 Grm. gaben 0,0777 Grm. Mg₂P₂O₇ = 13,15 p.C. P.

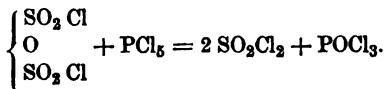
Die gefundene Menge Phosphor entspricht einem Gehalt an 65,1 p.C. Phosphoroxychlorid, aber Chlor und Schwefel stimmen unter sich weder auf reines Sulfurylchlorid noch auf Pyroschwefelsäurechlorid, somit ist es wahrscheinlich, dass beide gemengt vorhanden sind.

Die zweite Fraction von 130° — 140° enthielt noch 20,8 p.C. Phosphoroxychlorid und die dritte 12,5 p.C.

Die Zersetzung lässt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:

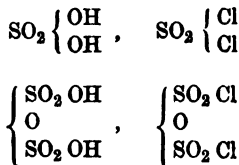


Eigentlich stand zu erwarten, dass Sulfurylchlorid und Phosphoroxychlorid die einzigen Producte sein würden:



aber die Zersetzung scheint gleich weiter gegangen zu sein, und Sulfurylchlorid ist, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Quantität entstanden.

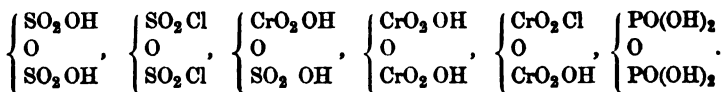
Was die Constitution des Chlorids S₂O₅Cl₂ betrifft, so scheint Alles dafür zu sprechen, dass es das Chlorid der Pyro- (sogenannte Nordhäuser-) Schwefelsäure ist, zu welcher es in derselben Beziehung steht, wie das Schwefelsäurechlorid zu Schwefelsäure:



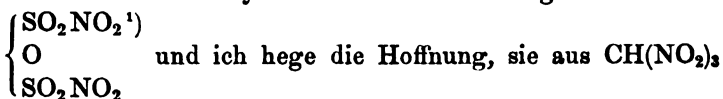
Die alte Betrachtungsweise der Nordhäuser-Schwefelsäure als eine bloße Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure wird wohl von nur noch wenigen Chemikern gehegt, dieser Körper vielmehr als eine wahre chemische Verbindung angesehen, da einerseits die Existenz

260 Armstrong: Schwefelsäureanhydrid auf

von bestimmten (Kali und Natron) Salzen bewiesen ist, andererseits die Analogie mit gewissen Chrom- und Phosphorverbindungen auf der Hand liegt. Man hat die Reihe:



Die eigenthümliche Stickstoffverbindung, welche eine Rolle bei der Schwefelsäurefabrikation zu spielen scheint, kann auch auf die Pyroschwefelsäure zurück geführt werden



oder $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ mittelst Schwefelsäureanhydrid zu erhalten.

Wenn man, wie ich in dieser Abhandlung gethan habe, alle diese Verbindungen als Derivate des sechswerthigen Schwefels betrachtet, so spricht man sich für die Möglichkeit eines Wechsels der Valenz aus, da das Auftreten des Schwefels als zweiwerthiges Element in manchen Verbindungen unzweifelhaft ist. Mir scheint überhaupt die Annahme, dass die Valenzgrösse der Atome eine constante sei, durch eine grosse Anzahl schlagender Thatsachen genügend widerlegt zu sein.

Man hat behauptet¹⁾, Salmiak könne keine Verbindung des fünfwerthig wirkenden Stickstoffs sein, weil diese Bezeichnung die Annahme in sich schliesse, dass bei der Vereinigung von NH_3 und HCl das Stickstoffatom des ersteren Moleküls Anziehungskräfte auf die Atome des anderen äussere, welche hinreichen, dessen Zusammenhalt zu zerreißen, so dass die einzelnen Atome H und Cl an Stickstoff gebunden werden, wie die bereits vorher ihm angehörenden 3 H.

Dafür dass eine solche Zerreißen wirklich stattfindet, spricht aber, wie schon von Rathke²⁾ durchgeführt worden ist, die Betrachtung eines anderen durchaus ähn-

¹⁾ Frankland, Chem. Soc. J. [2] 4, 392.

²⁾ Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 259.

³⁾ Rathke, Ber. Berl. Chem. Ges. 2, 705.

lichen Vorganges, nämlich die Vereinigung von Jodäthyl mit Triäthylamin.

Das Triäthylamin verbindet sich unter keiner Bedingung direct mit Alkohol wohl aber mit Jodäthyl. In der neuen Verbindung lässt sich mittelst Silberoxyd das Jod leicht durch Hydroxyl ersetzen, aber nicht mittelst Kali, und doch vermag Kali bekanntlich sehr leicht das Jodäthyl in Alkohol überzuführen.

Ein ähnliches Beispiel ist das Triäthylsulfinjodid. Wohl gelingt es leicht, Schwefeläthyl mit Jodäthyl zu verbinden, aber nicht mit Alkohol; aus dem Jodid das Oxydhydrat darzustellen, ist dagegen ausnehmend leicht. In diesen beiden Fällen muss also eine Trennung des Jods vom Aethyl angenommen werden.

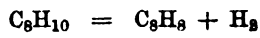
Dass diese Complexe im Dampfzustande einer Dissoziation unterliegen, ist nicht überraschend; aber es entsteht jetzt die Frage: Darf man aus der relativen Raumerfüllung im Gas- oder Dampfzustande einen massgebenden Schluss ziehen, welches die Valenz der Atome sei, oder nur diejenige Grösse, welche die Elemente in den im Dampfzustande 2 Vol. einnehmenden Verbindungen zeigen, als die wahre Valenz betrachten?

Nach den leider in zu geringer Zahl vorliegenden Versuchen von Deville ist es wahrscheinlich, dass chemische Complexe durch grosse Temperatursteigerung die Tendenz erlangen sich zu vereinfachen, und zwar desto mehr, je höher die Temperatur steigt.

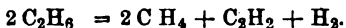
Die bekannten Versuche von Berthelot beweisen für die Kohlenstoffreihe die Existenz solcher Beziehungen zwischen Temperatur und der stattfindenden Zersetzung. Nach ihm ¹⁾ lassen alle Dämpfe organischer Verbindungen und alle Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung elektrischer Funken Acetylen entstehen. Dieses beweist aber weiter nichts als die Vereinfachung des Complexes.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 160.

Natürlich treten Zwischen-Verbindungen auf, welche auch in einzelnen Fällen constatirt sind ¹⁾ z. B.:



Aethylbenzol Stryrolen.



Bei Grubengas tritt wahrscheinlich zuerst Spaltung in CH_2 und H_2 ein, da aber das CH_2 für sich nicht existenzfähig scheint, so tritt es mit CH_2 zu Aethylen zusammen, welches seinerseits erst in Acetylen und Wasserstoff und schliesslich in Kohle und Wasserstoff zerfällt.]

Jedenfalls bleibt noch eine grosse Reihe von Versuchen nach dieser, wie mir scheint, höchst wichtigen Richtung anzustellen.

Möglicher Weise werden dieselben ergeben, dass die Affinitäten jedes mehrwerthig wirkenden Elements schrittweise unthätig, latent werden, bis schliesslich alle einzelnen Atome, welche vorhin die Verbindung ausmachten, neben einander im freien Zustande existiren, wie Berthelot dieses bei der Zersetzung des Grubengases gezeigt hat. Aus seinen Versuchen ergibt sich nämlich, dass bei dem Acte der Verbrennung sowohl, wie bei dem Acte der elektrischen Entladung Kohlenstoffdampf, Acetylen und Wasserstoff getrennt neben einander existiren.

Statt des Satzes ²⁾: „Als unabhängig von den Aggregatzuständen ergibt sich nur eine einzige constante Valenz der Atome“, würde es dann lauten müssen:

„Die Valenz der Atome ist eine veränderliche, von der Temperatur abhängige Grösse und jedem Elemente kommt innerhalb bestimmter Temperatur-Grenzen eine bestimmte Valenz zu“.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 339.

²⁾ Wichelhaus a. a. O., 260.

Ueber den Vorgang bei der chemischen Verbindung;¹⁾

von

Dr. **Mohr.**

Ueber die Ursachen derjenigen Erscheinungen, welche wir der chemischen Affinität zuschreiben, hat die Wissenschaft noch nichts ermittelt. Die Affinität selbst habe ich in meiner mechanischen Theorie derselben als eine Art von Bewegung aufgestellt, welche an dem wägbaren Stoffe haftet, aber keine Wärme ist. Sie ist nicht übertragbar durch Berührung, wird aber bei der chemischen Verbindung zweier Körper zum Theil als Wärme ausgeschieden. Ich erklärte sie für eine Molekularbewegung des Stoffes, welche aber durch die Zahl und Grösse der Schwingungen von der Wärme verschieden ist, und deshalb nicht nach den Gesetzen der Wärme geleitet wird. Sie bedingt die Eigenschaften der Körper, Härte, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack etc. Ihre Wirkung ist jener der Wärme gleich, ohne Wärme zu sein; sie bedingt die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit eines Körpers, wie die Wärme, und tritt als Wärme aus, so bald man den Körper bis zu seinem Verdichtungspunkte abkühlt. Ohne dass sich die Temperatur des Körpers ändert, wird seine äussere Erscheinung geändert; der Körper wird zu einer Flüssigkeit verdichtet, oder er nimmt die feste Form an; dadurch dass man den nichts sagenden Namen latente Wärme anwendete, überhob man sich der Verbindlichkeit, eine bessere Erklärung von der Erscheinung zu geben. Der Spannungszustand eines permaneneten Gases wird nicht latente Wärme genannt, obgleich er sich in nichts vom Dampfzustand des Wassers, als durch die Temperatur unterscheidet.

Der Schluss, dass die bei der Verbindung frei wer-

¹⁾ In dieser Abhandlung gilt C = 6; O = 8. (D. Red.)

dende Wärme in irgend einer Form vorher in den Bestandtheilen gesteckt haben müsse, lässt sich nicht angreifen, denn eine Bewegung (Wärme) kann nicht aus Nichts entstehen. Da nun zugleich die Eigenschaften der Bestandtheile in der neuen Verbindung wesentlich geändert werden, und zwar immer in dem Sinne, dass das Product bei Verlust von Wärme feuerbeständiger ist, als das Mittel der Componenten, so folgt daraus nothwendig, dass die früher als chemische Bewegung (Affinität) vorhandene Bewegung durch ihr Austreten die neuen Eigenschaften der Verbindung hervorgerufen habe. So weit war ich schon in meiner mechanischen Theorie der Affinität, und die zahlreich beigebrachten Belege von den Allotropien an bis zu den gasförmigen Kohlenwasserstoffen haben diese Sätze fest begründet. So zurückhaltend noch die Chemiker bisher in Anerkennung der neuen Lehre waren, so ist doch auch noch kein Widerspruch erfolgt, der meinerseits nicht mit Leichtigkeit wäre abgeschlagen worden. Was hier am Orte mündlich von Einigen gegen meine Ansicht vorgebracht wurde, diente meiner Ansicht gerade zur Stütze, und wurde auch der Angriff in gleichem Sinne von dieser Seite aufgegeben. Ich kann also annehmen, dass die beiden allgemeinen Sätze über das Austreten der Bewegung bei Zunahme der Härte, spec. Gewicht, Schwermelzbarkeit, Schwerflüchtigkeit etc. und umgekehrt ein Eintreten der Bewegung bei Abnahme der Festigkeit, des spec. Gewichtes etc. genügend bewiesen sind. Dabei blieb mir immer die grosse Frage ungelöst, warum vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff, warum vereinigen sich Säuren und Oxyde, warum färbt sich die Lakmustinctur durch Säuren roth und durch Alkalien blau? Der Lösung dieser Fragen bin ich durch Betrachtung zweier Erscheinungen näher getreten und diese sind 1) die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme, welche von Magnus festgestellt wurde, und 2) die Färbungen gewisser Pflanzepigmente durch Säuren und Alkalien.

Was den ersten Punkt betrifft, so habe ich den Grund der ungleichen Leitungsfähigkeit der Gase in der unglei-

chen Schwingungszahl der Atome bei gleicher Spannung gefunden. Als allgemeiner Satz hat sich dabei herausgestellt, dass die Geschwindigkeiten der Gasatome zweier Gase sich umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte. In diesem Falle findet die Bedingung statt, dass die ganze Bewegung oder die Masse multiplicirt mit dem Quadrate der Geschwindigkeit in beiden Gasen dieselbe ist, was factisch durch die gleiche Spannung ausgedrückt wird. Es folgt daraus, dass der Wasserstoff sich viermal so schnell als der Sauerstoff bewege, weil der Sauerstoff 16 mal so schwer als der Wasserstoff ist. Es schlägt also der Wasserstoff viermal so oft an den Sauerstoff, als dieser an den Wasserstoff. So lange die Atome des Gases nach den Gesetzen des elastischen Stosses von einander abspringen, so lange bleiben sie unverbunden; so bald aber durch eine hinzukommende Veranlassung (Erwärmung, elektr. Funke), die Verbindung eingeleitet wird, legt sich das Wägbare aus 2 Vol. Wasserstoff an das Wägbare von 1 Vol. Sauerstoff, so dass nun die verbundenen Atome nicht mehr verschiedene sondern gleiche Schwingungen machen. Die neu entstandene Verbindung macht nun weniger Schwingungen, als das Mittel ihrer Bestandtheile ist, was daraus hervorgeht, dass Bewegung als Wärme ausgetreten ist; und weil Bewegung ausgetreten ist, so folgt, dass das Product, das Wasser, weniger Bewegung enthält, als die Gase, woraus es entstanden d. h. dass es weniger flüchtig ist.

Der Vorgang bei der chemischen Verbindung besteht also darin, dass diejenigen Körper, welche sich mit andern verbinden wollen, zuerst ungleiche Schwingungen als Molekularbewegung enthalten, und dass wenn sich die wägbaren Theile Atome für Atom zu einem neuen Körper vereinigt haben, dieser ganz verschiedene, in den meisten Fällen weniger oder kleinere Schwingungen macht, als die beiden Bestandtheile. Damit hängt nothwendig die verschiedene Art der Existenz, in Cohäsion, Farbe, Härte, bei der neuen Verbindung zusammen.

Im Allgemeinen wird die chemische Verbindung durch

Erhitzen eingeleitet, was wir bei denjenigen Körpern, welche fortbrennen, Entzündungstemperatur nennen. Wie stellen wir uns diesen Vorgang vor? Durch Erwärmung wird die Bewegung eines jeden Körpers vergrößert und die Zahl seiner Schwingungen vermehrt. Es lässt sich nun denken, dass wenn diese Erwärmung einen gewissen Grad erreicht hat, die Bewegung eine solche Heftigkeit angenommen hat, dass die Gasatome nicht mehr von einander abrallen, sondern vereinigt bleiben, und dadurch einen neuen Körper bilden. Der gebundene Sauerstoff ist deswegen nicht mehr ähnlich dem freien, weil er in der Verbindung weniger Bewegung besitzt, als im freien Zustande, gegen andere brennbare Körper sich auch nicht mehr wie freier verhalten kann. Die vereinigten Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs haben weniger Bewegung, als der freie Wasserstoff und der freie Sauerstoff einzeln genommen. Die Verbrennungswärme für eine Gewichtseinheit des brennbaren Stoffes hängt also zunächst von dem Unterschiede der Eigenschaften des sich vereinigenden und der bereits vereinigten Körper ab, und so sind im concretem Falle die 34462 Wärmeeinheiten welche 1 Grm. Wasserstoff bei der Verbindung mit 8 Grm. Sauerstoff entwickeln, das Aequivalent der Bewegung, welche das gebildete Wasser weniger enthält als das Knallgas vor der Verbrennung. Zwei permanente Gasarten haben ihre Permanenz eingebüsst, und dieselbe ist ausgedrückt im Vergleich zu dem gebildeten Wasser durch die 34462 W. E.

Der mechanische Grund der Verbindung liegt also in dem Umstande, dass die Stoffe vorher ungleiche, nachher gleiche Schwingungszahlen haben, und dass, wenn eine Ausgleichung der ungleichen Zahlen stattfinden soll, ein gewisser Theil der Bewegung keine Verwendung mehr finden kann und deshalb als Wärme austritt.

Noch bestimmter führt uns zu demselben Resultate, aber mit noch einer ferneren Erklärung die Betrachtung der Verbindungserscheinung von Säuren und Alkalien. Dabei tritt ebenfalls jedesmal Wärme aus, und diese Verbindungs-

wärme erklärt schon wie oben die Erscheinung, dass das entstehende Salz andere Eigenschaften besitzen müsse als seine Bestandtheile. Aber warum verbinden sich Säuren und Alkalien, die doch beide Oxyde sind? Hierüber giebt uns die Farbenwandlung des Lakmus und anderer Pigmente einen Aufschluss.

Die Farbe eines Körpers hängt von der molekularen Bewegung des Körpers selbst ab. Ist der Körper roth, so nimmt er vom weissen Licht beleuchtet einen Theil der Bewegung dieses Strahls als Wärme in sich auf, und einen andern Theil strahlt er mit der Schwingungsbewegung des rothen Strahles wieder aus. Wir müssen also annehmen, dass ein roth erscheinender Körper ganz genau dieselbe Schwingungszahl besitzt, wie der rothe Strahl im Spectrum; denn auch im Spectrum sehen wir den rothen Strahl nicht selbst, sondern nur einen weissen mit Roth beleuchteten Körper. Lassen wir den rothen Strahl unmittelbar aus dem Prisma ins Auge fallen, so wird er von der Retina aufgefangen und bringt auf dieser dieselbe Bewegung hervor, die auch ein rother Körper von weissem Lichte beleuchtet hervorbringt.

Im Spectrum ist die ganze Bewegung, welche im Sonnenstrahl lag, auf eine grosse Fläche vertheilt, und bildet dort die drei über einander lagernden Spectra, von denen uns nur das Lichtspectrum sichtbar ist, während das Wärmespectrum durch die Thermosäule, das chemische durch lichtempfindliche Stoffe (Chlorsilber, Jodsilber etc.) angezeigt wird.

Im Lichtspectrum ist der rothe Strahl am wenigsten, der violette am meisten gebrochen. Das über das Roth hinausragende Wärmespectrum ist noch weniger gebrochen, als der rothe Strahl, und das über das violette Ende hinausragende chemische Spectrum ist noch mehr gebrochen als der violette Strahl. Wir wissen ferner, dass die grösste Wärme jenseits des Rothen im Dunkeln liegt, dass das violette Ende schon sehr geringe Wärmeanzeigen giebt, und der unsichtbare Theil des chemischen Spectrums gar keine für unsere Instrumente noch anzeigbare Wärme-

mengen enthält. Auf der Tafel, worauf das Spectrum fällt, setzt sich die ganze strahlende Bewegung der sichtbaren und unsichtbaren Wellen in gemeine geleitete Wärme um, und diese Wärme in Wärmeeinheiten gemessen, ist das vollkommene Maass der im Sonnenstrahl vorhandenen Summe der Bewegung oder lebendigen Kraft.

Ferner hat die Optik des Spectrums nachgewiesen, dass die Schwingungszahl im rothen Strahl kleiner ist als die im violetten, und dass die Schwingungszahlen von der rothen Seite des Spectrums nach der violetten hin wachsen. Da wir aber die Schwingungszahl nur von sichtbaren Strahlen bestimmen können, so haben wir für die unsichtbaren Strahlen eigentlich keine Messung. Allein der Schluss ist vollkommen gerechtfertigt, dass weil die Schwingungszahlen vom rothen Ende nach dem violetten Ende hin wachsen, sie auch nach beiden Seiten nach dem gleichen Gesetze sich verändern, dass sie also im chemischen Spectrum noch wachsen, und im dunkeln Wärmespectrum fortfahren abzunehmen. Nun steht Schwingungszahl im umgekehrten Verhältniss mit der Wellenlänge in der Richtung des Strahls gerechnet.

Ich komme nun zu folgendem Schluss:

1) Weil die aus dem Strahl frei werdende Wärme das ganze Aequivalent der Bewegung ist; weil die grösste Menge der Wärme im Spectrum nach der rothen Seite und darüber hinaus im Dunkeln liegt, so folgt daraus, dass durch das Prisma die grösste Summe der Bewegung am wenigsten gebrochen ist, also möglichst geradeaus geht;

2) Weil der rothe Strahl die kleinste Zahl von Schwingungen, aber die grösste Summe der Bewegung hat, so folgt, dass im rothen Strahl ausser der Schwingungszahl noch die Amplitude der Schwingung, senkrecht auf die Richtung des Strahls, beachtet werden muss, da es sonst unbegreiflich wäre, dass er die meiste Wärme ausgäbe.

3) Dass die Amplitude der Schwingungen im rothen Strahl in einem viel grösseren Verhältniss grösser ist, als die Schwingungszahl kleiner ist, als im violetten Strahl.

Nähme die Amplitude der Schwingungen im rothen

Strahl im selben Verhältniss zu, wie seine Schwingungszahl kleiner ist, so könnte im ganzen Spectrum eine gleiche Wärme verbreitet sein; da die Wärme aber im rothen Strahl und drüber hinaus am meisten vorhanden ist, so folgt der Satz, dass die Weite der Schwingungen in einem grösseren Verhältniss wächst, als die Zahl der Wellen kleiner ist.

Die Amplitude der Schwingungen ist aber die Geschwindigkeit des schwingenden Atoms selbst und nicht zu verwechseln mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahls, welche nur die Zeit bezeichnet, in welcher ein Atom seine Bewegung an das nächst anstossende vollkommen abgibt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist für alle Strahlen bei demselben Medium gleich, aber die seitliche Bewegung der Atome, welche senkrecht auf der Richtung des Strahles steht, ist bei verschiedenen Farben sehr ungleich, und zwar in dem Sinne, wie oben auseinander gesetzt wurde, nämlich steigend nach dem rothen Ende des Spectrums und darüber hinaus.

Wir haben also im Spectrum folgende Vertheilung der Bewegung:

1) Im Wärmespectrum liegen die Strahlen mit den wenigsten Schwingungen (= längsten Wellen), aber mit der grössten Excursionsweite und dem Maximum der Bewegung.

2) Im Lichtspectrum nimmt die Zahl der Schwingungen nach dem violetten Ende hin zu, aber die Excursionsweite ab, und es liegt ein kleinerer Theil der Bewegung im violetten Ende als im rothen.

3) Im chemischen Spectrum nimmt die Zahl der Schwingungen immer mehr zu und die Excursionsweite immer mehr ab, und es liegt eine nicht mehr messbare Menge Bewegung in diesem Theile des Spectrums.

Wenn wir nun beobachten, dass gewisse Pflanzenfarben (Lakmus, etc.) durch Säuren ihre Farbe nach dem rothen Ende hin und durch Alkalien nach dem violetten Ende hin verändern, wenn wir ferner annehmen, dass diese Pflanzenstoffe durch die Säuren und Alkalien in demselben Sinne ihre Bewegungen ändern, als diese Körper selbst schwingen,

so folgt daraus, dass die Säuren weniger Schwingungen mit grosser Excursionsweite und die Alkalien mehr Schwingungen mit kleiner Excursionsweite machen, und daraus folgt unmittelbar der Begriff der Affinität. Zwei Körper mit solchen ungleichen Bewegungsverhältnissen können nicht neben einander bestehen, ohne sich in ihrer Bewegung zu stören; sie stossen auf einander, gleichen ihre Bewegung aus, indem sie sich Atom für Atom zusammenlegen und dadurch wird ein Theil ihrer Bewegung frei, der als Verbindungswärme austritt. Hiermit vereinigt sich auch leicht der Begriff der Neutralität. Weil Säure und Basis bei ihrer Verbindung Wärme ausgegeben haben, so können sie nach ihrer Verbindung nicht mehr das arithmetische Mittel ihres früheren Zustandes besitzen. Die Bewegung des Salzes hat nicht mehr die langen und breiten Wellen der Säure, und nicht mehr die vielen und schmalen der Alkalien. Hiermit dürften wir auch den Geschmack von Säure und Alkali in Verbindung bringen.

Die Geschmacksempfindung kann nichts anders als eine Bewegung sein, wie wir dies schon von den Schallwellen, dem strahlenden Lichte und der geleiteten Wärme wissen. Es ist die kleine Molekularbewegung des Körpers, für welche unser Geschmacksnerv Empfindung hat. Es ist überhaupt gar nicht zu begreifen, wie etwas anderes als eine Bewegung auf unser Sensorium wirken könne. Die Form der Bewegung ist das Eigenthümliche und Unterscheidende. Schall, Geschmack, Geruch, Farbe sind keine Objecte, sondern Wirkungen äusserer Objecte auf unsere Sinnesorgane. Was breite und wenige Wellen hat, schmeckt sauer, was schmale und viele Wellen hat, schmeckt alkalisch. Dazwischen liegen andere Bewegungsformen welche die verschiedenen neutralen Salze besitzen. Der Act des Neutralisirens besteht darin, dass unter Verlust einer grossen Menge Bewegung Säuren und Alkali, die nach der Verbindung zu gleichen Atomen gemeinschaftlich schwingen, beide ihre eigenthümliche Wellenform und damit ihre Wirkung auf Lakmus verloren haben. Ist aber die kleinste Menge der Säure im Ueberschuss, die keinen Gegner findet,

womit sie sich verbinden kann, so bestimmt sie die Farbe des Lakmus allein, und ebenso das Alkali, und darauf beruht unsere Alkalimetrie.

Hiermit stimmen auch andere Pigmente, welche überhaupt alkalimetrisch wirken; die Säuren bedingen überall die lichtere Farbennuance und die Alkalien die dunklere. Nun liegt aber auch das meiste Licht im gelben und rothen Theil des Spectrums, und das wenigste im violetten und blauen. Jede Veränderung der Schwingungen, welche die Zahl derselben über diejenige hinaus ändert, für welche unser Auge durchdringlich ist, also über die Grenzen des äussersten Violett und Roth, erscheint uns als Verdunkelung, als ein Anfang von Schwarz. Wir haben beide Fälle, dass die Verdunkelung durch zu schmale und zu breite Wellen eintritt. Ueberhaupt scheint die Excursionsweite der Lichtwellen weit mehr das Durchdringen unserer Augenflüssigkeit zu bedingen, als die Länge der Welle in der Richtung des Strahls. Curcumatinetur ist rein gelb, durch Alkalien geht sie in braun über, welches gelb + schwarz ist. Es nähert sich also hier die Schwingungszahl und Weite jener der Alkalien. Die Verdunkelung kommt hier von der Verminderung der Weite nach dem violetten Ende hin. Umgekehrt haben wir die Erscheinung, dass alle rothe und gelbe Oxyde (Quecksilberoxyd, Mennige, Eisenoxyd etc.) durch Erhitzen beinahe schwarz werden. Die rothe Farbe des Quecksilberoxydes können wir nicht anders erklären, als dass die kleinsten Theile dieses Oxydes dieselbe Schwingungszahl und Weite haben, wie der rothe Strahl im Spectrum. Wird dieses Oxyd erhitzt, so wird dadurch die Schwingungsweite vermehrt, und wenn sie grösser geworden ist, als im äussersten Ende des Roths, so hört sie auf, durch unser Auge zu gehen und sichtbar zu sein, der Körper erscheint alsdann schwarz. Es ist klar, dass eine Wellenbreite, wie sie im dunklen Theile des Wärmespectrums ist, nicht mehr als Licht sichtbar ist. Die Erklärung des Verdunkelns der Oxyde durch Hitze besteht also darin, dass die Wellenbreite des Körpers in diejenigen Zonen des Spectrums

tritt, welche nicht mehr sichtbar sind. Zinkoxyd wird durch Erhitzen blos gelb, beim Abkühlen wieder weiss. Das Gelb ist eine Mischfarbe von weiss und schwarz, beinahe nach der Göthe'schen Farbenlehre, d. h. es ist eine Verminderung der Schwingungszahl des Weissen zugleich mit einer Erbreitung der Welle, wie sie im Schwarz des Wärmespectrums vorkommt. Durch Glühen verschwinden endlich alle Farben, Berlinerblau sieht aus wie Zinnober, ehe noch vollständiges Glühen eingetreten ist. Der glühende Körper hat keine Farbe mehr, sondern blos Licht- und Wärmewellen; während er vor dem Glühen Licht reflectirte, schickt er es nun selbstständig aus.

Diese ganze Reihe von Betrachtungen ist geeignet uns über die Constitution der Salze, überhaupt aber der chemischen Verbindung, einen schärferen Begriff zu geben, als wir bisher hatten. Die Erfahrung hatte gezeigt, dass aus einem Metalloid und Sauerstoff eine Säure, und aus einem Metall und Sauerstoff ein Oxyd oder Basis entsteht, dass sich beide unter Verlust gewisser Eigenschaften zu einem Salze verbinden, dass sich häufig zwei Salze zu einem Doppelsalze vereinigen, welches dann auch noch Wasser aufnimmt. Indem man bemerkte, dass jede fernere Verbindung wieder aus zwei Körpern entsteht, bildete sich die Ansicht der Binärchemie aus. Man nahm also an, die Schwefelsäure bestehe aus Schwefel und Sauerstoff, das Kali aus Kalium und Sauerstoff, das schwefelsaure Kali aus Schwefelsäure und Kali.

Die einfache Thatsache der Verbindung genügte der Binärchemie, diese auch als Erklärung anzusehen. Darnach richtete sich auch die Schreibweise der Formel, indem man KO, SO_2 schrieb. Diese Theorie erklärte nicht, warum in dem schwefelsauren Kali die Schwefelsäure nicht mehr sauer, das Kali nicht mehr alkalisch sei. Indem nun im Verlaufe der Wissenschaft dieser Einwurf geltend gemacht wurde, und zugleich auch andere Ansichten über die Constitution der Körper sich ausbildeten, läugnete man einfach, dass im schwefelsauren Kali Schwefelsäure und Kali vorhanden seien, weil man beide Stoffe nicht durch die Sinne

wahrnehmen könne. Einen anderen Grund konnte man nicht beibringen, denn dass Schwefelsäure und Kali hinein gekommen waren, wurde nicht in Abrede gestellt. Allein mit demselben Grunde kann man auch verlangen, dass man im Wasser die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoff, im Zinnober die von Quecksilber und Schwefel läugne, denn die Elemente sind auch nicht mehr durch die Sinne wahrzunehmen. Dass der Sauerstoff im Wasser nicht mehr die Eigenschaften des freien habe, erklärt sich nicht dadurch, dass er gebunden sei, sondern dass er bei der Verbindung eine ungeheure Masse Wärme ausgegeben hat. Dass er diese ausgegebene Wärme nicht mehr ausgeben kann, macht ja gerade den Unterschied von freiem und gebundenem Sauerstoff. Im Wasser ist Sauerstoffgas weniger Bewegung vorhanden, und dass man den Sauerstoff durch Hinzufügen der verlorenen Bewegung wieder in den ursprünglichen Zustand versetzen kann, bedingt allein seine Qualität als Element. Dieselbe Reihe von Erscheinungen findet auch bei der Verbindung von Säure und Alkali statt; auch hier tritt Wärme aus, und deswegen können wir nicht mehr verlangen, dass die Säure sauer, das Alkali ätzend schmecke. Die Breite der Welle, welche den sauren Geschmack bedingte, ist durch Austreten von Wärme verloren gegangen, ebenso die Zahl der Wellen im Alkali; und dass wir beide Körper nicht als solche in dem Salz erkennen können, ist viel leichter zu begreifen, als dass man sie bei gleichzeitigem Austreten von einer grossen Wärmemenge noch unverändert solle vorfinden. Man behauptet, dass man nicht wisse, was in einem Salze noch von der Säure und der Basis vorhanden sei, dass man deshalb auch die binäre Schreibweise nicht zugeben könne, sondern nur die empirische, wonach die Bestandtheile einfach ohne alle Theorie neben einander gereiht werden sollen. Man müsse also nicht mehr KO, SO_3 , sondern KSO_4 schreiben. Diese Annahme ist ein offenbarer Rückschritt, denn aus der Binärformel kann man ersehen, aus welchen bekannten Stoffen das Salz entstanden ist, aus der anderen aber nicht mehr. So wie man annehmen muss, dass im

Wasser kein Sauerstoff als solcher, sondern Sauerstoff minus Wärme oder Bewegung vorhanden ist, ebenso nimmt die Binärchemie an, dass im schwefelsauren Kali kein Vitriolöl, sondern Schwefelsäure minus Bewegung vorhanden sei. Ferner nimmt die Binärchemie an, dass die Verbindung von Kalium und Sauerstoff zu Kali, und von Schwefel und Sauerstoff zu Schwefelsäure fester und inniger sei, als zwischen den beiden bereits entstandenen Verbindungen. Der Grund zu dieser Annahme ist durch die mechanische Theorie der Affinität hinzu gebracht worden. Kalium mit Sauerstoff sich zu Kali verbindend, und Schwefel mit Sauerstoff sich zu Schwefelsäure verbindend, machen mehr Wärme frei, als wenn sich Kali mit Schwefelsäure vereinigt. Da nun überhaupt zur Lösung einer Verbindung die ganze Summe von Bewegung wieder hinzugeführt werden muss, welche bei der Verbindung frei wurde, so ist auch die Trennung des Kaliums von seinem Sauerstoff, und die des Schwefels von seinem Sauerstoff schwieriger, als die Trennung des Alkalis von der Säure.

39,11 Kalium geben bei Verbindung mit 8 Sauerstoff 103810 W. E. aus; und 16 Schwefel geben bei der Verbrennung zu schwefeliger Säure 35536 W. E. aus, also zusammen erzeugen sie 139346 W. E., wobei noch die Wärme von SO_2 zu SO_3 nicht mit gerechnet ist, weil sie unbekannt ist; dagegen erregen 47,11 Kali, wenn sie sich mit Schwefelsäure verbinden nur 16083 W. E., welche Zahl in der ersten 8,7 mal enthalten ist. Die Ansicht, dass also die Bestandtheile des Alkalis und der Säure viel fester zusammenhängen, als das Alkali mit der Säure, ist hier schlagend bewiesen, und es dürften die Scrupel vollkommen erledigt erscheinen, wenn man das schwefelsaure Kali nach der alten Ansicht von Lavoisier betrachtet, und nach der Methode von Berzelius KO, SO_3 schreibt; im Gegentheil ist die moderne Schreibweise KSO_4 weniger richtig, denn wir haben im schwefelsauren Kali nicht Schwefelkalium und 4 At. Sauerstoff, sondern Kali und Schwefelsäure weniger der Verbindungswärme.

Dass die Bestandtheile von Oxyd und Säure fester

verbunden sind, als Oxyd und Säure, lässt sich an allen Salzen nachweisen; ist die Säure flüchtig, so entweicht sie in der Hitze entweder zersetzt oder unzersetzt, oder wenn sie feuerbeständig ist, gar nicht. Kohlensaurer Kalk entlässt in heller Gluht seine Kohlensäure, und nimmt sie an der Luft wieder an. Er besteht also aus Kohlensäure und Kalk, und wird CaO, CO_2 geschrieben und nicht CaCO_3 . Warum soll man in der Formel dem Calcium seinen Sauerstoff wegnehmen, den man ihn in Substanz nicht nehmen kann? Wir müssen also die sogenannte moderne Schreibweise der Salze verwerfen, weil sie keine theoretische Begründung hat; weil sie eine bereits erworbene Einsicht wieder aufgibt; weil sie praktisch unzweckmässig ist, indem man die Natur des Salzes nicht aus der Formel ersehen kann, sondern herausrechnen muss; weil sie überflüssig ist, und weil jetzt der Binärschreibweise durch die mechanische Theorie der Affinität diejenigen Begründungen hinzugefügt wurden, welche ihr zu Lavoisier's Zeit noch fehlten.

Wenn man auch die Bedenken der modernen Chemie über die Natur der Säuren und Oxyde im Salze theilte, so könnte man doch in der Formel die Bestandtheile des Salzes stehen lassen, weil darin zugleich alle Reactionen der Basis und der Säure gegeben waren, und weil man mit einem Blicke die Entstehung des Salzes erkennen konnte. Wenn sich ein Salz in einer anormalen Weise zersetzt, wie z. B. cyansaures Ammoniak in Harnstoff, so ist Zeit genug zu einer anderen Formel. Im cyansauren Ammoniak ist noch Cyansäure und Ammoniak enthalten, im Harnstoff aber nicht mehr. Wir haben dann auch zwei ganz verschiedene Dinge vor uns, und die müssen wir verschieden schreiben.

Wie wenig das willkürliche Zusammenlegen der Bestandtheile von Säure und Basis der modernen Chemie in der Natur begründet sei, zeigen uns die pflanzensauren Salze der Alkaloide. Man nehme das ameisensaure und valeriansaure Atropin, und construire seine Formel nach der Schablone des Calciumcarbonats CaCO_3 , so erhält man

zwei Formeln, von denen die eine, die valeriansaure Verbindung, 8 Atome Kohlenstoff mehr enthält als die andere. Nun wirken aber beide in ganz gleicher Weise erweiternd auf die Iris und zwar gerade so wie reines Atropin. Wir schliessen also, dass wirkliches Atropin in beiden Salzen vorhanden sei, weil ein Unterschied von 8 Atomen Kohlenstoff und 8 Atomen Wasserstoff doch nicht eine solche Uebereinstimmung in der Wirkung gestatten kann. Dasselbe gilt von allen Chinin-, Morphium-, Strychninsalzen, welche ganz genau dieselbe Wirkung in jedem Salze zeigen, dessen Säure nicht selbst in dieser kleinen Menge wirksam ist.

Während man das Vorhandensein von Säure und Alkali im Salze in Abrede stellt, weil man sie nicht schmecken kann, construirt man mit viel grösserer Kühnheit die Salze nach einer Schablone, die gar keine Begründung hat, und die wegen ihrer Seltsamkeit ganz bestimmte Voraussetzungen über die Zusammengehörigkeit der Atome macht. Aber von der Zusammengehörigkeit der Atome weiss man absolut nichts, auch nichts von ihrer Lagerung, denn bewegte Atome lagern nicht, und wer sich mit den Gedanken nicht vertraut machen kann, dass in allen Körpern Bewegungen vorhanden sind, die nicht Wärme sind, muss auf das Gesetz der Erhaltung der Kraft verzichten und nachweisen, woher die Verbindungswärme stamme, wenn sie nicht das Aequivalent einer andern Bewegung ist. Doch über diesen Punct sind wir bereits hinaus, und wer das Gesetz der Erhaltung der Kraft nicht zugiebt, schliesst sich selbst von der ferneren Discussion aus.

Diejenigen Säuren, welche die Pflanzenpigmente am stärksten roth, und diejenigen Oxyde, welche dieselben am stärksten blau färben, geben auch die grösste Verbindungswärme aus. Entstehen unlösliche Verbindungen, so entweicht auch nach Favre's Versuchen die grösste Menge von Verbindungswärme. Die Oxyde gruppieren sich nun in einer Reihe, welche auf der einen Seite mit der Schwefelsäure beginnt, als derjenigen, welche die grösste Vibrationsamplitude und die kleinste Zahl Schwingungen hat, und

auf der andern Seite mit dem Kali oder Baryt endigt, welchen die grösste Zahl Schwingungen mit der kleinsten Amplitude zukommt. In der Mitte dieser Reihe findet sich das Wasser, und daran stösst, nach der Säureseite hin, die Kohlensäure, und nach der Alkaliseite hin die Thonerde, Eisenoxyd und ähnliche. So hat denn auch die Kohlensäure kein Hydrat, und Thonerde und Eisenoxyd sehr unbeständige Hydrate und keine Carbonate. Man erkennt leicht, dass die elektrochemische Anordnung der Elemente und ihrer Verbindungen nichts anderes ist, als ein Aperçu, wozu jetzt der Grund gefunden ist. Die Verbindungswärme erscheint im galvanischen Element immer erst als Strom und geht dann sogleich in Wärme über. Letztere ist das vollkommene Aequivalent des verschwundenen Stroms, und aus diesem Grunde auch diesem proportional. Die am weitesten aus einander stehenden Elemente geben die meiste Verbindungswärme, also auch den stärksten Strom aus, und die Entfernung in der Reihe ist ja nur der Ausdruck des Unterschiedes in Schwingungszahl und Amplitude. Die elektrochemische Anordnung der Elemente fusste auf einer richtigen Beobachtung, konnte aber keinen mechanischen Grund ihrer Aufstellung geben, und sie gründete sich theils auf Erscheinungen in der Kette, theils auf gemeine chemische Vorgänge. Statt des Wortes chemische Affinität hatte man die Ausdrücke positiv und negativ eingeführt, damit aber nichts erklärt, und was man für Erklärungen ausgab, waren keine, sondern Paraphrasen der Erscheinung. Die mechanische Theorie führt alle Fälle, wobei Bewegungen eintreten, auf die Bewegung und ihre Gesetze selbst zurück, und da alle Arten der Bewegung in einander übergeführt werden können, von selbst aber naturgemäss in Wärme auslaufen, so ist jede Erklärung endgültig, wenn sie auf die Gesetze der Bewegung (Mechanik) zurückgeführt ist.

Aehnliches lässt sich auch von den Säurehydraten durchführen. Man rechnet jetzt das Atom Wasser zur Säure und erklärt diese Verbindung für die eigentliche Säure, d. h. für wasserleer. So schreibt man Eisessig nicht

$C_4H_3O_3$, HO, sondern $C_4H_4O_4$, das Vitriolöl nicht SO_3 , HO, sondern SHO_4 . Die Behauptung, dass die wirklich wasserleeren Säuren gar keine Säuren seien, sondern es erst durch den Zutritt von 1 Atom Wasser würden, ist nicht zu beweisen. Dass feste Säuren und Oxyde nicht auf einander wirken, liegt lediglich an ihrer Cohäsion. Erhitzt man sie bis zum Schmelzen eines Theiles, so wirken sie wohl auf einander. Wasserleere Schwefelsäure zersetzt in der Wärme kohlen-sauren Kalk (H. Rose), und die ausgetriebene Kohlensäure ist nichts anderes als wasserleere Kohlensäure, weil kein Hydrat existirt. Von allen oxydirten Körpern ist aber Wasser der einzige, welcher bei niederen Temperaturen noch flüssig ist, und darum auch der einzige, welcher die Verbindung von Säure und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur vermitteln kann, da der flüssige Zustand unentbehrlich ist. Essigsäureanhydrid giebt mit wasserleeren kohlen-sauren Salzen erhitzt essigsäure Salze und Kohlensäure. Nun ist aber Wasser auch nichts anderes als geschmolzenes Eis, und die Lösung eines Körpers in Wasser ist Aufnahme in geschmolzenes Eis. Fügen wir durch Wärme den flüssigen Zustand hinzu, so verhält sich jede wasserleere Säure wie Wasser, nur nicht bei gewöhnlicher Temperatur, weil dies ein Privilegium des Wassers ist.

Wir müssen also festhalten, dass alle Verbindungen wirklich Wasser enthalten, aus denen es durch eine Säure oder Oxyd abgeschieden werden kann, wie englische Schwefelsäure, Kalihydrat, Kalkhydrat. Dass wir das Wasser nicht mehr mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften darin erkennen, erklärt sich genügend durch die bei der Verbindung austretende Wärme. Jede Wasserverbindung wird von einem andern Oxyde zersetzt, welches mit demselben wasserleeren Körper mehr Wärme entwickelt, als dieser Körper mit Wasser selbst. Schwefelsäure zersetzt Kalihydrat, weil SO_3 gegen KO mehr Wärme ausgiebt, als KO mit HO, und so umgekehrt wasserleeres Kali gegen Schwefelsäurehydrat. Nach diesem Satze enthalten Alkohol, Aether, Rohrzucker kein Wasser, und da ist es wirklich

auffallend, dass man in diesen Verbindungen Wasser annimmt, während man es in den Hydraten läugnet, aus denen man es in der leichtesten Weise ausscheiden kann.

An dieser Stelle liesse sich passend etwas über die Natur der Wasserstoffsäuren anbringen. Wenn die Natur einer Säure überhaupt in der Beschaffenheit ihrer Molekularbewegungen beruht, und zwar in der Art, dass die Excursionsweite sehr gross, die Zahl der Schwingungen aber klein ist, so ist kein Grund vorhanden, warum nicht auch andere Verbindungen als solche des Sauerstoffs, eine saure Natur sollten zeigen können. Das Chlor steht in der Schwingungsreihe nahe bei dem Sauerstoff. Seine Verbindung mit Wasserstoff ist eine ausgesprochene Säure, während die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff neutral erscheint oder in der Mitte zwischen Säuren und Alkalien steht. Mit 1 Wasserstoff verbinden sich 35,5 Chlor aber nur 8 Sauerstoff. Diese mehr als 4mal so grosse Menge des Chlors im Vergleich zu Sauerstoff bedingt, dass in der neuen Verbindung die Molekularbewegung des Chlors noch vorwaltet und also der Charakter der Säure auftritt. Betrachten wir diese Wasserstoffverbindungen im Zusammenhang, so ergeben sich folgende Thatsachen:

ClH, sehr starke Säure,

BrH, starke Säure,

JH, etwas schwächere Säure,

SH, sehr schwache Säure,

SeH, kaum mehr Säure, leicht zerfallend,

OH, Säure und Basis zugleich,

SbH₃, keine Reaction, aber zur alkalischen Seite hinneigend,

AsH₃, noch mehr dazu hinneigend,

PH₃, alkalische Eigenschaften, mit BrH und JH Verbindungen eingehend,

NH₃, starke Alkalität.

In dieser Reihe sehen wir die Stärke der Säure abnehmen, je mehr sich der mit dem H verbindende Körper dem Wasserstoff nähert oder vom Sauerstoff entfernt. In den vier letztgenannten Verbindungen mit H₂ waltet nun

schon die basische Beschaffenheit des Wasserstoffs vor, weil 3 Atome in denselben vorhanden sind und die Molecularbewegung nähert sich den vielen und schmalen Schwingungen der Oxyde, und daraus erklärt sich die basische Natur des Wasserstoffs, und dass er durch basische Metalle vertreten werden kann, in sehr einfacher Weise. Wenn, wie aus allem hervorgeht, Kalium und Wasserstoff sich viel ähnlicher in ihren Molecularbewegungen sind als Kalium und Sauerstoff, so folgt daraus, dass Kalium und Wasserstoff sich vertreten können, dass Kalium mit Sauerstoff eine feste Verbindung unter Austreten von viel Wärme erzeugen kann, dass es aber mit Wasserstoff sich nicht verbinden kann. Verbinden sich diejenigen Körper mit einander, die auf derselben Seite, der des Sauerstoffs, liegen, die also sämtlich breite aber wenige Schwingungen haben, mit Sauerstoff, so entstehen daraus die eigentlichen Sauerstoffsäuren, welche um so saurer sind, je mehr Atome Sauerstoff sie enthalten, die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, und es ist hier die Zahl der Sauerstoffatome nicht zu übersehen.

K mit O giebt eine starke Basis, mit O_2 ist es keine Basis mehr, weil hier durch das zweite Atom Sauerstoff die Schwingungszahl sich zu sehr gemindert und die Breite vermehrt hat. KO_3 würde eine schwache Säure und KO_4 vielleicht eine starke sein. Ebenso ist MnO eine starke Basis, Mn_2O_3 eine schwache, MnO_2 gar keine Basis, MnO_3 eine Säure, $MnO_{3\frac{1}{2}}$ eine sehr starke Säure.

Wenn die Verbindung ClH_2 existirte, würde sie wahrscheinlich keine Säure sein, wie KO_2 keine Basis ist, ClH_3 und ClH_4 würden alkalische Eigenschaften zeigen. Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, ist eine indifferente Verbindung; treten dazu 6 Atome Wasserstoff im status nascendi, von denen 4 die O_4 eliminiren und 2 fernere Atome eintreten, so tritt mit Verlust des Sauerstoffs und Aufnahme von Wasserstoff die alkalische Natur des Anilins, $C_{12}H_7N$, auf, wobei der anwesende Stickstoff nicht zu übersehen ist. NH und NH_2 , welche unbekannt sind, würden wahrscheinlich keine alkalische Beschaffenheit zeigen; erst mit 3 Atomen Wasserstoff

tritt diese auf und NH_4 ist schon metallischer Natur. Dass SbH_3 und AsH_3 nicht alkalisch reagiren, beweist, dass Antimon und Arsen viel weiter auf der Sauerstoffseite liegen als Stickstoff, wodurch sie die vielen und schmalen Schwingungen des Wasserstoffs im entgegengesetzten Sinne verändern. Es ist demnach kein Grund vorhanden, die Sauerstoffsäuren nach den Wasserstoffsäuren zu construiren, noch auch umgekehrt; jede hat den Grund ihrer Eigenschaften in ihrer eigenthümlichen Molecularbewegung.

Hier schliesst sich noch eine Wirkung durchsichtiger Körper auf den Lichtstrahl an. Die Ablenkung eines Strahles, wenn er unter einem andern als rechten Winkel in ein anderes Mittel eintritt, hängt ab: 1) von dem Einfallswinkel, 2) von der Dichtigkeit und chemischen Natur des zweiten Mittels. Die Ablenkung wird vermehrt durch grössere Dichtigkeit und Brennbarkeit desselben. Beide Qualitäten können sich in gewissem Sinne ersetzen. Dichtigkeit deutet auf mehr wägbare Substanz, Brennbarkeit auf eine eigenthümliche Bewegung derselben.

Die Brechung des Strahls geschieht bei seinem ersten Eintritt in das neue Mittel; von da an geht er gerade mit vermehrter oder verminderter Geschwindigkeit, je nach der Elasticität dieses Mittels. Der Strahl erfährt nun bei dem ersten Eintritt in dieses Mittel eine Ablenkung von seiner Bahn. Der brechende Körper kann nur in der Ebene seiner Begrenzung schwingen, sei es nun im Prisma von Glas, oder in der Oberfläche einer Flüssigkeit. Der schief auffallende Strahl erfährt von allen bewegten Theilen des brechenden Körpers eine Aenderung seiner Bahn, und zwar um so stärker, je dichter der brechende Körper ist, d. h. je mehr schwingende Theilchen gleichzeitig in der schmalen Bahn des Strahles zur Wirkung kommen. Die Ausschwingungen des Strahles aus der Linie seiner Richtung stehen bekanntlich senkrecht auf dieser; fällt nun der Strahl schief auf, so wird durch die Oberfläche des brechenden Körpers, der in dieser Oberfläche schwingen muss, die Lage der Querschwingungen mehr in die Richtung der Oberfläche gelenkt, und es entsteht nach dem Parallelogramm der

Kräfte ein Mittelweg, welcher zusammengesetzt ist 1) aus der ursprünglichen Richtung des Strahls, 2) aus der Lage der brechenden Oberfläche, 3) aus der Anzahl der in dieser Oberfläche schwingenden Theile oder aus der grösseren Schwingungszahl dieser Theile. Da nun hier Dichtigkeit mit Brennbarkeit in gleichem Sinne wirkt, so ist einleuchtend, dass brennbare Körper mehr Schwingungen machen müssen, als verbrannte. Von allen Körpern hat Wasser den kleinsten Brechungsexponenten, 1,336; es enthält aber auch von allen Körpern den meisten Sauerstoff, nämlich 89 p.C.; Eis hat einen noch etwas kleineren, 1,31, weil es specifisch leichter, d. h. weniger dicht ist als Wasser; Aether hat 1,358, was nicht viel von Wasser abweicht und durch seine geringere Dichtigkeit erklärt wird, indem im Wasser nahezu 29 p.C. mehr wägbare Theile im gleichen Raume vorhanden sind. Diamant hat 2,270; Schwefelkohlenstoff 1,680; natürlicher krystallisirter Schwefel 2,04; gemeines Glas 1,596, Flintglas 1,664 u. s. w. In allen Fällen ergänzt Dichtigkeit und Brennbarkeit sich einander. Die schon von Newton beobachtete und durch Schliessen auf den Diamant übertragene Thatsache der Brännbarkeit findet also in der raschen Molecularbewegung aller vom Sauerstoff weit entfernt stehenden Elemente und Verbindungen ihre mechanische Erklärung.

Diese Betrachtungen sind grösstentheils theoretischer Natur, sie gewinnen aber eine praktische Seite, indem sie uns über die alltäglichen Erscheinungen der chemischen Verbindung belehren. Es muss doch ein Grund vorhanden sein, warum brennbare Körper das Licht stärker brechen, als nicht verbrennbare d. h. verbrannte Körper, und dieser Grund liegt nothwendig in der chemischen Natur dieser Körper. Die chemische Affinität stellt sich aber als eine Form der Bewegung heraus, und zwar mit grosser Sicherheit, weil daraus eine andere Form der Bewegung, die Wärme, entsteht. So gelingt es uns, eine nothwendige Beziehung zwischen den optischen Eigenschaften des Strahls und der chemischen Eigenschaft der Körper zu finden. Unsere Schlüsse legen sich überall dicht an die Erfahrung

an, und sind bei weitem nicht so gewagt, als manche chemischen Theorien der Neuzeit. Es ist leichter zu beweisen, dass das Benzol das Licht stark brechen muss, als dass sein Atom ein Sechseck oder ein Prisma ist.

Directe Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak¹⁾.

von

A. Basaroff.

Nachdem der Harnstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd und Kohlensäureäther erhalten worden war, blieb es interessant zu suchen, ob er nicht auch direct aus Kohlensäure und Ammoniak dargestellt werden könnte. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe unternahm ich es, diese Aufgabe zu lösen. Da das carbaminsaure Ammon durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak entsteht und sich von Harnstoff nur durch einen Mehrgehalt von H_2O unterscheidet, so musste mein Ziel sein, demselben dieses Molekül Wasser zu entziehen.

Das carbaminsaure Ammon stellte ich dar durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak (beide gut getrocknet) in eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, die zur Hälfte mit absolutem Alkohol gefüllt war. Nach kurzer Zeit fängt die Bildung von carbaminsaurem Ammon an, und bald scheiden sich solche Massen von den kleinen glänzenden Krystallen ab, dass die Zuleitungsröhren sich verstopfen. Daher müssen letztere eine \dagger förmige Gestalt haben, so dass die in die Flüssigkeit eintauchende weitere vertikale Röhre, an welche seitlich die beiden Einleitungs-

¹⁾ Diese Untersuchung ist im Winter 1868—69 ausgeführt. Kurze vorläufige Mittheilungen über das Ergebniss derselben finden sich in den *Ann. Chem. Pharm.* 146, 142 und im *Chem. Soc. J.* [2] 6, 194.

284 Basaroff: Directe Darstellung des Harnstoffs

röhren angeschmolzen sind, von oben nach Wegnahme des Korkes mit einem dünnen Glasstab von Zeit zu Zeit durchgestossen werden kann. Die Woulff'sche Flasche muss in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt werden, weil der Alkohol sich nach einiger Zeit sehr stark erwärmt. Wenn sich eine hinlängliche Menge von carbaminsaurem Ammon gebildet hat, bringt man die Krystalle mit dem Alkohol direct aus der Woulff'schen Flasche in Glasröhren, schmilzt zu und erhitzt kurze Zeit auf 100—110°. Lässt man dann langsam erkalten, so krystallisirt das carbaminsaure Ammon in grossen dünnen Blättchen aus. Man nimmt die Krystalle heraus, presst schnell zwischen Fliesspapier ab und trocknet sie vollends über Aetzkali. Auf diese Weise kann man das carbaminsaure Ammon leicht trocken und vollkommen rein erhalten, was H. Rose (Pogg. Ann. 46) nicht gelingen wollte, und mir anfangs auch nicht gelang, wenn ich nämlich die Krystalle direct aus der Woulff'schen Flasche nahm, auspresste und über Chlorcalcium trocknete. Sie blieben feucht und gingen nach und nach vollständig in zweifach kohlensaures Ammon über. Daraus erklärt sich der etwas zu geringe Wasserstoffgehalt bei der Analyse einer möglichst kurze Zeit über Chlorcalcium getrockneten Portion.

0,1778 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben
0,0980 Grm. Kohlensäure und 0,1152 Grm. Wasser.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Daraus in Proc.	15,29	7,20
Berechnet	15,38	7,70

Die Stickstoffbestimmung wurde mit einer über Aetzkali getrockneten Portion ausgeführt.

0,1580 Grm. wurden in Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure verdampft, wieder gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Es resultirten 0,9140 Grm. Platindoppelsalz.

	Stickstoff
Daraus in Proc.	36,31
Berechnet	35,89

Um nun dem carbaminsaurem Ammon 1 Molekül Wasser zu entziehen, erhitzte ich dasselbe mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren, aber, obwohl ich die verschiedensten

Temperaturen und die verschiedensten Mischungsverhältnisse von Substanz und Flüssigkeit versuchte, konnte ich doch nur in wenigen Röhren Spuren von Harnstoff nachweisen. Meistens enthielten dieselben unverändertes carbaminsaures Ammon, welches in schönen Blättern auskrystallisirte. Ich wandte auch, statt Alkohol, andere wasserentziehende Mittel an, aber mit keinem besseren Erfolg.

Endlich versuchte ich noch das carbaminsaure Ammon trocken und für sich allein zu erhitzen: — dies gab mir denn das gewünschte Resultat. Nachdem das carbaminsaure Ammon in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf 130—140° erhitzt war, hinterliess der hernach in Wasser gelöste Röhreninhalt beim Verdampfen eine beträchtliche Menge Harnstoff, an seiner Krystallform, sowie an der seiner oxalsauren und salpetersauren Salze deutlich erkennbar.

Es lag der Gedanke nahe, das Verhalten auch des kohlsauren Ammons unter denselben Umständen zu untersuchen. Ich nahm das gewöhnliche 1 $\frac{1}{2}$ -fach kohlsaure Ammon des Handels, und erhitzte es, ganz wie das carbaminsaure Ammon, in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf ca. 130°. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Gas, auch war die Masse merklich feucht. Ich löste dieselbe in Wasser und dampfte mehrmals damit ein, um das unveränderte kohlsaure Ammon vollständig zu verjagen. Der Rückstand war reiner Harnstoff, wie folgende Analysen zeigen.

0,1380 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben
0,1010 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Daraus in Proc. . .	19,96	7,16
Berechnet	20,00	6,66

Der Stickstoff wurde volumetrisch nach der Methode von Dumas bestimmt. Aus 0,1655 Grm. Substanz wurden erhalten 68,5 Cc. Stickstoff. Die Temperatur beim Ablesen war 22,0°, der Barometerstand 757,0 Mm. Auf 0° und 760 Mm. reducirt, ergibt sich ein Gasvolumen von 61,5 Cc.

	Stickstoff
Daraus in Proc. . .	46,69
Berechnet	46,66

Nun bleibt fraglich, ob der Harnstoff wirklich aus kohlen-saurem Ammon, oder, wenn das $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen-saure Ammon ein Gemenge oder eine Verbindung von 2fach kohlen-saurem mit carbaminsaurem Ammon ist (schon H. Rose betrachtete es als eine Verbindung von 2fach kohlen-saurem mit wasserfreiem kohlen-sauren Ammon), ob es aus letzterem entstanden ist. Zur Entscheidung dieser Frage musste zuerst ermittelt werden, ob das $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen-saure Ammon wirklich carbaminsaures Ammon enthält oder nicht. Ich versuchte diese Frage zu lösen, konnte jedoch zu keinem entscheidenden Resultate gelangen.

Bekanntlich erzeugt Chlorcalcium in einer frisch bereiteten Lösung von carbaminsaurem Ammon anfangs keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit, schneller beim Kochen. Eine Lösung von kohlen-saurem Ammon hingegen giebt mit Chlorcalcium sogleich eine Fällung von kohlen-saurem Kalk. Man könnte glauben, dass sich darauf eine Trennungsmethode gründen liesse. Doch geht das nicht. Wenn man nämlich einer wässerigen Lösung von $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen-saurem Ammon einen Ueberschuss einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung zusetzt und schnell abfiltrirt, so entsteht wirklich im Filtrat beim Kochen ein ziemlich bedeutender Niederschlag. Diess scheint zu beweisen, dass im $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen-sauren Ammon carbaminsaures enthalten ist. Wenn man jedoch eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen-saurem Ammon längere Zeit mit Ammoniak kocht und dann mit Chlorcalcium fällt, so entsteht im Filtrat beim Kochen ebenfalls ein Niederschlag, obgleich sicher kein carbaminsaures Ammon mehr in der Lösung war. Diess erklärt sich daraus, dass, wenn man in der Kälte fällt und schnell abfiltrirt, immer ein Theil des kohlen-sauren Kalks in das Filtrat übergeht, theilweise als 2fach kohlen-saurer Kalk, theilweise gelöst in Chlorammonium. Auf diese Weise kann man also das carbaminsaure Ammon im $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen-sauren Ammon nicht nachweisen. Ich versuchte noch die beiden Salze, wenn sie wirklich vorhanden sind, durch Umkrystallisiren zu trennen. Zu dem Zwecke schloss ich das $1\frac{1}{2}$ -fache kohlen-saure Ammon, ganz wie

früher das carbaminsaure Salz, mit Alkohol in eine Röhre ein und erhitzte kurze Zeit etwas über 100°. Nach dem Erkalten fanden sich in der Röhre sehr schöne büschelförmig vereinigte Prismen, welche durchaus keine Aehnlichkeit hatten mit den grossblättrigen Krystallen des carbaminsauren Ammons. Auch waren die Krystalle vollkommen gleichartig. Diess scheint gegen die Annahme zu sprechen, dass das 1 $\frac{1}{2}$ -fach kohlensaure Ammon aus zwei verschiedenen Salzen zusammengesetzt ist. Die Analyse wurde mit krystallinischen Stücken ausgeführt, von denen die verwitterte Rinde abgekratzt war.

0,3050 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben
0,1700 Grm. Kohlensäure und 0,2080 Grm. Wasser.

	Kohlensäure	Wasserstoff
Daraus in Proc. . .	55,73	7,57

0,1960 Grm. wurden nach der Kolbe'schen Methode in einem Kolbchen mit Schwefelsäure zersetzt und die Kohlensäure in einen Kalipparat geleitet. Es wurden erhalten 0,1085 Grm. Kohlensäure.

	Kohlensäure
Daraus in Proc. . .	55,35

0,3760 Grm. auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,2075 Grm. Kohlensäure.

	Kohlensäure
Daraus in Proc. . .	55,19

0,2610 Grm. wurden mit Salzsäure verdampft, wieder gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Erhalten wurden 1,0760 Grm. Platindoppelsalz.

	Stickstoff
Daraus in Proc. . .	25,88

0,2540 Grm. wurden nach Varrentrapp und Will mit Natronkalk gegüht und die erhaltene Chlorammoniumlösung mit Platinchlorid gefällt. Es wurden erhalten 0,9790 Grm. Platindoppelsalz.

	Stickstoff
Daraus in Proc. . .	24,20

Diese procentische Zusammensetzung liegt in der Mitte zwischen der Zusammensetzung des 2fach kohlensauren und des carbaminsauren Ammons, wie folgende Zusammensetzung der für die beiden berechneten Procente und des Mittels aus den eben angeführten Analysen des 1 $\frac{1}{2}$ -fach kohlensauren Ammons zeigt.

	Carbamins.	1 $\frac{1}{2}$ fach kohleus.	2fach kohleus.
	Ammon	Ammon	Ammon
CO ₂	56,39	55,42	55,66
C	15,88	15,11	15,18
H	7,70	7,57	6,33
N	35,89	25,04	17,72

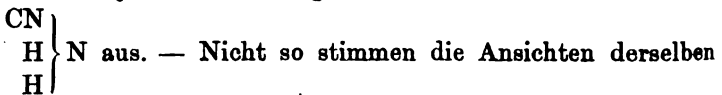
Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber einige Abkömmlinge des Cyanamids;

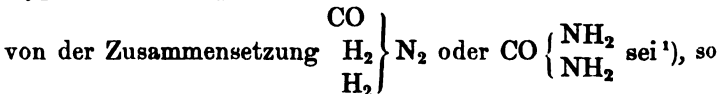
von

H. Kolbe.

Die Bildungsweise und das chemische Verhalten des Cyanamids machen es unzweifelhaft, dass dieser Körper ein Ammoniak ist, worin ein Atom Cyan ein Atom Wasserstoff vertritt, und es dürfte gegenwärtig nur wenige Chemiker geben, welche diese Annahme nicht theilen. Wir drücken jene Vorstellung durch die chemische Formel:



darin überein, wie die mancherlei Derivate des Cyanamids rationell zusammengesetzt sind; und wie ich früher die Hypothese bekämpft habe, dass der Harnstoff ein Diamid



kann ich mich wiederum nicht mit den Ansichten befreunden, welche ich an manchen Orten über die Constitution des sog. Dicyandiamids, des Dicyandiamidins, der Dicyansäure u. a. m. ausgesprochen finde. Für die dem Cyanamid isomere Verbindung, in welche jenes sich umsetzt, wenn man seine wässrige Lösung mit etwas Ammoniak bei gelinder Wärme stehen lässt²⁾, hat Strecker in der

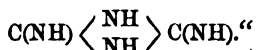
¹⁾ Zeitschr. Chem. 1867, 50.

²⁾ Haag, Ann. Chem. Pharm. 122, 22.

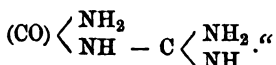
vierten Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie (1863) die Formel: $\left. \begin{array}{l} \text{Cy}_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2$ aufgestellt, welche besagt, dass jene Verbindung zur Classe der Diamide gehöre. Ein Diamid aber oder Diamin mit sechs einwerthigen Radicalen, welche darin mit zwei Atomen Stickstoff zu einem Molekül verbunden gedacht werden, erachte ich principiell für unmöglich. Ebenso unwahrscheinlich ist mir die Ansicht von Butlerow¹⁾, wenn die von demselben aufgestellte Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{N}_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2$ ausdrücken soll, dass das Doppelatom Cyan C_2N_2 als zweiwerthiges Radical fungire.

In der fünften Auflage seines Lehrbuches (1867) S. 637 giebt Strecker für das Dicyandiamid und Dicyandiamidin, welches letztere nach Haag²⁾ aus jenem durch Behandlung mit verdünnten Säuren entsteht, Constitutionsformeln oder Schema, wie er es nennt, womit einen chemischen Gedanken zu verbinden mir gradezu unmöglich ist. Strecker spricht sich darüber mit folgenden Worten aus:

„Das Dicyandiamid enthält wahrscheinlich die zwei Atome Kohlenstoff nicht unter sich verbunden, sondern 4 NH mit 2 Atomen Kohlenstoff vereinigt. Auch bei dieser Annahme ist es noch fraglich, ob jedes Atom Kohlenstoff mit je NH durch eine Affinität gebunden, oder ob jedes Kohlenstoffatom nur mit je 3 NH direct vereinigt ist, wie folgendes Schema es zeigt:



„Bei letzterer Annahme gelangt man zu folgender Constitutionsformel für das Dicyandiamidin (in seinen Salzen):



Wenn ich zuvor gesagt habe, solche Formeln, wie die vorstehenden, seien mir unverständlich, so führe ich zu

¹⁾ Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, S. 612.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 25.

Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 1.

meiner Entschuldigung, falls es derselben bedarf, den einen Umstand an, dass sich jene Formeln nicht in Worte übersetzen lassen, die uns einen chemischen Begriff und eine Definition von Dicyandiamid und Dicyandiamidin geben.

Sehen wir, welcher Gedanke oder welche Gedanken in Strecker's Constitutionsformel des Dicyandiamidins ausgesprochen liegen, und wie sich jene in Worte fassen lassen, wenn wir dieselbe zu übersetzen versuchen. Die einfachste Uebersetzung dürfte folgende sein:

Das Dicyandiamidin ist eine chemische Verbindung zunächst von 1 Atom Kohlenstoff mit 1 Atom Sauerstoff. Hiermit sind weiter verbunden 1 Atom Amid und 1 Atom Imid. Mit diesem Imid steht in fernerer Bindung 1 Atom Kohlenstoff, womit schliesslich noch einmal ein zweites Atom Imid und ausserdem 1 Atom Amid vereinigt sind.

Ich frage, ist das eine chemische Definition? und giebt uns jene Beschreibung von den Bindungsverhältnissen der elementaren Bestandtheile des Dicyandiamidins eine halbwegs klare Vorstellung von der chemischen Constitution dieser Substanz?

Ich stelle das entschieden in Abrede. Jene Schema haben, wie einst die Formeln der seligen Typentheorie einen gelehrten Anstrich und imponiren dadurch leicht den unerfahrenern jüngeren Chemikern. Wie vor nicht langer Zeit angehende Chemiker, welche, noch arm an chemischen Kenntnissen und Erfahrungen, sich mit der Art des Formulirens nach typischem Principe vertraut gemacht hatten, sich für befähigt hielten, über die schwierigsten Fragen unserer Wissenschaft abzurtheilen, so machen wir auch jetzt wieder die gleiche Erfahrung. Ich kenne nicht Wenige, welche sich für Chemiker halten, weil sie gelernt haben, die Atome der constituirenden Elemente einer Verbindung in schöngestiger Weise so zusammen zu binden, dass keine Affinität ungesättigt übrig bleibt.

Sie glauben den wissenschaftlichen Kern der Nuss erfasst zu haben, wenn es ihnen gelungen ist, mit einem leicht zu handhabenden Mechanismus die grüne äussere

Umkleidung derselben zu entfernen und das darin eingeschlossene bloss zu legen, sie übersehen dabei, dass eine viel härtere Schale noch zu durchdringen übrig bleibt, um zum Kern der Sache zu gelangen.

Jene und ähnliche Schema, welche Constitutionsformeln sein sollen, sind, weit entfernt, wirkliche chemische Gedanken auszusprechen, in Wirklichkeit nichts weiter als Subtractionsexempel, wovon man sich durch eine Analyse derselben leicht überzeugen kann.

In der von Strecker für das Dicyandiamidin proponirten sog. Constitutionsformel ist C das Symbol eines vierwerthigen, N das Symbol eines dreiwertigen, H das Symbol eines einwertigen Elements. Substituiren wir in jener Constitutionsformel C durch die Zahl 4, N durch 3 und H durch 1, so resultirt folgendes Exempel:

$$\begin{aligned} & \text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{array} \right. - \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{array} \right. = \\ & (4-2) \left\{ \begin{array}{l} -(3-2) \\ -(3-1) \end{array} \right. - 4 \left\{ \begin{array}{l} -(3-2) \\ -(3-1) \end{array} \right. = \\ & 2 \left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -2-4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -2 \end{array} \right. = \\ & 2 \left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -2-4-3 \end{array} \right. = \\ & 2 \left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -2-1 \end{array} \right. = \\ & 2 \left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right. = \\ & 2-2=0. \end{aligned}$$

Der geistige Inhalt jener Constitutionsformel reducirt sich also auf das bekannte Resultat des Rechenexempels, dass 2 minus 2 gleich Null ist.

Es ist doch gewiss nicht die Aufgabe der theoretischen Chemie und nicht der Zweck chemischer Formeln, von den Elementarlehren der Arithmetik eine solche neue Anwendung zu machen.

Dass gegenwärtig manche Chemiker in jene falsche Bahn eingelenkt haben, und bei Untersuchungen über die

chemische Constitution der Verbindungen den Kern der Frage übersehend oder bei Seite schiebend, sich an der leicht fassbaren Aussenfläche halten, zufrieden, durch Rechnung auf dem Papiere die elementaren Bestandtheile so gruppirt und kettenförmig an einander gebunden zu haben, dass keine Valenz ungesättigt bleibt, erklärt sich bei Einzelnen daraus, dass es umfassender chemischer Kenntnisse und eines reifen Urtheils nicht bedarf, um Bindungsschema zu machen, welche für Constitutionsformeln gehalten werden. Die Hauptursache aber ist die irrige Vorstellung, ich möchte sagen der zur Mode gewordene Wahn, dass die chemischen Verbindungen Ketten (offenen oder geschlossenen) gleichen, deren gleichnamige Glieder (die gleichnamigen, gleichwerthigen elementaren Atome) unter sich von gleicher Bedeutung sind, denselben Rang besitzen.

Wenn überhaupt ein Vergleich zulässig ist, so möchte ich eine chemische Verbindung jeglicher Art eher mit einem Organismus vergleichen, wo sämmtliche Glieder einem Haupte untergeordnet sind, etwa einem gegliederten Militärkörper, der aus Befehlenden und Untergebenen besteht. In einem Regiment Soldaten stehen nicht nur die Gemeinen im Range niedriger als die befehligenen Officiere, sondern auch diese haben unter sich verschiedenen Rang. Obgleich jeder der letzteren an und für sich die Befähigung hat oder erwirbt, ein Regiment zu befehligen, kann doch zumeist nur einer Höchstcommandirender sein, und die Andern müssen im Dienste sich ihm unterordnen.

Denken wir uns eine aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehende Gruppe oder Truppe, worin die Wasserstoffatome die Gemeinen, die Kohlenstoffatome die Officiere vorstellen, von welchen letzteren der im Range am niedrigsten Stehende drei Gemeine commandirt; denken wir uns ferner, ein solches aus drei Gemeinen und einem Officier bestehendes Commando bilde für sich ein einheitliches Glied (erster Ordnung), und könne jederzeit und überall zur Verstärkung der Truppe an Stelle je eines Gemeinen, diesen substituierend, eingeschoben werden, stellen wir uns ferner vor, dass durch eine solche Substituierung ein zusammen-

gesetzteres Glied höherer Ordnung entsteht, und dass dieses gleich dem Gliede erster Ordnung wiederum befähigt sei, unter dem Befehl eines im Range noch höher stehenden Officiers in dieser Truppe an Stelle von Gemeinen eingeschoben zu werden u. s. f., und dass endlich der oder die Höchstcommandirenden vor den untergebenen Officieren noch das Eine voraus haben, dass sie nicht wie diese, drei Glieder verschiedener Ordnung, sondern deren stets je vier befehligen.

Diese Organisation giebt ein ohngefähres Bild von der chemischen Constitution der dem Grubengase homo-

logenen Kohlenwasserstoffe. Im Grubengase $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C}$ selbst ist

das vorhandene eine Kohlenstoffatom das Oberhaupt von vier Wasserstoffatomen. In dem sekundären

Grubengase mit zwei Kohlenstoffatomen $\left. \begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C}') \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C},$

oder der analog constituirten Verbindung: $\left. \begin{array}{c} ((\text{H}_3\text{C}) \\ \text{H}_2) \text{C}' \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C}$

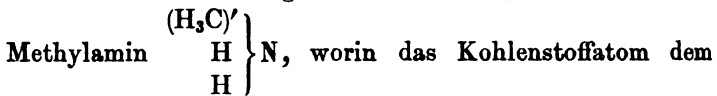
mit drei Kohlenstoffatomen, wo das Haupt zur symbolischen Unterscheidung von den anderen im Range tiefer stehenden Kohlenstoffatomen durch fette Schrift markirt ist, finden sich zwei Wasserstoffatome durch ebenso viele mehr oder weniger zusammengesetzte (jenen gleichwerthige) Glieder substituirt.

Ganz ähnlich verhält es sich mit solchen Verbindungen, welche den dreiwerthigen Stickstoff als Haupt

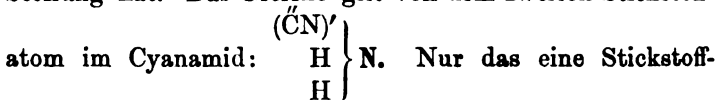
besitzen. Tritt in die Formation des Ammoniaks $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$

das aus 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff

bestehende Glied in gleicher Weise substituierend ein, wie wir eben beim Grubengas statuirt haben, so resultirt das



dominirenden Stickstoffatom gegenüber eine untergeordnete Stellung hat. Das Gleiche gilt von dem zweiten Stickstoff-



atom, welches das Haupt der Verbindung ist, befehligt drei Einheiten, das andere Stickstoffatom niederen Ranges bloss zwei, welche in jenem Cyan durch den zweiwerthigen Kohlenstoff repräsentirt sind, der hier von gleichem untergeordneten Range ist, wie die zwei Wasserstoffatome im Amid.

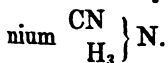
Ich könnte jene Vergleiche noch weiter ausführen, glaube aber, dass das Gesagte genügt, um meine Ansicht von der Constitution der chemischen Verbindungen zu verdeutlichen.

Ich erachte die Vergleichung derselben mit einer Kette hauptsächlich deshalb für irrthümlich und unstatthaft, weil eine Kette bloss aus Gliedern zusammengefügt ist und keinen Kopf hat, von dem die Glieder abhängig sind, oder um welchen sich die Glieder gruppieren.

Jede chemische Verbindung besitzt, was auch schon Berzelius als selbstverständlich annahm, ein dominirendes Haupt (Stammradical), welches die Glieder beherrscht, und auch die Glieder, wie die gleichnamigen Theile derselben, haben unter sich nicht immer gleichen Rang noch gleiche Functionen.

Dicyandiamid und Dicyandiamidin. — Wenn ich nach obigen Erörterungen es unternehme, für das Dicyandiamid und Dicyandiamidin chemische Formeln aufzustellen, welche übersichtlich, leicht fasslich und kurze symbolische Ausdrücke präziser chemischer Gedanken sind, so will ich damit nicht sagen, dass meine Hypothese die unfehlbar richtige sei, sondern zeigen, dass die in Rede stehenden Verbindungen einer anderen viel einfacheren Interpretation fähig sind, als sie durch die Bindungsschema erhalten.

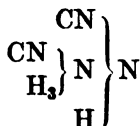
Ich betrachte das Cyanamid als Ammoniak, welches eins seiner drei (typischen) Wasserstoffatome durch 1 Atom Cyan substituirt enthält. Durch metamere Umsetzung seiner Bestandtheile kann aus dem Cyanamid (einem primären Ammoniak) ein secundäres Ammoniak hervorgehen, worin zwei typische Wasserstoffatome substituirt sind, das eine durch Cyan, und das andere durch cyanirtes Ammonium



Dieser Auffassung gemäss definire ich den Dicyandiamid genannten Körper (welcher meines Dafürhaltens in Wirklichkeit kein Diamid ist) mit folgenden Worten:

Das Dicyandiamid ist ein secundäres Ammoniak und zwar ein Monoamin, welches eins seiner drei typischen Wasserstoffatome durch Cyan und das zweite durch Cyanammonium substituirt enthält, oder wenn man will, noch kürzer so: das Dicyandiamid ist Cyanamid, worin ein Atom Cyanammonium die Stelle von einem Atom Wasserstoff einnimmt.

Die rationelle Formel:

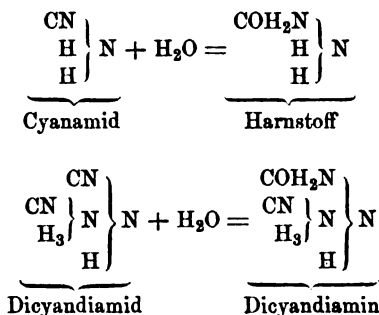


lehrt dieser Vorstellung einen einfachen symbolischen Ausdruck.

Jene metamere Umsetzung des Cyanamids hat zugleich eine Aenderung der Sättigungscapacität eines der

Stickstoffatome im Gefolge. Im Cyanamid $\left. \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ sind beide Stickstoffatome dreierthig, beim Uebergange desselben in Dicyandiamid wird ein Stickstoffatom, nämlich das des cyanirten Ammoniums, fünfwerthig.

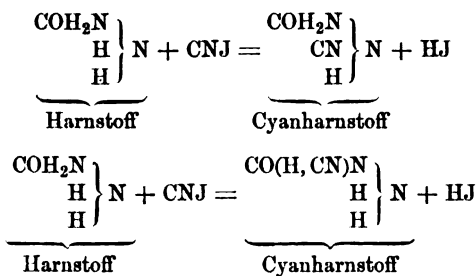
Die Umwandlung des Dicyandiamids in Dicyandiamidin ist leicht zu verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, wie leicht das Cyan des Cyanamids bei Behandlung des letzteren mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Wasser in das Carbaminsäureradical übergeht. Folgende Gleichungen mögen das veranschaulichen:



In Worten ausgedrückt, ist Dicyandiamidin ein secundäres Ammoniak, welches 1 Atom Wasserstoff durch das Carbaminsäureradical und ein zweites durch Cyanammonium vertreten enthält; oder noch kürzer, es ist ein substituierter Harnstoff mit 1 Atom Cyanammonium an Stelle von 1 Atom Wasserstoff.

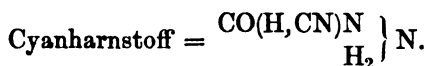
Cyanharnstoff. — Poensgen¹⁾ hat gezeigt, dass man aus Harnstoff durch Behandlung mit Jodeyan Cyanharnstoff erhält. Dieser Process kann, wenn der Harnstoff nach der Formel $\left. \begin{array}{c} \text{COH}_2\text{N} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ zusammengesetzt ist, auf zweierlei Weise verlaufen, nämlich im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 339 ff.



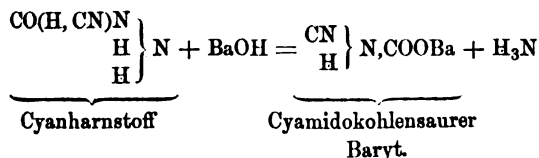
Im ersten Falle wird eines der beiden typischen Wasserstoffatome des Harnstoffs substituirt gedacht, im zweiten Falle eines der beiden Wasserstoffatome des Carbaminsäureradicals des Harnstoffs.

Ich bin geneigt zu glauben, dass jenes Product der Einwirkung von Jodecyan auf Harnstoff die letztere Zusammensetzung hat und das Cyan im Carbaminsäureradical besitzt.



Poensgen giebt an, dass dieser Cyanharnstoff durch Barythydrat, wenn man beide in einem verschlossenen Rohr auf 130—140° erhitzt, kohlen-sauren Baryt, Ammoniak und das Barytsalz einer Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2$ liefert. Das Barytsalz selbst fand er nach der Formel: $\text{C}_2\text{N}_2\text{HBaO}_2$ zusammengesetzt.

Er spricht sich über diese interessante Säure nicht weiter aus. Ich glaube, dass die Kohlensäure, welche sich zugleich mit dem Barytsalz jener Säure erzeugte, das Product einer secundären Zersetzung ist, und dass der Process ganz einfach im Sinne folgender Gleichung verläuft:



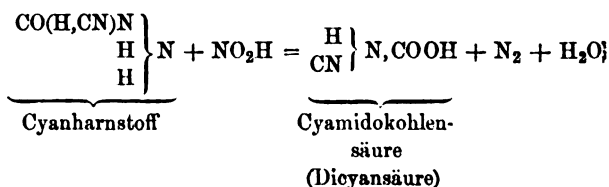
Der Cyanharnstoff erleidet demnach durch Kochen mit Barythydrat ganz die nämliche Veränderung, wie der Harnstoff selbst, denn ich erachte es als zweifellos, dass die

primären Zersetzungsproducte des Harnstoffs Ammoniak und Carbaminsäure sind, welche letztere in Folge ihrer geringen Stabilität gleich weiter in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.

Diese neue Säure würde als Carbaminsäure zu betrachten sein, worin an Stelle des Amids, Cyanid: $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ (Cyanamid minus 1 H) getreten ist, und sich vor letzterer durch grössere Beständigkeit auszeichnen, ähnlich wie die Anilido-Kohlensäure (Carbanilidsäure) im Gegensatz zur Carbaminsäure sehr beständig ist.

Dicyansäure. — Durch Behandlung von Cyanharnstoff mit salpetriger Säure entsteht nach Poensgen Dicyansäure, welche er sich nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{N}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ zusammengesetzt denkt. Ich bin der Meinung, dass diese Betrachtungsweise für die Dicyansäure eben so wenig zulässig ist, wie für die Cyansäure, und hege die Vermuthung, dass die Dicyansäure identisch ist mit der eben besprochenen Cyanido-Kohlensäure $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}, \text{COOH}$.

Jener Zersetzungsprocess wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



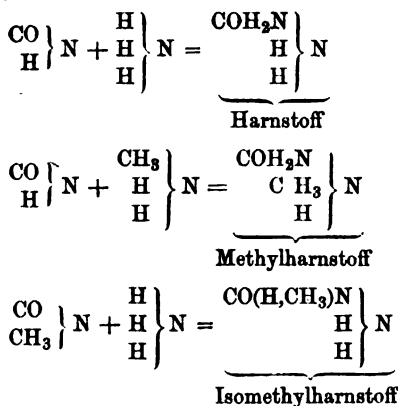
Dass die Dicyansäure nicht, wie Poensgen meint, eine zweibasische, sondern eine einbasische Säure ist, halte ich für unzweifelhaft; Poensgen's, Untersuchung (l. c.) selbst giebt davon überzeugende Beweise.

Amidodicyansäure. Unter diesem Namen beschreibt Hallwachs¹⁾ eine mit obigem Cyanharnstoff isomere Ver-

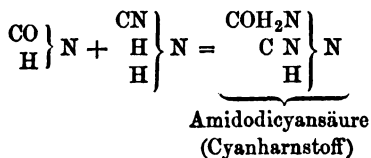
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 293 ff.

bindung, von der empirischen Zusammensetzung $C_2H_3N_3O$. Dieselbe bildet sich nach ihm einmal durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Cyansäure (resp. cyansaurem Kali) und sodann durch Zersetzen des Dicyandiamids mit heissem Barytwasser.

Wenn man die Bildung der Harnstoffe aus einem Ammoniak und einer Cyansäure-Verbindung, wie ich in der Zeitschr. Chem. 1867, 51, dargelegt habe, als einen Substitutionsprocess auffasst, welcher immer so verläuft, dass die Cyansäure-Verbindung mit einem der typischen Wasserstoffatome des Ammoniaks sich vereinigend, dieses Wasserstoffatom im Ammoniak substituirt¹⁾, wie folgende Gleichungen aussprechen:



so kann man nicht im Zweifel sein, wie man die Vereinigung von Cyansäure mit Cyanamid zu der sog. Amidodicyansäure zu interpretiren hat. Dieselbe wird, da ja das Cyanamid eben so wie Methylamin ein Ammoniak ist, voraussichtlich im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



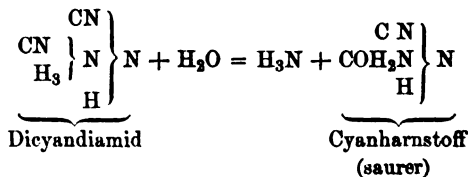
¹⁾ Die tertiären Ammoniake, welche keinen typischen Wasserstoff mehr besitzen, können deshalb mit Cyansäure keinen Harnstoff geben.

Dass dieser Cyanharnstoff saure Eigenschaften hat, während der aus Jodcyan und Harnstoff gebildete Cyanharnstoff ein indifferenten Körper ist, kann nicht befremden, da in diesen beiden Verbindungen das Cyan verschiedene Functionen hat.

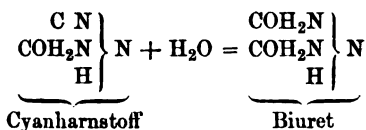
Die sogenannten basischen Eigenschaften des Ammoniaks gehen nahezu auf Null herab, wenn ein einfaches Säureradical an Stelle von 1 At. Wasserstoff eintritt; das Ammoniak gewinnt seinen basischen Charakter in geringem Grade wieder, wenn die Substitution durch ein amidirtes Säureradical z. B. das Carbaminsäureradical geschieht; die schwach basischen Eigenschaften des resultirenden Harnstoffs werden aber wieder zum Verschwinden gebracht, wenn sein Carbaminsäureradical ein sog. negatives Radical z. B. Cyan an Stelle von 1 At. Wasserstoff in sich aufnimmt.

Es liegt auf der Hand, dass das Cyan in dieser untergeordneteren Stellung, nämlich im Innern eines den typischen Wasserstoff des Ammoniaks substituierenden zusammengesetzten Radicals eine untergeordnetere Rolle spielt, und dass sein Einfluss auf den Charakter der Verbindung hier geringer ist, als wenn das Cyan eins der typischen Ammoniak-Wasserstoffatome selbst vertritt. Und so ist, meine ich, leicht zu verstehen, dass der Harnstoff, welcher eins seiner typischen Wasserstoffatome durch Chlor oder Cyan substituirt enthält, saure Eigenschaften annimmt, wie sie sich in dem von Hallwachs Amidodicyansäure genannten cyanirten Harnstoff finden.

Die von Hallwachs beobachtete andere Bildungsweise dieses Cyanharnstoffs, nämlich durch Zersetzung des Dicyandiamids mit Barytwasser, ist nicht minder leicht mit obiger Auffassung in Einklang zu bringen, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



Ich vermute, dass dieser Cyanharnstoff durch geeignete Behandlung mit Säuren unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Biuret übergeht:



Ich wiederhole, dass ich weit entfernt bin, die Hypothesen, welche ich in Vorstehendem über die chemische Constitution der verschiedenen Abkömmlinge des Cyanamids ausgesprochen und zu begründen gesucht, für unbedingt richtig zu halten.

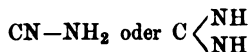
Ich habe damit hauptsächlich beweisen wollen, dass es, um die chemische Constitution aller dieser Körper zu interpretiren, nicht nöthig ist, zu den ungeheuerlichen Structurformeln und den chemischen Bildern der Ketten- und Bindungstheorie (*par excellence*) unsere Zuflucht zu nehmen, sondern dass, wie überhaupt alle organische Verbindungen sich auf die Verbindungsverhältnisse der unorganischen Chemie vergleichend zurückführen lassen, alle so auch jene der einfachsten Interpretation fähig sind.

In welchem Grade die Bindungstheorie das chemische Auge verschleiert und ihm die Erkenntniss der einfachsten Zusammensetzungsverhältnisse entzieht, beweisen mir in eclatanter Weise die Schlussbetrachtungen, welche Hallwachs seiner ihrem thatsächlichen Inhalte nach vortrefflichen Untersuchung über die Amidodicyansäure (l. c. S. 308) anfügt, denen ich fast Wort für Wort widersprechen muss. Ich gebe hier eine Zusammenstellung der Urtheile, welche Hallwachs über obige Verbindungsverhältnisse ausspricht, und derer, die ich selbst mir darüber gebildet habe:

Hallwachs (— Strecker?):

„Für die Amidodicyansäure eine bestimmte Constitutionsformel aufstellen zu wollen, muss bei der unvollkommenen Kenntniss, welche wir über die innere Structur des Cyanamids, des Dicyanamids und der Cyansäure haben, sehr schwierig erscheinen“.

„Das Cyanamid lässt sich entweder betrachten als die Verbindung des Radicals Cyan mit dem Ammoniakrest NH_2 , oder als eine Verbindung des Kohlenstoffs mit zweimal dem Rest NH . Es wären hiernach für dasselbe folgende zwei Formeln aufzustellen:



Beide Formeln haben gleiche Berechtigung, beide erklären die Entstehungsarten und Verwandlung des Cyanamids gleich gut. Eine Entscheidung, welche der beiden Formeln den Vorzug verdient, liesse sich vielleicht dann treffen, wenn es gelänge die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids durch ein Alkoholradical, z. B. Aethyl, direct zu ersetzen. Man würde hierdurch ein Diäthylcyanamid erhalten, welches, je nachdem das Cyanamid der ersten oder zweiten Formel entspricht, bei der Destillation mit Alkalien — ähnlich wie dies bei den isomeren zusammengesetzten Harnstoffen der Fall ist — Diäthylamin und Ammoniak oder nur Aethylamin liefern würde“.

„Ist es für das Cyanamid schon unentschieden, welche Constitu-

Ich:

Für die Amidodicyansäure eine bestimmte Constitutionsformel aufzustellen, ist um so leichter, als wir die chemische Constitution des Cyanamids und der Cyansäure genau kennen, und es ist nicht schwer, auch die Constitution des Dicyanamids befriedigend zu interpretiren.

Das Cyanamid ist ein Ammoniak, und enthält ein Atom Wasserstoff desselben durch Cyan substituirt. Diese Vorstellung wird durch die Formel $\text{CN} \begin{cases} \\ \text{H}_2 \end{cases} \text{N}$ ausgedrückt.

Keine der nebenstehenden Formeln hat eine Berechtigung, keine von beiden giebt von den Entstehungsarten und Verwandlungen des Cyanamids eine gleichmässig befriedigende Interpretation.

Wenn es gelingt, im Cyanamid die beiden Wasserstoffatome direct durch ein Alkoholradical z. B. Aethyl zu ersetzen, wie das durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Diäthylamin indirect gelungen ist, so wird die Verbindung $\text{C N} \begin{cases} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases} \text{N}$ resultiren, d. i. Ammoniak, worin 1 At. H durch Cyan, und die beiden anderen durch 2 At. Aethyl vertreten sind. — Dieses organische Ammoniak wird bei der Destillation mit Alkalien in Kohlen säure, Ammoniak und Diäthylamin zerfallen.

Da wir die chemische Constitution des Cyanamids genau ken-

tionsformel ihm zukommt, so ist dies bei seinem Polymeren, dem Dicyandiamid, erst recht der Fall“.

„Strecker giebt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (5. Aufl. S. 637) dem Dicyandiamid die Constitutionsformel:



indem er hierbei von der zweiten der oben für das Cyanamid gegebenen Formeln ausgeht.

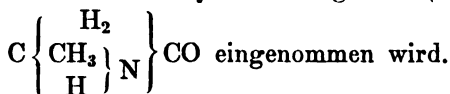
Die Entstehung der Amidodicyansäure könnte man hiernach sich in der Art vorstellen, dass NH gegen O ausgetauscht wird, und zwar wird dieses NH voraussichtlich eines derjenigen sein, die nur mit einem Kohlenstoff in Verbindung stehen, indem die beiden andern durch je zwei Kohlenstoffatome als fester gebunden und somit den Einwirkungen chemischer Agentien weniger zugänglich erscheinen müssen, etc.“

nen, so ist es nicht schwer, uns von der Zusammensetzungsweise des Dicyandiamids eine Vorstellung zu machen, und seine Entstehung aus dem Cyanamid einfach zu erklären.

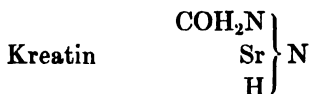
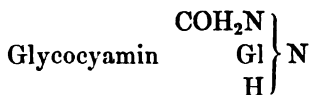
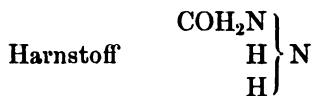
Strecker giebt in seinem Lehrbuche (l. c.) dem Dicyandiamid eine Formel, über deren Werth ich mich bereits S. 290 ausgesprochen habe, und welche deutlich zeigt, mit welcher Willkür man bei Erfindung solcher Bindungsschema zu Werke gehen darf. — Die chemische Constitution soll und will nicht erfunden, sondern aufgefunden, entdeckt werden, und wir sollen uns bei Erforschung derselben nicht von Gutdünken, sondern von dem Grundsatz leiten lassen, dass die sog. organischen Verbindungen ähnlich constituirt sind, wie die einfacher zusammengesetzten unorganischen Verbindungen.

Glycocyamin und Kreatin. — Ueber die chemische Constitution des letzteren dieser beiden Abkömmlinge des Cyanamids habe ich mich bereits bei einer anderen Gelegenheit (Zeitschr. Chem. 1867, 53) ausgesprochen. Seitdem Volhard die höchst wichtige Entdeckung gemacht hat, dass Kreatin durch unmittelbare Vereinigung von Cyanamid und Sarkosin entsteht, unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass jene beiden isologen Verbindungen gleiche Constitution haben. Beide sind als einfache Substitutionsproducte des Harnstoffs aufzufassen. Glycocyamin ist Harnstoff, welcher an Stelle eines seiner beiden typischen Wasserstoffatome das Radical der Amidoessigsäure (des Glycocolls), nämlich: $\text{C} \begin{array}{c} \{ \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{N} \} \end{array} \text{CO}$ enthält, das

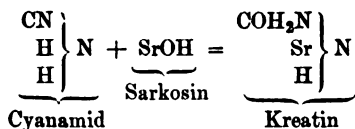
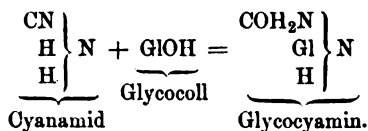
Kreatin ist Harnstoff, in welchem dieselbe Stelle vom Radical der Methylamidoessigsäure (des Sarkosins) nämlich:



Ich wähle zur ferneren Abkürzung der Formeln für jenes Radical der Amidoessigsäure das Symbol: Gl und für das der Methylamidoessigsäure das Symbol: Sr. Wir gewinnen damit für die Amidoessigsäure selbst die kurze Formel: GIOH, für das Sarkosin den Ausdruck SrOH, und dann weiter für das Glycoeyamin und Kreatin die rationalen Formeln:



Die Entstehung beider Körper aus Cyanamid und Glycocoll resp. Sarkosin wird durch folgende Gleichung leicht erklärt:

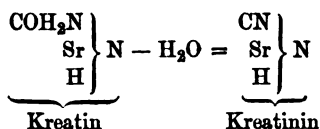
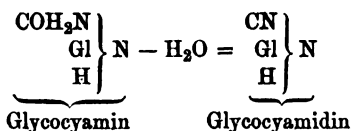


d. h. eins der typischen Wasserstoffatome des Cyanamids bildet mit dem Hydroxyl des Glycocolls resp. Sarkosins

Wasser, mit welchem das Cyan des Cyanamids sich sofort zum Carbaminsäureradical vereinigt, während das Radical des Glycocolls, Gl, resp. des Sarkösins, Sr, an Stelle jenes typischen Wasserstoffatoms eintreten.

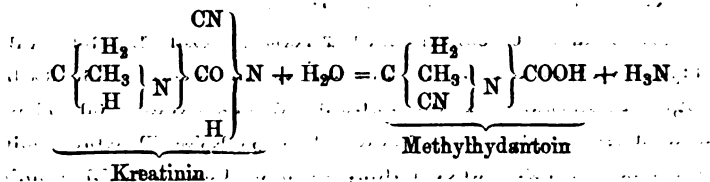
Dass das so constituirte Kreatin beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Kreatinin zerfällt, ist nach obiger Auffassung kaum anders zu erwarten. Ich finde nicht angegeben, ob Strecker's Glycocyamin sich eben so verhält, zweifle aber kaum, dass es beim Erhitzen mit Barytwasser sich unter Aufnahme von Wasser in Glycocoll und Harnstoff spaltet.

Die Umwandlung des Glycocyamins und des Kreatins, durch Austritt von H_2O , in Glycocyamidin resp. Kreatinin scheint mir eine einfache und allseitig befriedigende Erklärung durch die Annahme zu erhalten, dass aus dem Carbaminsäureradical sich rückwärts wieder Cyan bildet, wonach also das Glycocyamidin und Kreatinin als Cyanamid aufzufassen sind, in welchen ein typisches Wasserstoffatom durch das Radical des Glycocolls resp. Sarkösins substituirt ist:

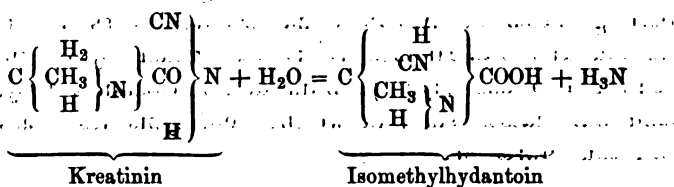


Die Annahme vom Vorhandensein eines Atoms Cyan im Kreatinin steht im Einklange mit der von Neubauer gemachten Beobachtung, dass Kreatinin beim Kochen mit Barytwasser unter Aufnahme von H_2O sich zu Ammoniak und Methylhydantoin umsetzt. Wenn letzteres Product wirkliche Methylcyamidoessigsäure ist — ich habe S. 137 die Hypothese ausgesprochen, dass das Hydantoin Cyamido-

essigsäure $\text{C} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} \left\{ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{sei} \end{array} \right.$ — so würde der Process nach folgender Gleichung verlaufen:



Ich halte es für wahrscheinlicher, dass die hierbei entstehende von Neubauer Methylhydantoin genannte Verbindung Cyanmethylamido-Essigsäure ist, und dass der Process im Sinne folgender Gleichung vor sich geht.



Es ist nicht meine Absicht, hier alle Verbindungen, welche sich als Abkömmlinge des Cyanamids darstellen, zu besprechen, mein Zweck ist erreicht, wenn es mir gelingt, einige der Leser zu überzeugen, auf welchem Abwege diejenigen Chemiker sich befinden, welche die Frage über die Constitution der chemischen Verbindungen gelöst zu haben vermeinen, wenn sie die elementaren Bestandtheile in gehörige Bindung oder Verkettung gebracht haben, und welche dabei ganz übersehen, dass jede Verbindung und Gliederung von Atomen ein dominirendes Haupt (Stammradical) hat, um welches sich die übrigen Glieder in Abhängigkeit gruppieren.

Ueber Hydrogenium-Amalgam;

von

Oscar Loew.

Schönbein fand, dass beim Schütteln von Zinkamalgam mit Luft und Wasser das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs in seine Atome gespalten wird und dadurch sich einerseits Zinkoxyd, anderseits Wasserstoffsperoxyd bildet.

Wenn man die Luft dabei ausschliesst, so bemerkt man ebenfalls die Bildung von Zinkoxydhydratflocken; es muss daher in diesem Falle eine Wasserzersetzung stattfinden; in der That bemerkt man allmählich kleine Bläschen von Wasserstoff zwischen dem flüssigen Zinkquecksilber und der Glaswandung. Setzt man dem Wasser eine Spur Platinchlorid zu, so wird die Zersetzung durch Aufsteigen minutiöser Bläschen von Wasserstoff sofort stärker sichtbar. Auf der Oberfläche des flüssigen Zinkamalgams (1—2 p.C. Zn) bemerkt man die vorüber gehende Bildung eines schwammig aufgetriebenen Körpers, der nichts anderes als Hydrogenium-Amalgam ist. — Salzsäure wirkt nicht im Entferntesten dem Platinchlorid ähnlich.

Um das Hydrogeniumamalgam darzustellen, schüttelt man am Besten eine Lösung von circa 1—2 p.C. Zink in Quecksilber mit dem gleichen Volumen Platinchloridlösung, welche 10 p.C. festes Chlorid enthält, unter guter Abkühlung heftig durch. Man erhält so eine schlammige Masse ohne Metallglanz, die aus mit einer grauen Haut überzogenen Kügelchen besteht und bald durch eintretende Zersetzung stark aufgetrieben wird. Diese Wiederzersetzung des gebildeten Hydrogeniumamalgams scheint Folge der Anwesenheit von noch metallischem Zink, von gebildetem Zinkoxydhydrat und Zinkoxychlorid zu sein; denn wenn man die Masse sofort in mässig verdünnte Salzsäure einträgt, und nach dem Aufhören der energischen Wasser-

stoffentwicklung mit Wasser wäscht, so erhält man ein viel haltbareres Product.

Der so gewonnene Körper stellt eine metallglänzende Masse von Butterconsistenz dar, auf noch unverändertem Quecksilber schwimmend, von dem man sie leicht mechanisch trennen kann; das Platin ist grösstentheils im entfernten Quecksilber, zum Theil aber auch noch im Hydrogenium-Amalgam zu finden. Letzteres zersetzt sich sehr langsam, sowohl trocken als auch unter Wasser aufbewahrt, wobei es beträchtlich aufschwillt und Wasserstoff ausgiebt. Bis zur völligen Zersetzung vergehen aber viele Tage; verdünnte Säuren und Alkalien wirken darauf etwas beschleunigend ein.

Beim Erhitzen des zwischen Fliesspapier gut getrockneten Amalgams in einem geräumigen Kolben bemerkt man unter starkem Aufblähen sofortige Wasserbildung.

Die von Graham beim Hydrogenium-Palladium gefundenen stark reducirenden Eigenschaften kann man auch hier wahrnehmen, Eisenchlorid wird zu Chlorür, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt.

Es entsteht die Frage, ob dieses Hydrogeniumamalgam identisch ist mit der für Ammoniumamalgam gehaltenen Substanz, da sie im Aeussern einander zum Verwechseln ähnlich sind, und da schon von mehreren Chemikern vermuthungsweise ausgesprochen ist, das Ammonium-Amalgam könne Wasserstoffamalgam mit eingemengtem Ammoniak sein.

Schüttelt man Hydrogeniumamalgam mit Aetzammoniak heftig durch, und wäscht es dann durch Schütteln mit Wasser, so lässt sich durch Salzsäure Ammoniak ausziehen; es scheint demnach, als ob letzteres bis zu einem gewissen Grade von dem Hydrogeniumamalgam absorbirt werden könne. Es sprechen jedoch andere Thatsachen für die Existenz eines Ammonium-Amalgams¹⁾ und die fünf-

¹⁾ Landolt, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, 346.

atomige Natur des Stickstoffs stellt die Verbindung $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{array} \right\} \text{Hg}''$ durchaus nicht ausserhalb des Bereichs der Möglichkeit. —

Wenn Hydrogenium-Amalgam mit Platin der Luft ausgesetzt wird, so tritt bald eine energische Wasserbildung unter Wärmeentwicklung ein.

Um dieses Factum zu demonstriren, verfährt man am Besten auf folgende Weise: man löst 5 p.C. Zink in Quecksilber auf und schüttelt die flüssige Masse ¹⁾ mit dem gleichen Volum 10 procentiger Platinchloridlösung heftig durch, wobei man für gute Abkühlung Sorge trägt. Sobald sich die Mischung in eine breiartige Masse verwandelt hat, presst man sie gelinde zwischen Fliesspapier und setzt sie in einer nicht zu dünnen Schicht der Luft aus. Nach einigen Minuten steigt die Temperatur beträchtlich und Wasserdämpfe erheben sich über der Masse. In einem darüber gestülpten Gefässe condensirt sich das gebildete Wasser; es ist chemisch rein ohne eine Spur salpetriger Säure oder Wasserstoffsperoxyd, Körper die doch häufig bei Oxydationen auftreten und mittelst der Reactionen von Schönbein in so unendlich kleinen Mengen dem Auge sichtbar gemacht werden können.

Eine auf die eben erwähnte Weise frisch dargestellte Portion des Hydrogeniumamalgams (das Zinkoxydhydrat und -oxychlorid wurden hier nicht durch Salzsäure vorher entfernt) wurden unmittelbar nach seiner Bereitung mit Wasser anhaltend erwärmt; es lieferte dabei sein 150 faches Volumen Wasserstoff. Daraus erhellt, dass noch viel unverbundenes Quecksilber vorhanden war, andernfalls hätte es beträchtlich mehr Gas liefern müssen. Palladiumhydrogenium gab nach Graham sein 900 faches Volumen Wasserstoff.

Die Menge des entstandenen Hydrogeniumamalgams

¹⁾ Da immer etwas Zn_2Hg auskrystallisirt, so hat man kurz vor dem Versuch durch gelindes Erwärmen es wieder in Lösung zu bringen.

hängt von der Menge des Zinks ab, letzteres kann aber kaum in grösserer Menge angewandt werden, da dann feste Amalgame entstehen, mit denen sich nicht gut operiren lässt.

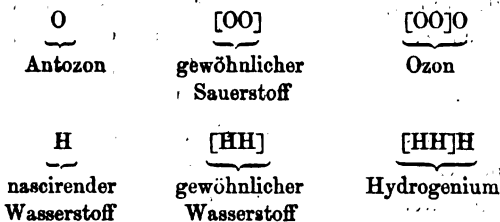
Die Eigenschaft des Platins, welche das Zink des Zinkamalgams zur energischen Wasserzersetzung bewegt, ist bemerkenswerth; Goldchlorid wirkt ähnlich, jedoch schwächer. Bemerkenswerth ist ferner, dass Platin blos im Status nascens diese Eigenschaft zeigt. Schüttelt man überschüssiges Quecksilber mit Platinchlorid, so wird Quecksilberchlorür und metallisches Platin gebildet, welches letztere sich partiell amalgamirt, partiell aber in Gemeinschaft mit Quecksilberchlorür als graue Haut die Quecksilberkügelchen überzieht, wodurch die Mischung von breiartiger Consistenz erscheint. Salzsäure übt keinen verändernden Einfluss, wohl aber Zinkamalgam, welches sofort den Metallglanz und die flüssige Beschaffenheit wieder herstellt.

Wenn man nun dieses fertige flüssige Zink-Platinamalgam mit Wasser stehen lässt oder schüttelt, so zeigt sich jene energische Wirkung des Platins nicht. — Unter Umständen scheint sich indessen auch bei Abwesenheit von Platin Hydrogeniumamalgam zu bilden, denn als ich zufällig einmal circa 20 Pfd. Quecksilber, welches etwas zinkhaltig war, in einer Flasche mit Wasser hatte stehen lassen, war nach einigen Wochen Hydrogeniumamalgam an der Oberfläche des Quecksilber zu finden, auf der oberen Seite sich zersetzend, von unten sich wieder bildend. —

Graham vergleicht das Hydrogenium mit dem Ozon, und in der That besteht hier in mancher Beziehung eine grosse Analogie.

Auch für Wasserstoff können wir drei Modificationen annehmen, gewöhnlicher Wasserstoff, nascirender Wasserstoff und Hydrogenium. Der nascirende Wasserstoff ist sicherlich nicht identisch mit dem Hydrogenium; denn sonst müsste sich bei der Wirkung von Natriumamalgam auf Wasser oder bei der Wirkung von Salzsäure auf Zinkqueck-

silber oder auch durch den elektrischen Strom ¹⁾ Hydrogenium-Amalgam erzeugen. Folgende Zusammenstellung mag meine Ansicht ausdrücken:



Wie bei der Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon, die auftretenden Mengen Wasserstoff-superoxyd und Ozon einander nie äquivalent sind, wie Antozon durch eine Spur Eisenvitriol in Ozon sich verwandeln lässt ²⁾, wie durch die Massenwirkung bald die Bildung des einen oder andern activen Sauerstoffs veranlasst, bald die Wiedervereinigung zu neutralem Sauerstoff herbeigeführt wird, so scheinen auch beim Wasserstoff ähnliche Verhältnisse zu existiren.

Wenn Kupferwasserstoff und Chlorwasserstoff zusammen kommen, so bildet sich Chlorkupfer und 2 Aequivalente Wasserstoff werden frei, während Kupfer allein in der Kälte aus Salzsäure keinen Wasserstoff frei macht.

Wenn Aethyljodür und Jodanilin zusammenkommen, so scheiden sich daraus beide Atome Jod ab und Aethylanilin wird gebildet. (A. W. Hofmann.) —

Wenn Wasserstoffsuperoxyd und Bleisuperoxyd zusammenkommen, so scheiden sich unter gegenseitiger Reduction 2 Atome Sauerstoff ab.

Ganz ähnlich sehen wir beim Hydrogeniumamalgam,

¹⁾ Wie mir ein Bekannter von Prof. Graham mitgetheilt hat, versuchte letzterer vielfach durch den elektrischen Strom das Hydrogeniumamalgam herzustellen, aber vergeblich. Warum aber doch das Palladium unter diesen Umständen eine Hydrogeniumlegirung bildet, liegt vielleicht in einer Eigenschaft des Palladiums, die dem stark ozonisirenden Einfluss des Phosphors analog ist. —

²⁾ Schönbein's Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd.

dass es sich rascher zersetzt, wenn Zinkamalgam zugesetzt wird, also nascirender Wasserstoff entsteht.

Auch hier haben wir jedoch die Massenwirkung in Betracht zu ziehen, denn wir sehen umgekehrt wieder eine Bildung des Hydrogeniumamalgams, wenn Quecksilber mit einer sehr geringen Menge Zink mit Wasser lange Zeit in Berührung ist, in welchem Falle, wie oben erwähnt, auf der Oberfläche des Quecksilbers das Hydrogeniumamalgam schwimmend angetroffen wird.

City College, New-York, 16. März 1870.

Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft;

von

Justus von Liebig.

(Fortsetzung.)¹⁾

II. Die Essiggährung.

Es ist behauptet worden, dass in der Untersuchung physiologischer oder solcher Erscheinungen, in welchen wie in der Gährung ein chemischer und ein physiologischer Process neben einander sich vollziehen, die richtige Methode gebiete, die chemischen und physikalischen Gesetze in beiden zu ermitteln, und dass Alles, was wir zu begreifen hoffen könnten, sich zunächst auf die Kenntniss dieser Gesetze beschränke. Eine physiologische Erscheinung erklären, heisse demnach vor allem Andern festzustellen, welche physikalische oder chemische Gesetze Theil daran nehmen, und die weitere Forschung habe die Aufgabe, zu bestimmen, wie weit sich dieser Antheil erstrecke.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich versucht, den chemischen Vorgang der Gährungserscheinungen auf eine

¹⁾ Vergl. S. 35 — 77. — In dieser Abhandlung durchweg C = 6; O = 8. (D. Red.)

chemisch-physikalische Ursache zurückzuführen und die Aufmerksamkeit auf die Wirkung zu lenken, welche ein Stoff im Zustande einer Molekularbewegung auf einen zweiten hoch zusammengesetzten ausüben müsse, dessen Theile durch eine schwache Anziehung zusammengehalten, in einer gewissen Spannung sich befinden. Wenn die Molekularbewegung in dem einen Körper die Folge von freier werdenden Spannkraften sei, so dürfte ihr eine Arbeitsleistung zugeschrieben werden, welche in der Verschiebung oder Spaltung der Elemente des anderen Körpers sich offenbart.

Diese Ansicht hat keine Vertreter gefunden, und es ist in der neuesten Zeit eine andere so ziemlich allgemein angenommen worden, welche den grossen Naturprocess der Rückverwandlung höherer organischer Wesen oder ihrer Theile, in unorganische Verbindungen, der Ernährung und dem Wachstume niederer organischer Wesen zuschreibt, und so hat denn die alte Lebenskraft des vorigen Jahrhunderts im modernen Gewande, in der Erklärung selbst sehr einfacher chemischer Vorgänge wieder Boden gewonnen.

„Die Gährung“, sagte Mitscherlich (Ann. Chem. Pharm. 48, 196), „wird durch ein vegetabilisches, die Fäulniss durch ein thierisches Wesen bewirkt“, und es sind 26 Jahre nach Mitscherlich, besondere Pilzspecies von Pasteur beschrieben worden, von denen die eine die Essigsäure-, eine andere die Milchsäuregährung, ein dritter und vierter Pilz die Schleimgährung hervorrufen; die Butter- und Weinsäuregährung, die sich den Fäulnissprocessen nähern, seien hingegen durch Vibrionen bedingt.

Die Eigenschaften dieser belebten Fermente sind sehr eigenthümlich.

Der Essigsäurepilz ist nach Pasteur dem Milchsäurepilz so ähnlich, dass beide häufig mit dem Mikroskope nicht unterschieden werden können; in reinem Zustande dargestellt sieht das Milchsäureferment übrigens auch wie Bierhefe aus (Compt. rend. 45, 903. 1857). Die Wirkung dieser Fermente ist sehr mannigfaltig.

Die Essigsäure ist nach Pasteur das Product der



Essigmutter; *Mycoderma aceti*; diese erzeugt aber auch Bernsteinsäure (Bull. soc. chim. 1862, 52) und bringt wie Thomson fand (Ann. Chem. Pharm. 83, 90), mit Zucker in Berahrung auch Alkoholgährung hervor. Phosphate und Alkalien sind nach Pasteur nothwendige Bestandtheile der Essigmutter; dagegen versichert Mulder (Ann. Chem. Pharm. 46, 211), dass sie beim Verbrennen nicht die geringste Spur Asche hinterlasse.

Das Verhalten des Milchsurepilzes ist noch merkwürdiger; denn seine Wirkung beschränkt sich nicht auf die Erzeugung von Milchsäure allein, sondern geht viel weiter; auch Buttersäure, Mannit, Schleim und sogar Alkohol können damit hervorgebracht werden (Compt. rend. 45, 918. 1857).

Lässt man Zucker mit Bierhefe vergähren und, ohne die Hefe abzusondern, die gegohrene Flüssigkeit an der Luft stehen; so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Schimmeldecke, welche allmählich den Alkohol in Essigsäure überführt; eine Portion derselben mit Kreide und Zucker in Berahrung verwandelt den Zucker in Milchsäure.

Das Milchsureferment bringt, wie eben erwähnt, unter Umständen auch Buttersäure hervor, aber das eigentliche Buttersureferment ist nach Pasteur ein Infusorium: es wandelt Zucker, Gummi und Milchsäure in Buttersäure um; atmosphärische Luft ist ihm feindlich; es wird durch Luftzutritt getödtet. Maddrell und Engelhard haben dagegen gefunden, dass zweimal umkrystallisirter milchsaurer Kalk, dem also nur Spuren von *Milchsureferment beigemischt war*, der Buttersäuregährung ganz ausgezeichnet fähig sei, und in einem besonders zu diesem Zwecke angestellten Versuche im Widerspruche mit der Angabe Pasteur's beobachtet, dass durch Luftzutritt die *Buttersäuregährung beschleunigt werde* (Ann. Chem. Pharm. 63, 86).

Nach Pasteur soll man das Buttersureferment wie die Bierhefe säen können; er giebt an, dass es in passenden Medien, z. B. in Lösungen von Zucker, Ammoniak und Phosphaten, sich vermehre unter Bildung von Buttersäure. Wenn es sich aber mit dem Säen und Vermehren des

Buttersäurefermentes verhält wie bei der Bierhefe, so scheint mir die Hoffnung auf einen besonderen Erfolg nicht sehr gross zu sein. Die Beobachtungen über diese lebenden Fermente sind offenbar sehr oberflächlich und widersprechend, so dass man nicht wohl sagen kann, man habe in den verflossenen 12 Jahren über die Natur und Wirkungsweise derselben eine bestimmtere Einsicht gewonnen.

Ueber den Antheil, den lebende Wesen an den Fäulnissprocessen nehmen, spricht sich van den Broeck (Ann. Chem. Pharm. 115, 79) sehr bestimmt in folgender Weise aus: „Die mikroskopische Untersuchung der fünf genannten thierischen Substanzen (Eiweiss, Eigelb, arterielles Blut, Galle und Urin von Hund und Ochsen) hat mir gezeigt, dass *keine Beziehung bestehe zwischen der Fäulniss derselben* und der Entwicklung und dem Wachsthum der Vibrionen“.

In einem Stück Muskel tritt von dem Augenblick an, wo er von dem lebenden Körper getrennt ist, eine Veränderung ein, nach wenigen Stunden nimmt er eine saure Reaction an, es gerinnen die gerinnbaren Muskelsubstanzen, der Inhalt des Muskelrohres wird fester und nimmt ein trübes Aussehen und eine dickliche Beschaffenheit an. Der Muskel verkürzt sich und wird dicker, es tritt, wie man sagt, die Todtenstarre ein; nach einiger Zeit löst sich die „Starre“, die saure Reaction nimmt zu, geht dann in eine alkalische über und man bemerkt die Erzeugung übelriechender Producte.

Wenn an der Bildung der ersten Producte, die sich in der Muskelsubstanz bis zum Eintreten der Todtenstarre erzeugen, organisirte Fermente keinen Antheil haben, und ich glaube nicht, dass es einen Physiologen giebt, der ihnen einen Antheil zuschreibt, so ist es schwer zu verstehen, dass die weiteren Veränderungen davon bedingt sein sollen.

Die Pilze und Vibrionen sind von der Natur in Beziehung auf ihre Entwicklung und Ernährung auf organische Materien angewiesen, und die Fälle, wo sie in gewöhnlichen Verhältnissen *nicht* in faulenden und verwesenden Stoffen wahrgenommen werden, sind selten genug, und

je nachdem sie der eine Beobachter findet oder nicht findet, so schwanken denn die Ansichten pendelartig hin und her; eine Entscheidung über ihre Rolle wird man aber von mikroskopischen Beobachtungen vergeblich erwarten.

Die Essiggährung, wenn man die Bildung der Essigsäure aus Alkohol mit diesem Namen bezeichnen will, ist von dem chemischen Standpunkte aus am Genauesten bekannt und untersucht.

Herr Pasteur hat uns belehrt „dass die Essigbildung ein Gährungsprocess sei und von dem Pilz *Mycoderma aceti* bewirkt werde“.

„Bei der Cultur der *Mycoderma aceti* auf alkoholischen Flüssigkeiten geht der Alkohol unter intermediärer Bildung von Aldehyd in Essigsäure über. Die Essigmutter wirkt nur, wenn sie mit der Luft in directem Verkehr steht, nicht wenn sie untergetaucht ist; als weitere Nahrung braucht sie Phosphate und Eiweiskörper“. (Compt. rend. 58, 142. 1864.)

Wir haben bis jetzt geglaubt, über die Erzeugung der Essigsäure ganz im Klaren zu sein und dass sie durch eine einfache Oxydation aus dem Alkohol entstehe.

Feinzertheiltes Platin, vermöge des an seiner Oberfläche verdichteten Sauerstoffs, verwandelt Alkohol in Aldehyd und Essigsäure.

Eine Menge organischer Materien nehmen, wie aus den schönen Untersuchungen Schönbein's bekannt ist, mit Luft in Berührung Sauerstoff aus derselben auf, der eine Zeit lang ganz wie im Platin das Vermögen behält, andere Materien zu oxydiren. Man kann bekanntlich mit Terpentinöl, Aether, Aldehyd, Bittermandelöl, die man mit Luft geschüttelt hat, schweflige Säure in Schwefelsäure überführen, Indigtinctur ähnlich wie mit Chlorwasser zerstören; selbst schweflige Säure, und sehr viele feste organische Materien besitzen im Zustande der Sauerstoffaufnahme bei gewöhnlicher Temperatur das Vermögen, auf andere organische und unorganische Körper oxydierend zu wirken.

An festen organischen Substanzen, die sich im Zustande der Verwesung oder Fäulnis befinden, ist diese merkwürdige Eigenschaft schon vor 30 Jahren von de Saussure (Bibl. universelle de Genève, Febr. 1834) beobachtet worden, und seine schönen Versuche sind es, wie ich glaube, werth, in das Gedächtnis der Chemiker zurückgerufen zu werden.

„Wenn Dammerde oder der in verschiedenen Bodenarten enthaltene Humus, oder feuchte, in Gährung übergegangene Pflanzensamen in einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke verweilen, so verwandelt sich dieses Gas allmählich in Kohlensäure“. Dies ist keine besonders auffällige Thatsache, aber die folgende ist es um so mehr. „Setzt man nämlich dem Sauerstoffgas Wasserstoffgas zu, so wird dieses Gas zu Wasser oxydirt“. „Für je 2 Volumen Wasserstoffgas verschwindet 1 Volum Sauerstoffgas“.

„Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und das durch Zersetzung von Wasser durch Eisen in der Glühhitze erzeugte Wasserstoffgas, verschwinden nicht, wenn sie dem gewöhnlichen, mittelst Zink und Säure erhaltenen Wasserstoffgas, in dem explosiven Gasgemenge substituiert werden“. „Diese verwesenden Materien wirken in derselben Weise auf das Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas ein, wie reine Platinflächen, und solche Gase, welche die Platinwirkung hemmen, wie Kohlenoxyd oder ölbildendes Gas, verhindern auch hier die Verbindung“.

Nichts kann hier wie ich glaube klarer sein, als dass die Oxydation des Wasserstoffs in Berührung mit verwesenden Materien und Sauerstoffgas, ein rein chemischer Process ist, der durch die Versuche von Schönbein näher erläutert und durch die Bildung von ozonisirtem Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd erklärt worden ist.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, bei Gegenwart von alkalischen Basen, in humushaltiger Ackererde beruht auf demselben Grunde.

Es ist offenbar, dass verwesende Substanzen den Sauerstoff aus der Luft zu verdichten und in einen Zustand zu versetzen vermögen, in welchem er fähig ist, eine Ver-

bindung mit anderen Stoffen einzugehen, die ohne Vermittelung der Sauerstoff anziehenden Substanzen sich bei niederen Wärmegraden nicht damit verbinden.

Denkt man sich an der Stelle des Wasserstoffs in den Versuchen von de Saussure Weingeistdampf in Beruhung mit dem verwesenden Holze oder einer ähnlich wirkenden organischen Materie, so hat man die Erklahrung der Essigsäurebildung aus Alkohol. In Folge der Oxydation seines Wasserstoffs wird der Alkohol zuerst zu Aldehyd, der für sich durch weitere Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht. Es ist bekannt, dass die Theorie der Essigsäurebildung zuerst von Doebereiner durch seine Untersuchung: „das Verhalten des Platinmohrs zu Luft und Weingeistdampf“, begründet worden ist, und dass auf dieser Theorie das in Deutschland und anderen Ländern übliche, von Schutzenbach im Jahr 1823 zuerst eingeführte Verfahren der Schnellessigfabrikation aus verdünntem Alkohol beruht.

In diesen Fabriken, deren nähere Beschreibung nicht hierher gehört, dienen Hobelspäne von Holz, oder auch Holzkohle in groben Stücken, als Vermittler des Oxydationsprocesses.

In der hiesigen Essigfabrik des Herrn Riemerschmied, einer der grössten und bestgefuhrten in Deutschland, empfängt der verdünnte Alkohol während des ganzen Betriebes, keinen fremden Zusatz und ausser Luft und der Holz- oder Kohlenoberflache ist kein fremder Stoff hierbei wirksam; dem frisch aufzugebenden verdünnten Alkohol wird nur etwas von dem Ablaufe der vorhergegangenen Operation, d. h. unfertiger Essig, beigemischt.

Auf meine an Herrn Riemerschmied gestellte Anfrage über die Mitwirkung der *Mycoderma aceti* an der Essigbildung empfang ich von ihm folgende Auskunft.

„Beifolgend eine Probe von einem Buchenholzspan aus der untersten Schichte eines Essigbilders, der *ununterbrochen seit 25 Jahren nach derselben Art und Weise im Betriebe ist*“.

„Andere Späne, seit 30 Jahren verwendet, sind mir

gegenwärtig unzugänglich, lassen jedoch für die Essigbildung nichts zu wünschen übrig. So weit sie beobachtbar sind, erscheinen sie frei von *Mycoderma aceti* und sind besonders in den höheren Partien des Ständers, nur mit einem Ueberzug von Unreinigkeiten bedeckt, welchen das abtropfende Essiggut auf sie ablagert. Die Essigbilder von circa 1 Meter Durchmesser und $2\frac{1}{2}$ Meter Höhe nach Abzug der Aufguss- und Sammelräume verarbeiten in 24 Stunden $2\frac{1}{4}$ bis 3,2 Liter absoluten Alkohol“.

Aus der letzteren Angabe berechnet sich, dass ein fortdauernd arbeitender Essigbilder in drei Tagen 1 Hektoliter Wein von 9 p.C. Alkohol in Essig überführen könnte, in einem Jahre 120 Hektoliter Wein.

Wenn die Bildung von Essigsäure bedingt wäre von dem Wachsen und der Entwicklung der Essigmutter, so würde man wohl annehmen dürfen, dass sich dieser Pilz in irgend einem Verhältnisse zur erzeugten Essigsäure vermehren müsse, bei Anwendung von Alkohol sowohl wie von gegohrenen Flüssigkeiten.

Dies geschieht in der That bei Verwendung von Wein und in besonders hohem Grade bei gegohrener Biermaische, welche stickstoffhaltige Materie und Phosphate, die Nährstoffe der *Mycoderma aceti*, in reichlicher Menge enthält; ihre Bildung ist in den Essigfabriken, welche diese Biermaische zur Essigbildung verwenden, eine Quelle stets sich wiederholender Störungen, da die Zwischenräume der Holzspäne oder Kohlen in den Essigbildern, durch welche die Luft circuliren muss, allmählich durch das Ueberwuchern der Essigmutter zuwachsen, in welchem Falle dann die Essigbildung aufhört.

Aber in dem verdünnten Alkohol, der in der Schnell-essigfabrikation zur Essigbildung dient, sind die Nährstoffe des Essigpilzes ausgeschlossen und es wird Essigsäure erzeugt ohne Mitwirkung desselben. Enthält der Branntwein Amylalkohol, so entsteht gleichzeitig Valeriansäure, die man in dem Essig liebt.

Auf dem Holzspan, welcher 25 Jahre lang in der Riemerschmied'schen Fabrik zur Essigbildung gedient

hat, war auch mit dem Mikroskope keine *Mycoderma aceti* wahrnehmbar; er hatte die braune Farbe von verwesendem Holze angenommen, aber die Structur war ganz unverändert.

Es ist ganz unbezweifelbar, dass die Essigmutter die Oxydation des Alkohols zu Essig zu vermitteln vermag, aber diese Wirkung beruht nicht auf einem physiologischen Vorgange. Der Alkohol bedarf zu seinem Uebergange in Essigsäure nur Sauerstoff, den ihm die *Mycoderma aceti* aus ihrer Substanz heraus, nicht geben kann und nicht giebt. Die Analyse der Luft, welche die Essigbilder verlässt, beweist, dass der zur Oxydation des Alkohols dienende Sauerstoff von der Luft genommen wird, und der einzige Antheil, den die Essigmutter an diesem Prozesse nimmt, kann nur darin bestehen, dass durch sie diese Aufnahme vermittelt wird; sie ist nur durch diese chemische Eigenschaft wirksam und kann als lebende Pflanze durch eine ganze Anzahl todter Stoffe und Pflanzentheile vertreten werden.¹⁾

¹⁾ Die nach der Gährung von Bier und zuckerarmem Most, in dem Wein, im Verhältniss grosse Menge zurückbleibende stickstoffhaltige Materie ist wegen ihrer grossen Anziehung zum Sauerstoff eine Hauptursache der Verderbniss und der Essigbildung im Wein.

In der Bierfabrikation sucht man durch Zusatz von Gyps zur kochenden Bierwürze, den Gehalt an stickstoffhaltiger Materie im Ganzen zu verkleinern und durch eine sehr niedere Temperatur bei der Gährung, die Essigbildung zu verhüten, was nicht vollständig gelingt.

In der Branntweinfabrikation aus Kartoffeln und besonders aus Mais, hat man seit einigen Jahren in der schwefligen Säure ein ganz ausgezeichnetes Mittel entdeckt, um die Ausbeute von Alkohol durch die Verhinderung der Essigbildung zu vergrössern. In Oesterreich und Ungarn ist das Verfahren als Geheimniss von einzelnen Fabrikanten zu hohen Preisen erworben worden. Man wendet eigene Apparate aus Gusseisen an, in denen Schwefelsäure mit Holzkohle erhitzt wird; die gebildete schweflige Säure wird im Wasser aufgefangen und mit diesem „Gaswasser“ der Mais eingemischt. Ein mässiger Gehalt an schwefliger Säure hat auf die Gährung der Bierwürze und die des Zuckers durch Bierhefe, wie ich mich selbst durch besondere Versuche überzeugt habe, so gut wie keinen Einfluss.

Aus diesen bekannten und wohlerwiesenen Thatsachen ergibt sich, dass die Essigbildung aus Alkohol nicht bedingt ist durch einen physiologischen Process; die Essigsäure ist nicht ein Product der *Mycoderma aceti*, sondern das Product eines Oxydationsprocesses.

Alle Zersetzungsprocesse organischer Materien lassen sich, wie ich glaube, in drei bestimmte Gruppen ordnen.

In die erste Gruppe gehört die Alkohol-, Milchsäure-, Buttersäuregährung und die Fäulniss thierischer Substanzen: diese Processe verlaufen, wenn sie einmal begonnen haben, ohne weitere Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft.

Die zweite und dritte Gruppe umfasst die Essigsäure-, Salpetersäure- u. s. w. Bildung, ferner die Harngährung; in beiden nimmt der Sauerstoff der Luft einen ganz bestimmten bedingenden Antheil.

Die Eigenthümlichkeit der Harngährung oder einer Art von Harngährung ist zuerst von Gay-Lussac beobachtet worden; er fand, dass frischer Harnstoff in einem ganz damit angefüllten reinen Glasgefässe monatelang sich unzersetzt erhält; enthält das Glas zur Hälfte Luft und Harn, so wird der Sauerstoff der Luft absorbiert und eine entsprechende Menge Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak umgewandelt; die weitere Zersetzung hat damit eine Grenze und beginnt erst mit der Erneuerung des Sauerstoffs wieder, bis zuletzt aller Harnstoff umgewandelt ist.

Mit der Zersetzung des Harnstoffs geht die Oxydation der gefärbten Harnbestandtheile parallel, und es bildet sich im Harn eine kleine Menge Essigsäure.

Das ganz Eigenthümliche in der Harngährung ist, dass zwei Processe neben einander vor sich gehen, ein Oxydationsprocess und ein Spaltungsprocess; während ein oder mehrere Harnbestandtheile sich oxydiren, wirken diese im und wie es scheint, durch den Act der Oxydation auf den Harnstoff genau so, wie ein Ferment (wie z. B. die Bierhefe) auf Rohrzucker ein; der Harnstoff nimmt die Elemente des Wassers auf und spaltet sich wie der Zucker, ohne sonst Theil an den Oxydationsprocessen zu nehmen; Gährungen dieser Art kommen übrigens auch bei thieri-

schen Stoffen vor, wenn man während ihrer Fäulniss den Zutritt der Luft nicht abschliesst.

Die Gährung des Dextrins in der Bierwürze bietet eine ganz ähnliche Erscheinung dar.

Ich habe Gelegenheit gehabt, in einer grossen Reihe von Versuchen, welche Dr. Lermer in meinem Laboratorium angestellt hat, die Beobachtungen von Musculus bestätigt zu sehen, wonach durch die Wirkung der Diastase auf Stärkemehl nur ein Theil desselben in Zucker übergeführt wird.

Beim Einmaischen von Gerstenmalz wirkt ein grosser Ueberschuss von Diastase auf das darin vorhandene Stärkemehl ein; aber es wird im besten Falle nur die Hälfte der dem Stärkemehl entsprechenden Zuckermenge gebildet. Aus Malz, welches mit verdünnter Salzsäure 12 Stunden lang erhitzt 74 p.C. Zucker gab, erhielt man beim Einmaischen bis zum Verschwinden aller Jodreaction nur 34 p.C. Zucker. Eine mit Bierhefe versetzte Dextrinlösung geht nicht in Gährung über; bei einem Zusatz von Zucker zu dieser Mischung zersetzt sich aber ein grosser Theil des Dextrins ganz wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure¹⁾

Der Einfluss der Bewegung, in welche die Zuckeratome durch die Wirkung der Hefe versetzt wurden, auf das Dextrin, auf welches die Hefe für sich nicht wirkt, scheint hier ganz evident zu sein; ehe das Dextrin in Alkohol und Kohlensäure zerfiel, musste es in Zucker übergeführt worden sein²⁾.

¹⁾ 300 Cc. einer Maische, welche 8,449 Grm. Zucker enthielten, wurden mit 10 Cc. Hefe bei + 18° der Gährung überlassen; als nach sechs Tagen aller Zucker verschwunden war, wurde in der gegohrenen Flüssigkeit der Alkohol bestimmt; es wurden 17,65 Grm. Weingeist von 0,94 spec. Gew. = 6,942 Alkohol erhalten. Nach dem Zuckergehalte hätte die Flüssigkeit nur 4,317 Grm. Alkohol liefern sollen.

²⁾ Aus 385 Cc. Bierwürze aus der hiesigen Sedlmayer'schen Brauerei, welche 22,86 Grm. Zucker enthielten, wurden nach der Gährung 25,72 Grm. Destillat von 0,869 spec. Gew. = 18,0 Grm. Alkohol erhalten. Nach dem Zuckergehalte hätte nur 11,683 Grm. Alkohol erhalten werden sollen und der Ueberschuss könnte in beiden Versuchen nur von dem Dextrin geliefert worden sein.

Ausser der Bierhefe und der Essigmutter, die leicht und in Menge gesammelt und in reinem Zustande dargestellt werden können, sind die anderen Fermente in ihren chemischen Beziehungen kaum gekannt; es ist zu hoffen, dass bei eingehenderem Studium ihrer Eigenthümlichkeiten ihr Einfluss auf die Bildung von Milchsäure oder Buttersäure u. s. w. in ähnlicher Weise erklärbar sein wird, wie die Zersetzung des Zuckers in der Alkoholgährung oder die Bildung der Essigsäure durch *Mycoderma aceti*.

Es liesse sich erwarten, dass wenn chemische Ursachen oder Vorgänge die Wirkung der Hefenzelle in der Alkoholgährung bedingen, dass äussere chemische Einwirkungen einen gewissen Einfluss auf den Verlauf der Gährung ausüben müssen.

Ueber den Einfluss chemischer Agentien auf die Zuckergährung liegen bereits viele Beobachtungen vor, und obwohl manche Resultate, die ich erhielt, ebenfalls bekannt sind, so dürfte die Bestätigung derselben immerhin von einigem Interesse sein.

Eine Spur *Quecksilberoxyd* hebt die Wirkung der Hefe auf den Zucker völlig auf (Colin). Ganz auf dieselbe Weise wirkt *Quecksilberoxyd* auf Hefenwasser; setzt man demselben etwas frisch niedergeschlagenes rothes Oxyd zu, filtrirt ab und mischt das klare Filtrat mit einer Lösung von Rohrzucker, so wird dieser nicht in Traubenzucker umgewandelt.

Eine ganz gleiche Wirkung haben Kupferoxydsalze auf die Gährmischungen. Die Hefe nimmt das Kupfersalz auf und färbt sich grün, sie wirkt in diesem Zustande nicht mehr auf Zucker.

Eisenoxydsalze der Gährmischung zugesetzt, färben die Hefe schmutzig gelb; nach 2 bis 3 Tagen entfärbt

Die Menge des in der Gährung zersetzten Dextrins scheint übrigens sehr abhängig von der Temperatur der gährenden Würze zu sein. Aus 500 Cc. derselben Würze in dem Keller des Herrn Sedlmayer bei + 8° vergohren, wurden 13,897 Grm. Alkohol erhalten. Die Zuckermenge in der Würze betrug 28,125 Grm., woraus 14,37 Grm. Alkohol gebildet werden könnte.

sich die Hefe wieder und es tritt sodann eine langsame regelmässige Gährung ein.

Um Wiederholungen zu vermeiden bemerke ich, dass ich zu den folgenden Versuchen jederzeit Mischungen verwendet habe, welche 5 Grm. Zucker und die gleiche Menge ausgewaschene und aufgeschlammte Bierhefe enthielten, und zwar so, dass mit allen Zusätzen das Gesamtvolum stets 100 Cc. betrug; der einen oder mehreren dieser Mischungen wurden verschiedene Materien zugesetzt, um ihre Wirkung auf den Verlauf der Gährung zu prüfen; eine blieb ohne Zusatz und diente zur Controlle.

Wenn in den Mischungen die Gährung in gleichen Zeiten und Verhältnissen ungleich verlief, so liess sich diess leicht durch die Bestimmung des Zuckers am Ende des Versuches ermitteln; wurde in der Controlmischung, die keinen Zusatz erhalten hatte, weniger gefunden als in der oder den anderen, so war in diesen letzteren selbstverständlich die Gährung verlangsamt worden.

Zur Zuckerbestimmung diente in der Regel die Fehling'sche Probe und eine neue Methode mit Cyanquecksilber, welche sehr genaue Resultate giebt, die ich später beschreiben werde.

Kochsalz und Chlorkalium schienen die Gährung gleichmässig um etwas zu beschleunigen.

In den Gahrmischungen mit den beiden Chlormetallen waren in 16 Stunden etwa $5\frac{1}{2}$ p.C. Zucker mehr zersetzt worden.

Aetzkali, -Natron und Ammoniak in solcher Menge den Gahrmischungen zugesetzt, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte, hinderten die Gährung nicht; es dauerte aber viel länger, ehe sich eine Gasentwicklung bemerklich machte, da die freiwerdende Kohlensäure zuerst von diesen Alkalien in Beschlag genommen wurde, bis sie sich in doppelt-kohlensaure Salze verwandelt hatten.

Chloroform. — Durch Chloroform wird die Gährung auffallend verlangsamt.

Nach dem Zusatz von 30 Cc. einer filtrirten klaren Lösung von Chloroform in erwärmtem Wasser, frei von

suspendirten Tröpfchen, wurden die Mischungen 15 bis 18 Stunden der Gährung überlassen. Es waren zersetzt in der

	I.	II.	III.		
Gährmischung mit Chloroform	0,240	1,240	4,000	Grm.	Zucker
Controlmischung	1,670	2,230	4,340	„	„

Die Gährmischung I. wurde nach 18 Stunden, die II. nach 15 Stunden, die III. nach 40 Stunden auf ihren Zucker-gehalt untersucht.

Gegen 100 in den Controlmischungen zersetzten Zucker waren in derselben Zeit im Versuch I. in Gegenwart von Chloroform nur 14 p.C., im Versuch II. nur 55 p.C. Zucker zersetzt worden.

Das Chloroform löst sich nur in sehr geringer Menge im Wasser und wenn man sich das Chloroformwasser mit seinem gleichen Volumen Chloroformdampf gesättigt denkt, so macht diess nur $\frac{1}{3}$ von dem Volumen der Gährmischung aus, und man ist wohl berechtigt, die Wirkung des Chloroforms auf die Hefe als eine ziemlich mächtige zu bezeichnen. Wenige Tropfen Chloroform zu 100 Cc. Gährmischung zugesetzt, hindern die Gährung vollständig.

Chinin. — Meine Versuche über die Wirkung des Chinins auf die Gährung bestätigen die Resultate, welche von Dr. Kerner und Anderen bereits erhalten worden sind; die Gährung wird durch kleine Mengen von Chinin verzögert, durch grössere ganz unterdrückt. Bei einem Zusatz von 0,2 Grm. schwefelsaurem Chinin enthielt die Gährmischung nach 48 Stunden noch 4,75 Grm. Zucker. In der Controlmischung hingegen waren die darin enthaltenen 5 Grm. Zucker völlig zersetzt.

Nicotin. — Das Nicotin in neutralen Lösungen scheint die Gährung etwas zu beschleunigen. Bei einem Zusatz von 0,5 Grm. salzsaurem Nicotin verhielten sich nach 14 Stunden die zersetzten Zuckermengen in der mit Nicotin versetzten und der Controlmischung wie 11:10; in der reinen Zuckerlösung war also $\frac{1}{10}$ Zucker unzersetzt geblieben; nach 36 Stunden wie $29\frac{1}{3}:26\frac{1}{3}$, was dasselbe

Verhältniss ist; die Beschleunigung schien demnach in beiden Proben die nämliche zu sein.

Strychnin. — Die Wirkung des Strychnins ist eigener Art; bei Zusatz von kleinen Mengen wird die Gährung anfänglich beschleunigt, später verlangsamte; die mit Strychnin versetzte Gährmischung entwickelte in den ersten 6 Stunden sehr viel mehr Gas als die Controlmischung; sie schäumt stärker und der Schaum erfüllt häufig das ganze Gefäss und steigt leicht über.

In zwei Gahrmischungen, von denen der einen 0,010 Grm., der anderen 0,100 Grm. salzsaures Strychnin zugesetzt waren, verhielten sich nach 4 Stunden die vergohrenen Zuckermengen zu der vergohrenen Zuckermenge der Controlmischung wie 15:14:13; nach 18 Stunden wie 24:24:25,7; es hatte demnach, wie es scheint, in den ersten vier Stunden eine Beschleunigung, in den folgenden eine Verzögerung der Gährung stattgefunden.

Die Verzögerung tritt noch entschiedener hervor, wenn der Strychninzusatz vergroessert wird; bei einem Zusatz von 0,2 Grm. salzsaurem Strychnin waren zersetzt:

in der Strychninmischung .	3,090 Grm. Zucker
„ „ Controlmischung . .	3,680 „ „

Kreatin und Kreatinin. — Von diesen beiden Stoffen schien das Kreatin die Gährung zu verzögern, das Kreatinin dagegen zu beschleunigen; das Kreatin verwandelt sich hierbei zum Theil in Kreatinin.

Cyanwasserstoffsäure. — Es genügen ausserordentlich geringe Mengen Blausäure, um die Gährung zu verlangsamten und ganz zu unterdrücken.

In einer Gährmischung, der man 0,3 Cc. verdünnte Blausäure, entsprechend 0,018 Grm. wasserfreier Säure, zugesetzt hatte, waren nach 16 Stunden zersetzt 0,60 Grm., in der Controlmischung hingegen 3,40 Grm. Zucker, also ungefähr 6mal mehr; bei mehr Blausäure tritt keine Gährung ein.

Die Wirkung der organischen Materie im Hefenwasser auf Rohrzucker wird durch Blausäure nicht gehindert.

Wenn man Hefenwasser mit einigen Tropfen Blausäure und einer Lösung von Rohrzucker versetzt und einige Stunden stehen lässt, so findet sich in der Flüssigkeit eine gewisse Menge Traubenzucker; sättigt man die Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd, filtrirt ab und erhitzt unter Zusatz von Natronlauge, so entsteht eine graue Fällung von metallischem Quecksilber. Die Eigenschaft, in alkalischer Lösung das Cyanquecksilber zu reduciren, kommt nur dem Traubenzucker und nicht dem Rohrzucker zu.

Die Blausäure besitzt aber dennoch eine bemerkliche Wirkung auf das Hefenwasser; es ist erwähnt worden, dass das Hefenwasser an der Luft stehend unter Sauerstoffaufnahme sich trübt und einen weissen flockigen Niederschlag absetzt; häufig entsteht auch auf seiner Oberfläche eine Schimmelhaut. Diese Veränderung scheint durch die Blausäure gänzlich verhindert zu werden; mit einer Spur Blausäure vermischt bleibt das Hefenwasser wochenlang wasserhell und man bemerkt keinen Niederschlag und keine Schimmelbildung.

Die Verzögerung der Gährung durch Blausäure ist bereits von Schönbein beobachtet worden; bemerkenswerth für ihre Wirkung scheint zu sein, dass die gährungs-erregende Eigenschaft der Hefe durch Blausäure nicht zerstört wird; Hefe, die mit ziemlich starker Blausäure längere Zeit in Berührung war, brachte nach der Entfernung der Blausäure durch Auswaschen eine ganz normale Gährung in Zuckerwasser hervor.

Es scheint sonach, dass die Blausäure keine Zersetzung des Zelleninhaltes bewirkt und keine dauernde Verbindung mit einem seiner Bestandtheile eingeht, sondern dass durch ihre Gegenwart, wie durch schwaches Kreosotwasser oder Carbolsäure, die in der Zelle vorhandene innere Bewegung gehemmt wird.

Bringt man Hefe mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd in Berührung, so wird dieses rasch unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt, wie Schlossberger bereits gefunden hat; beim Zusatz von Blausäure zur Hefe wird die zersetzende Wirkung derselben auf das Wasser-

stoffsuperoxyd aufgehoben; man bemerkt alsdann keine Gasentwicklung.

Dieses Verhalten erinnert an die merkwürdigen Beobachtungen Schönbein's über die Wirkung der Blausäure auf den Blutfarbstoff und auf fäulnissfähige Materien; er fand bekanntlich, dass frisches oder mit Wasser verdünntes Blut mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd vermischt, den Gleichgewichtszustand der Bestandtheile dieser losen Verbindung in der Art stören, dass sie rasch und unter Aufschäumen in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt, und dass durch Beimischung einer sehr geringen Menge Blausäure die zersetzende Wirkung des Blutroths gänzlich vernichtet wird; die Mischung wird alsdann dunkelschwarzbraun, ähnlich wie durch Schwefelwasserstoff.

Es ist bekannt, dass reines farbloses Blutserum, von der Concentration wie im Blut, wochenlang an der Luft stehen kann, ohne in Fäulniss überzugehen, während defibrirtes Blut für sich, die Mischung also von Blutserum mit Blutkörperchen, sehr rasch in stinkende Fäulniss übergeht.

Der Blutfarbstoff wirkt in diesem Falle, wie es scheint, auf das Blutalbumin ähnlich wie die Hefe auf Zucker ein.

Ein Zusatz von $\frac{1}{1000}$ Blausäure zum Blut unterdrückt die Fäulniss desselben auf lange Zeit, ganz wie sie die Gährung des Zuckers verhindert.

Strychnin, Chinin, Pyrogallossäure, aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hindern die Wirkung des Blutfarbstoffs auf das Wasserstoffsuperoxyd nicht; auch nicht Chloroform und Chloralhydrat; das Chloroform färbt das mit Wasser verdünnte Blut bemerklich heller, Chloralhydrat umgekehrt sehr dunkel, auch in schwach saurer Lösung.

Thénard hat beobachtet, dass frisches wohl ausgewaschenes weisses Blutfibrin die nämliche Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt, welche Schönbein am Blutroth beobachtet hat; in einer wässerigen Lösung des Wasserstoffsuperoxyds bedeckt sich jede Fibrinfaser mit Gasblasen, welche bewirken, dass sie sich an die Oberfläche der Flüssigkeit erheben.

Lässt man das Blutfibrin mit ein Paar Tropfen verdünnter Blausäure benetzt eine Stunde stehen, so wird seine Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unterdrückt.

In dem Verhalten der Hefenzelle gegen chemische Agentien, gegen Strychnin, Chloroform, Chinin und Blausäure zeigte sich einige Aehnlichkeit mit der Wirkung, welche manche Arzneimittel auf gewisse Theile des lebenden thierischen Körpers ausüben, und sie dürften von diesem Gesichtspuncte aus einiges Interesse darbieten.

Für die Hefe als eine Pflanzenzelle ist es auffallend genug, dass sie sehr nahe die chemische Zusammensetzung der thierischen Gebilde hat; der Hauptunterschied besteht in der Zellenwand, die bei der Hefenzelle aus einem stickstofffreien Stoffe besteht. Die unorganischen Bestandtheile sind die nämlichen und im grossen Kali- und Phosphorsäuregehalt sehr ähnlich denen des Muskels; die Producte ihrer Fäulniss sind von denen einer thierischen Substanz kaum verschieden.

Wir nehmen an, dass in der lebenden Zelle im thierischen Körper unausgesetzt ein Umsatz, ein Stoffwechsel besteht, ganz wie in der Hefenzelle, und dass die Wirkung vieler Arzneien auf den lebenden Körper, die des Chinins, Chloroforms, der Blausäure u. s. w. wesentlich auf dem Einflusse beruht, den sie auf den normalen Umsatz äussern, dass sie den Zustand und die normale Function der Nerven ändern, indem sie die in denselben vorgehende Bewegung ändern. Manche Wirkungen chemischer Agentien, wie die des Schwefelwasserstoffs und der Pyrogallussäure auf das Blut, sind rein chemischer Natur, aber die des Chinins und der Blausäure, des Strychnins sind nicht so einfach und lassen sich durch chemische Verbindungen oder Zersetzungen allein nicht erklären.

Wir können die Leber und gewisse Drüsen mit einem Systeme von Hefenzellen vergleichen, in welchem während ihres Aufbaues aus den Bestandtheilen des Blutes eigenthümliche Verbindungen gebildet werden, die den Inhalt der Zellen ausmachen, Verbindungen von einem vorüber-

gehenden Bestände, und die, indem sich ihre Bestandtheile wieder lösen oder in andern Richtungen ordnen, eine bestimmte Wirkung auf das Blut und seine Bestandtheile ausüben, ähnlich wie die Hefenzelle auf die Bierwürze wirkt, welche, indem sie den Zucker zersetzt, sich stets dabei wieder neu generirt.

Die kürzlich von Schmulewitsch unter Ludwig's Leitung gemachte Beobachtung, dass die Leber eines soeben getödteten Kaninchens beim Durchleiten von defibrinirtem Hundeblood stundenlang Galle absondert, sowie die von Bernard beobachtete Zuckerbildung in der Leber, selbst bei ausschliesslicher Fleischkost, sind in dieser Beziehung von der grössten Bedeutung.

Die Thatsache, dass eine frische, in Stücke zerschnittene Kalbsleber in Wasser von 37 bis 40° nach 4 bis 6 Stunden, ohne den mindesten Geruch zu verbreiten, reines Wasserstoffgas in grossen Blasen entwickelt, deutet, wie ich glaube, auf einen in derselben vorgehenden mächtigen Umsetzungsprocess, und wenn man die Rolle beachtet, welche eine in dem sauren Secret der Labdrüsen vorhandene organische Materie in der Verdauung spielt, und sich an die Eigenthümlichkeiten des Speichels und des Pankreassecretes erinnert, so kann man sich kaum der Ansicht verschliessen, dass eine Menge von Vorgängen im thierischen Körper abhängig ist von der nämlichen Ursache, welche der Hefe ihre so merkwürdigen Wirkungen verleiht.

III. Die Quelle der Muskelkraft.

Auf ganz allgemeine Erfahrungen gestützt, habe ich früher die Ansicht ausgesprochen, dass in dem Stoffwechsel, im Besonderen in der Umsetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Muskels, die Quelle der mechanischen Effecte des thierischen Körpers gesucht werden müsse; die Arbeitsleistungen zweier Individuen sollten hiernach im Verhältniss stehen zu ihrer Muskelmasse und ihre Dauer im Verhältniss zu der Zufuhr von Stoffen, welche geeignet

sind, die umgesetzten Theile der Muskelmasse stets wieder herzustellen.

Die ausführlichen und mit aller Umsicht angestellten Untersuchungen von Playfair über den Bedarf verschiedener Gesellschaftsclassen an Albuminaten in der täglichen Nahrung schienen keinen Zweifel in Beziehung auf die Richtigkeit dieser Ansicht zu lassen; er wies nach, dass überall und in allen Verhältnissen der arbeitende Mann in der Mischung seiner Speisen einer grösseren Menge von Albuminaten bedarf, als der ruhende, wenn seine Arbeitskraft und Gesundheit erhalten werden soll; so in Gefängnissen, in Arbeitshäusern, bei Soldaten im Kriege und Frieden u. s. w.

Auch ist den Ergebnissen der umfassenden Arbeit von Playfair kein ernster Widerspruch in einer gleichwerthigen Untersuchung entgegengesetzt worden. Man hat einzelne Beobachtungen gegen seine Schlüsse geltend gemacht, aber ich glaube, man sollte sie mit eben der Vorsicht aufnehmen, wie die in Bayern landläufige Ansicht, dass das Bier ein sehr gutes Nahrungsmittel sei, und dass stark arbeitende Männer ihre Kraft vorzugsweise dem Biergenusse verdanken; die genaue Ermittlung der Diät der Bräuknechte in einer der grössten Münchener Brauereien ergibt dagegen, dass diese Arbeiter, welche die grösste Menge Bier geniessen, die stärksten Fleischesser sind.¹⁾

Die Frage über die Quelle der Muskelkraft ist durch einen Schluss verwirrt gemacht worden, welcher als irrig sich erwiesen hat und den ich selbst verschuldet habe. Wenn die sich umsetzende Muskelsubstanz die Quelle der Muskelkraft und das letzte stickstoffhaltige, durch Mitwirkung des Sauerstoffs gebildete Product dieses Umsatzes,

¹⁾ In der hiesigen Sedlmayer'schen Brauerei verzehrten vom 1. October bis 30. April 95 Arbeiter, 6 Mägde und 9 Kinder, im Ganzen 112 Personen, 11189 Kil. Brod, 17870 Kil. Fleisch und 159120 Liter Bier. Rechnet man 6 Mägde und 9 Kinder = 9 Arbeitern, so wurde per Kopf verzehrt täglich 810 Grm. Fleisch. Die Arbeit der Brauknechte ist die schwerste von allen und nur sehr starke Männer eignen sich dazu.

der Harnstoff ist, so musste sich, diess war der Irrthum, aus der Menge des Harnstoffs die Arbeitsleistung erschliessen lassen. Mit der Arbeit musste der Umsatz und mit diesem der secernirte Harnstoff im Verhältniss stehen.

Die ersten Thatsachen gegen die Ansicht, dass der Harnstoff ein Maass der Muskelarbeit sei, sind von Dr. Bischoff in seiner Arbeit über den Harnstoff als Maass des Stoffwechsels, sodann in der von Bischoff und Voit in München unternommenen, noch umfassenderen Untersuchung, die man als eine Fortsetzung der Giessener Versuche ansehen muss, ermittelt worden. Es ist wohl kaum nöthig, hier zu bemerken, dass ich an diesen Arbeiten stets das lebhafteste Interesse nahm, wie denn meine Methode, den Harnstoff durch salpetersaures Quecksilberoxyd zu bestimmen, dadurch hervorgerufen worden ist.

In diesen Versuchen wurde ein Hund mit bekannten Quantitäten Fleisch und Fett, mit Fleisch allein, mit Fleisch und Kohlehydraten und Leim gefüttert und die täglich secernirte Harnstoffmenge bestimmt.

Die Menge des Stickstoffs im Fleisch und Harn war bekannt und in der Rechnung liess sich annehmen, dass wenn der Stickstoff im Harn dem des genossenen Fleisches gleich gefunden wurde, das ganze Fleisch umgesetzt worden sei; war die Harnstoffmenge kleiner, so musste ein Theil des genossenen Fleisches im Körper geblieben oder angesetzt, war die Harnstoffmenge grösser, so musste der Ueberschuss von den Körpertheilen geliefert worden sein.

Zu den wichtigsten Resultaten dieser Versuche gehören die folgenden:

Bei einem gewissen Verhältniss von Fleisch und Fett liess sich das Versuchsthier dauernd auf seinem Gewichte erhalten. In diesem Falle erschien aller Stickstoff im Harn in der Form von Harnstoff, und da keine Gewichtszunahme statthatte, so musste das Fett zur Respiration verbraucht worden sein.

Es zeigte sich nun, dass bei Vermehrung der Fleischration ohne Verminderung des Fettes, die secernirte Harn-

stoffmenge in eben dem Verhältnisse stieg, als man mehr Fleisch zugesetzt hatte, und dass das Körpergewicht zunahm.

Der damals herrschenden Ansicht entgegen, dass das Fett den Umsatz im Körper beschränke, indem es weit geeigneter zu sein schien, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden als das Fleisch, ging aus diesem Versuche das Umgekehrte hervor; das Plus des Fleisches trat an die Stelle von Fett in die Respirationsarbeit ein, und während vorher das Fett vollkommen aufgebraucht wurde, blieb bei mehr Fleisch ein Theil desselben im Körper zurück.

Diese Thatsache gewinnt in einer besonderen Beziehung eine hohe Bedeutung, insofern sie beweist, dass in dem thierischen Körper eine Einrichtung besteht, welche die Vermehrung des Blutes oder der Bestandtheile des Blutes, über eine gewisse Grenze hinaus hindert. Wird ein Ueberschuss von Albuminaten über seinen Bedarf zugeführt, so werden diese auf die rascheste Weise entfernt.

Die nämlichen Ursachen, welche diesen Ueberschuss zerstören, können im normalen Zustande der Ernährung auf die Blutbestandtheile selbst keine Wirkung haben; denn diese würden sonst beim Mangel an Ersatz durch die Nahrung oder im Hungerzustande, eben so rasch dem zerstörenden Einflusse dieser Ursachen verfallen müssen, als wie ihr Ueberschuss in der Nahrung verfällt.

Die Herren Bischoff und Voit zeigten ferner, dass das Versuchsthier mit fettlosem Fleisch allein, beim Ausschluss von allem Fett ernährt und auf seinem vollen Gewichte mit sehr schwachen Schwankungen erhalten werden könne. Die secernirte Harnstoffmenge entsprach in diesem Falle dem Stickstoffe des genossenen Fleisches.

Das Gleichbleiben des Körpergewichts zeigte an, dass das Fett durch Fleisch in dem Respirationsprocesse vollkommen vertreten werden könne; ein Theil des Fleisches hatte unzweifelhaft zur Wärmeerzeugung, ein anderer zum Wiederersatz der umgesetzten Körpertheile gedient.

Das Product war aber in beiden Processen ein und derselbe Körper, nämlich Harnstoff.

Wenn aber Harnstoff ein Product des Stoffwechsels und gleichzeitig ein Product des Respirationsprocesses war, so konnte aus der Menge des secernirten Harnstoffs, die Grösse des Umsatzes, und wenn der Umsatz die Muskelarbeit bedingte, auf die Muskelarbeit nicht geschlossen werden. Die frühere Ansicht konnte nur dann aufrecht erhalten werden, wenn nachweisbar gewesen wäre, dass die Arbeitsleistungen im Thier im Verhältniss zur Fleischmenge gesteigert worden waren.

In diesem Falle wäre anzunehmen gewesen, dass das Fleisch zu Muskel, der Muskel umgesetzt worden, und die Producte der Umsetzung als Material zur Wärme-Erzeugung gedient hätten.

In gewissen Fällen lieferte aber das Versuchsthier zehnmal so viel Harnstoff als bei normaler Fütterung, ohne dass ein äusseres Zeichen einer vermehrten inneren Arbeit bemerkbar war.

Aus der Ansicht, dass der Umsatz der stickstoffhaltigen Körpertheile die Arbeitskraft bedinge und der secernirte Harnstoff ein Maass derselben sei, folgt von selbst, dass durch vermehrte äussere Arbeit der Stoffwechsel beschleunigt und in einer gegebenen Zeit die Harnstoffmenge vermehrt werden müsse.

Diese Betrachtungen führten Voit auf seinen bekannten Versuch, durch welchen er zeigte, dass bei derselben Nahrung in der Ruhe oder Arbeit die secernirte Harnstoffmenge nicht steigt; er fand sie in beiden Fällen gleich.

Diese Untersuchungen stellten sonach fest, dass der Harnstoff zwar ein Maass der in der Nahrung zugeführten und im Körper umgesetzten stickstoffhaltigen Bestandtheile, aber nicht ein Maass der Arbeitsleistung des Körpers ist; die Vermehrung der Arbeit schien ohne Einfluss auf die Vermehrung des Harnstoffs zu sein.

Wenn man über diese Thatsachen nachdenkt, so sieht man sogleich ein, dass dies nicht anders sein kann; denn wenn der Umsatz der Muskelsubstanz stiege mit der Arbeit, so würde, da die Arbeit im Willen liegt, ein Mensch

seinen ganzen Muskelvorrath verbrauchen können. Aber die Arbeitsleistungen des Muskels haben eine Grenze; über ein gewisses Maass hinaus tritt Ermüdung ein. Die Fälle, wo Thiere durch ein Uebermaass von Kraftverbrauch dem Tode verfallen, bedürfen einer besonderen Erklärung.

Die Muskelkraft entspringt aus einem Vorgange im Muskel, es kann so viel davon zur Arbeit verbraucht werden, als verfügbar ist, aber nicht mehr; der Verbrauch der verfügbaren Kraft kann die Vorgänge im Muskel, welcher die Quelle derselben ist, vielleicht in der Zeit beschleunigen, aber die Arbeit an sich ist nicht die Ursache des Umsatzes.

Ueber den Ursprung der Muskelkraft und dass ihr Sitz im Muskel selbst ist, besteht kein Zweifel, auch darüber nicht, dass sie aus einer Stoffveränderung oder einer Umsetzung der Muskelsubstanz entspringt; aber in Beziehung auf den Vorgang selbst und die Stoffe, welche die Veränderungen erleiden, gehen die Ansichten aus einander.

Nach der einen Ansicht entspringt die Kraft aus einer Umsetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Muskels, an welchem der Sauerstoff Antheil nimmt, ohne ihn direct zu bedingen.

Nach der anderen Ansicht hingegen wird die Kraft im Muskel durch die Verbrennung seiner eigenen stickstofffreien oder der stickstofffreien Bestandtheile des durchströmenden Blutes erzeugt.

Was die Fähigkeit der Muskelkraft anbetrifft, zur Erzeugung der Muskelarbeit zu dienen, so kann sie nicht bezweifelt werden.

Ein Fleischfresser kann mit Muskelfleisch allein und beim Ausschluss aller stickstofffreien Materien ernährt und gesund erhalten werden. Die innere Arbeit und Wärme müssen in diesem Falle durch den Umsatz des Fleisches bestritten werden.

Was die Fähigkeit des Fettes oder der sogenannten Kohlehydrate betrifft, die Arbeitskraft durch ihren Verbrennungsprocess zu erzeugen, so kann für diese keine gleichwerthige Thatsache geltend gemacht werden.

Ein Thier kann durch Fütterung mit Fett oder Kohlehydraten allein nicht ernährt und arbeitsfähig erhalten werden, es bedarf hierzu stets einer gewissen Menge von Albuminaten oder Muskelsubstanz; die Arbeit steht ferner in keiner Beziehung zu den genossenen stickstofffreien Nährstoffen, sie kann durch ihre Vermehrung im Futter nicht gesteigert werden, sie nimmt durch ihre Verminderung nicht ab, wenn in der Speise oder dem Futter die zur Wärmeerzeugung fehlende Menge an diesen Stoffen durch ein Aequivalent stickstoffhaltiger Nährstoffe ergänzt wird.

Die allgemeinsten Erfahrungen scheinen hingegen dafür zu sprechen, dass die Arbeitleistungen eines Individuums, alle übrigen Bedingungen seiner Ernährung als gegeben gedacht, in einem gewissen Verhältnisse stehen zu der täglich in seiner Nahrung genossenen Menge von Muskelsubstanz oder von Stoffen, die sich zur Erzeugung derselben eignen; dass die Zufuhr derselben gesteigert werden müsse mit der Arbeit, so dass also ein arbeitendes Individuum nicht von einem Tag zum andern oder während weniger Tage, sondern während eines Monats oder Jahres mehr davon in seiner Speise bedarf, als ein ruhendes.

Die Anhänger der Ansicht, dass die Muskelkraft durch die Verbrennung von stickstofflosen Stoffen im Muskel erzeugt werde, bestreiten die Richtigkeit dieser Erfahrungen nicht, sie erklären sie aber in einer anderen Weise.

Diese Ansicht beruht zum Theil auf einigen Thatsachen, welche die Herren Fick und Wislicenus in einer Untersuchung über die Quelle der Muskelkraft ermittelt haben; sie fanden, dass während der Verrichtung einer äusseren messbaren Arbeit, der Erhebung ihres Körpergewichtes auf eine bekannte Höhe, die während der Arbeit und nach fünf Stunden Ruhe secernirte Harnstoffmenge, richtiger Stickstoffmenge, dem Verbrache einer Eiweissmenge entsprach, welche verbrannt gedacht, in dem Arbeitsäquivalent der erzeugten Wärme, kaum den dritten Theil der geleisteten Arbeit erkläre. Die Stickstoffmenge

der Fäces wurde nicht bestimmt. Während der Arbeit genossen beide Forscher nur stickstofflose Speisen.

Sie zogen hieraus den Schluss, dass die Quelle der Muskelkraft nicht in dem Umsatz der Muskelsubstanz und ihrer Verbrennung gesucht werden könne, sondern dass sie durch den Uebergang der Bestandtheile der stickstofflosen Nahrungsmittel im Muskel in Sauerstoffverbindungen erzeugt worden sein müsse.

Die von den Herren Fick und Wislicenus angestellte Rechnung scheint auf der Vorstellung zu beruhen, dass es sich mit der Krafterzeugung im Muskel ähnlich verhalte, wie etwa in einem Schiessgewehre; man kann sich denken, dass aus dem Volum der Pulvergase bei der Verbrennung von Schiesspulver sich die Triebkraft der Kugel und umgekehrt aus dem zurückgelegten Wege derselben das Volum der Pulvergase berechnen liesse. Wenn der Vorgang der Krafterzeugung dem im Schiesspulver ähnlich ist, so müsste in der Voraussetzung, dass die Kraft durch Verbrennung der Muskelsubstanz erzeugt werde und der Harnstoff ein Product derselben sei, die Menge desselben in der That der Arbeitsleistung proportional sein; immer vorausgesetzt, dass Kraft und Harnstoff in dem nämlichen Momente erzeugt werden. War in dieser Annahme die Menge des Harnstoffs oder secernirten Stickstoff, der Arbeitsleistung nicht entsprechend, so mussten, wenn die letztere durch Verbrennung vermittelt wurde, andere und zwar stickstofflose Materien für die Muskelsubstanz eingetreten sein und sich mit dem Sauerstoff verbunden haben.

Es lässt sich wohl nicht annehmen, dass die genossene stickstofflose Nahrung eine besondere Bedingung für die Krafterzeugung abgegeben habe, indem es wohl als gewiss betrachtet werden kann, dass die beiden kräftigen Männer auch bei Enthaltung aller Speise und wenn sie anstatt Wein nur Wasser getrunken hätten, das Faulhorn-Hôtel ohne grössere Ermüdung erreicht hätten. Für den Schluss selbst hat dies selbstverständlich kein besonderes Gewicht, denn wenn sie keine stickstofflosen Nahrungsmittel

genossen hätten, so liesse sich annehmen, dass das Fett von ihren Körpertheilen an ihrer Stelle verwendet worden sei.

Was die beiden Herren an ihrem Korperegewichte nach dem Versuche verloren hatten, scheint von ihnen nicht bestimmt worden zu sein; ihre Schlussfolgerungen sind natürlich nur richtig, wenn die Voraussetzungen, auf die sie gebaut sind, wahr sind. Es könnte aber doch ganz anders sich verhalten.

Es könnte sein, dass die Maschine, die wir Organismus nennen, eine viel vollkommeneren Einrichtung, als nach den Voraussetzungen der Herren F. und W., vielleicht so vollkommen wie ein menschliches Werk, eine Uhr, besässe, die wir z. B. durch Aufziehen jeden Tag mit Kraft, ähnlich wie den Körper mit Speise versehen, und die so eingerichtet ist, dass sie drei und mehr Tage Arbeit verrichten kann, ohne weitere Zufuhr von Kraft, in Folge von angesammelter Kraft; für die Erhaltung des Ganges ist es in den beiden Fällen nothwendig, nach Verlauf einer gewissen Zeit die zur Bewegung verbrauchte Kraft wieder zu ersetzen; aber einmal vollständig aufgezogen, ist bis zu einer gewissen Grenze der Ersatz nicht nothwendig. Was an Kraft in einer gewissen Zeit, sagen wir in drei Tagen, mehr ausgegeben als ersetzt worden ist, muss allerdings nach Verlauf derselben durch stärkere Zufuhr ausgeglichen werden, wenn der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden soll.

Es könnte ferner sein, dass der Harnstoff gar kein Verbrennungsproduct der stickstoffhaltigen Muskelbestandtheile ist, und dass seine Bildung in einer ganz anderen Beziehung zu der Muskelarbeit steht, als wie die Herren F. und W. angenommen haben.

Aus der Arbeit von F. und W. lässt sich nicht mit vollkommener Klarheit entnehmen, in welcher Weise sie sich den Uebergang der durch die Verbrennung der stickstofflosen Materien im Muskel erzeugten Wärme in mechanische Effecte denken. Frankland, der ihre Ansichten adoptirt hat, spricht sich hieruber ganz bestimmt aus; er sagt:

„Die verbrennlichen Nahrungsstoffe und Sauerstoff sind beide im Blute, welches sich durch den Muskel bewegt, aber wenn der Muskel in Ruhe ist, so üben beide keine Wirkung aufeinander aus. Sobald hingegen vom Gehirn aus, ein Befehl auf den Muskel wirkt, so wird durch Vermittelung der Nerven die Oxydation bewirkt. Die potentielle Kraft wird zur thätigen Kraft, ein Theil davon wird in Bewegung, ein anderer in Wärme übergeführt. Dies ist die Quelle der Wärme, dies die Quelle der Muskelkraft. Der Muskel ist ähnlich dem Stempel und Cylinder in der Dampfmaschine — eine Maschine zur Ueberführung der Wärme in Bewegung, beide sind der Abnutzung unterworfen und bedürfen der Erneuerung; aber die Maschientheile tragen in beiden Fällen durch ihre eigene Verbrennung zur Erzeugung der Kraft, die sie äussern, in keinem bedeutenden Grade etwas bei“.

Dies ist ein Bild des Vorganges der Krafterzeugung, wie ihn Frankland und Andere, die ihm beigetreten sind, sich denken.

Der Harnstoff und die Harnsäure sind hiernach die Producte der Abnutzung des Muskels.

Wäre diese Ansicht richtig, so müsste sicherlich die Muskelmaschine zu den unvollkommensten gerechnet werden, die von Menschenhänden gemacht werden könnte, so gross erscheint in dem secernirten Harnstoff der tägliche Abgang derselben. Die Roststäbe des Feuerheerdes einer Dampfmaschine nutzen sich so schnell nicht ab.

Es ist gewiss, dass uns der wunderbare Aufbau des thierischen Leibes und seiner Theile auf lange noch, vielleicht für immer, ein unlösbares Räthsel bleiben wird; aber die Vorgänge in seinen Organen sind physikalischer und chemischer Natur, und es lässt sich nicht verstehen, dass Sauerstoff und die verbrennlichen Theile im Blute, eines Befehles von Centralorganen bedürfen sollen, um eine Verbindung einzugehen. Der Antheil, den die willkürlichen Bewegungsnerven an der Muskelthätigkeit nehmen, muss von ganz anderer Art sein.

Er scheint mir aber nicht angezeigt, die Ansicht von Frankland, F. und W. vorläufig einer näheren Prüfung zu unterziehen; denn im Ganzen glaube ich, dass die Forscher, die sich mit der Frage über den Ursprung der Muskelkraft beschäftigten, die Lösung derselben sich zu leicht gedacht haben, und dass viele Jahre noch vergehen werden, ehe es gelingt, über die richtige Fragestellung derselben, die dann ihre Lösung vorbereiten wird, ins Klare zu kommen.

Ich habe nicht die Absicht, hier in den Streit einzutreten, und werde meinen Zweck für erreicht ansehen, wenn die folgenden Bemerkungen dazu beizutragen vermögen, über die Verhältnisse, die zu ermitteln hier in Betracht kommen, einiges Licht zu verbreiten.

Ueber die Art und Weise der Wirkung des Sauerstoffs im thierischen Körper glauben die Naturforscher so ziemlich im Reinen zu sein; der Sauerstoff verbindet sich mit den Elementen der Speisen oder des Körpers; Kohlensäure, Wasser und Harnstoff werden als die letzten Verbrennungsproducte derselben angesehen.

Als Folge dieser Verbrennung entsteht Wärme, die als solche den Körper erwärmt und seine Temperatur erhält oder in Form von mechanischen Effecten sich äussert.

Kennt man somit die Verbrennungswärme der verschiedenen Nährstoffe, so drückt diese in gewissem Sinne ihren Werth als Krafterzeuger aus.

„Von diesem Gesichtspunkte aus“, sagt Frankland in seiner Abhandlung, „ist es interessant, die verschiedenen Nährstoffe, welche im allgemeinen Gebrauche sind, auf ihre Fähigkeit zur Erzeugung von Muskelkraft einer Untersuchung zu unterwerfen“, und er kommt durch die Bestimmung ihrer Verbrennungswärme zu dem Resultate, dass bei gleichem Gewichte und ihrem natürlichen Zustande der Chester-Käse 3 mal, der Zucker $2\frac{1}{2}$ mal, die Butter 5 mal so viel Kraft in Meterkilogrammen ausgedrückt, im Körper entwickeln, als das magere Ochsenfleisch.

Alles dies in der Voraussetzung, dass die Muskelkraft durch die Verbrennung dieser Stoffe im Muskel erzeugt

werde und dass der Vorgang ihrer Verbrennung dem unter dem Kessel einer Dampfmaschine gleich sei. Zwei Gewichtstheile trockener Kartoffeln sehen wir in dieser Beziehung gleich gestellt $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen trockenem Rindfleisch und zwei Gewichtstheilen gekochtem Schinken (trocken) u. s. w. Dies sind sicherlich höchst interessante, jedenfalls sehr unerwartete Ergebnisse der Abnutzungstheorie.

Es ist vielleicht hier der Ort, daran zu erinnern, dass der Vorgang der Verbindung des Sauerstoffs mit den verbrennlichen Elementen des thierischen Körpers ganz anderer Art und sehr verschieden ist von den gewöhnlichen Verbrennungsprocessen. Nie wird im lebenden Körper Kohlensäure erzeugt durch Verbindung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff; sie ist im gewöhnlichen Sinne kein Verbrennungsproduct (s. Der chemische Process der Respiration. Ann. Chem. Pharm. 58, 335).

Um den Unterschied des Verbrennungsprocesses unter einem Dampfkessel von dem im thierischen Körper richtig aufzufassen, muss man die Bildung der organischen Verbindungen in der Pflanze in Betracht ziehen; sie sind alle aus Kohlensäure entstanden und mehr oder weniger veränderte Kohlensäureatome, und verwandeln sich im thierischen Körper wieder rückwärts in Kohlensäureatome, in das, was sie ursprünglich waren.

Bei ihrer Bildung unter dem Einflusse des Sonnenlichtes wird Wärme (oder Sonnenkraft) gebunden, oder, wie man sagt, latent, bei ihrer Rückbildung wird sie wieder frei, und das Maximum wird frei, wenn die Rückbildung dieser Substanzen genau ihrer Bildung entspricht.

Vergleichen wir z. B., um nur einen Anhaltspunkt zu haben, die Kohlensäure und den Zucker in ihrer einfachsten empirischen Formel, so haben wir:

Kohlensäure



Traubenzucker



Ein Blick auf beide Formeln zeigt, dass der Zucker Kohlensäure ist, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff vertreten ist

durch 1 Aeq. Wasserstoff. Die Kohlensäure ist bei der Bildung des Zuckers nicht zerlegt, sondern es ist nur einer ihrer Bestandtheile ausgetauscht worden.

Bei dem Uebergang des Zuckers in Kohlensäure wird nicht der Kohlenstoff des Zuckers, sondern der eingetretene Wasserstoff verbrannt; und indem sich dieser Wasserstoff im Thierleibe mit Sauerstoff zu Wasser verbindet, tritt an seinen Platz der aus der Pflanze ausgetretene und dem Blute zugeführte Sauerstoff wieder ein. Der Zucker kann demnach auf zweierlei Weise verbrannt und in Kohlensäure übergeführt werden, direct, indem man ihn in hohen Temperaturen mit Sauerstoff verbindet, oder indirect durch Ersatz seines Wasserstoffs durch Sauerstoff in niederen Wärmegraden. Die Sauerstoffmengen sind in beiden Fällen ganz gleich, für 15 Grm. Zucker 16 Grm. Sauerstoff; aber wenn die Verbrennungsarbeit ungleich ist, welche Wärme verbraucht, so muss auch die freigewordene Wärme ungleich sein.

Ich führe dieses Beispiel weiter aus, ohne ein Gewicht auf die Richtigkeit meiner Darstellung selbst zu legen; was ich bezwecke, ist nur die Unterschiede zu zeigen, deren nähere Erläuterung Sache des Physiklers ist.

Wenn wir nach der obigen Formel des Traubenzuckers uns denken, dass 6 Grm. Kohlenstoff von 15 Grm. Zucker sich mit 16 Grm. Sauerstoff direct verbinden, so müssten sich 6×7838 Wärme-Einheiten entwickeln. Nehmen wir aber an, dass 1 Grm. Wasserstoff durch 8 Grm. Sauerstoff oxydirt wird und die eintretenden 8 Grm. Sauerstoff mit dem Rest der Kohlensäure = 14 Grm. Kohlenoxyd, eben so viel Wärme entwickeln, wie bei seiner Verbindung mit Kohlenoxydgas, so haben wir

im ersten Falle	47000 W.-E.
im anderen Falle	68900 W.-E. ¹⁾
im letzteren mithin	21900 W.-E. mehr.

¹⁾ Durch Verbrennung des Wasserstoffs . . . 34533 W.-E.
 durch Verbindung von 14 Grm. Kohlenoxyd
 mit 8 Grm. Sauerstoff 34384 W.-E.

Zusammen: 68917 W.-E.

Dass Unterschiede dieser Art in der ausgegebenen Verbrennungswärme wirklich bestehen, lässt sich leicht durch ganz bestimmte Thatsachen erweisen.

Frankland hat unter Anderm die Verbrennungswärme des Rohrzuckers bestimmt und für 1 Grm. 3348 W.-E. erhalten; hieraus folgt, dass 171 Grm. Rohrzucker (1 Atom) 572508 W.-E. liefern werden.

Aus dem Zucker entsteht in der Gährung Kohlensäure und Alkohol, und wenn keine anderen Producte daraus gebildet würden, so sollten aus 171 Grm. Zucker erhalten werden 92 Grm. Alkohol; man erhält nur 88 bis 89 Grm., sagen wir $88\frac{1}{2}$ Grm. Alkohol, das Fehlende ist Bernsteinsäure und Glycerin u. s. w.

Nach den zahlreichen Bestimmungen sehr genauer Beobachter, von Dulong, Despretz und Favre liefert aber 1 Grm. Alkohol im Mittel 6981 W.-E. und $88\frac{1}{2}$ Grm. mithin 617818 W.-E.

Der Alkohol, für sich allein verbrannt, liefert mithin 45310 W.-E. mehr als der Zucker, durch dessen Zersetzung er entstanden ist. Dazu muss aber noch die Wärme gerechnet werden, welche bei der Gährung des Zuckers frei wird und diese ist nach directer Bestimmung von Dubrunfaut gleich dem achten Theil der Wärme, welche durch Verbrennung des in der entwickelten Kohlensäure enthaltenen Kohlenstoffs erzeugt wird.

Man hat also:

der Alkohol aus 171 Grm. Zucker liefert	617818 W.-E.
171 Grm. Zucker in der Gährung . . .	22743 W.-E.
	<hr/>
im Ganzen	640561 W.-E.

Nach Frankland's Bestimmung

liefern aber: 171 Grm. Zucker	572508 W.-E.
mithin weniger	<hr/> 68053 W.-E.

Die Verbrennung der anderen Producte der Gährung ungerechnet, welche ebenfalls 8 bis 10,000 W.-E. geliefert haben würden, liefert der Zucker auf einem andern als dem directen Wege verbrannt nahe $\frac{1}{8}$ mehr Wärme, als Frankland's Bestimmung ergeben hat; und wenn wir

uns denken, dass wir den Alkohol in niederen Temperaturen zuerst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, Ameisensäure und zuletzt zu Kohlensäure oxydirt hätten, so würden wir möglicher Weise wieder eine andere Zahl für seine Verbrennungswärme erhalten haben.

Der einfache Unterschied in der Dichte macht den Diamant schwerer verbrennlich als die Kohle und einen Unterschied in ihrer Verbrennungswärme aus. Der Wärmewerth des Diamants ist um 285 W.-E. kleiner als der der Kohle. (Favre und Silbermann.) Wir legen uns diese Thatsache durch die Annahme zurecht, dass der Diamant bei seiner Krystallisation Wärme verloren habe, die er bei seiner Verbrennung wieder aufnehme, und da die Cohäsion ein Widerstand sei, der sich der Verbindung mit Kohlenstoff entgegensetze, so gehe ein Theil der Wärme in der Ueberwindung dieses Widerstandes auf und es werde darum weniger Wärme frei.

Die von Frankland ermittelten Verbrennungswärmen der Nahrungsstoffe sind sicherlich brauchbar zur Bemessung des Werthes, der ihnen als Material zur Verbrennung unter einem Dampfkessel zukommt; aber als Ausdruck für ihren Wärmewerth im lebendigen Körper haben seine Zahlen, wie ich glaube, keine besondere Bedeutung.

In noch viel höherem Grade gilt dies für seine Bestimmung der Verbrennungswärme der stickstoffhaltigen Bestandtheile thierischer Körper, oder der Albuminate in den Nahrungsmitteln, und für die Schlüsse, welche Frankland daraus zog, zur Beurtheilung ihres Werthes als Kraft-erzeuger.

Diese Materien sind im gewöhnlichen Sinne keine verbrennlichen Substanzen und verbrennen im thierischen Leibe eben so wenig, wie der Zucker als Zucker verbrennt; sie sind unter den organischen Substanzen in Beziehung auf ihre Verbrennlichkeit und ihre Fähigkeit, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, was das Gold und Silber ist in der unorganischen Natur.

Was ihre Verbrennlichkeit betrifft, so weiss der Chemiker nur allzuwohl, wie schwierig es ist, bei Aschen-

bestimmungen organische Substanzen zu verbrennen, welche reich an Albuminaten sind; nicht stundenlange, sondern tagelang dauernde Glühhitze in der Muffel gehört dazu, um den Rest der stickstoffhaltigen Kohle zu entfernen; derselben Schwierigkeit begegnet man bei der Verbrennung von Harnsäure oder harnsauren Salzen.

Die meisten nicht gasförmigen Stickstoffverbindungen besitzen diese Eigenthümlichkeit; es giebt sicherlich keine entzündlicheren und verbrennlicheren Substanzen, wie der Wasserstoff und Phosphor ist, aber ihre Verbindungen mit Stickstoff sind ganz unentzündlich, so z. B. das Ammoniak, obwohl es in einem Volum $\frac{1}{3}$ Volum mehr Wasserstoff, als das gewöhnliche Wasserstoffgas enthält.

Auf den Widerstand, den der Stickstoff in diesen Verbindungen dem einwirkenden Sauerstoff entgegengesetzt, beruht offenbar ihre Unentzündlichkeit. Zieht man hierbei die Wärme in Betracht, so ergeben die Bestimmungen von Favre und Silbermann, dass z. B. 1 Grm. Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Stickstoff zu Ammoniak 7576 W.-E. entwickelt, sehr nahe eben so viel Wärme, als bei der Verbrennung von 1 Grm. Kohlenstoff zu Kohlenensäure frei wird, und man muss wohl annehmen, dass ein gleiches Wärmequantum in der Verbrennung von 5,66 Grm. Ammoniak, worin 1 Grm. Wasserstoff, in der Verbrennungsarbeit aufgeht. Man kann dies als einen Grund der Schwerverbrennlichkeit vielleicht ansehen, aber nicht als den ganzen Grund; sehr viel scheint hier von den äusseren Verhältnissen abzuhängen; wenn diese es ermöglichen, dass sich auch der Stickstoff oxydirt (in Mischungen von verwesenden Materien und alkalischen Basen), so verbrennt der Wasserstoff des Ammoniaks mit grosser Leichtigkeit.

In dem Cyan und Paracyan haben wir zwei Verbindungen des Stickstoffs mit Kohlenstoff von identischer Zusammensetzung und einer ausserordentlichen Verschiedenheit in ihrer Verbrennlichkeit; das Cyan ist leicht, das Paracyan äusserst schwer verbrennlich.

Die Beobachtung ergibt, dass 1 Grm. Kohle im Cyan 43 p.C. mehr Wärme entwickelt, als 1 Grm. Kohlenstoff

(11260 W.-E.) Bei der Bildung des Cyans muss offenbar dieses Mehr von Wärme in die Verbindung ibergegangen oder, wie man sagt, absorbiert worden sein; in der That bemerkt man, dass beim Uebergange des Cyansilbers in Paracyansilber eine so grosse Menge Wärme frei wird, dass die Masse in ein sichtbares Glühen ibergeht; wenn die Leichtverbrennlichkeit des Cyans von der darin gebundenen Wärme herruhrt, so erklärt dies immer noch nicht, warum der Kohlenstoff im Paracyan seine Verwandtschaft zum Sauerstoffe in so hohem Grade verloren zu haben scheint.

Diese einfache Betrachtung des Verhaltens mancher stickstoffhaltiger Körper dürfte genügen, um darzuthun, dass man ihren Wirkungswerth, als Kraftquellen, nicht nach der Anzahl der Wärme-Einheiten beurtheilen darf, die sie bei directer Verbrennung entwickeln.

Wir können uns denken, dass wir mit dem Dampf von Chlorstickstoff, indem wir ihn in dem Cylinder einer Gasmaschine durch die Beruhung mit Phosphor zum Explodiren bringen, eine Maschine in arbeitsfahigem Gange erhalten können, und es würde für uns so gut wie unmöglich sein, die geleistete Arbeit direct in Warmewerthen zu bestimmen; denn weder Chlor noch Stickstoff sind im gewöhnlichen Sinne verbrennliche Substanzen.

Der Chlorstickstoff entsteht durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniak; ist Ammoniak im Ueberschuss, so wird kein Chlorstickstoff gebildet, das Chlor zerlegt alsdann das Ammoniak mit *starker Wärme-Entwickelung*; bei Abwesenheit des freien Ammoniaks entsteht Chlorstickstoff, *ohne alle Temperaturerhöhung*; es ist klar, dass alle im ersten Fall freigewordene Wärme im anderen im Chlorstickstoff gebunden worden ist, sie tritt bei seiner Zersetzung aber nicht als Wärme, sondern als Bewegung auf.

Es giebt eine Menge von Fällen, in denen mechanische oder Bewegungseffecte hervorgebracht werden durch eine innere oder Molecularbewegung. Die Grösse der Effecte hängt in diesem Falle von dem labilen Gleichgewichte

oder der Spannung ab, in welcher sich diese Theile zu einander befinden.

Das Verhalten der Glastränen giebt ein gutes Beispiel von einer solchen inneren Spannung ab; wenn sie an irgend einem Punkte durch Verletzung der Oberfläche aufgehoben wird, so zerfällt die Glasträne mit grosser Gewalt in ein feines Glaspulver, in diesem Falle ohne Aenderung der Zusammensetzung des Glases; die Spannung war zwischen den homogenen Glastheilchen, nicht zwischen den Bestandtheilen derselben; beim Knallsilber und Nitroglycerin und anderen besteht diese Spannung vorzugsweise zwischen den ungleichartigen oder Bestandtheilen der Substanzen.

Man kann das Nitroglycerin oder Knallsilber über 100° ohne Zersetzung erhitzen, das Zerbrechen eines kleinen Krystallfitters Knallsilber mit der Spitze eines Federmessers, ein schwacher Stoss auf das Nitroglycerin bringt hingegen durch den Uebergang der Bestandtheile des Glycerins und Knallsilbers in ein stabiles Gleichgewicht eine furchtbare Explosion hervor. Lässt man auf ein rothglühendes Eisen tropfenweise Nitroglycerin fallen, so verbrennt es vollständig mit einem schwachen Zischen ohne alle Explosion.

In dem einem Fall wird durch den Stoss eine enorme Triebkraft, im anderen durch Verbrennung Wärme hervorgebracht. Die Triebkraft ist die Folge einer inneren oder Molekularbewegung, die Wärme die Folge einer vollständigen Verbrennung der Bestandtheile des Nitroglycerins.

Diese Beispiele sind selbstverständlich ganz ungeeignet, zur Erläuterung der Muskelkraft im thierischen Körper zu dienen, die in ganz anderer Weise in Wirkung tritt; sie sollen einfach darthun, dass durch die Aenderung der inneren Anordnung der Bestandtheile gewisser Verbindungen, ohne alle Mitwirkung von Sauerstoff von Aussen, grosse mechanische Effecte hervorgebracht werden können.

Die Albuminate des Pflanzenreichs sind die höchst zusammengesetzten Stickstoffverbindungen, die wir kennen; alle Bestandtheile des Thierkörpers sind aus dem Albumin im Thierleibe entstanden durch eine geänderte innere Anordnung der Theile des Albumins, oder durch Spaltungen, an denen der Sauerstoff einen bedingenden Antheil hat, ohne die Ursache derselben zu sein, und man kann annehmen, dass wenn diese Producte des Albumins Kraftquellen sind, dass die Bewegung, die sie hervorbringen, nicht auf ihrer Verbrennung und dem Umsatz der Wärme in Bewegung, sondern auf der bei ihrem Zerfallen freierwerdenden Spannkraft beruht, die in ihnen während ihrer Bildung angehäuft ist.

Es ist ganz sicher, dass die Substanz der Membranen und die leimgebenden Bestandtheile der Knochen, das Blut-fibrin, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Gehirns, die Glyko- und Taurocholsäure der Galle, die Hippursäure und Harnsäure, Spaltungs- und Umsetzungsproducte des Albumins sind; aber wir haben keinen Beweis, dass das Albumin in Folge einer Verbrennung Harnstoff, Kohlensäure und Wasser liefert,

Alle Bemühungen, Harnstoff aus Albuminaten durch einen Oxydationsprocess zu erzeugen, sind eben so vollständig fehlgeschlagen, als die Erzeugung von Alkohol und Zucker auf chemischem Wege, und es dürfte vielleicht die Ueberführung der Harnsäure in Harnstoff und Kohlensäure ein gutes Beispiel abgeben von den Vorgängen und Veränderungen, welche die Albuminate im thierischen Körper erleiden.

Die Harnsäure gehört wie das Albumin zu den direct schwer verbrennlichsten Körpern; sie ist nicht spaltbar durch concentrirte Schwefelsäure, durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge, und es giebt dennoch vielleicht keinen Körper, dessen Bestandtheile bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Säuren oder Alkalien so leicht beweglich und in eine so grosse Mannigfaltigkeit von Producten umsetzbar sind, wie die Harnsäure.

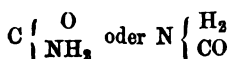
Durch Zufuhr von 2 Aequivalenten Sauerstoff, bei Gegenwart einer Säure, spaltet sich die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan, durch weitere Zufuhr von Sauerstoff, das Alloxan in Harnstoff und Kohlensäure. Bei Gegenwart einer stärkeren Basis und Sauerstoff spaltet sich die Harnsäure in Oxalsäure, Allantoin und Harnstoff; das Allantoin bei Zufuhr von mehr Sauerstoff in Harnstoff und Allantursäure; diese letztere enthält die Elemente der Kohlensäure und des Harnstoffs.

In allen diesen Fällen ist der Harnstoff durch Sauerstoffzufuhr aus der Harnsäure entstanden; er ist aber kein directes Oxydationsproduct derselben, sondern ein Product der Spaltung einer neu entstehenden höheren Sauerstoffverbindung.

Nach Allem, was wir von den Oxydationsprocessen wissen, die in Temperaturen, welche die Körperwärme nicht übersteigen, vor sich gehen, verläuft der Uebergang ihrer Elemente bei den stickstofffreien in Kohlensäure und Wasser, bei den stickstoffhaltigen in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser in derselben Weise: es entstehen wasserstoffärmere und sauerstoffreichere Producte, und erst das letzte sauerstoffreichste liefert bei weiterer Sauerstoffzufuhr Kohlensäure. Der Alkohol verwandelt sich zuerst in Aldehyd, dann in Essigsäure, diese in Ameisensäure und die Ameisensäure zuletzt in Kohlensäure.

Die hoch zusammengesetzten stickstoffhaltigen Verbindungen unterliegen stets zuvor einer Spaltung in ein stickstoffreicheres und in daran ärmeres oder stickstofffreie und kohlenstoffreiche Producte, die dann durch Aufnahme von Sauerstoff ähnlich wie die Harnsäure und die stickstofffreien zuletzt in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser übergehen.

Der Harnstoff ist nichts anderes als Kohlensäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid, oder Ammoniak, in welchem das dritte Aeq. Wasserstoff durch Kohlenoxyd vertreten ist:



Im thierischen Körper findet die Oxydation stickstofffreier Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien statt, und es ist für diese in vielen Fällen das von Kolbe entdeckte Oxydationsgesetz, wie ich glaube, massgebend; es erklärt die Bildung sauerstofffreier oder sauerstoffarmerer Producte aus sauerstoffreichen. (Ann. Chem. Pharm. 70, 318.)

Aus dem Vorhergehenden ist es wohl verständlich, dass die Muskelkraft, wenn sie ihren Sitz im Muskel hat, nicht durch Verbrennung, ähnlich wie in einer Dampfmaschine, entstehen kann; sie kann nur die Folge eines Umsatzes, d. i. einer im Innern des Muskels, in seinen beweglichen Theilen vorhandenen Bewegung sein.

Die nähere Betrachtung des Verhaltens der Hefenzelle ist vielleicht geeignet, über die Vorgänge im lebendigen Muskel zu bestimmteren Vorstellungen zu gelangen.

Es ist ziemlich gleichgültig, welche Ansicht man über die Art und Weise der Wirkung der Hefenzelle auf den Zucker haben mag; so viel ist gewiss, dass im Innern der Hefenzelle eine Bewegung besteht, durch welche sie die Fähigkeit empfängt, eine äussere Arbeit zu verrichten; diese Arbeit ist die Spaltung eines Kohlehydrates und ähnlicher Verbindungen; es ist eine chemische Arbeit; eine mechanische Arbeit würde es sein, wenn z. B. durch die Wirkung der Hefe Holz gespalten werden könnte, welches ebenfalls ein Kohlehydrat ist.

Von der Grösse dieser in der Hefe wirkenden Arbeitskraft giebt die Thatsache eine Vorstellung, dass ein Hefentheilchen sein 60faches (Pasteur) und wie ich glaube sein mehr als 100faches Gewicht Zucker zum Zerfallen bringt.

Diese Spaltung ist von einer beträchtlichen Wärme-Entwicklung und einer mechanischen Wirkung begleitet. Nach Dubrunfaut's directen Bestimmungen entwickelt 1 Grm. Zucker in der Gährung 127 W.-E.; hierzu kommt, dass die in der Gährung entwickelte Kohlensäure das Gewicht der Atmosphäre heben oder überwinden muss, und dass sie also eine mechanische Wirkung ausübt, welche in

Rechnung gebracht für 1 Grm. Zucker 2482 Grm. Meter entspricht.

Nimmt man nun an, dass die Hefe ihr 60faches Gewicht Zucker zersetzt, so folgt hieraus, *wenn man vom Zucker absieht und die Wärme- und Kraftentwicklung auf die Hefe allein bezieht*, dass 1 Grm. Hefe $60 \times 127 \text{ W.-E.} = 7620 \text{ W.-E.}$ und eine mechanische Wirkung von 148960 Grm. Meter hervorzubringen vermag, sehr viel mehr als sie durch Verbrennung entwickeln würde und ohne Zutritt und Mitwirkung von Sauerstoff.

Und wenn wir uns ein System von Röhren und Gefässen von der Feinheit der Blutgefässe im Muskel und die Wände dieser Gefässe aus lauter Hefenzellen gebildet denken, und wir ferner uns vorstellen, dass sich durch diese Gefässe ein Strom von Zuckerwasser bewege, so würden wir durch die Bestimmung der entwickelten Wärme und der hervorgebrachten mechanischen Wirkung diesen Apparat als eine ganz enorme Wärme- und Kraftquelle betrachten müssen.

Und wenn wir zuletzt von dem Zucker und von dem Verhalten der Hefe in der Gärung nicht mehr wüssten, als wir vom Blute und dem Muskel in der Muskelarbeit wissen, so würden wir nicht entfernt im Stande sein, durch die Bestimmung der Gewichtsabnahme des Systems und der Verbrennungswärme des Stoffes, woraus das System besteht, einen Begriff der Grösse der darin wirkenden Ursache zu gewinnen.

Und wenn wir anstatt des Zuckerwassers einen Strom von Bierwürze, welche die Bedingungen zur Vermehrung der wirksamen Hefenzellen enthält, durch unser Hefenzellensystem fliessen liessen, so würde, was die arbeitenden Zellen an Gewicht abnehmen, durch neue Zellenbildung stets wieder ersetzt werden; das System würde an Umfang und Masse wachsen und seine Wirkung mit seinem grössten Querschnitt proportional sein müssen.

Wir würden, in der Voraussetzung, dass uns die Veränderungen des Zuckers bei seinem Durchgang durch den gedachten Zellenapparat unbekannt wären, ganz unzweifel-

haft die hervorgebrachte Kohlensäure und Wärme und die erzeugte mechanische Wirkung, welche Merkzeichen eines Oxydationsprocesses sind, einem Verbrennungsprocesse zuschreiben, und den Vorgang dem unter dem Kessel einer Dampfmaschine, sowie deren Maschinentheile, mit dem aus Hefenzellen zusammengesetzten Apparat vergleichen können.

Diese Vorstellung würde vollkommen falsch sein, der Sauerstoff der Luft kann Theil an dem Vorgange der Gährung nehmen, den Alkohol z. B. in Essigsäure überführen, aber es ist nicht die Bedingung desselben; die Kohlensäure- und Wärmeentwicklung sind nicht die Producte eines Verbrennungsprocesses.

Die Ursache, auf welche alle diese Wirkungen zurückgeführt werden müssen, liegt in dem beweglichen und in Bewegung befindlichen Zelleninhalt.

Vergleichen wir mit dem Verhalten der Hefenzelle das des Muskels, so wissen wir, dass in ihm ein steter Umsatz, eine Bewegung besteht, die in seiner Substanz, auch vom Leibe getrennt, sich fortsetzt. Während dieses Umsatzes vermag der Muskel eine gewisse mechanische Arbeit zu verrichten; die innere oder Molecularbewegung im Muskel ist ganz unabhängig von der äusseren Arbeit oder Massenbewegung, sie vollzieht sich im Zustande der Ruhe und bei Ausschluss von Reizen, ohne dass der Muskel eine äussere Bewegung zeigt, aber die letztere ist abhängig von der inneren; wenn diese eine bestimmte Grenze erreicht hat, so erlischt die mechanische Arbeitskraft des Muskels.

Dieses Verhalten entspricht genau dem der Hefenzelle, die Umsetzung ihres Inhaltes ist ganz unabhängig vom Zucker.

Die ausgezeichnetsten Physiologen haben sich mit der Messung der absoluten Muskelkraft beschäftigt und gefunden, dass sie dem grössten Querschnitte des Muskels proportional ist.

Auch der angeschnittene Muskel äussert noch sein Arbeitsvermögen, ohne dass ein Blutstrom sich hindurch bewegt, welcher Sauerstoff und verbrennliche Elemente

zuführt, und ohne Befehl vom Centralorgan wird die potentielle Energie zu actualer Kraft; es wird Wärme und Kohlensäure gebildet und neben diesen gewisse andere Producte, durch deren Anhäufung im Innern der Muskel ermüdet. Die einfache Entfernung derselben durch Ausspritzen mit einer schwachen Kochsalzlösung stellt die Arbeitsfähigkeit für eine Zeitlang wieder her. (J. Ranke.)

Der Unterschied im Verhalten des Muskels im lebenden Körper und ausser Verbindung mit demselben ist der, dass der arbeitsfähige Zustand im lebenden Organismus dauert, während er in dem davon getrennten Muskel eine sehr rasche Grenze findet.

Die Erklärung der Dauer der Arbeitsfähigkeit des Muskels im lebenden Organismus ist nicht die erste, sondern die zweite Frage, die hier zu lösen ist.

Die Dauer ist davon abhängig, dass der Muskel in seiner ursprünglichen Beschaffenheit stets wieder hergestellt, und die Producte, die seine Arbeitsfähigkeit beeinträchtigen, unaufhörlich wieder entfernt werden; aber der Muskel ist eine Zeitlang arbeitsfähig, beim Ausschluss aller Bedingungen seiner Ernährung.

Ein von allem Blute durch Ausspritzen mit schwachem Salzwasser befreites Froschherz vermag 12 und mehr Stunden zu arbeiten, ganz wie im lebenden Körper, und wir können es in diesem Zustande kaum mit etwas Anderem vergleichen, als mit einer gespannten Feder, welche in Bewegung ausgiebt, was sie an Kraft durch ihre Spannung empfangen hat. Die mechanische Spannung beruht auf einer veränderten Lagerung der kleinsten Theile der Feder; die Bewegung hört auf, wenn die ursprüngliche Richtung dieser Theile wieder hergestellt ist. In ganz ähnlicher Weise sehen wir, dass mit den mechanischen Effecten, welche der Muskel äussert, sich die Anordnung seiner inneren Theile ändert, und man kann sich beim Ausschluss aller anderen Ursachen, welche Arbeitsleistungen bedingen, der Ansicht nicht verschliessen, dass die in diesen Theilen vorhandene Bewegung die Quelle der Muskelkraft, ganz ähnlich wie der Wechsel in der Be-

schaffenheit des Inhaltes der Hefenzelle die Ursache des Zerfallens des Zuckers ist.

Es ist eine den Physiologen bekannte Thatsache, dass man aus einem Frosche alles Blut durch Ausspritzen mit schwachem Salzwasser entfernen kann, und dass das Thier stundenlang sich bewegt, springt und athmet, wie ein lebendes Thier; im Grunde verhält sich das Thier allerdings nicht anders, wie sein vom Leibe getrennter Schenkel, aber in ihrer Ganzheit ist es eine Erscheinung, die jeden Nichtphysiologen in das grösste Erstaunen versetzen muss.¹⁾

Man kann sich wohl kaum anders denken, als dass die in der Bewegung sich äussernde Kraft der höchst zusammengesetzten Thier- und Pflanzenbestandtheile in ihrer Zusammensetzung beruht, und dass diese Kraft zur Wirkung in einer bestimmten Richtung kommt, in Folge ihrer physiologischen Anordnung, oder wenn man will ihrer Gestaltung zu dem Organe im lebenden Körper, dessen Baumaterial sie sind.

Um diess zu verstehen, darf man sich nur daran erinnern, dass die Hefenzelle, wenn sie Gährung bewirkt, einen Theil ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile verliert,

¹⁾ Ich empfang von meinem Freunde, Professor O. N. Rood in New-York, vor Kurzem einen Brief, in welchem er mir die folgende Thatsache mittheilt: „Professor Agassiz beschäftigt sich seit einiger Zeit mit dem Haifischfang, um gewisse anatomische Verhältnisse dieses Thieres zu studiren, welches, wie Sie wissen, äusserst wild und mit der Angel gefangen mit grosser Kraft und Wuth sich loszureissen kämpft; Agassiz erzählt in seinem Vortrage folgenden Vorfall: Bei einer gewissen Gelegenheit fasste die Angel einen Haifisch, der im Wasser eben so lange und kräftig focht, wie diess in der Regel geschieht; aber an das Land gebracht, zeigte die Dissection, dass der Körper des Thieres beinahe gänzlich blutleer war; die nähere Prüfung ergab, dass seine Kiemen durch einen Parasiten angegriffen und an manchen Stellen durch und durch gefressen waren, so dass beinahe alles Blut des Thieres ausgeflossen und (mit Salzwasser) ausgewaschen war. Agassiz erwähnt diese Thatsache, um den Schluss daran zu knüpfen, dass ein Haifisch seine ganze Kraft ungeschwächt erhalten kann, lange Zeit nach dem Verlust von beinahe seinem ganzen Blut.

welcher die gährungsregende Eigenschaft an sich nicht besitzt, aber wieder empfängt, wenn dieser Bestandtheil zur Herstellung einer neuen Zelle gedient und die ursprüngliche Anordnung wieder erhalten hat.

Es ist nicht leicht, sich eine Vorstellung davon zu machen, ob und in welcher Weise die Wärme in der Arbeitsleistung des Muskels theilhaftig ist; die Schwierigkeiten würden vielleicht geringer sein, wenn uns die Stoffe, aus denen durch ihren Umsatz die Muskelkraft entsteht, genauer bekannt wären.

Die unveränderte Zusammensetzung des Syntonins und Eiweisses im Muskel scheint zu beweisen, dass eine Spaltung derselben im Muskel nicht statt hat, und wir müssen demnach voraussetzen, dass es Stoffe von viel höher gesteigerten Spannkräften sind, welche seine Arbeitsleistung bedingen; es können diess Producte sein, die aus dem Albumin unter Mitwirkung des Sauerstoffes entstanden sind und bei ihrer Bildung Wärme in sich aufgenommen haben, wie man diess vom Chlorstickstoff bei seiner Bildung kennt, und die von v. Pettenkofer und Voit beobachtete, im Zustande der Ruhe sich im Körper aufspeichernde Sauerstoffmenge, ohne entsprechende Kohlensäurebildung, dürfte vielleicht hier in Betracht gezogen werden.

Es ist denkbar, dass bei der Spaltung dieser Stoffe die aufgenommene Wärme in ihr mechanisches Aequivalent umgesetzt wird; in diesem Falle müsste eine Wärme-*Erzeugung* durch Oxydation, möglicherweise von stickstofffreien Stoffen, der Arbeitsleistung vorhergehen, jedenfalls sie begleiten.

Für die Existenz solcher Verbindungen im Muskel spricht vielleicht die Thatsache, dass Frankland die Verbrennungswärme des Kreatins nicht bestimmen konnte, weil es in seinem Rohre stets heftig explodirte, ganz wie manche Cyanverbindungen es thun, wenn sie mit Salpeter oder chloresurem Kali verbrannt werden. Von dem Cyan wissen wir, dass es bei seiner Bildung eine höchst beträchtliche Menge Wärme absorhirt. Es soll damit nicht entfernt

gesagt sein, ob und in welcher Weise das Kreatin an der Muskelarbeit betheiligt ist.

Die Beobachtung von Helmholtz, dass die Temperatur des arbeitenden, von dem lebenden Körper getrennten Muskels merklich steigt, führt vielleicht bei genauer Ermittlung der mitwirkenden Bedingungen der Temperaturerhöhung zur Entscheidung dieser Frage.

Das Schwierigste, was vielleicht nie erklärt werden wird, ist der Einfluss der Nerven auf die Muskelarbeit. Der Muskel verhält sich als Apparat der Kraftbewegung offenbar ähnlich wie in den elektrischen Fischen der Apparat zur Elektrizitätserzeugung.

In diesen Thieren wird freie Elektrizität durch einen Umsatz in den kleinen Säulen erzeugt, und es scheint stets ein gewisser Vorrath davon vorhanden zu sein, der im Zustande der Ruhe zerstreut in dem Erzeugungsapparat oder zu anderen Zwecken im Thiere verbraucht ist; sie wird nicht im Momente des Verbrauchs erzeugt.

Von dem Willen des Thieres, vermittelt durch die Nerven, hängt es offenbar ab, eine solche Anordnung in Theilen seines elektrischen Apparates zu gestalten, dass die zerstreute freie Elektrizität gesammelt und zu Schlägen verbraucht werden kann. Häufige Entladungen ermüden das Thier und es bedarf der Ruhe und Nahrung, um den Vorrath der Elektrizität zu erneuern.

In ähnlicher Weise scheinen die Nerven im Muskelapparate zu wirken; durch ihren Einfluss empfängt der Umsatz, welcher stetig vor sich geht, eine besondere Richtung in der Art, dass die vorhandene Molekularbewegung in eine Massenbewegung umgesetzt wird.¹⁾

1) Nach den mikroskopischen Beobachtungen findet im Muskel-element bei seiner Zusammenziehung eine Trübung, beim Rückgang in die ursprüngliche Lage ein Wiederklarwerden statt, und es ist nicht unmöglich, dass das Syntonin (richtiger Myosin, nach Kühne) eine gewisse Rolle bei dieser Erscheinung durch seine chemischen Eigenschaften spielt; ich habe mit dem Namen Syntonin eine besondere Form des Albumins bezeichnet, welche ausschliesslich nur im Muskel

Eine tiefer eingehende Erklärung der Vorgänge im Muskel, welche die Zusammenziehung des Muskelementes bedingen, auf welcher sein Arbeitsvermögen beruht, würde auf dem gegenwärtigen Standpunkte unseres Wissens als ein Wagniss angesehen werden müssen.

Wir sind nur darüber nicht in Ungewissheit, dass die Muskelkraft nicht wie die Bewegungskraft in einer Dampfmaschine erzeugt wird, und dass die einfache Annahme, dass sie durch Verbrennung von stickstofffreien oder stickstoffhaltigen Stoffen im Muskel entsteht, uns in diesem so dunklen Gebiete ohne alle Hülfe lässt; sie ist eine Formel ohne Inhalt, die uns mehr verwirrt als nützt.

Ein Bestandtheil des Muskelements muss, wenn es einen mechanischen Effect hervorbringt, eine chemische Veränderung erleiden, es müssen aus seinen löslichen und beweglichen Bestandtheilen nach und nach neue oder andere Verbindungen gebildet werden, und dies so lange er arbeitsfähig ist. Genauere Untersuchungen werden uns hierüber Aufschluss geben, vorläufig lässt sich mit Be-

vorkommt, von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften; es ist ausserordentlich löslich in sehr verdünnten Säuren, sowie in sauren phosphorsauren Alkalien, in verdünnten kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, Kalkwasser und Salzen mit alkalischen Basen (Dr. Pelican und Ilisch), und wird aus diesen Lösungen beim Neutralisiren in dicken, durch Wasseraufnahme aufquellenden Flocken gefällt. Es liesse sich denken, dass im Zustande der Arbeit und darauf folgenden Ruhe das im arbeitsfähigen Muskel gelöste Syntonin durch abwechselndes Freiwerden von Alkali und Säure gefällt und wieder gelöst werde, und dass in einer elastischen Hülle eingeschlossen gedacht, das Syntonin in Folge einer Quellung bei seiner Abscheidung durch Wasseraufnahme einen starken Druck im Innern hervorbringen müsse, der bei seiner Wiederauflösung wieder verschwindet. Es ist dies allerdings eine sehr rohe chemische Vorstellung, die mit der Volum-Abnahme des Muskels bei seiner Zusammenziehung kaum vereinbar ist, aber bemerkenswerth bleibt es immer, dass durch einfache Befeuchtung mit einer schwachen Lösung von saurem phosphorsauren Kali oder Milchsäure, welche das geronnene Syntonin lösen, eine vollständige Lähmung in einem frischen arbeitsfähigen Muskel sich einstellt. (J. Banke.) Das elektrische Verhalten des Muskels in Ruhe und im Zustande der Arbeit könnte vielleicht zu Aufschlüssen führen.

stimmtheit betonen, dass unter diesen Producten sich kein Harnstoff befindet, der weder im lebenden noch in dem vom Leibe getrennten Muskel nachweisbar ist.

Es folgt hieraus von selbst, dass Muskelarbeit und die Erzeugung von Harnstoff in keiner directen Beziehung zu einander stehen, und dass sonach die während eines Tages verrichtete Arbeit durch die an diesem Tage secernirte Harnstoffmenge nicht gemessen werden kann.

Die bewundernswürdigen Beobachtungen von Dr. Parkes lassen, wie ich glaube, über diesen Punkt keinen Zweifel zu; ich betrachte sie als die Grundlage des wahren Gesetzes, nach welchem wir den Muskelumsatz im thierischen Körper zu beurtheilen haben. (Proc. of the Roy. Soc. Nr. 94. 1867.)

Diese Versuche wurden mit zwei gesunden Soldaten (S. und B.) von ungleichem Korperegewichte angestellt, welche in 16 Tagen in ihrer Nahrung die gleiche Menge Stickstoff zu sich nahmen. Die Nahrung bestand aus Brod, Fleisch, Gemüse u. s. w. in einem solchen Verhältnisse, dass ihr Korperegewicht beinahe genau constant erhalten werden konnte. Diese Versuche zerfielen in fünf Perioden. In der ersten verrichteten die beiden Männer ihre gewöhnliche Arbeit; in der zweiten blieben sie ruhend meistens auf dem Bette liegend. In der darauf folgenden dritten Periode verrichteten sie ihre gewöhnliche Arbeit, in der vierten, der anstrengenden Arbeit machten sie am ersten Tage einen Marsch von 24 engl. Meilen auf ebenem Grunde, am zweiten von 35 Meilen. In der fünften Periode verrichteten sie ihre gewöhnliche Arbeit.

Die in diesen fünf Perioden secernirte Harnstoffmenge betrug:

I. Periode. — Gewöhnliche Beschäftigung.

Mittel von 4 Tagen: S. 36,374 — B. 37,134 Grm. Harnstoff.

II. Periode. — Ruhe.

Mittel von 2 Tagen: S. 38,348 — B. 39,100 Grm. Harnstoff.

III. Periode. — Gewöhnliche Beschäftigung.

Mittel von 4 Tagen: S. 36,223 — B. 37,534 Grm. Harnstoff.

IV. Periode. — Anstrengende Arbeit.

Mittel von 2 Tagen: S. 38,643 — B. 40,328 Grm. Harnstoff.

V. Periode. — Gewöhnliche Beschäftigung.

Mittel von 4 Tagen: S. 40,811 — B. 38,909 Grm. Harnstoff.

Diese Resultate setzen, wie ich glaube, auf eine unzweideutige Weise fest, dass die während der Muskelarbeit freigewordenen Stickstoffverbindungen in letzter Form als Harnstoff austreten, und dass dies vollständig nicht am Arbeitstage, sondern erst später geschieht.

In der zweiten Periode, der Ruhe, *vermehrte* sich bei beiden Individuen die secernirte Harnstoffmenge; sie blieb in der dritten Periode die nämliche wie in der ersten; sie *stieg* in den beiden darauf folgenden anstrengenden Marschtagen beträchtlich und auch in der fünften Periode gewöhnlicher Beschäftigung *war sie immer noch höher*, als in der ersten und dritten Periode.

Damit in Uebereinstimmung fiel das Körpergewicht in der zweiten Periode, stieg in der dritten Periode, fiel am stärksten in der vierten und stellte sich in der fünften Periode wieder her.

Dr. Parkes' Abhandlung über die Ausscheidung des Stickstoffs in der Ruhe und Arbeit bei stickstoffloser Diät enthält noch eine ganze Anzahl sehr bemerkenswerther Resultate, auf die näher einzugehen hier nicht der Ort ist; nur auf eines glaube ich die Aufmerksamkeit richten zu sollen.

Der Gewichtsverlust beider Individuen war während der anstrengenden Märsche bei gewöhnlicher und stickstoffreicher Kost sehr beträchtlich.

Bei S. betrug in dieser Periode die Abnahme seines Körpergewichts 5 Pfd. und 4 Pfd.; bei B. $4\frac{3}{4}$ und $1\frac{1}{2}$ Pfd.; der Grund dieses Gewichtsverlustes kann nicht zweifelhaft sein; durch einen grösseren Sauerstoffverbrauch während der anstrengenden Arbeit konnten beide Individuen Fett von ihrem Körper verloren haben, aber der grösste Theil des Verlustes war offenbar Wasser, und zwar nicht flüssiges Wasser, welches durch Trinken hätte ersetzt werden können, sondern in den Muskeln und Geweben

gebundenes Wasser, welches in Folge des Umsatzes oder Schwindens der Muskelsubstanzen seinen Halt verloren hatte; die langsame Wiederherstellung des Körpergewichts und die nothwendige Mitwirkung der Nahrung beweisen, dass die Gebilde, die in ihrem naturlichen Zustande das ausgetretene Wasser zurückgehalten hatten, in ihrer Beschaffenheit verändert worden waren; es dauerte bei S. und B. vier Tage, ehe sie ihr ursprüngliches Gewicht wieder erlangt hatten.

Man hat häufig den thierischen Organismus mit einer Eisenbahnlocomotive verglichen, in welcher durch das Zusammenwirken von Luft, Wasser und Brennmaterial Wärme und Kraft erzeugt wird; in der That sind Luft, Wasser und Speisen, die man im gewissen Sinne als Brennmaterial ansehen kann, nothwendige Bedingungen der Wärme und Krafterzeugung auch im thierischen Körper, sie dienen aber noch zu anderen Zwecken.

Das Eisen und Kupfer, woraus die Maschinentheile der Locomotive bestehen, werden nicht durch das Brennmaterial zugeführt, und zur Herstellung und Erhaltung dieser Theile wird eine äussere menschliche Kraft, die Kraft von vielen Arbeitern, verbraucht.

Die Verschiedenheit in der thierischen Maschine von der Locomotive ist, dass die Speisen nicht allein nothwendig sind, um ihre Temperatur zu erhalten und Kraft zu erzeugen, sondern dass sie auch das Material liefern, um ihre arbeitsfähigen Maschinentheile oder Organe aufzubauen und im Stande zu erhalten. Auch dies geschieht nicht umsonst. Zum Aufbaue dieser Organe in der richtigen Form und Beschaffenheit, um die ihnen zukommende Arbeit zu verrichten, wird wie zur Bearbeitung des Kupfers und Eisens in der Locomotive ein gewisses Quantum Kraft, allerdings in einer ganz anderen Weise, und zur Erzeugung dieser Arbeitskraft eine gewisse Quantität Stoff verbraucht.

Die Einrichtung der thierischen Maschine ist zuletzt so wunderbar, dass ihre eigenen Theile und Bestandtheile dazu dienen, um ihren Bedarf an Wärme und Kraft auf ihre Kosten zu erzeugen, selbst bei Enthaltung aller Speise.

Von dem ganzen Quantum der im thierischen Körper erzeugbaren Kraft wird ein Theil verbraucht zur inneren Arbeit, und zwar:

- a) zu allen unwillkürlichen Bewegungen: des Blutes, der Athembewegungen etc.;
- b) zur Verarbeitung der Nahrung in die Stoffe, welche zum Aufbau und der Wiederherstellung der Organe, überhaupt aller Körpertheile dienen,

und es kann erst der Rest von Kraft, welcher nach diesen beiden Arbeitsleistungen übrig bleibt, zur äusseren Arbeit verwendbar sein.

Als Arbeitsapparat und Kraftquelle des thierischen Körpers gewinnt die Bekanntschaft mit der chemischen Zusammensetzung des Muskels ein hohes Interesse; wir wissen aber leider sehr wenig davon, wie von seinen morphologischen Verhältnissen.

Wir unterscheiden im Muskel geformte und formlose Bestandtheile; der siebente Theil der trockenen Muskelsubstanz besteht aus löslichen und in der Hitze nicht gerinnbaren Stoffen; es sind dies die sogenannten Extractivstoffe, welche dem zerriebenen Muskel durch kaltes Wasser entzogen werden können.

Harnstoff und Harnsäure kommen im gesunden Muskel nicht vor, nur einmal ist Harnsäure von Meissner im Hühnerfleische in sehr geringer Menge wahrgenommen worden. (In 9 Pfd. Hühnerfleisch einige Milligrammen.)

Die einfache, nie fehlende Gegenwart des Kreatins oder Kreatinins im Muskelfleisch aller höheren Thierklassen kann als ein entschiedener Beweis für die Meinung betrachtet werden, dass beide für die Oekonomie des Muskels nothwendig sind.

Manche Physiologen haben sie als zur Excretion bestimmt angesehen, weil namentlich Kreatinin häufig im Harne vorkommt.

Das Kreatinin ist durch sein chemisches Verhalten ein Stoff, dem kein zweiter in der ganzen Chemie an die Seite gestellt werden kann; durch sehr schwache Einwirkungen wie z. B. in einer gährenden Zuckerlösung (s. Seite 326)

verwandelt es sich in eine starke alkalische Basis und wieder rückwärts in einen neutralen Körper, lediglich durch Wasserabgabe oder Aufnahme, ohne dass also beim Neutralwerden eine Säure mitwirkt; eine Verbindung von so merkwürdigen Eigenschaften muss für die Vorgänge im Apparat der Krafterzeugung eine gewisse Bedeutung haben.

Dass diese Stoffe oder ein Theil davon das System verlassen, darüber kann wohl kein Zweifel bestehen, aber ich glaube, man geht zu weit, aus ihrer Gegenwart im Harn den Schluss zu ziehen, dass sie keinen Theil an den Vorgängen im Muskel genommen haben. Die organischen Alkalien, zu denen das Kreatinin gehört, sind Verbindungen eigener und sehr fester Art, und Jedermann würde es für unzulässig halten, aus dem Vorkommen des Chinins im Harn den Schluss zu ziehen, dass es ohne Einfluss auf die Vorgänge im Körper ist.

Inosinsäure ist nach den neuesten Beobachtungen von Seekamp ein constanter Bestandtheil des Ochsenfleisches, wahrscheinlich von allem Fleisch¹⁾, ebenso Hypoxanthin.

Die an Quantität überwiegenden nicht krystallisirbaren stickstoffreichen Bestandtheile des Muskelfleisches sind ihrer chemischen Natur nach so gut wie unbekannt; zu den stickstofffreien gehört eine Substanz, die sich sehr leicht in Milchsäure umsetzt, vielleicht Zucker (Meissner) oder Inosit, der in grösserer Menge im Herzmuskel vorkommt.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass Myosin oder Syntonin, Eiweiss, Bindegewebe, Nervensubstanz und Phosphate den Muskel nicht ausmachen, sondern dass die andern verbrennlichen, ihrer chemischen Natur nach so überaus merkwürdigen Materien, als eben so nothwendige Bestandtheile desselben angesehen werden müssen; alle zusammen haben Theil an den Vorgängen des arbeitenden Muskels und müssen als die Bedingungen derselben angesehen werden.

¹⁾ Ich habe vor Kurzem beträchtliche Mengen inosinsauren Baryt aus Rindfleisch dargestellt, aus Fray Bentos erhalten.

Es ist dies kaum ein Schluss, vielmehr eine Thatsache, die keiner Begründung bedarf, und wenn man die geformten Muskelbestandtheile als die Maschinentheile ansieht, so müssen die anderen beweglichen Muskelsubstanzen als das Arbeitsmaterial gelten.

Von diesem Gesichtspuncte aus erweitert sich, wie ich glaube, unser Verständniss des Ernährungsprocesses, den wir bis jetzt nur nach seinen grössten Umrissen kennen, und die Verschiedenheit desselben in den Fleisch- und Pflanzenfressern tritt klarer hervor.

In den Pflanzen werden die Albuminate erzeugt, welche der Pflanzenfresser zu Muskelfleisch verarbeitet; die Carnivoren leben von dem Fleische des Pflanzenfressers; der Organismus des Fleischfressers ist nicht unfähig, aus Pflanzenalbuminaten Fleisch zu erzeugen, aber er ist für sein Fortbestehen und seine Entwicklung auf die Verarbeitung von Pflanzenalbuminaten in Fleisch von der Natur nicht angewiesen.

Der Organismus des Pflanzenfressers besitzt durch die ihm eigenen Einrichtungen die Fähigkeit, die ihm zur Nahrung dienenden Futterstoffe zu verarbeiten und in Theile seines Leibes überzuführen.

Dem Fleischfresser geht diese Fähigkeit völlig ab, sein Körper ist für die Verarbeitung von vegetabilischen Nahrungsmitteln, so wie sie die Natur darbietet, nicht befähigt.

Es ist unmöglich, ein fleischfressendes Thier mit Erbsen, Korn oder Gras zu ernähren; das Thier frisst diese Stoffe nicht und lässt sich auch nicht daran gewöhnen; seine Fresswerkzeuge sind zum Zerreißen und Verschlucken, nicht zum Verkauen eingerichtet; die ihm zukommende Fleischnahrung bedarf, um assimilirbar zu werden, keiner Kauarbeit.

Es gelingt der Kunst des Menschen, einem dieser Mängel, aber nicht allen, abzuhelfen und manche vegetabilische Nahrungsmittel auch für Fleischfresser dienlich zu machen, indem er z. B. das Korn in Mehl verwandelt; mit Brod oder Mehl in Form von Brei, Klößen oder Schmarn

mit oder ohne Zusatz von Fett können fleischfressende Hausthiere ernährt werden.

Die Ernährung des Fleischfressers mit solchen zubereiteten vegetabilischen Nahrungsmitteln ist immer unvollständig; sie nehmen ein grosses Volumen ein, und sein Verdauungsapparat ist für die Bewältigung grösserer, für seinen Bedarf ausreichender Massen, in einer gegebenen Zeit, nicht eingerichtet.

Die Ueberführung der Pflanzenalbuminate in Fleisch, in die Apparate seiner Kraft- und Wärme-Erzeugung, die Verdauung des Stärkmehls überträgt seinem Körper Arbeitsleistungen, die ihm seine natürliche Nahrung beinahe völlig erspart. Ein grosser Theil von der Summe seiner inneren Kraft geht in der Verarbeitung dieser Stoffe auf; er verliert seine Wildheit und wird seinem Charakter nach dem Pflanzenfresser ähnlich. Als Versuchsobject zur genaueren Ermittlung aller Ernährungsvorgänge ist darum ein Fleischfresser kaum tauglich.

Im Gegensatze hierzu sind die Arbeitsorgane des Pflanzenfressers, sein Kau- und insbesondere sein Verdauungsapparat nicht bloss zur Verkleinerung, sondern auch für die Aufnahme und Verarbeitung sehr viel grösserer Massen von vegetabilischen Futterstoffen eingerichtet; in unseren eigentlich Fleisch producirenden Hausthieren geht nahezu die ganze Summe der in ihrem Leibe erzeugbaren Kraft für die innere Arbeit auf; ausser für die Tragung und Bewegung ihres Körpers verrichten sie keine äussere Arbeit; was ihnen durch Zwang an äusserer Arbeit auferlegt wird, geht ihrer inneren, nämlich der Fleisch-erzeugung ab.

Vergleichen wir das Fleisch mit den Albuminaten, so fällt der Unterschied zwischen beiden sogleich in die Augen.

In 100 Theilen frischem mageren Muskelfleisch (Rind-) sind:

Fett und Fleischmilchsäure	1,18	} 24,12
Syntonin, Fleischalbumin	18,00	
Gewebe, Gefässe und Nerven	1,50	
Verbrennliche, lösliche Materien, Extractivstoffe	2,64	
Lösliche Salze	0,66	
Unlösliche Phosphate	0,14	
Wasser	75,88	

Die Pflanzenalbuminate, welche im Leibe des Pflanzenfressers zur Erzeugung seines Fleisches dienen, sind chemisch identisch mit dem Syntonin und Eiweiss des Fleisches; weit mehr weichen die Gewebe und Gefässe in ihrer Zusammensetzung von den Albuminaten ab, am stärksten die verbrennlichen löslichen Bestandtheile des Muskels.

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Ueberführung der Pflanzenalbuminate in Fleischalbuminate den kleinsten, die Erzeugung der löslichen Bestandtheile des Muskels den grössten Aufwand an innerer Arbeit erheischen, und da diese mit dem Verbräuche an Stoff im Verhältniss steht, so bedürfen sie zur Erhaltung oder Vermehrung ihres Körpergewichtes eine grössere Masse von Albuminaten.

In dem lebenden Organismus kommen die nämlichen mechanischen Gesetze, welche die Arbeit in der unorganischen Natur beherrschen, zur vollen Geltung; und so hat denn die Beschaffenheit des Futters den grössten Einfluss auf die äusseren Arbeitsleistungen der Thiere.

In der Beurtheilung und Anwendung dieser Verhältnisse ist die Kunst wie gewöhnlich der Wissenschaft weit voraus, freilich ohne sie erklären zu können, was die Aufgabe der Kunst allerdings nicht ist.

Der Thierzüchter unterscheidet Kraftfutter vom gewöhnlichen Futter. Zu dem Kraftfutter gehören die Samen der Getreidearten und Leguminosen, welche am reichsten an Pflanzenalbuminaten und Stärkmehl, den leichtverdaulichsten Pflanzennährstoffen sind; sie erfordern weniger innere Arbeit und sehr viel weniger Zeit zu ihrer Verarbeitung in dem Magen der Thiere und zu ihrer Ueberführung in den Kreislauf, als die Nährstoffe im Gras und Heu, und man versteht, welchen mächtigen Einfluss der Zusatz von Hafer zum Heu auf die Energie des Pferdes,

der Bohnen und Erbsen auf die Fleischerzeugung beim Rindvieh und Schwein ausüben muss.

Was an innerer Arbeit dem Thiere in der einen Richtung erspart wird, wächst dem Thiere in einer anderen Richtung zu.

Ganz dieselben Gesetze gelten für den Menschen, der die Eigenthümlichkeiten der pflanzen- und fleischfressenden Thiere in sich vereinigt.

Es giebt grosse Gesellschaftsklassen, ganze Völkernschaften, welche ausschliesslich von vegetabilischer Nahrung leben und die volle Arbeitsfähigkeit der Arbeitsthier besitzen; aber der Mensch kann, im Grossen Ganzen genommen, zu höheren, namentlich zu energischeren Arbeitsleistungen das Fleisch, eine viel höher potenzierte Nahrung, nicht entbehren.

Im besonderen Grade gilt dies für die Arbeiten des Gehirns oder die geistige Arbeit, welche das Thier nicht zu verrichten hat, und die einen eben so grossen, vielleicht noch grösseren Aufwand an innerer Kraft erheischen, als die mechanische Arbeit durch die Glieder. Zu ihrer Unterhaltung ist dem Menschen eine künstlich zubereitete Nahrung von besonderem Nutzen und Jedermann weiss, dass wenn seine Verdauungsorgane in Conflict mit seinen Speisen kommen, die geistige und körperliche Arbeit dadurch leidet. Die Nahrung muss so beschaffen sein, dass man die Verdauungs- und gewisse innere Arbeiten nicht empfindet. Die einfache Verminderung des Schlafes in Folge von schwer verdaulicher Nahrung bringt in dieser Beziehung einen Unterschied hervor.

Man versteht ferner, dass für einen Carnivoren, zwei Gewichtstheile Albuminate in Form von Brod genossen nicht äquivalent sein können von zwei Gewichtstheilen Albuminaten in seiner Fleischnahrung; in letzterer empfängt er nicht nur die Albuminate in concentrirter, für den Umfang und die Leistungsfähigkeit seiner Verdauungsorgane passendsten Form, sondern er empfängt auch in dem Fleisch alle Bestandtheile seines Muskelsaftes; für den Fleischfresser bedarf das genossene Fleisch eines Minimums von

innerer Arbeit, um dessen Bestandtheile rückwärts wieder in seinen arbeitleistenden Muskelapparat überzuführen und für die anderen Bedürfnisse seines Körpers dienlich zu machen.

Die Umwandlung von einem Theile der Pflanzenalbuminate in die löslichen Muskelsubstanzen würde in seinem Körper eine gewisse Arbeit erheischen, die ihm durch deren Zufuhr im Fleische so gut wie vollständig erspart wird.¹⁾

Beim Braten und Kochen des Fleisches gerinnen die Fleischalbuminate, die löslichen Muskelbestandtheile treten in die Flüssigkeit über, die im gebratenen Fleische wie in einem Schwamme nahe vollständig, im gekochten in kleinerem Verhältnisse enthalten sind; die Physiologen haben die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass die durch die Hitze geronnenen Fleischalbuminate durch Kauen gehörig zertheilt noch löslicher oder, wie man sagt, noch verdaulicher sind, als im rohen Zustande; die rohen und gekochten Albuminate werden im Magen in einerlei Producte (Peptone) übergeführt, und die allgemeinste Erfahrung giebt zu erkennen, dass das gebratene Fleisch oder das gekochte, mit der Brühe genossen, den gleichen Ernährungswerth besitzen, der dem rohen Fleische angehört, welches der Fleischfresser genießt, und dass mithin den löslichen Muskelbestandtheilen im gekochten Fleische

¹⁾ Hieraus erklärt sich vielleicht eine von Bischoff und Voit am Hunde beobachtete auffallende Thatsache in Beziehung auf die Zunahme am Körpergewichte bei Fleischnahrung, die in gleichem Grade beim Pflanzenfresser nicht vorkommt.

Ein durch Brodfütterung herabgekommener Hund von 34 Kilogramm. Gewicht nahm bei Fütterung mit 1800 Grm. reinem Fleisch am ersten Tage um 600 Grm. Gewicht zu. Ein ganzes Drittel des genossenen Fleisches blieb in seinem Körper und vermehrte sein Körpergewicht um $\frac{1}{3}$.

Bei der Mästung des Rindviehes dagegen gilt als Regel, dass für die Zunahme an Körpergewicht um 1 Pfund (= 125 Grm. trocken gedacht) die vier- bis sechsfache Menge von Albuminaten im Futter gereicht werden muss; ein ziemlich sicheres Anzeichen, wieviel mehr Arbeit und Material für die Fleischerzeugung der Pflanzenfresser verbraucht.

die nämlichen Wirkungen im menschlichen Körper zukommen müssen, die sie in dem Organismus des Fleischfressers äussern.

Von allen Organen im Körper sind die Verdauungswerkzeuge die umfangreichsten; sie haben nach dem Herzen und den Athem-Muskeln vorübergehend die stärkste innere Arbeit zu verrichten. Ein bedeutend entwickelter Muskelapparat arbeitet stundenlang, um die verhältnissmässig schweren Massen der Speisen in Bewegung zu setzen und die Mischung aller ihrer Theile mit dem secernirten Magensaft zu vermitteln, und es ist leicht verständlich, dass die Kraft, welche diese Muskeln verbrauchen, vorzugsweise den Muskeln der willkürlichen Bewegung abgehen muss; daher denn die äussere Ruhe eine der Bedingungen einer kräftigeren Verdauung ist.¹⁾

Der Einfluss schwerverdaulicher Nahrungsmittel oder einer Störung der Verdauung auf die Thätigkeit aller übrigen Organe im Körper, auf die mechanische Arbeit der Glieder, die Gehirnarbeit, den Schlaf ist bekannt genug. Es ist einleuchtend, dass schwer verdauliche Nahrungsmittel eine längere, leicht verdauliche eine kürzere Zeit für ihre Verdauung erheischen und dass die Zeit im Verhältniss zur Arbeitsleistung stehen muss; je kürzer die Zeit der Verdauung ist, je mehr wird erspart an Kraft, welche selbstverständlich den übrigen Organen zuwächst. Von diesem Gesichtspunkte aus, der Ersparung der Arbeitskraft, gewinnt die Kunst der Zubereitung der Speisen für die Menschen sowohl, wie für die Thiere eine hohe Bedeutung.

¹⁾ Der Einfluss verschiedener arbeitender Apparate auf einander ist leichter verständlich, wenn man sich an die Vorgänge in einer industriellen Werkstätte erinnert, in welcher durch einen einzigen Dampfkessel, d. h. durch die vorhandene verfügbare Kraft, mehrere Maschinen z. B. ein Walzwerk und ein Hammer im Gange erhalten werden sollen. Wenn das Walzwerk in voller Thätigkeit ist, leistet der Hammer nur geringe Dienste, und wenn der Hammer arbeitet, lassen sich nur schwache Bleche walzen.

„Die Suppen und der Brei“, sagt Hippocrates, „sind erfunden worden, weil die Erfahrung die Menschen belehrte, dass die Speisen, welche sich für den Gesunden eignen, für den Kranken nicht dienlich sind“.

Ich habe bereits den bemerkenswerthen Erfolg erwähnt, den man durch die einfache mechanische Zertheilung gewisser vegetabilischer Nahrungsmittel, für ihre Verdauung im Körper des Fleischfressers erzielt; sie erspart ihm die Kauarbeit und erhöht ihre Verdaulichkeit; es ist wahrscheinlich, dass durch Kochen des Mehls zu Brei, durch die Ueberführung des Stärkmehls in Dextrin und Zucker und geeignete Zusätze ihr Nährwerth für ein solches Thier noch verstärkt werden könnte.

Für den Menschen im Besonderen ist die richtige Wahl und Zubereitung seiner Speisen zur Entfaltung und Aeusserung aller seiner Kräfte von hoher Wichtigkeit.

Man kann das Brod, welches den Menschen erhält, mit dem Heu im gewissen Sinne vergleichen, womit man ein Pferd ernährt; aber mit Heu allein, lassen sich nicht alle Fähigkeiten des Pferdes zur vollen Entwicklung bringen.

Man darf nur den Brod und Kartoffel essenden deutschen mit dem Fleisch verzehrenden englischen und amerikanischen Arbeiter in ihren Arbeitsleistungen vergleichen, um sogleich zur Klarheit darüber zu kommen, in welchem Grade die Natur der Speisen bei den letzteren, z. B. der Fleischgenuss, die Grösse, Energie und Ausdauer der Arbeit steigert; oder den englischen Staatsmann, der in einer fünf- und mehrstündigen Rede in einer Kammerdebatte seine Ansichten erläutert und die seiner Gegner bekämpft, der in seinem 60. Jahre seine volle Jugendkraft in den anstrengendsten Jagden bewährt, mit dem deutschen Gelehrten, der in demselben Alter den Rest seiner Kräfte sparsam zusammenhält, um noch leistungsfähig zu sein, und den ein Spaziergang von ein paar Stunden erschöpft.¹⁾

¹⁾ Am hohen Goldberg in der Rauris arbeiten die Bergleute in einer Höhe von 7500 Fuss über dem Meere und es können nur vollkommen gesunde, kräftige Männer den Berggang ertragen. Als Regel
Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 1.

Für grosse dauernde geistige und körperliche Arbeitsleistungen gehören nicht blos gute Verdauungswerkzeuge, sie sind eben so sehr bedingt durch die richtige Wahl der Speisen, welche so beschaffen sein müssen, dass sie, um zu ihrer vollen Wirkung in dem Körper des Arbeitenden zu gelangen, den kleinsten Bruchtheil seiner verfügbaren Kraft in Anspruch nehmen, so dass ein um so grösserer Rest zur vollen freien Verfügung des Individuums verwendbar bleibt.

Auf die Bekanntschaft mit dem Verhältnisse der richtigen Ernährung zu den Arbeitsleistungen kommt es denn doch bei dem Menschen vorzugsweise an. Wir müssen uns nach ganz anderen Factoren zur Beurtheilung dieser Verhältnisse umsehen, seitdem wir den Harnstoff als Mass der Arbeit, und wie die Versuche von Dr. Parkes beweisen, auch als ausschliessliches Mass für die Zu- und

gilt, dass bei einem Lebensalter von rund 40 und einer Dienstzeit von 20 Jahren der Rauriser Knappe nicht mehr fähig ist, den Berggang auszuhalten.

Am Rathhausberg bei Böckstein liegt das Berghaus Hieronymus, 6064 Fuss, jenes bei Kristof 6700 Fuss hoch, das eine 1436, das andere 800 Fuss niedriger, als in der Rauris, und in diesen Höhen wird der Bergmann erst in einem Alter von rund 50 und einer Dienstzeit von 30 Jahren arbeitsunfähig. Athmungsbeschwerden und daraus hervorgehende Krafterlahmung, vornehmlich in den Füssen, zwingen den Bergmann, den Dienst als untauglich hierzu aufzugeben. Der Einfluss der Höhe auf den körperlichen Zustand eines arbeitenden Mannes ist in diesen unbezweifelbaren Thatsachen bemerklich genug, und daraus erklärlich, dass mit der Abnahme des Luftdruckes, zu der täglichen Arbeitsleistung durch die Glieder, eine dauernd gesteigerte Arbeit der Athemmuskeln für die Athmung und des Herzens für den Blutkreislauf hinzukommt, welche den Körper früher aufreift.

Auf die Arbeit selbst hat die Qualität der Nahrung dieser Bergleute einen ganz entschiedenen Einfluss; denn während der Arbeiter am Rauthhausberg mit Waizenmehl, Brod, Rindschmalz und Milch auskommt, muss der Arbeiter in der Rauris, in einer 1500 Fuss höheren Region, mitten in den Gletschern, um überhaupt arbeitsfähig zu sein, noch dazu 0,7 Pfd. (392 Grm.) Fleisch und $\frac{1}{4}$ Pfd. Bohnen verzehren, was eine weitaus ungenügende Ration ist, um ihn über sein vierzigstes Jahr hinaus, im kräftigsten Mannesalter, arbeitsfähig zu erhalten (s. Chem. Briefe, II. Bd., S. 484).

Abnahme des ruhenden und arbeitenden Körpers leider verloren haben.

Die Leistungen der Kunst, die sich mit der Zubereitung der Speisen beschäftigt, sind in Beziehung auf die Ersparung der Kraft und die Steigerung der Wirkungen der Speisen, in der Zeit, wahrhaft bewundernswürdig. Durch den Einfluss der Siedehitze wird, wie erwähnt, die Verdauungsfähigkeit der Hauptbestandtheile der Nahrung eher erhöht als vermindert; das Braten und Kochen, das lange und schwache Sieden bei der Zubereitung der verschiedenen Fleischsorten von Säugethieren, Fischen und Geflügeln, die Wahl der Gemüse und Saucen, welche den einzelnen Gerichten beigegeben werden; alles ist wie berechnet für den Zweck der Zertheilung, der Ergänzung und Verstärkung ihrer wirkenden Bestandtheile und Verkürzung der Zeit der Verdauungsarbeit oder der leichteren Verdauung. Der Zucker und Milchzucker machen bei dem Kinde schon einen Unterschied und geben beiden einen Vorzug vor dem Stärkmehl.

Der erfahrene Koch legt den höchsten Werth als Zusatz zu seinen Producten auf die löslichen Bestandtheile des Muskels der Säugethiere, das Arbeitsmaterial des Muskels; aus den Fleischabfällen der Küche bereitet er sich einen Extract im Vorrath, dessen Name Stock, den der englische Koch diesem Extracte in dem Sinne von „Bereicherung“ oder „Grundlage“ giebt, die hohe Bedeutung hinlänglich bezeichnet, die er ihm als Bestandtheil und Zusatz zu seinen Speisen beilegt.

Es ist völlig unverständlich, dass der Werth der Extractivstoffe des Fleisches für die Diätetik nicht längst erkannt und als völlig festgestellt betrachtet wird und über ihre Bedeutung für den Menschen, selbst bei Aerzten, noch Zweifel herrschen, während die Bekanntschaft mit der Wirkung dieser Stoffe in der Form von Fleischbrühe und Suppen zur Hebung der Kräfte des Genesenden nicht nach Jahrhunderten, sondern seit Hippocrates Zeiten bemessen werden muss.

Es ist klar, dass diese Stoffe in der Form von Suppen oder Saucen, überhaupt als Zusatz zur vegetabilischen Nahrung, im Körper des Menschen dieselbe Wirkung besitzen müssen, die ihnen, im Fleische genossen, zukommt.

In Beziehung auf die Wahl der Speisen, entsprechend den Bedürfnissen des Menschen, ist der Instinct, geleitet durch den Wächter der Gesundheit, den Geschmack, ein untrüglicher Führer; er kann wohl vorübergehend, aber auf die Dauer nicht getäuscht werden. Wie mit Fracturschrift steht das Naturgesetz neben den Eingängen der Münchener Bierkeller in der unvermeidlichen, nie fehlenden Kasbude geschrieben. Der Bierconsument geniesst sein Respirationsmaterial in Form von Bier, und den zur Blutbildung und Krafterzeugung unentbehrlichen Stoff in der Form von Käse, und da das Bier seiner Respirationsarbeit leichter dient, als das Fett, so hasst er das Fett und erklärt es für ungesund; er isst beim Bier seinen Käse ohne Butter.

Die Extractivstoffe des Fleisches treten, in den Speisen zugeführt, als wahre Nährstoffe für ihre identischen, aus den Albuminaten zu erzeugenden Producte ein. Die einfachsten Beobachtungen dürften sehr bald über diese Wirkung jeden Zweifel beseitigen.

Die Versuche von Bischoff und Voit haben die Thatsache festgestellt, dass dem Leim in Verbindung mit Fleisch ein beträchtlicher Nährwerth ($\frac{1}{4}$ des Eiweisses) zukommt, so zwar, dass ein Hund von 36 Kilogrm., der bei Ernährung mit 500 Grm. Fleisch allein, in 4 Tagen um 1 Pfd. an seinem Körpergewichte verlor, bei Zusatz von 200 Grm. Leim zu derselben Menge Fleisch in 3 Tagen dagegen um 134 Grm. an Korperfleisch zunahm.

Nach allen unseren Kenntnissen von der Natur des Leims und seiner Zusammensetzung lässt sich dieses Nahrvermogen nicht daraus erklären, dass der Leim oder ein Theil davon zu Eiweiss wird und die genossene Menge Eiweiss dadurch vermehrt; sondern weil er die Stelle von gewissen, dem Organismus nöthigen Producten vertritt, welche gleichfalls und leichter im Körper aus dem Leime

erzeugbar sind, als aus Eiweiss, und dass er dem Thiere in Folge hiervon an Arbeit und eine gewisse Menge für andere Zwecke verwendbares Eiweiss erspart.

Ein Hund kann mit gekochtem Brei von ganzem Korn bei Zugabe von Knochen vollständig und nahezu eben so gut, wie mit Fleisch allein, ernährt werden.

Ich glaube, dass der Mangel an Verständniss der Ernährungs- und diätischen Gesetze auf zwei irrige Vorstellungen zurückgeführt werden muss; die eine ist, dass man bei Versuchen über Ernährung *ein* Thier als den Repräsentanten *aller* Thiere häufig angesehen und sich berechtigt geglaubt hat, aus dem Resultate solcher Versuche mit diesem einen Thier Folgerungen für den Ernährungsprocess im Allgemeinen, von dem des Fleischfressers z. B. auf das Verhalten des Pflanzenfressers zu ziehen, und von der Wirkung, welche die vegetabilische Nahrung im Körper des Fleischfressers hat, rückwärts Schlüsse auf den Ernährungswerth des Fleisches und umgekehrt zu machen.

Der ungleiche Kraftverbrauch in Individuen verschiedener Thierklassen oder die Erzeugung von Kraft zur Verrichtung von inneren und äusseren Arbeiten kommt bei vielen Physiologen weiter nicht in Betracht; für manche sogar ist der Thierkörper nichts anderes, als eine Maschine, welche Eiweiss in Harnstoff umsetzt.

Ein zweiter eben so grosser Irrthum liegt darin, dass manche Physiologen dem Eiweiss eine Wirkung zuschreiben, die ihm, seiner Natur nach, gar nicht zukommt.

Das Eiweiss ist nichts anderes für den Thierkörper, als was Kohlensäure, Wasser und Ammoniak für die Pflanzen sind, und so ist denn sein Werth hoch genug. Neben der Bedeutung, welche das Wasser für die Pflanze hat, indem es ihr den Wasserstoff liefert, besitzt es noch einen anderen chemischen Werth für die Pflanze, welcher darin besteht, dass das Wasser die Aufnahme der Kohlensäure und die Zufuhr der mineralischen Nährstoffe vermittelt; eben so hat die Kohlensäure, welche den Kohlenstoff liefert, den besonderen Werth, dass sie gewisse Nährstoffe, welche

das Wasser nicht löst, löslich macht; und ähnliche Eigenschaften besitzt denn auch das Eiweiss, aber besondere Wirkungen kommen dem Eiweiss nicht zu, und es ist ein Fehler im Verständniss der Natur des Eiweisses, wenn man glaubt, mit dem Eiweissbegriff physiologische Erscheinungen erklären zu können. Das Eiweiss wirkt nur durch die Dinge, die daraus erzeugt werden, und so ist es mir so gut wie unmöglich, mich in die modernen Begriffe von Organ-Eiweiss und circulirendem Eiweiss hinauszufinden, die denn doch einerlei Ding sind; sie verwirren mich zuletzt in dem Grade, dass ich, um einen trivialen Ausdruck zu gebrauchen, Rechts von Links nicht mehr zu unterscheiden weiss.

Alle verbrennlichen geformten Bestandtheile des thierischen Leibes sind veränderte Eiweissatome, ganz so, wie die Bestandtheile des Pflanzenleibes veränderte Kohlen-saureatome sind, und es ist ganz gewiss, dass die meisten im Thierleibe aus dem Eiweiss entstandenen Producte, als Nahrung genossen, sich in dem Processe der Ernährung und Krafterzeugung und in besonderen Vorgängen jedes in eigener Weise zu vertreten vermögen, wie dies vom Zucker und allen Fetten und ihren Derivaten, dem Alkohol u. s. w. in dem Processe der Wärme-Erzeugung geschieht. Die beschränkten Begriffe von Nahrungsmitteln, die auf der Beobachtung der Vorgänge in dem Körper der Pflanzen- und Fleischfresser beruhen, müssen für den Menschen erweitert werden.

Da man unter „Verdauung“ im chemischen Sinne nichts Anderes verstehen kann, als den Process der Umsetzung der Colloide in der Nahrung (zu denen das Albumin, der Käsestoff, der Leim, Stärkmehl und Gummi u. s. w. gehören) in einen diffundirbaren Zustand, so begreift man, dass die in der Nahrung genossenen Bestandtheile des Muskelsaftes ihrer Hauptmasse nach keiner Verdauung bedürfen, und dass sie, in der Fleischnahrung und für sich genossen, zuerst und lange vorher, ehe das Eiweiss löslich im Magen geworden ist, in den Kreislauf übergehen und die ihnen zukommende Wirkung äussern;

sie gehören zu den normalen Bestandtheilen des Fleisches und müssen als hochpotenzirte wahre Nahrungsmittel angesehen werden, nicht, wie ich ausdrücklich wiederhole, in der Bedeutung, welche das Eiweiss als Nährstoff besitzt, sondern in einer viel höheren; es ist unmöglich, mit diesen Stoffen das Eiweiss in seinen Functionen zu vertreten, aber es kommt ihnen eine Wirksamkeit zu ohne von Eiweiss begleitet zu sein; es sind Arbeit ersparende und in gewisser Richtung Kraft erhöhende Nährstoffe.

In gleicher Weise muss der Leim zu den Eiweiss ersparenden Nährstoffen gerechnet werden.

Von diesem Gesichtspunkte aus studirt, werden wir, wie zu hoffen ist, eine ganz andere Einsicht von der Wirkung vieler Genussmittel zu erwarten haben, und selbst die Wirkung mancher Arzneimittel wird durch die Erweiterung des Ernährungsbegriffes erklärbar werden.

Ich halte es für ganz unbezweifelbar, dass der Pflanzkost durch Zusatz der Extractivstoffe des Fleisches der gleiche Wirkungswerth auf den menschlichen Körper verliehen werden kann, den die Fleischkost auf letzteren hat, natürlich nur in der Voraussetzung, dass sich in der Pflanzennahrung genügende Mengen verdaulicher Albuminate befinden. Sicher ist das Fleischextract das einzige uns zu Gebote stehende Mittel, um beim Menschen den Mangel an Fleisch bei Pflanzennahrung auszugleichen.¹⁾

¹⁾ Versuche, welche Dr. E. Bischoff auf meine Veranlassung vornahm, durch Zusatz von Fleischextract zu Brod dessen Ernährungs- und Aufnahmefähigkeit bei einem Hunde zu steigern, haben, wie sich durch richtigere Beurtheilung bereits bekannter Thatsachen hätte voraussehen lassen, keinen Erfolg gehabt; sie scheiterten an der Natur des Carnivoren. Das Thier konnte die für seinen Bedarf zur Erhaltung seines Körpergewichts erforderliche Menge der vegetabilischen Nahrung nicht fressen und das gefressene Stärkmehl nicht vollständig genug verdauen.

In den Versuchen von Bischoff und Voit (S. 210) ergab sich, dass ein 34 Kilogramm schwerer Hund 40 Tage lang mit Brod, so viel er fressen konnte, ernährt, täglich nicht mehr als 771 Grm. Brod fraß, und nur $\frac{2}{3}$ davon, nämlich 676 Grm. Brod, verdauen konnte, der Rest ging in den Koth, in welchem unverdautes Stärkmehl nachweisbar war.

Ueber Dinge dieser Art lässt sich nicht streiten, ihr diätetischer Werth muss an Menschen, nicht an Hunden der Prüfung unterworfen werden.

Es ist schon Recht, dass man das Einzelne erforscht, um das Ganze in seinem Werden und Wirken zu begreifen, aber um das Einzelne richtig zu interpretiren, muss man ein klares Bild vom Ganzen in seiner vielseitigen Erscheinung und Begrenzung haben.

Ich weiss so ziemlich die Bedeutung von Experimenten und Thatsachen zu schätzen und wie ungleich an Werth sie für Schlüsse sind. Die einfache Beobachtung einer

In den assimilirten 676 Grm. Brod berechnen sich:

<i>Brodalbuminat</i>	<i>Stärkmehl</i>
55 $\frac{1}{3}$ Grm.	299 Grm.

Rechnet man das Stärkmehl in sein Aequivalent Fett (24 Stärkmehl = 10 Fett) um, und nimmt an, der Zusatz von Fleischextract habe das Brodalbuminat geradeauf in Fleisch verwandelt, so würde der Hund empfangen haben:

<i>in Form von Fleisch</i>	<i>von Fett</i>
257 Grm.	125 Grm.

Diese Ration ist für einen Hund von 34 Kilogramm nicht genügend, um sein Körpergewicht zu erhalten; das Thier bleibt im Zustande der Verhungerung; die Erhaltung seines Körpergewichts wäre nur dann zu erwarten gewesen, wenn zu der assimilirten Starkemenge die vierfache Menge an Pflanzenalbuminaten, z. B. in Form von Kleber zugesetzt worden wäre, oder wenn auf die verzehrte Menge Brodalbuminat es dem Hunde möglich gewesen wäre, die doppelte Menge Stärkmehl zu verdauen; er konnte aber die einfache Menge nicht bewältigen.

Nimmt man an, dass der mit Brod ernährte Hund eben so viel Stickstoff als Darmsecret im Kothe abgibt, als der mit Fleisch gefütterte und bringt diesen Stickstoff in Rechnung, so ergibt sich dass der Hund das Brodalbuminat bis auf 6 $\frac{1}{3}$ p.C. verdaute.

Vergleicht man die Ration rein vegetabilischer Nahrungsmittel, welche einen Menschen vollkommen arbeitsfähig erhält, mit der, welche ein Hund bewältigen kann, so fällt der Unterschied in dem Verdauungsvermogen beider sogleich in die Augen. Ein Holzknecht (Reichenhall) empfängt von seinem Herrn, wenn er am Montag nach dem Frühstück in den Berg geht, 3,4 Zollpfund Schmalz, 7,8 Pfd. Mehl und 4,5 Pfd. Brod; er kommt Samstag Abend nach Hause und iest zu Hause zu Nacht. Die angegebene Nahrung muss also für fünf volle

Naturerscheinung, die ohne unser Zuthun sich gestaltet, ist sehr viel wichtiger, häufig viel schwieriger als die Vorgänge, welche im Experiment unser Wille hervorbringt; in der ersteren spiegelt sich immer die Wirklichkeit, in dem Experimente die Unvollkommenheit unserer Begriffe ab.

Ich erinnere mich, vor Jahren auf einem Spaziergange auf dem Wege von Berchtesgaden an den Königssee durch eine sehr einfache Beobachtung zum Abschluss über den Ursprung des Kohlenstoffs in den Pflanzen gelangt zu sein. Ueber die Quelle desselben herrschte damals eine grosse Verwirrung, und es war schwer, über den Humus hinauszukommen. An dem erwähnten Wege ist der Beweis,

Tage reichen; sie entspricht — das Stärkmehl in Fett und das Brod in Fleisch umgerechnet — 100 Mehl = 140 Pfd. Brod, worin 8 p.C. Albuminate; pro Tag:

<i>Fleisch</i>	<i>Fett</i>
540 Grm.	626 Grm.

Nimmt man das Gewicht des Holzknechtes rund zu dem doppelten Gewichte des Hundes = 68 Kilogramm an, so empfängt er demnach in seiner Mehl- und Fettnahrung nahe dieselbe Menge Fleisch, wie der Hund, aber $2\frac{1}{4}$ mal so viel Respirationsmaterial, und dies ist es, was dem Hunde fehlt und was sein Körper zuschiessen musste. Auf eigene Rechnung kauft sich der Holzknecht noch 1 Mass gedörrtes Obst, sicherlich nicht einer Leckerei wegen, denn er vermehrt damit in seiner Speise das Quantum der arbeitenden Alkalien; die Holzknechte arbeiten andauernd, aber nicht rasch, sind kräftig dabei und muskulös gut entwickelt.

Versuche mit Hunden sind, wie man leicht einsieht, für die Beurtheilung des Nährwerthes der vegetabilischen Nahrungsmittel ohne allen praktischen Werth, und eben so wenig lässt sich die Bedeutung des Fleischextractes für die Verbesserung der Pflanzennahrung an Carnivoren erproben, denn wir haben bei ihnen kein Mass für ihre Arbeitsfähigkeit. Auf die Energie der Arbeit des Holzknechtes würde die Zugabe des Fleischextractes zu seiner Mehlnahrung einen ganz anderen Einfluss geäussert haben.

Der angegebene Speiseverbrauch der Holzknechte im bayerischen Gebirg, der mir aus den zuverlässigsten Quellen zugekommen ist, widerlegt die sehr verbreitete Meinung, dass diese Leute bei einer Diät, welche vorzugsweise aus Zucker und Speck besteht, anstrengender Arbeitsleistungen fähig sind. Meinungen dieser Art sind wissenschaftlich der Beachtung nicht würdig.

dass der Kohlenstoff der Pflanze nur von Kohlensäure stammen kann, von der Natur selbst gegeben. Man sieht dort von dem umgebenden Gebirge herabgestürzte Felsstücke mit Bäumen von 30 bis 40 Fuss Höhe bewachsen, deren Wurzeln in die feinen Felsenspalten eingeklammert, nur mit Moos und kaum mit einer ein paar Linien hohen Schicht Erde bedeckt sind, die sich durch den Staub darauf angesammelt hat. Von einer Zufuhr von Kohlenstoff durch Humus konnte bei dieser Vegetation keine Rede sein.

An Thatsachen ähnlicher Art, in welchen sich die Ernährungsgesetze offenbaren, fehlt es nicht; man muss nur den guten Willen, sie zu sehen, haben.

Es scheint mir beinahe undenkbar zu sein, dass der hohe Werth, den die französische Familie auf ihren Pot-au-feu legt, auf einer blossen Einbildung beruht; dass einer der ausgezeichneten Militärärzte in der französischen Armee, Dr. Baudens (s. *Une mission médicale dans la Crimé. Revue de deux mondes*, Bd. 7, 1857), es wagen würde, zu sagen: „La soupe fait le soldat“, wenn er nicht die volle Ueberzeugung von der hohen Wirksamkeit der Fleischbrühsuppe mit den nöthigen vegetabilischen Zugaben hätte, die der französische Soldat häufig dem Fleische vorzieht.

Kann man im Ernste glauben, dass das enthusiastische Lob, welches zwei der berühmtesten Mitglieder des französischen Instituts dem Fleischextracte als Stärkungsmittel für die verwundeten Soldaten im Felde, 36 Jahre vorher, ehe das Fleischextract ein Handelsartikel war, gezollt haben, auf Einbildung beruhe, und dass der Ausspruch dieser beiden Männer, von denen der eine, Parmentier, Generalinspector des französischen Medicinalwesens, von dem Ende des siebenjährigen Krieges an alle Revolutionskriege, der andere, Proust, den ganzen spanischen Krieg mitgemacht hatte, nicht auf eine umfassende Erfahrung sich stütze?

Die tägliche Erfahrung giebt zu erkennen, dass eine Abkochung von Erbsen mit Wasser, Fett und Kochsalz im Ernährungswerthe nicht gleich ist einer mit kräftiger

Fleischbrühe bereiteten Erbsensuppe; die Wirkung beider auf den Menschen, der sie genießt, in Beziehung auf Empfindung und Arbeitsleistung ist sehr verschieden und weitaus zu Gunsten der mit Fleischbrühe bereiteten Suppe. Und doch sind es nur die extractiven, nicht die Eiweißbestandtheile des Fleisches, welche diesen Unterschied begründen.

Seit meiner Untersuchung des Fleisches i. J. 1847 habe ich mich unablässig bemüht, 16 Jahre ohne allen Erfolg und ohne irgendeinen Gedanken, einen persönlichen Nutzen davon zu ziehen, den Fleischüberfluss Südamerikas und der Colonien in der Form von Fleischextract für die europäischen Bevölkerungen nutzbar zu machen, und es ist denn doch eine höchst sonderbare Erscheinung, dass jetzt, wo meine Wünsche sich verwirklicht haben, und nicht während der 20 vorangegangenen Jahre, die Wirkung der Fleischbrühe, von manchen Aerzten sogar in Frage gestellt und bestritten wird, wie wenn es ein neues, nie dagewesenes Ding wäre. Aber es giebt immer Menschen, die es nicht verzeihen können, wenn ein Anderer der Menschheit etwas Gutes erzeigt, und die es ganz in der Ordnung finden, dass der, welcher es bietet, gestraft, und dass es dem Empfänger verleidet werden muss.

Es ist dies freilich eine alte Erfahrung. „An mir“, sagt Göthe (s. Eckermann, Gespräche mit Göthe, Bd. 1, S. 76), „sollte sich das Wort eines Weisen bewähren, dass wenn man der Welt etwas zu Liebe gethan, so wisse sie schon dafür zu sorgen, dass man es nicht zum zweiten Male thue“.

Um die Suppentafeln (*tablettes de bouillon*), die seit einem halben Jahrhundert im Handel sind und Fleischextract sein sollten, aber nur aus Leim bestehen, hat sich niemals ein Arzt bekümmert.

Der Fortschritt in der Ernährungslehre, in der Pathologie und Therapie scheint mir zunächst von der Bekanntheit und der Anwendung der Grundgesetze der Mechanik abhängig zu sein, welche die Bewegung und Arbeit in

der ganzen Natur und so auch im thierischen Organismus beherrschen.

Das grösste Hinderniss für die Beurtheilung und Einsicht in die Thätigkeiten der thierischen Maschine ist die stete Verwechslung der physiologischen Empfindung von Kraft mit der wirklichen Kraft.

Einer der ausgezeichnetsten Forscher im Gebiete der Medicin meint, „dass die genossene Nahrung schon viel früher stärkt und kräftigt, ehe die eigentliche Verdauung wirklich vor sich gegangen ist, und dass eine sehr geringe Aufnahme von Stoffen in das Blut allein schon einen genügenden Reiz gebe, um die Ermüdungszustände zu überwinden und zu mildern; daraus erkläre es sich, dass ein Trunk frischen kalten Wassers, ein Schluck Wein, Bier oder Schnaps vorübergehend als ein eben so kräftiges, ja sogar als ein kräftigeres Mittel erscheint, wie ein Stück Rindsbraten“.

Richtig ist, dass schon der Geruch des Bratens die Ermüdung vergessen macht, aber uns glauben zu machen, dass „Durst“ und „Hunger“ einerlei Zustände sind, dies scheint denn doch zu weit zu gehen. Ein Trunk frisches, kaltes Wasser beim *Durst* ist ganz gewiss ein „kräftigeres“ Stärkungsmittel als Rindsbraten, und Rindsbraten beim *Hunger* ein kräftigeres Stärkungsmittel als ein Glas Wasser. Schnaps und Wein erregen, aber sie stärken nicht; eine Peitsche würde dieselbe Wirkung haben. Es mag vorkommen, dass ein Arbeiter unmittelbar nach dem Mahle wieder arbeiten muss, aber freiwillig thut er es nicht; die Regel ist, dass er nach seiner Mahlzeit eine Stunde ruhen muss und erst nach mehreren Stunden einer intensiven Arbeitsleistung wieder fähig ist.

Empfindung und Arbeit sind grundverschiedene Dinge, und es mag noch lange dauern, ehe dem Geiste der Physiologen ihre scharfe Sonderung gelingt.

Die Pflanze ist ein Magazin von Sonnenkraft, die sich in ihren Theilen während ihrer Entwicklung gesammelt hat, und diese in den Nährstoffen der Thiere aufgespeicherte Kraft kommt im Thierleibe wieder zur Aeusserung, und

es sind ihre mannigfaltigen Wirkungen, welche alle Erscheinungen des thierischen Lebens in sich einschliessen und bedingen; die Ermittlung ihrer Gesetze sollte vor allem Anderen die Forschung beschäftigen.

In einer zusammengesetzten Maschine kommt es täglich vor, dass durch den Gang der Maschine selbst Störungen in der zu leistenden Arbeit entstehen; die Treibriemen verlängern sich oder eine Schraube wird lose, oder es entstehen an gewissen Theilen durch Reibung Verluste an Kraft, und so sehen wir denn in den grossen industriellen Werkstätten Englands einen Mann unablässig beschäftigt, die vorhandenen Ursachen von Störungen aufzufinden und durch die ihm zu Gebote gestellten Mittel auszugleichen. Andere haben die Aufgabe, die Maschinentheile in ihrem regelrechten Zusammenhange zu erhalten, die vorkommenden Ungleichheiten zu beseitigen, und alles dies zu dem Zwecke, um der erzeugten Kraft die volle Wirkung in der Production zu sichern.

Es ist dies ein sehr schwaches, kaum zutreffendes Bild für die Aufgaben, in die sich der Arzt und Chirurg in der Behandlung der unendlich zusammengesetzteren menschlichen Maschine theilen; aber ihr letztes Ziel ist immer, sie im regelrechten Gange und Zustande zu erhalten, so dass von der in ihr erzeugten Kraft ein Maximum zur geistigen und materiellen äusseren Arbeit übrig bleibt.

Ich habe bereits die sehr bemerkenswerthe Thatsache erwähnt, dass bei Fütterung eines Hundes mit einer Mischung von Fett und Fleisch, und zwar mit mehr Fleisch, als der Hund für seinen inneren Haushalt bedarf, der Ueberschuss des Fleisches, der im Körper nicht angesetzt wird, dem Umsatz verfällt, und dass das beigegebene Fett dessen Zerstörung nicht hindert.

Diese Thatsache beweist das Vorhandensein einer Ursache im Körper, welche der Anhäufung der zum Fleischansatz nicht verwendbaren Blutbestandtheile eine ganz bestimmte Grenze setzt, und es dürften die Untersuchungen der Physiologen die Frage zu entscheiden haben, ob diese

Ursache direct auf die colloidalen Blutalbuminate wirkt, oder ob ihre Wirkung sich auf die in den Kreislauf ibergegangenen Fleischbestandtheile, bevor sie den colloidalen Zustand angenommen haben, beschränkt. Mit dem Verhalten der Thiere im Hungerzustande lässt sich kaum die Ansicht vereinigen, dass die eben gedachte Ursache eine directe Wirkung auf die Blutalbuminate als solche hat.

Nach Allem, was wir iber die Vorgänge im Muskel wissen, ist der Harnstoff kein Product der Muskelbestandtheile im Muskel selbst, und es gewinnt die Frage nach seinem Ursprunge und in welchem Theile des Körpers er gebildet wird, ein hohes Interesse.

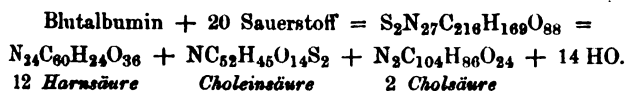
Stokvis und Heynsius haben in der Leber der Säugethiere Harnstoff gefunden und die Meinung ausgesprochen, dass er in der Leber selbst aus Harnsäure gebildet werde, die Thatsache des Vorkommens des Harnstoffs in der Leber ist in einer umfassenden Untersuchung von Meissner bewiesen worden.

Zur Beurtheilung der Vorgänge in der Leber, als des mächtigsten Spaltungsapparates in dem Körper der höheren Thierklassen, muss die merkwürdige (S. 330 erwähnte) Beobachtung der Bildung der Galle von Schmulewitsch in Betracht gezogen werden. Harnsäure und die Gallensäure sind stickstoffhaltige Verbindungen und müssen als Derivate des Albumins angesehen werden, ebenso die Hippursäure, Kreatin, Glycocoll u. s. w.; in der Leber bildet sich ferner Zucker.

Vom chemischen Standpunkte aus, der hier allein in Frage kommen kann, ergeben sich bei der Vergleichung der Zusammensetzung des Blutalbumins, der Gallensäuren und der anderen stickstoffhaltigen Producte einige ganz interessante Beziehungen dieser Stoffe zu einander und zum Blutalbumin; als rein berechnete Verhältnisse haben sie keinen reellen Werth, sie können aber für Fragestellungen immerhin einigen Nutzen haben.

Fügt man der Formel, die ich in meinen chemischen Briefen (Bd. 2, S. 156) für das Blutalbumin angenommen habe, 20 Aeq. Sauerstoff zu, so hat man darinnen gerade-

auf die Elemente von 12 At. Harnsäure, 2 At. Cholsäure, 1 At. Choleinsäure und 14 At. Wasser.



In gleicher Weise enthält die Cholsäure die Elemente der Hippursäure, Margarinsäure und eines Kohlehydrates; bei Hinzufügung von 2 Aeq. Sauerstoff zu 2 Choleinsäure hat man die Elemente von Cystin, Cholestrin, Margarin und Kohlensäure.

Aus Cholsäure kann beim Hinzutreten von 4 Aeq. Wasser Leucin, Oelsäure und Kohlensäure entstehen.

2 At. Harnsäure + 12 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 2 Glycocoll, 3 Harnstoff und 6 Aeq. Kohlensäure.

4 Aeq. Harnsäure + 22 Aeq. Wasser könnten zerfallen in 2 Kreatin, 5 Harnstoff und 14 Kohlensäure.

Es würde keinen Zweck haben, diese Berechnungen zu vervielfältigen, aber ich halte sie, wie gesagt, nicht für ganz werthlos, weil die Bekanntschaft der *möglichen* Beziehungen die Aufmerksamkeit auf die *wirklichen* weckt und dazu beitragen kann, das Verständniss der normalen und pathologischen Vorgänge anzubahnen und zu erleichtern; das Vorkommen von Cystin im Harn erinnert in den obigen Formeln unwillkürlich an die Bildung von Cholesterin und umgekehrt, die des Leucins an Oelsäure u. s. w.

In der neueren Zeit haben sich mehrere Physiologen mit der Frage über den Ursprung des Fettes im Thierkörper beschäftigt.

Das Fett ist ein stickstofffreier Körper und ich glaubte, dass seine Bildung mit den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung in Beziehung stehen müsse, ohne die Möglichkeit seiner Erzeugung aus den Albuminaten zu läugnen.

Nach den Untersuchungen von Voit scheint es dagegen als ziemlich ausgemacht angesehen werden zu müssen, dass das Fett ein Spaltungsproduct der Albuminate ist, und er hält es sogar für wahrscheinlich, dass der

Milchzucker in der Milch in Folge einer Oxydation aus dem Fette entstehe, so dass beide Fett und Milchzucker, von den Albuminaten der Nahrung abzuleiten seien.

Die von Voit angestellte Untersuchung über den Ursprung des Fettes und des Milchzuckers in der Milch der Kuh führt aber, wie ich glaube, für dieses Thier zu ganz entgegengesetzten Schlüssen, und es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Grundlage seiner Versuche und Betrachtungen einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Den wichtigsten Beweis, welchen Voit für die Wahrscheinlichkeit der Fettbildung aus Albuminaten geltend macht, stützt er auf einige mit v. Pettenkofer gemeinschaftlich angestellte Versuche, durch welche er dargethan glaubt, dass in dem Leibe eines mit Fleisch gefütterten Hundes Fett aus Fleisch gebildet werde oder gebildet werden könne.

In der Bilanz der Einnahme an Kohlenstoff im verfütterten Fleisch und der Ausgabe in der Kohlensäure, dem Harn und Koth ergab sich ein Deficit in der Ausgabe von 3,8 Grm. Kohlenstoff, und die Erwägung, was aus diesem Kohlenstoff geworden sein könne, macht ihn geneigt zu glauben, dass er in Fett übergegangen und in dieser Form im Körper des Hundes zurückgeblieben sei.

Obwohl die beobachtete Differenz von 3,8 Grm. sehr klein ist, so hält es Voit nicht für glaubwürdig, dass sie auf einem Versuchsfehler beruhen könne.

Bei der näheren Kenntnissnahme der in Rechnung genommenen Ergebnisse fällt zunächst in die Augen, dass die tägliche Ausgabe an Harnstoff zwischen 100,41 und 115,02 Grm. Harnstoff und ebenso die Kothmenge um 18,1 Grm. bis 53,6 Grm. Koth schwankt.

Die Kohlenstoffmenge des Harns ist berechnet aus dem Mittel von 10, die des Koths aus dem Mittel von 7 Versuchen; dagegen sind nur *drei* Respirationsversuche für die Bestimmung des Kohlenstoffs in der ausgegebenen Kohlensäure in Rechnung genommen.

Es scheint mir darin ein, wenn auch kleiner Fehler zu liegen, denn eine richtige Bilanz konnte nur dann er-

wartet werden, wenn die Ausgabe an Kohlenstoff im Harn und Koth sich auf die nämlichen Tage bezöge, an welchen der Kohlenstoff der ausgeathmeten Kohlensäure bestimmt worden ist; aber an diesen Tagen liess der Hund keinen Koth, und so können denn die angegebenen Zahlen nur Schätzungen sein, die bei der so kleinen Differenz von 3,8 Grm. Kohlenstoff bewundernswürdig genau sind, aber für absolut genau, um damit eine Theorie der Fettbildung begründen zu dürfen, wird sie wohl Niemand ansehen, der mit Versuchen dieser Art näher vertraut ist.

Wenn man aber auch die Richtigkeit des Deficits nicht bestreiten wollte, so verliert der Schluss Voit's, dass die in der Ausgabe fehlenden 3,8 Grm. Kohlenstoff in Fett übergegangen seien, alles Gewicht, weil er vergass, dass das Fleisch, welches er verfütterte, eine gewisse Menge Fett enthielt. In seinen früheren, mit Bischoff angestellten Versuchen sagt er: „das Fleisch war gutes, frisches Kuhfleisch, jederzeit *sehr sorgfältig* von Fett, Knochen u. s. w. rein präparirt. Verschiedene Analysen zeigten, das dasselbe im Durchschnitte höchstens noch 1 p.C. Fett enthielt“. (Die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers S. 56.)

Ich habe in einem sehr mageren Stück Kuhfleisch, welches von Herrn Professor Bischoff für diesen Zweck ausgewählt worden war, das Fett (durch Auflösung des Fleisches in Salzsäure) bestimmt und $\frac{1}{8}$ p.C. daraus erhalten.

Beachtet man nun, dass in Voit's und v. Pettenkofer's Versuchen der Hund täglich mit 1500 Grm. Fleisch gefüttert wurde, so macht, wenn man $\frac{1}{8}$ p.C. Fett darin annimmt, dieser Fettgehalt täglich 5 Grm. Fett aus, und wenn die beobachtete Differenz von 3,8 Grm. Kohlenstoff, genau entsprechend 5 Grm. Fett, thatsächlich bestand, so ist es denn doch unendlich wahrscheinlicher, dass diese in dem Fleische empfangenen 5 Grm. Fett im Körper des Hundes einfach zurückgeblieben sind, als annehmen, dass die genossenen 5 Grm. Fett in der Nahrung, zur Respiration verwendet, und andere 5 Grm. Fett aus den Albuminaten des Fleisches erzeugt worden seien.

Mit den 6konomischen Gesetzen im Thierleibe lässt sich eine solche Annahme nicht vereinigen.

Voit hat ferner unbeachtet gelassen, dass in seinen frühern, mit Bischoff angestellten Versuchen (a. a. O. S. 79) ein Hund mit 300 Grm. mehr Fleisch, nämlich mit 1800 Grm. Fleisch gefüttert, in 7 Tagen an seinem K6rpergewichte beinahe ein halbes Pfund (230 Grm.) verloren hat.

Dies spricht eben so wenig wie die neueren Versuche von Voit für eine Fettbildung aus Fleisch im K6rper eines Carnivoren. Man k6nnte freilich sagen, dass der Gewichtsverlust eines Thieres bei Fleischfütterung die Bildung von Fett aus Fleisch nicht geradezu widerlege, denn das Fett müsse eine gewisse Menge Wasser verdrängen und davon k6nne die Gewichtsabnahme herrühren; aber ein solcher Einwurf kann doch nur dann einige Bedeutung haben, wenn die Fettbildung aus Fleisch zweifellos bewiesen wäre, was sie nicht ist.

In Voit's Untersuchung erkennt man denselben Fehler, den Pasteur beging, als er aus dem Verlust in seiner Bestimmung des Ammoniaks in Gahrmischungen, dessen Quelle ihm unbekannt war, eine positive Thatsache erschloss, was in der Naturforschung nicht zulässig ist.

Als Argumente in der Fettbildungsfrage wird man, wie aus obigen Betrachtungen sich ergibt, Voit's Versuche mit dem Hunde fernerhin nicht mehr gelten lassen k6nnen.

Was die Versuche Voit's mit der Milchkuh betrifft, so bewegen sich seine Auseinandersetzungen ganz wie in Thomson's Untersuchung um die irrige Vorstellung, dass eine an Albuminaten reiche Nahrung auf die Butterbildung Einfluss habe und dieselbe vermehre, während die vorhandenen Erfahrungen nur dafür sprechen, dass das *Kraftfutter* den *Milchertrag* vermehrt.

Die in dieser Richtung von Kühn angestellten Versuche zeigen, dass die Zusammensetzung der Kuhmilch bei verschiedenen Thieren und Futtermischungen sehr constant ist; sie weicht im Wassergehalte, aber in längeren Versuchsperioden kaum in den relativen Verhältnissen ihrer

Bestandtheile ab; „bei dem Butterfette zeigten sich nächst dem Zucker die grössten Differenzen. Das Mittel aller Thiere beträgt 0,09 p.C. zu Gunsten der um 17—18 p.C. höheren Fütterung (Landwirth. Versuchs-Station ed. Dr. Nobbe, Bd. 12, 154, 1869). Dies ist eine ausserordentlich kleine Differenz.

Es ist klar, dass man nur dann von einem Einflusse der Albuminate auf den Butterertrag sprechen könnte, wenn durch den Zusatz von Albuminaten zum Futter der Buttergehalt der Milch bemerklich und dauernd gestiegen wäre, während die Beobachtung nichts anderes ergibt, als dass der Milchertrag bei Zusatz von Mehl zum Heu zunimmt.

Der Schluss, zu welchem Voit gelangt, ist folgender; er sagt: „Was unsere Hauptfrage betrifft, so ergibt sich, dass im Ganzen die Kuh von dem Futter 1658 Grm. Fett in den Kreislauf aufgenommen hatte (vierfüntel von dem Fett, welches die Milch enthielt); die im Harn enthaltenen 562,35 Grm. Stickstoff entsprechen 3602 Grm. Eiweiss, welche nach unseren Betrachtungen liefern 1851 Grm. Fett (100 Eiweiss = 51 Fett)“.

„Wir haben also im Ganzen von der Nahrung und dem Eiweiss 3509 Grm. Fett zur Verfügung. Die Milch enthält aber nur 2024 Grm. Fett; es bleiben also 1485 Grm. Fett übrig, welche zur Bildung des Milchzuckers nahezu ausreichend sind, so zwar, dass man wenigstens für den obigen Fall die Kohlehydrate keinesfalls für das (fehlende Fünftel) Fett und wahrscheinlich auch nicht für den Milchzucker zu Hülfe zu nehmen braucht“.

Diese Rechnung ist so klar wie möglich, *alles* Eiweiss des Futters, welches in den Kreislauf übergeht, setzt sich im Körper der Milchkuh um in Käsestoff, Harnstoff und Fett; was in der Milch an Fett fehlt, liefert das Eiweiss, und der Rest von Fett, welcher übrig bleibt, verwandelt sich in Milchzucker.

Der Richtigkeit dieser Rechnung stehen aber sehr gewichtige Bedenken entgegen.

Es ist zunächst eine ganz festgestellte Thatsache, dass ein Thier im Beharrungszustande einer gewissen Quantität von Albuminaten und stickstofffreien Stoffen für die Unterhaltung seiner inneren Arbeiten bedarf; der Stickstoff der Albuminate tritt im Harn und Koth, im ersteren als Harnstoff und Hippursäure u. s. w. aus.

Eine Kuh, welche Milch producirt, bedarf einer grösseren Menge Futter und darin ein ähnliches Verhältniss von Albuminaten wie ein arbeitender Ochs (für 100 Pfd. Lebensgewicht 0,23 Pfd. Albuminate und 1,25 bis 1,4 Pfd. stickstofffreie Stoffe, Settegast); bei beiden Thieren ist die aufgenommene Stickstoffmenge gleich, bei der Kuh geht ein Theil des Stickstoffs in die Milch als Käsestoff über, der Rest ist im Harn und Koth. Zieht man von dem Stickstoff im Harn des Ochs den Stickstoff ab, den die Milch der Milchkuh enthält, so ist der Rest des Stickstoffs in dem Harn beider Thiere gleich. Das Gewicht beider Thiere bleibt unverändert, und es ist klar, dass das Albuminat, welches in der Milchkuh zu Käsestoff wird, in dem Körper des Ochs zur Arbeit verbraucht wurde. Die secernirte Stickstoffmenge ist im Ganzen gleich, aber die im Harn des Ochs ist grösser.

Wenn demnach, wie Voit meint, *alles* Eiweiss, welches dem Stickstoff im Harn entspricht, sich mit Hinzuziehung von Fett aus dem Futter im Körper der Kuh in Harnstoff und Milch umgesetzt hätte, ähnlich etwa wie in einer Mühle das Korn in Kleie und Mehl zerfällt, so bleibt kein Eiweiss für den Haushalt des Thieres übrig. Dies führt selbstverständlich zu der Annahme, dass die Kuh lediglich auf Kosten der stickstofffreien Bestandtheile des Futters gelebt und ihre innere Arbeit damit bestritten habe.

Nimmt man dagegen an, dass das dem Stickstoff im Harn entsprechende Eiweiss zur inneren Arbeit und Ersatz der im Stoffwechsel ausgetretenen Körpersubstanz dient habe, so würde daraus folgen, dass die Producte des Stoffwechsels zur Milcherzeugung verwendet worden wären und dass 85 p.C. dieser Producte aus Harnstoff und Fett bestanden hätten.

Fragen wir nun nach den zwingenden Gründen, die uns, mit Ausschliessung von Allem, was wir von den Producten des Stoffwechsels im thierischen Körper wissen, veranlassen könnten, Schlüsse dieser Art für wahr zu halten, so giebt uns Voit S. 116 seiner Abhandlung die folgende Antwort:

„Da ich vor der Hand nichts Besseres weiss, so lasse ich aus 100 Eiweiss 33,5 Harnstoff und 51,4 Fett entstehen“.

Dies ist die eigentliche Grundlage von Voit's Milchbildungstheorie, eine rein erdachte Spaltung des Eiweisses in Fett und Harnstoff, in Verhältnissen, wie sie für seine Rechnung passen und lediglich gemacht, um an der Stelle von mangelnden Thatsachen einer eingebildeten Erklärung zur Grundlage zu dienen. Damit in Uebereinstimmung steht denn sein Verfahren, die vorhandenen Thatsachen über die Milchbildung seinen Ansichten anzupassen; in seiner Hand sind sie wie Wachs, dem man durch Kneten die gewünschte Form giebt.

In der Naturforschung überzeugt man mit einem solchen Verfahren Niemand; es ist stets ein Merkzeichen, dass es an Thatsachen fehlt, die von selbst sprechen.

Mit allen diesen zahlreichen, unendlich mühsamen Analysen und Arbeiten ist man in Beziehung auf den Ursprung des Fettes und Milchzuckers in der Milch der Kuh um keinen Schritt weiter gekommen, und zwar, wie ich glaube, darum nicht, weil die Frage nicht richtig gestellt gewesen ist; man darf sich nur denken, dass Voit zu seinen Versuchen eine andere Kuh gewählt hätte, welche anstatt viel Milch wenig Milch gab, so würde seine Rechnung höchstwahrscheinlich sehr viel günstiger noch für seine Theorie ausgefallen sein; es hätte sein können, dass die secernirte Harnstoffmenge bei dieser Kuh eben so gross ausgefallen wäre, wie bei seiner Versuchskuh, und er hätte dann beim Umrechnen des Harnstoffs in Eiweiss, Eiweiss genug zur Verfügung gehabt, um *alle* Bestandtheile der producirtten kleineren Menge Milch, den Käsestoff, das Butterfett und den Milchzucker zusammen zu decken, so zwar, dass er gar nicht genöthigt gewesen wäre, das Fett

des Futters an der Milchbildung zu betheiligen. Man versteht, dass die Entscheidung der Frage, wie sie Voit stellte, stets zum Vortheil seiner vorgefassten Ansicht ausfallen musste; je ungünstiger die Verhältnisse waren, desto besser musste die Rechnung passen.

In der Behandlung physiologischer Aufgaben bemerkt man nur allzuoft den Mangel jener stengen Methode, die nicht erlaubt, Thatsachen zu Schlüssen zu gebrauchen, bevor ihre Berechtigung hiezu vollkommen festgestellt ist; so z. B. rechnet Voit den Stickstoff im Harn seiner Versuchskuh geradeauf in Eiweiss um, obwohl er weiss, dass ein beträchtlicher Bruchtheil dieses Stickstoffs nicht dem Harnstoff, sondern der Hippursäure angehört, welche auf die gleiche Menge Stickstoff achtzehnmal mehr Kohlenstoff enthält, der dann in der Berechnung als Fett figurirt; er beruft sich hierbei auf Meissner, welcher aus seinen Versuchen folgern zu können glaubt, dass das stickstofffreie Spaltungsproduct der Hippursäure von stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung abgeleitet werden müsse; aber die von Meissner ermittelten Thatsachen sind einer ganz anderen Auslegung fähig; zudem wissen wir, dass Benzoesure und Bittermandelöl constante Oxydationsproducte der Albuminate sind.

Die Erzeugung der Benzoesure aus den stickstofffreien Bestandtheilen des Heu's scheint mir sehr viel schwieriger zu erklären, als die der Margarinsure aus Kohlehydraten; doch dies sind Dinge, die mit der vorliegenden Frage in keiner Verbindung stehen.

Die Erfahrungen im Gebiete der Gahrungsschemie beweisen, dass sich aus Zucker Alkohole erzeugen lassen, die wie der Aethylalkohol und Amylalkohol manche Eigenschaften mit den Fetten gemein haben, und die Meinung, dass in organischen Processen Alkohole einer höheren Ordnung aus stickstofffreien Materien und daraus die entsprechenden Säuren entstehen könnten, kann man geradezu nicht als ungeremt ansehen; dass aus Milchsäure Buttersäure entsteht, ist bekannt genug.

Es ist neuerdings behauptet worden, dass man mit dem Mikroskope die Umwandlung des Plasma der Zellen der Milchdrüse in Fett sehen könne, insofern mit ihrem Zerfallen Fett in der Form von Milchkörperchen auftrete. Aber abgesehen davon, dass man eine solche Umwandlung der Bestandtheile der Zellen niemals sehen kann, sondern eben nur an der Stelle der einen, die anderen erblickt, erscheinen mir Voit's Versuche gerade in dieser Beziehung einer Umwandlung eines stickstoffhaltigen Bestandtheils der Milchdrüsenzellen in Fett nicht günstig zu sein, da er zu der Annahme genöthigt ist, dass mindestens $\frac{1}{3}$ des Fettes der Kuhmilch von dem Futter geliefert worden sein musste.

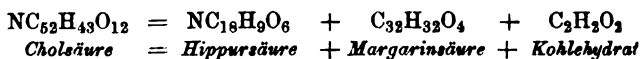
Das Butterfett enthält bekanntlich einige Glycerinverbindungen von flüchtigen Säuren, Buttersäure, Capryl-, Capronsäure, welche vom Zucker oder Milchsäure ganz gut abgeleitet werden können.

Die Fettbildungsfrage scheint mir durch Versuche mit Pflanzenfressern nicht entscheidbar zu sein; was wir mit Bestimmtheit wissen, ist, dass bei diesen Thieren Albuminate und Kohlehydrate zusammenwirken müssen, um Fett zu erzeugen; ob aber das stickstofffreie Spaltungsproduct, welches zu Fett wird, von dem Eiweiss oder den Kohlehydraten stammt, dies mit Bestimmtheit auszumitteln halte ich nicht leicht für möglich.

In Untersuchungen dieser Art sollte man, wie ich glaube, die Natur der Thiere in Rechnung nehmen und nicht ohne Weiteres voraussetzen, dass die Vorgänge in einem Pflanzenfresser die gleichen sind, wie die in dem Körper eines Fleischfressers.

Eine ganze Anzahl von Beobachtungen scheinen zu beweisen, dass in pathologischen Processen Fett aus stickstoffhaltigen Gebilden entsteht, und so halte ich es für wahrscheinlich, dass in dem Körper von säugenden Carnivoren das Eiweiss an der Bildung von Fett und Milchsäure betheiligt ist, unter Umständen vielleicht auch in dem Körper eines Pflanzenfressers. Ein chemischer Grund gegen eine solche Ansicht besteht wenigstens nicht.

Ich habe bereits erwähnt, dass die Cholsäure, ein Spaltungsproduct des Eiweisses, geradeauf die Elemente der Hippursäure, Margarinsäure und von einem Kohlehydrat enthält:



und ebenso enthält ein anderes Spaltungsproduct des Eiweisses, das Glycocoll, die Elemente von Harnstoff und Zucker:



In chemischer Beziehung lässt sich hiernach die Entstehung des Milchzuckers und von einem Theil des Fettes in der Milch säugender Carnivoren aus Eiweiss rechtefertigen.

Glycocoll ist durch die Bildung von Hippursäure aus Benzoesaure im Körper der Thiere dargethan, und seine Gegenwart lässt glauben, dass es für gewisse Zwecke im Organismus dient.

Die Thatsache, dass beim Menschen bei vorwaltender Fleischnahrung der Fettgehalt im Körper abnimmt, ist kein Beweis gegen die Ansicht, dass sich Fett aus Albuminaten bilden könne.

Man hat zu ihrer Erklahrung angenommen, dass durch einen Ueberschuss von Eiweisskörpern in der Nahrung die Anzahl der Blutkörperchen und durch diese die Sauerstoffaufnahme in das Blut sich vermehre, wodurch die Oxydation im Inneren, insbesondere die des Fettes,verstärkt werde; allein die Sauerstoffaufnahme ist lediglich abhängig von der Schnelligkeit, mit welcher Luft und Blut in den Athmungsorganen mit einander in Beruhung kommen; in den höheren Thierklassen steht sie im Verhältniss zu der Anzahl der Herzschläge und Athemzüge in einer gegebenen Zeit, und sie ist nicht einmal abhängig von dem Sauerstoffquantum in dem eingeathmeten Luftvolum.

In zusammengepresster Luft nimmt die Anzahl der Athemzüge ab, in verdünnter nimmt sie zu; die ausge-

schiedene Kohlensäuremenge und Temperatur des Blutes bleibt sich mit geringen Schwankungen in beiden Fällen gleich. Beim Besteigen des Montblanc beobachtete Lordet, dass seine Herzschläge, von Chamouny aus bis zur Spitze, von 80 bis auf 136, die Athemzüge bis auf 35 stiegen; die Temperatur nahm beim Steigen ab, blieb aber nach dem Ausruhen in denselben Höhen constant (36,5°).

Die Abnahme des im Körper angesammelten Fettes bei vorwiegendem Fleischgenuss erklärt sich leicht aus dem geringen Respirationswerthe des Fleisches gegenüber dem des Fettes und der Kohlehydrate.

Ein 34 Kilogramm schwerer Hund bedarf, um auf seinem Gewichte zu bleiben, täglich einer Fütterung mit 3 Pfd. = 1500 Grm. Fleisch, und man versteht, dass ein doppelt so schwerer Mensch, dem es so gut wie unmöglich fällt, mit sehr wenig Brod drei Pfund Fleisch täglich zu verzehren, für seinen Respirationsbedarf damit nicht auskommt. Ein arbeitender Mann verzehrt nämlich im Zustand normaler Ernährung nach Voit täglich 137 Grm. Albuminate = 549 Grm. Fleisch, ferner 117 Grm. Fett und 352 Grm. Kohlehydrat. Zieht man mithin von 1500 Grm. Fleisch obige 549 Grm. Fleisch ab, so bleiben zum Ersatz des Fettes und Stärkmehls 951 Grm. Fleisch, welche kaum hinreichen, um das Stärkmehl zu decken (97,2 Th. Stärkmehl = 309,7 Th. Fleisch); nimmt man nun an, der Mann habe im Ganzen 1500 Grm. Fleisch verzehrt, so ist es klar, dass sein Körper die fehlenden 117 Grm. Fett zuschiessen muss. Hieraus erklärt sich genügend die Abmagerung.

An allen Vorgängen im thierischen Körper, an der Verdauung, Blutbildung, dem Athmungsprocess und dem Stoffwechsel nehmen die unorganischen Bestandtheile oder die Salze, welche constante Bestandtheile des Blutes, der Muskel, Gewebe, überhaupt der Organe, und in letzter Form der Nahrung ausmachen, einen sehr wesentlichen, in vielen Fällen einen bestimmenden Antheil; erst durch ihre Mitwirkung empfangen die Nährstoffe in den Speisen

des Menschen und im Futter der Thiere die Fähigkeit, zur Unterhaltung der organischen Processe zu dienen, und sie sollten demnach stets bei der Erklärung derselben mit in Rechnung gezogen werden.

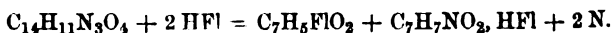
Bei dem Umfang, den diese Abhandlungen bereits genommen haben, würde aber ein näheres Eingehen auf die chemischen Beziehungen der Salze zu den organischen Processen weitaus das mir gesteckte Ziel überschreiten, und ich muss mir darum vorbehalten, bei einer späteren Gelegenheit darauf zurückzukommen.

Ueber Fluorbenzoësäure und Fluorbenzol;

von

Dr. R. Schmitt und Dr. H. von Gehren.

Der sehr fühlbare Mangel an organischen Fluorverbindungen, namentlich an solchen, welche zur Entscheidung der offenen Frage über die Atomigkeit des Fluors beitragen könnten, veranlasste uns die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf die von Griess dargestellte Diazo-Amidobenzoësäure¹⁾ zu studiren, indem wir voraussetzten, dass diese interessante Verbindung ebenso wie von den übrigen Haloidsäuren auch von der Fluorwasserstoffsäure umgesetzt, und dass uns auf diese Weise die Darstellung der Fluorbenzoësäure gelingen werde. Diese Voraussetzung wurde durch das Resultat unserer Untersuchung vollkommen bestätigt, die Flussssäure zerlegt unter denselben Erscheinungen wie die Chlor- und Jodwasserstoffsäure die Diazo-Amidobenzoësäure in Fluorwasserstoff-Amidobenzoësäure, Fluorbenzoësäure und Stickstoff nach folgender Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 13.

Die Reaction wurde von uns jedes Mal mit 10—15 Grm. Diazo-Amidosäure und 200 Cc. stark rauchender Flusssäure in einer geräumigen Platinschale vorgenommen. In der Kälte geht keine Einwirkung vor sich, aber schon bei gelindem Erwärmen beginnt die Stickstoffentwicklung; dieselbe steigert sich bei höherer Temperatur so, dass die Masse leicht überschäumt, wesshalb dieselbe in dieser Periode der Einwirkung fortwährend mit einem Platinspatel umgerührt werden muss.¹⁾ Der Process ist beendet, wenn die Stickstoffentwicklung aufhört, und alle ungelöste Diazo-Amidobenzoësäure in der Flüssigkeit verschwunden ist. — Lässt man jetzt die vorher bis zum Kochen erhitzte, röthlich gefärbte Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt die unreine Fluorbenzoësäure fast vollständig aus, und lässt sich vermittelst eines Kautschuktrichters durch Filtration und Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlange trennen. Diese rohe Säure muss nun zunächst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, von einem rothen, harzartigen Farbstoff, der stets in grösserer oder geringerer Menge als Nebenproduct auftritt, befreit werden. Man erhält auf diese Weise vollkommen farblose Krystalle, die aber noch nicht reine Fluorbenzoësäure sind, sondern noch aus Aether umkrystallisirt werden müssen, um namentlich die letzten Spuren Fluorwasserstoff-Amidobenzoësäure, welche in Aether unlöslich ist, wegzuschaffen.

¹⁾ Wir können bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, eine Beobachtung mitzuthellen, die zur grössten Vorsicht bei Operationen mit Flusssäure mahnt. Anfangs schützten wir unsere Hände bei diesem Umrühren nicht durch Handschuhe, sondern setzten sie der gasförmigen Flusssäure aus, die natürlich bei dem Digeriren in der offenen Platinschale reichlich abdunstet. In Folge davon schollen in 8—10 Stunden die Fingerspitzen sehr bedenklich an, und die unerträglichsten Schmerzen, namentlich unter den Nägeln, traten ein, welche nur dadurch zu mildern waren, dass die Fingerspitzen von Zeit zu Zeit in Natronlauge gebadet wurden. Dieser krankhafte Zustand, der mit Fieber verbunden war, währte einige Tage, verlief aber sonst ohne weitere nachtheilige Folgen.

Die so gewonnene Fluorbenzoësäure gleicht in ihren äusseren Eigenschaften sehr der Benzoësäure, sie krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in prachtvoll, perlmutterglänzenden, schiefen rhombischen Prismen, ihr Geschmack ist eigenthümlich süss. Sie ist sehr flüchtig, so dass sie nicht auf dem Wasserbad getrocknet werden kann, besonders verflüchtigt sie sich leicht mit Wasserdämpfen, ein Umstand, der bei der Darstellung und Reinigung der freien Säure einen erheblichen Verlust bedingt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182° ; sie erstarrt wieder bei 170° . In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, aber leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zerlegt die unorganischen Carbonate mit grösster Leichtigkeit, Glas wird aber von ihr in keiner Weise angegriffen. Die Säure ist sehr beständig, sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne von der Schwefelsäure zersetzt zu werden; concentrirte Salpetersäure verwandelt sie bei längerem Kochen in Nitrofluorbenzoësäure, eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, dieselbe wurde von uns nicht näher untersucht.

Um das Fluor in der Säure qualitativ nachweisen zu können, wurde dieselbe mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkalk gemengt und in einem Platintiegel geglüht, die geglühte Masse bis zur vollständigen Lösung des Aetzkalks und kohlen sauren Kalks mit Essigsäure digerirt und so das gebildete Fluorcalcium als Rückstand gewonnen, welches dann zum Nachweis des Fluors diente. Eine quantitative Fluorbestimmung wurde von der freien Säure nicht ausgeführt, weil die bekannten Methoden aus Gründen, die später angeführt werden, keine guten quantitativen Resultate lieferten.

I. 0,2986 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz gab mit chromsaurem Blei verbrannt 0,8505 Grm. CO_2 = 59,74 p.C. C, und 0,109 Grm. H_2O = 4,05 p.C. H.

II. 0,301 Grm. gaben 0,688 Grm. CO_2 = 59,7 p.C. C, und 0,124 Grm. H_2O = 4,16 p.C. H.

Die Formel $C_7H_5FO_2$

		gefunden		
		verlangt	I.	II.
C ₇	84	60,0	59,74	59,70
H ₅	5	3,6	4,05	4,16
Fl	19	13,6	—	—
O ₂	32	—		

Die Fluorbenzoësäure bildet mit den Metallen nur neutrale Salze, welche meist alle in kaltem oder heissem Wasser löslich sind und gut krystallisiren. Von diesen Salzen haben wir folgende speciell untersucht.

Fluorbenzoësaurer Silber: $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Fl \end{matrix} \right\} CO, OAg$.—

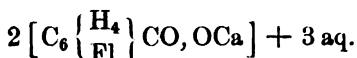
Man erhält dasselbe durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak. Das überschüssige Ammoniak wird durch Kochen verjagt und die concentrirte Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt. Es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, den man abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser auswäscht und in kochendem auflöst. Das Salz schießt beim Erkalten in gelblich gefärbten Krystallblättchen an. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,4452 Grm. gaben 0,5585 Grm. $CO_2 = 34,2$ p.C. C, und 0,081 Grm. H_2O entsprechend 2,21 p.C. H.

II. 0,353 Grm. gaben 0,2045 Grm. $AgCl = 43,64$ p.C. Ag.

Die obige Formel verlangt 34,0 p.C. C, 1,61 p.C. H und 43,64 p.C. Ag gefunden wurden 34,2 „ C, 2,2 „ H „ 43,63 „ Ag.

Fluorbenzoësaurer Calcium:



Zur Darstellung dieses Salzes wurde die heiss gesättigte Lösung der Säure mit Calciumcarbonat neutralisirt und die Salzlösung zur Krystallisation eingedampft. Das Kalksalz krystallisirt in schönen Prismen, es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Zur Krystallwasserbestimmung wurden 1,6015 Grm. lufttrockene Substanz bei 100^0 getrocknet, dieselben verloren 0,229 Grm. Wasser = 14,28 p.C., während die obige Formel 14,5 p.C. verlangt.

398 Schmitt und v. Gehren: Fluorbenzoësäure

Zu den übrigen analytischen Bestimmungen wurde nur bei 100° getrocknetes Salz benutzt.

- 1) 0,2845 Grm. mit chromsaurem Blei zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,5446 Grm. $\text{CO}_2 = 52,2$ p.C. C, und 0,078 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 3,0$ p.C. H.
- 2) 0,258 Grm. gaben, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,11 Grm. Calciumsulfat = 12,54 p.C. Ca.
- 3) 0,622 Grm. wurden mit überschüssigem Aetzkalk geglüht, die geglühte Masse so lange mit verdünnter Essigsäure behandelt, bis aller Kalk und kohlenaurer Kalk gelöst war, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht, lieferte dann 0,123 CaFl = 9,6 p.C. Fl.

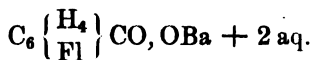
Diese Bestimmung des Fluorgehaltes hat uns viele Schwierigkeiten bereitet, und trotz vielfacher Bemühungen sind wir doch nicht zu ganz genauen Resultaten gekommen. Anfangs nahmen wir das Glühen in einem hohen Platintiegel vor, aber wir bekamen auf diese Weise kaum die Hälfte der berechneten Menge Fluorcalcium, weil ein Theil des Fluors als Fluorbenzol, welches als Zersetzungsproduct bei dem Glühen auftritt, fortgeht, ohne vom Kalk angegriffen zu werden. Wir mussten, um diesem Uebelstand abzuhelfen, die Zersetzungsgase über eine lange glühende Kalkschicht leiten und deshalb das Glühen in einer Platinröhre (eine Glasröhre wurde zu stark angegriffen) vornehmen. Diese Röhre stellten wir uns aus einem 45 Cm. langen Platinblech dar, indem wir dasselbe zu einem 12 Mm. im Lichten weiten Rohre zusammenrollten und die auf der Längsseite zusammenstossenden Ränder etwas rechtwinkelig gleichmässig einbogen. Die so gebildeten scharf anliegenden Flächen wurden dann durch eine dachförmig gefaltete, stark federnde Platinklammer, welche über den ganzen Rand gezogen wurde, geschlossen. Um diesen Schluss der Röhre noch besser herzustellen, klemmten wir den Rand in ein eisernes Charnier, dessen Seitenstäbe etwas länger als die Röhre waren und die am offenen Ende durch eine Klammer zusammengepresst werden konnte. Dieses Charnier gab auch der aus Platinblech geformten Haube, durch welche die eine von den offenen Seiten geschlossen wurde, Halt und Festigkeit. In die hintere Hälfte dieses Platin-

rohres brachten wir das innige Gemenge von Aetzkalk mit fluorbenzoësaurem Kalk, während die vordere Hälfte mit reinem Aetzkalk angefüllt wurde. Die so beschickte Röhre wurde dann allmählich von vorn nach hinten in einem Bunsen'schen Verbrennungsofen erhitzt; nach dem Erkalten legten wir durch Wegnahme des Verschlusses dieselbe auseinander und brachten den Inhalt in ein Becherglas, wo derselbe mit Essigsäure, wie oben angegeben, weiter behandelt wurde. Wir bekamen zwar auf diese Weise alles Fluor als Fluorcalcium, aber ein Verlust von 2—3 p.C., der nicht zu vermeiden war, wurde dadurch bedingt, dass eine geringe Menge des Calciumfluorids an die Wände des Rohrs während des Glühens anschmolz, der mechanisch nicht wieder vollständig zu trennen war.

Die Formel des trockenen Salzes $C_7H_4FIO_2Ca$

		gefunden			
	verlangt	I.	II.	III.	
C ₇	84	52,82	52,2	—	—
H ₄	4	2,51	3,0	—	—
Fl	19	11,95	—	—	9,6
Ca	20	12,57	—	12,54	—
O ₂	32	—	—	—	—
159					

Fluorbenzoësaures Barium:



Auf gleiche Weise wie das Calciumsalz dargestellt, erhält man dieses Salz in feinen glänzenden Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

1,3345 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1955 Grm. Wasser = 14,65 p.C.; die Formel verlangt 14,81.

- 1) 0,3043 Grm. bei 100° getrocknet, lieferten, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,169 Bariumsulfat = 32,66 p.C. Ba.
- 2) 0,701 Grm., ebenfalls getrocknet, lieferten 1,033 CO₂ = 40,18 p.C. C. und 0,157 Grm. H₂O = 2,98 p.C. H.

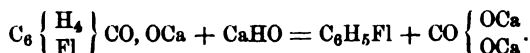
400 Schmitt und v. Gehren: Fluorbenzoësäure

Die Formel des trockenen Salzes $C_7H_4FIO_2Ba$

		gefunden		
		verlangt	I.	II.
C_7	84	40,48	—	40,18
H_4	4	1,92	—	2,48
Fl	19	—	—	—
Ba	68,5	33,0	32,66	—
O_2	32	—	—	—

Die Fluorbenzoësäure lässt sich sehr leicht ätherificiren; man braucht nur die alkoholische Lösung derselben mit Salzsäuregas zu sättigen und dann mit Wasser zu versetzen, so fällt der Fluorbenzoëäther als ölarartige Flüssigkeit aus, die aber sehr bald krystallinisch erstarrt. Dieser Aether riecht ähnlich dem benzoësauren Aethyl, er ist unzersetzt destillirbar und löst sich in nicht unerheblicher Menge in Wasser.

Fluorbenzol: C_6H_5Fl . — Nach unseren bei der Fluorbestimmung des Kalksalzes gemachten Beobachtungen musste sich das fluorbenzoësaure Calcium, analog dem benzoësauren Calcium, mit Calciumhydrat erhitzt sehr leicht in Fluorbenzol und Calciumcarbonat umsetzen, und in der That gelingt dieses nach folgender Gleichung:



Wir mischten, um diese Zersetzung auszuführen, 4,3 Thl. reines Calciumhydrat mit 1 Thl. fluorbenzoësaurem Calcium und erhitzten dieses Gemisch in kleinen Portionen — wir nahmen nicht mehr als 10 Grm. — in einer kleinen schwer schmelzbaren Retorte. Schon vor der schwachen Rothgluth geht alles unreine Fluorbenzol mit Wasserdämpfen als braune ölarartige Flüssigkeit, die in einer durch Wasser kühl gehaltenen Vorlage aufgefangen wurde, über. Dieses rohe Product wurde zunächst mechanisch vom Wasser getrennt und dann durch Chlorcalcium vollständig getrocknet. Durch mehrmalige fractionirte Destillation, bei welcher das zwischen $175-188^\circ$ übergelende Destillat immer gesondert aufgefangen wurde, gelang es uns, das Fluorbenzol von andern ölarartigen Körpern, die bei der Zerlegung in

nicht unerheblichen Mengen auftreten und welche theils höher, theils niedriger sieden, möglichst zu befreien.

Wir haben im Ganzen ungefähr 25 Cc. rohes Destillat erhalten und aus diesen gewannen wir gegen 10 Cc. zwischen 180—183° siedendes Fluorbenzol. Bei so kleinen Mengen ist es natürlich nicht möglich, absolut reine Substanzen durch fractionirte Destillation zu gewinnen, unser Fluorbenzol enthielt deshalb, wie die Analysen ergaben, auch noch Spuren von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen.

Das Fluorbenzol siedet unzersetzt zwischen 180—183°, erstarrt aber sofort in der Vorlage als krystallinisch schuppige Masse, die sich fettig anfühlt und einen starken Benzolgeruch besitzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 40°, es brennt mit stark russender Flamme, welche aber keine charakteristische Flammenreaction zeigt. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser und specifisch schwerer als dieses.

I. 0,3166 Grm. mit chromsaurem Blei und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,8977 Grm. CO₂ = 77,3 p.C. C, und 0,108 Grm. H₂O = 6,5 p.C. H.

II. 0,3385 Grm. gaben 0,761 Grm. CO₂ = 77,4 p.C. C, und 0,198 Grm. H₂O = 6,5 p.C. H.

Die Formel C₆H₅Fl

		gefunden	
		I.	II.
	verlangt		
C ₆	72	77,3	77,4
H ₅	5	6,5	6,5
Fl	19	—	—

96

Von einer Fluorbestimmung mussten wir vorerst absehen, weil wir vor allen Dingen die Dampfdichte des Fluorbenzols bestimmen wollten, die uns aber leider, da wir dieselbe nach der Dumas'schen Methode auszuführen genöthigt waren, alle Substanz gekostet hat.

Das Resultat dieser Dampfdichtebestimmung ist folgendes:

Gewicht des Ballons mit Luft . . . = 12,672 Grm.
 Temperatur der Luft = 14,2°.
 Barometerstand = 745,2 Mm.

402 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens

Temperatur des Oelbades beim Zu-	
schmelzen 232°	= $228,4^{\circ}$ des Luftthermometers.
Gewichtszunahme des Ballons . . .	= 0,1445 Grm.
Barometerstand	= 745,2 Mm.
Capacität des Ballons	= 119,2 Cc.

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich mit Berücksichtigung der Correction für das Quecksilberthermometer und der, welche durch die Ausdehnung des Glases bedingt ist, das specifische Gewicht des Fluorbenzol-Gases (Luft = 1) zu 3,476 und daraus das Molekulargewicht von 100,2, die Formel C_6H_5Fl verlangt 96. Da die Substanz nicht absolut rein war, so konnten wir mit diesem Resultat zufrieden sein, welches unsere für das Benzol aufgestellte Formel rechtfertigt, und ausser Zweifel stellt, dass das Fluor sowohl in der Fluorbenzoësäure, als in unserem Fluorbenzol als einatomiges Element für 1 Atom Wasserstoff functionirt.

Nürnberg, im Mai 1870.

Ueber die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen;

von

Dr. Th. Kempf.

Das zum Aufbau verschiedener organischer Verbindungen schon mehrfach benutzte Phosgen wurde bei den bis jetzt angestellten Versuchen stets in gasförmigem Zustande angewendet.

Vor wenigen Jahren noch verursachte es grosse Schwierigkeit, das Gas in erheblichen Mengen darzustellen, und erst durch die von Wilm und Wischin (Ann. Chem. Pharm. 147, 150) beschriebene Methode war man im Stande, diesen für die Synthese zahlreicher organischer Verbindungen möglicher Weise anwendungsfähigen Körper rasch und in beliebiger Menge zu erzeugen.

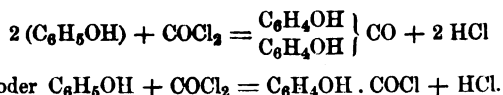
Die vielen erfolglosen Versuche der beiden genannten Chemiker zeigten indess, dass das Phosgen als Gas und bei gewöhnlichem Drucke nicht jene grosse Anziehungskraft auf den Wasserstoff organischer Verbindungen ausübt, als man erwartet hatte.

A. Emmerling und B. Lengyel zeigten unlängst, dass das Chlorkohlenoxyd eine bei $+ 8^{\circ}$ siedende Flüssigkeit ist, und dass es als solche ohne bedeutende Schwierigkeit in grösserer Menge dargestellt werden kann (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 546.). Die Versuchsbedingungen mit Phosgen sind nunmehr erheblich andere geworden, und die Einwirkung desselben auf die Kohlenwasserstoffe und deren Derivate kann vermuthlich zu ganz anderen als den bis jetzt erhaltenen Resultaten führen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Kolbe unternahm ich eine Reihe von Versuchen, welche zu nachfolgenden Resultaten führten. Ich habe zuvörderst eine grössere Menge des liquiden Phosgens bereitet, und will beiläufig bemerken, dass es mir gelang, an einem kalten, sonnigen Januartage (neben 300 Grm. Chlorkohlensäure-Aether) über 500 Grm. von dem reinen Präparate zu erhalten.

Einwirkung des Phosgens auf Phenol.

Chlorkohlensaures Phenol. Durch Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Phenol hoffte ich Oxybenzophenon $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right\} \text{CO}$ zu erhalten, oder das Chlorid einer der drei bekannten Oxybenzoësäuren $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COCl}$, wie nachfolgende Gleichungen interpretiren:



Die resultirenden Umsetzungsproducte bestehen aus zwei Substanzen, von denen die eine kein Chlor und die empirische Zusammensetzung des Oxybenzophenons besitzt, aber ihrem chemischen Verhalten nach einer andern Körper-

404 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens

classe angehört, die andere ist eine farblose chlorhaltige Flüssigkeit von stechendem Geruche.

3 Th. krystallisirtes Phenol wurden mit 2 Th. flüssigem Phosgen in Röhren eingeschmolzen und auf 140—150° erhitzt. Nach vollendeter Einwirkung wurde der röthlich gefärbte Röhreninhalt von dem ausser Reaction gebliebenen Chlorkohlenoxyd durch gelindes Erwärmen befreit; er besass jetzt einen stechenden, an Chlorkohlensäure-Aether erinnernden Geruch, und hinterliess beim Verdunsten auf einem Uhrglase einen krystallinischen Körper, welcher aus Alkohol leicht in schönen Nadeln krystallisirte. Anfangs glaubte ich, dass der stechende Geruch von zurückgebliebenem Phosgen herrühre, und behandelte deshalb den Röhreninhalt mit verdünnter Natronlauge, um zugleich das unzersetzte Phenol zu entfernen; ich erhielt so eine sich flockig ausscheidende, in verdünnter Natronlauge unlösliche Substanz. Der scharfe Geruch wurde durch diese Operation weggenommen.

Ich unterwarf nun den Inhalt mehrerer Röhren der Destillation, und erhielt hierbei neben einer reichlichen Menge eines krystallinischen Rückstandes ein chlorhaltiges stechend riechendes Destillat. Dieses wurde mit Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt.

Während der Destillation trat partielle Zersetzung ein, wobei sich Salzsäure aus der Verbindung ausschied. Dieselbe Zerstörung erleidet das scharf riechende flüssige Product durch verdünnte Natronlauge, sowie bei längerer Einwirkung von kaltem, schneller von heissem Wasser; nach diesen Zersetzungen liess sich deutlich der Geruch von Phenol wahrnehmen.

In Folge dieser beim Rectificiren unvermeidlichen Zersetzung war es mir nicht möglich, eine mit der Formel des chlorkohlensauren Phenyläthers $C_6H_5O.COCl$ übereinstimmende Analyse zu erhalten; die Chlorbestimmung gab einen geringeren Gehalt an Chlor.

Nichtsdestoweniger glaube ich mit Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die scharf riechende Flüssigkeit

eine reichliche Menge obiger Verbindung enthält, da Ammoniak unter Elimination des Chlors die Bildung von carbaminsaurem Phenyläther veranlasst.

Obiges Destillat wurde mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und in die ätherische Lösung desselben trockenes Ammoniak eingeleitet. Es schied sich eine ansehnliche Menge Salmiak ab, während der filtrirte Aether beim Verdunsten eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung hinterliess, deren Analyse die Zusammensetzung des carbaminsauren

Phenyläthers $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{N} \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ entspricht:

0,1476 Grm. Substanz gaben 0,3335 Grm. CO_2 , entsprechend 0,09095 Grm. C (61,62 p.C. C) und 0,0722 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 0,008022$ Grm. H = 5,43 p.C. H.

		Ber.	Gef.
C	84	61,31	61,62
H	7	5,11	5,43
N	14	10,22	10,40
O	32	23,36	
	137	100,00	

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt.

0,2182 Grm. der Substanz gaben 20 Cc. N bei $17,5^\circ$ und 747 Mm. B., diese entsprechen: 18,1 Cc. N bei 0° und normalem Barometerstande = 0,022697 Grm. N = 14,40 p.C.

Das carbaminsaure Phenyloxyd schmilzt bei 141° , löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst die Verbindung reichlich, und lässt sie beim Erkalten in schönen grossen Blättchen krystallisiren.

Beim Eindampfen mit concentrirter Natronlauge giebt sie Ammoniak ab, und erzeugt kohlen-saures Natron und Natriumphenylat.

Mit gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf 140° erhitzt giebt sie Phenol und Harnstoff.

Kohlen-saures Phenyl-oxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{CO}$. Das nach der Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Phenol erhaltene

406 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens

Destillat ist, wie eben näher ausgeführt, chlorkohlensaures Phenyloxyd, während in der Retorte ein fester Rückstand hinterbleibt. Ebenso bleibt bei der Behandlung des Rohproductes mit verdünnter Natronlauge ein fester in Wasser unlöslicher Körper zurück.

Diese feste Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in schönen seidenartig glänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$, und ihr chemisches Verhalten nöthigt zu der Annahme, dass sie nicht Oxybenzophenon, sondern der neutrale kohlensaure Aether des Phenyls ist: $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} CO$.

0,3535 Grm. Substanz gaben 0,9467 Grm. CO_2 , welche entsprechen 0,25819 Grm. C = 73,03 p.C. C. 0,1560 Grm. H_2O = 0,01733 Grm. H = 4,9 p.C. H.

		Ber.	Gef.
13 C	156	72,89	73,03
10 H	10	4,67	4,90
3 O	48	22,44	
	214	100,00	

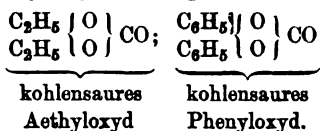
Das kohlensaure Phenyloxyd ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Es schmilzt bei 78° , verbreitet beim Erhitzen einen an Citronenöl erinnernden, angenehm aromatischen Geruch und sublimirt in langen Nadeln.

Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge entsteht kohlensaures Natron und Phenyloxydnatron. Dieselbe Zersetzung wird leichter durch alkoholische Kalilösung bewirkt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst bei starker Erwärmung ein und entbindet daraus Kohlensäure.

Die neutralen Eigenschaften der Verbindung beweisen, dass darin kein durch Metalle ersetzbarer Hydroxylwasserstoff enthalten ist, und dass somit der beschriebene Körper nicht die Constitution des noch unbekanntes Oxybenzophenon besitzt, von welchem sich erwarten lässt, dass es ähnlich, wie das Oxysulfobenzid die Eigenschaft hat, sich

in Alkalien zu lösen, und dass es beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge keine Zersetzung erfährt.

Das chemische Verhalten der vorliegenden Verbindung ist dem des kohlensauren Aethyloxyds analog; sie ist als kohlensaures Phenylloxyd anzusprechen:



Kohlensaures Dinitrophenyl: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \{ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \{ \text{O} \} \text{CO.} \end{array}$

Das kohlensaure Phenylloxyd suchte ich zu nitriren, und erwartete ein Mono- oder Dinitrophenol zu erhalten unter Abspaltung von Kohlensäure.

Da concentrirte Salpetersäure auch beim Erwärmen nur schwierig auf die Verbindung einwirkt, so wurde ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu gleichen Volumen angewendet. Um einer heftigen Einwirkung vorzubeugen, wird am zweckmässigsten das Gemenge der beiden Säuren mit einer dünnen Lage concentrirter Salpetersäure überschichtet, und der gepulverte Kohlensäurephenyläther allmählich zugesetzt.

Durch die eintretende Temperatur-Erhöhung schmilzt die Substanz alsbald, und bleibt zu Anfang als ölige, braun gefärbte Flüssigkeit auf der Oberfläche des Säuregemisches. Nach mehrtägigem ruhigen Stehen hatte sich schliesslich eine homogene rothe Flüssigkeit gebildet.

Während der Nitrirung war keine Gasentwicklung zu bemerken; ich verwandte zu einer Operation 12 Grm. kohlensauren Phenyläther.

Das roth gefärbte Säuregemisch wurde nach vollendeter Einwirkung mit viel Wasser vermischt. Es setzte eine reichliche Menge schwach hellgelb gefärbter Flocken ab, die so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurden, als das ablaufende Waschwasser noch sauer reagirte.

Die so erhaltene und getrocknete Substanz wurde aus Benzol, worin sie sich sehr leicht löst, umkrystallisirt.

408 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens

Sie setzt sich daraus beim allmählichen Verdunsten nur schwierig in warzenförmigen hellgelben Krystallen ab.

Die Krystalle wurden analysirt, und die erhaltenen Daten stimmen mit der empirischen Formel $C_{13}H_6N_4O_{11}$ überein; eine Zusammensetzung, welche dem kohlen sauren

Dinitrophenyloxyd $C_6H_3(NO_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} CO$ entspricht.

0,5266 Grm. Substanz gaben 0,7689 Grm. $CO_2 = 0,2097$ Grm. C (39,82 p.C.) und 0,0784 Grm. $H_2O = 0,0871$ Grm. H = 1,65 p.C.

0,3381 Grm. Substanz gaben 40 Cc. N bei 9° und 755 Mm. B., diese entsprechen: 38 Cc. N bei 0° und 760 Mm. B. = 0,04767 Grm. = 14,09 p.C. N.

		Ber.	Gef.
13 C	156	39,59	39,82
6 H	6	1,52	1,65
4 N	56	14,21	14,09
11 O	176	44,68	
	394	100,00.	

Das kohlen saure Dinitrophenyloxyd schmilzt bei $125,5^\circ$; an der Luft erhitzt, verbreitet es stechend riechende Dämpfe unter Zersetzung und mit Hinterlassung von Kohle. Bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein.

In Wasser ist die Verbindung selbst beim Kochen fast unlöslich, färbt dieses jedoch gelblich und zersetzt sich damit bei anhaltendem Sieden nach und nach unter Ausgabe von Kohlensäure und Bildung von Dinitrophenol.

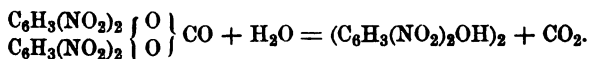
Erst durch diese Zersetzung nimmt die wässrige Lösung stark saure Reaction an.

In absolutem Aether ist das kohlen saure Dinitrophenyloxyd fast unlöslich. Weingeist und Wasser enthaltender Aether nehmen gelbe Färbung an, ohne erhebliche Mengen der Substanz zu lösen. Wasserhaltiger Weingeist löst dieselbe bei anhaltendem Kochen unter Zersetzung.

Um die Zersetzung der Verbindung mit Wasser und Alkohol (absolutem) näher zu untersuchen, erhitzte ich sie in zugeschmolzenen Röhren einerseits mit Wasser, andererseits mit absolutem Alkohol auf $120-130^\circ$.

Die Röhre mit dem wässerigen Inhalt zeigte beim Öffnen starken Druck; das entweichende Gas trübte Barytwasser, war also Kohlensäure. Der gelb gefärbte Röhreninhalt enthielt neben einer Menge kleiner Krystalle eine amorph erstarrte Masse. Die Lösung in der Röhre reagierte stark sauer. Die Krystalle und die amorphe Masse wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°. Krystallform, Schmelzpunkt und Reactionen liessen diese Verbindung als Dinitrophenol erkennen.

Die Zersetzung mit Wasser ist demnach durch folgende Gleichung interpretirt:



Die Röhre mit dem kohlen-sauren Dinitrophenyläther und dem absoluten Alkohol zeigte beim Öffnen keinen Druck; beim Verdunsten hinterliess die Lösung eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt schon bei 85° lag, und die sich auch durch andere Reactionen weder als Dinitrophenol noch als dessen Kohlensäure-Verbindung zu erkennen gab. Wegen Mangel an Substanz war es mir jedoch nicht möglich, die Umsetzung, welche das kohlen-saure Dinitrophenyloxyd mit Alkohol erfahren hatte, weiter zu verfolgen.

Eine Zersetzung, welche das nitrirte kohlen-saure Phenyl-oxyd bei der Behandlung mit Barytwasser erfährt, will ich nicht unterlassen mitzutheilen, insofern diese auf das Deutlichste beweist, dass durch den oben beschriebenen verlangsamten Nitrirungsprocess das kohlen-saure Phenol eine einfache Substitution des Wasserstoffs durch die Gruppe NO₂ erfahren hat, ohne dabei Kohlensäure zu verlieren.

Concentrirtes Barytwasser wurde mit kohlen-saurem Dinitrophenyläther in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten war der gelb gefärbte Röhreninhalt mit prächtigen seidartig glänzenden, hellgelben Nadeln von dinitrophenyl-saurem Baryt angefüllt. Auf dem Boden der Röhre fand sich ein reichlicher Absatz von kohlen-saurem Baryt, welcher sich durch Aufbrausen mit Säuren als solcher zu erkennen gab. Durch Zersetzung

410 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens

mit Salzsäure erhielt ich aus der Baryt-Verbindung das Dinitrophenol in hellgelben Blättchen.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Kresol.

Das dem Phenol homologe Kresol wurde in derselben Weise mit flüssigem Phosgen auf 140—150° erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte nach Entfernung des unverändert gebliebenen Chlorkohlenoxydes ebenfalls einen stechenden, dem chlorkohlensauren Phenyläther ähnlichen Geruch. Bei der Destillation erhielt ich ein chlorhaltiges, scharf riechendes Destillat; dieses wurde zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt. Wie bei dem chlorkohlensauren Phenyläther, so trat auch hier während des Rectificirens Zersetzung ein, die Flüssigkeit stieß Salzsäure aus, und zeigte überhaupt in jenem Aether sehr ähnliches Verhalten. Wenn dieselbe, wie zu schliessen ist, aus chlorkohlensaurem Kresyloxyd bestand, so musste die Behandlung mit Ammoniak genügenden Aufschluss verschaffen.

Die stark salzsaure Flüssigkeit wurde wieder mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet, in absolutem Aether gelöst, und mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Dabei schied sich eine grosse Menge Salmiak aus, und der filtrirte Aether setzte beim Verdunsten schöne Krystalle ab, die, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in prächtigen grossen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wurden. — Die Analyse dieser Krystalle ergab die Zusammensetzung $C_7H_9NO_2$, welche mit der rationellen Formel des carbaminsauren Kresyloxyds $CO \begin{cases} H_2N \\ O, C_7H_7 \end{cases}$ übereinstimmt.

0,1919 Grm. Substanz gaben 0,4484 Grm. $CO_2 = 0,1225$ Grm. C = 63,83 p.C., und 0,1100 Grm. $H_2O = 0,01222$ Grm. H = 6,3 p.C.

		Ber.	Gef.
8 C	96	63,57	63,83
9 H	9	5,98	6,30
1 N	14	9,27	
2 O	32	21,28	
	151	100,00.	

Der Stickstoff wurde nicht bestimmt, da die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, sowie die Reactionen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung übrig liessen.

Das carbaminsaure Kresyloxyd schmilzt bei 125°. Die Krystalle fühlen sich fettig an, lösen sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Mit concentrirter Natronlage gekocht, zersetzt sich die Verbindung, giebt dabei Ammoniak aus, und erzeugt kohlen-saures Natron und Kresolnatrium.

Die kohlen-saure Verbindung des Kresyläthers habe ich nicht erhalten können. Chlorkohlen-saures Kresyloxyd längere Zeit mit einem Ueberschuss von Kresol erhitzt, setzte sich mit diesem nicht zu kohlen-saurem Kresyläther um, wie man hätte erwarten sollen.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Thymol.

Das Thymol erleidet von flüssigem Phosgen, selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 140—150°, nur schwierig eine Umsetzung.

Erst nach mehrtägigem Erhitzen der beiden Substanzen erhielt ich durch Destillation des dunkel gefärbten Röhreninhaltes wieder eine stechend riechende Flüssigkeit, die beim Rectificiren wie das chlorkohlen-saure Phenyl- und Kresyloxyd zu sehr der Zersetzung unterworfen war, um durch analytische Belege mich über deren Natur zu orientiren.

Die getrocknete Flüssigkeit wurde in absolutem Aether gelöst und mit Ammoniak behandelt. Der vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirte Aether setzte beim Verdunsten Krystallblättchen ab, welche sich von dem gleichzeitig noch vorhandenen Thymol schlecht trennen liessen, da sie in Wasser nicht besonders leicht löslich sind.

Ogleich ich nicht im Stande bin, über diese Verbindung analytische Belege zu geben, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass das Phosgen auf Thymol (wenn auch bedeutend schwieriger) in derselben Weise einwirkt wie auf Phenol und Kresol.

412 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens

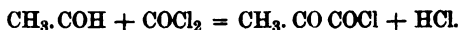
Es war mir ebenfalls nicht möglich, eine kohlensaure Verbindung davon zu erhalten.

Flüssiges Phosgen wirkt also in höherer Temperatur auf die drei homologen Körper: Phenol, Kresol, Thymol ätherificirend ein, und zwar bilden sich bei allen dreien in erster Linie die Chlorkohlensäure-Aether.

Das Endproduct beim Phenol ist das kohlensaure Phenylxyd; die Einwirkung auf Kresol und Thymol bleibt bei den Zwischenproducten, den Chlorkohlensäure-Aethern stehen und zwar auch dann, wenn diese beiden Körper im Ueberschuss angewendet werden.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Benzoylwasserstoff.

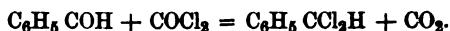
Flüssiges Phosgen könnte unter geeigneten Umständen auf die Aldehyde im Sinne folgender Gleichung einwirken:



Die neuesten Arbeiten Kekulé's (Ber. Berl. chem. Ges. 3, 129 ff.) über die Einwirkung des Phosgen auf den gewöhnlichen Aldehyd zeigen einen chemischen Vorgang eigner Art; Umsetzungen, die mit den oben angedeuteten nichts gemein haben.

Ich habe den Versuch mit Bittermandelöl angestellt, und bin zu Resultaten gelangt, die in keinen Beziehungen zu denen stehen, welche Kekulé bei dem gewöhnlichen Aldehyd erhalten hat.

Der Process verläuft indess auch nicht in dem Sinne der obigen Gleichung, sondern in demjenigen der nachfolgenden:



Reines blausäurefreies Bittermandelöl, im Kohlen säurestrom rectificirt, wurde mit liquidem Phosgen auf 120—130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, und das in Baryt-Wasser geleitete Gas gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Der Röhreninhalt besass neben den angenehmen Geruch des Bittermandelöls einen beim Erwärmen reizenden Geruch. Da beim Oeffnen der Röhre keine Salzsäure-

Dämpfe zu bemerken waren, so schien die Bildung von Chlorobenzol $C_6H_5.CCl_2H$ angezeigt.

Um den unverändert gebliebenen Benzoëaldehyd zu entfernen, wurde der Röhreninhalt mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron geschüttelt, und die weiche krystallinische Masse in Wasser gelöst.

Es hinterblieb ein schweres Oel, dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt. Der weitaus grösste Theil der Flüssigkeit ging zwischen $204-208^\circ$ über, und wurde analysirt.

0,2170 Grm. Substanz gaben 0,4195 Grm. $CO_2 = 0,1144$ Grm. C =
52,72 p.C. C und 0,0792 Grm. $H_2O = 0,0088$ Grm. H = 4,06 p.C.

0,4080 Grm. Substanz gaben 0,7202 Grm. $AgCl = 0,1781$ Grm. Cl =
43,86 p.C. Cl.

Chlorobenzol würde enthalten:

		ber.	gef.
7 C	84	52,17	52,72
6 H	6	3,73	4,06
2 Cl	71	44,10	43,86
	161	100,00	

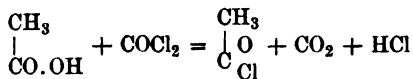
Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Chlor-Gehalt lässt sich dadurch erklären, dass noch geringe Mengen des Bittermandelöls zugegen waren, die selbst durch das Waschen mit saurem schwefligsauren Natron nicht ganz entfernt werden konnten.

Mit dem doppelten Volum conc. Schwefelsäure auf 50° erwärmt, löste sich die Verbindung in der Säure unter Ausgabe von Salzsäure-Dämpfen, und beim Vermischen mit Wasser setzte sich ein Oel ab, welches sich durch Geruch und Reaction als Benzaldehyd zu erkennen gab. Mit nicht zu concentrirter Salpetersäure erwärmt, zeigte sich beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls Bittermandelöl. Der Siedepunkt, die Analyse und das chemische Verhalten lassen über die Bildung von Chlorobenzol aus Bittermandelöl und Phosgen keinen Zweifel.

414 Kempf: Einwirkung des flüssigen Phosgens etc.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Essigsäure.

Phosgen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Essigsäurehydrat; in der Hitze (110–120°) erfolgt unter Salzsäure-Abgabe die Bildung von Chloracetyl, wie folgende Gleichung verdeutlicht:



Beim Öffnen der Röhren entwich viel Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen und ging zum grössten Theile zwischen 50–60° über. Dieses chlorhaltige Destillat sinkt in Wasser unter und zersetzt sich mit demselben schnell unter Wärmeentwicklung und Abgabe von Salzsäure. — Mit Alkohol erzeugte die Flüssigkeit sofort unter Erwärmung Essigäther.

Eine Analyse schien diesen beweisenden Reactionen gegenüber nicht nothwendig.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Aceton.

Dieser Körper wurde selbst bei längerem Erhitzen mit liquidem Phosgen kaum angegriffen.

Reines Aceton, mehrere Tage mit Phosgen auf 110–120° erhitzt, gab ein braun gefärbtes Product; dasselbe wurde zur Entfernung des unveränderten Phosgens mit aufsteigendem Kühler erwärmt, dann destillirt.

Fast die ganze Masse ging zwischen 56–62° über, dann stieg das Thermometer schnell auf 120°, und es destillirte bis 135° eine geringe Menge einer chlorhaltigen Substanz ab, während in der Retorte ein theerartiger Rückstand verblieb.

Nach einer Angabe von Wroblewsky (Zeitschr. Chem. [2] 4, 565) wirkt gasförmiges Phosgen auf Aceton unter Bildung von Dichloraceton (C₂H₄Cl₂O) ein. Der Siedepunct dieses letztern liegt bei 120° und es ist somit wahrscheinlich, dass die geringe Menge der höher siedenden Flüssigkeit, welche ich erhalten habe, ebenfalls aus Dichloraceton bestanden hat.

Das Chlorid der Kohlensäure wirkt also auf Essigsäure und Benzoäldehyd ganz ebenso wie Phosphorchlorid.

Ich habe endlich auch noch Epichlorhydrin, Milchsäure, Schwefelkohlenstoff und die Mononitrophenole der Einwirkung des flüssigen Phosgens in der Hitze ausgesetzt, indess ohne befriedigende Resultate.

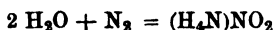
Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Bildung des Ozons bei raschen Verbrennungen¹⁾;

von

Carl Than.

Böttger²⁾, Schönbein³⁾ und Kolbe⁴⁾ machten die interessante Beobachtung, dass bei der raschen Verbrennung des Wasserstoffs und der wasserstoffhaltigen Substanzen sich unter gewissen Bedingungen eine geringe Menge salpetrigsaures Ammonium bildet. Schönbein erklärt das Auftreten dieser Verbindung, auf Grund der von ihm in dieser Richtung angestellten Versuche dadurch, dass unter den bei der raschen Verbrennung gegebenen Verhältnissen, der Wasserdampf sich mit dem Stickstoff der Luft direct zu salpetrigsaurem Ammonium nach folgender Gleichung verbindet:



¹⁾ Vorgetragen in der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Pest am 18. December 1864.

²⁾ Jahresbericht des Frankfurter physik. Vereins 1860/61. S. 68.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 1.

⁴⁾ Ebendasselbst 119, 176. — Mein in der citirten Notiz beschriebener Versuch betrifft nicht die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak, sondern die der salpetrigen Säure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff. Eine etwas ausführlichere Mittheilung über diesen Vorgang habe ich später in den Sitzungsberichten der Königl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften 1863, S. 292, und in meiner 1865 erschienenen Schrift „das chemische Laboratorium der Universität Marburg ff.“ S. 413 veröffentlicht. H. K.

Die Entstehung dieser Verbindung in der angegebenen Weise ist eine für die Physiologie der Pflanzen sehr wichtige Thatsache, indem sie uns auf eine der letzten Quellen hinweist, welche die zur Ernährung der Pflanzen erforderlichen Ammonverbindungen liefert. Aus diesem Grunde war ich bemüht, jene Thatsache in einfacher Weise in Vorlesungsversuchen experimentell darzustellen. Zu diesem Zwecke sog ich die die Flamme eines Bunsen'schen Brenners unmittelbar umgebende Luft, durch einen Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat, in welchem sich eine mit sehr wenig Schwefelsäure angesäuerte Jodkalium-Stärkelösung befand. Als ich von verschiedenen Gegenden der Flamme die Luft auf diese Weise untersuchte, stellte es sich heraus, dass durch die Luft, welche das untere $\frac{2}{3}$ der Flamme umgiebt, die Flüssigkeit sehr schnell blau gefärbt wird. Diese Färbung konnte möglicherweise durch salpetrige Säure hervorgebracht worden sein.

Es war mir auffallend, dass die durch den Apparat gegangene Luft unverkennbar den Geruch des Ozons zeigte. Da das Ozon das angewandte Reagens ebenfalls bläut, so habe ich Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob die Reaction bloss von Ozon oder auch zugleich von salpetriger Säure herrührt. Zu diesem Behufe wurde der Varrentrapp-Will'sche Apparat mit Wasser gefüllt, und durch denselben ein rascher Luftstrom aus der nächsten Umgebung des unteren Drittheiles der Gasflamme durchgesogen. — Der Geruch des Ozons war unzweifelhaft zu erkennen. Wenn in den durchgehenden Gasen auch salpetrigsaures Ammonium zugegen war, so musste dieses im Wasser zurückbleiben, und hätte hier nachträglich durch angesäuerte Jodkalium-Stärkelösung nachgewiesen werden können. Indessen bläute dieses Wasser Jodkalium-Stärkelösung auch dann nicht, wenn durch dasselbe 15 bis 20 Minuten lang Luft aus der Nähe der Flamme durchgeleitet war. Es folgt hieraus, dass unter den oben erwähnten Umständen kein salpetrigsaures Ammon in den Apparat gelangt, und dass die blaue Färbung der Jodkalium-Stärkelösung bloss von Ozon bewirkt wird.

Nachdem dies constatirt war, suchte ich ausfindig zu machen, unter welchen Bedingungen die Gegenwart des Ozons hierbei am sichersten beobachtet werden kann. Die Resultate meiner Versuche sind im Kurzen folgende: In der Luft, die den unteren Theil einer wasserstoffhaltigen Flamme unmittelbar berührt, wird eine geringe Menge Ozon gebildet. Die Gegenwart des Ozons in dieser Luft lässt sich nur dann beobachten, wenn dieselbe mittelst einer ausgezogenen Glasröhre aus der Nähe der Flamme rasch entfernt wird. Das Ozon kann dann in dieser Luft theils durch den Geruch, theils durch die gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen werden. Damit der Versuch gelinge, ist es nöthig, dass die ausgezogene Spitze der Glasröhre ungefähr 1 Mm. weit sei, und dass die Spitze in der unteren Hälfte der Wasserstoffflamme oder der eines Bunsen'schen Brenners angebracht wird, also dort wo die Flamme noch mit kalter Luft in Berührung ist. Bei einer Kerzen- oder Weingeistflamme kann man aus der Nähe des unteren blauen Theiles der Flamme das meiste Ozon gewinnen. Das Saugen muss so rasch geschehen, dass der Saum der Flamme durch den Luftstrom etwas aus seiner normalen Lage gebracht wird, doch nicht so rasch, dass auch unverbrannte Gase der Flamme mitgerissen werden, da diese Gase das Ozon sofort zerstören.

Bei allen diesen Versuchen wird so viel Ozon gewonnen, dass die Jodkalium-Stärkelösung, bei Beachtung obiger Bedingungen in einigen Secunden tief blau gefärbt ist. — Auch wird ein Gemisch von einem Tropfen schwefelsaurer Manganlösung mit einigen Tropfen Kalilauge und vielem Wasser, durch den Luftstrom dunkelbraun gefärbt, wobei das suspendirte Manganoxydulhydrat in Manganhyperoxyd verwandelt wird. Wiederholt man den Versuch mehrmals nach einander, in der Weise, dass man den Luftstrom aus dem Kugelapparat in den Mund bekommt, so erzeugt das mit den Schleimhäuten in Berührung kommende Ozon einen vorübergehenden Schnupfen.

Bei einer ähnlichen Untersuchung der Luft, welche glühende Holzkohlen unmittelbar berührt, ergab sich, dass dieselbe nicht die geringste Spur von Ozon enthält.

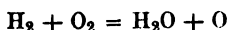
Ich liess mehrere Versuche anstellen, um die Menge des auf die beschriebene Weise entstehenden Ozons zu bestimmen, aber trotz vieler Bemühungen gelang dies nur sehr unvollkommen, da unvermeidliche Fehlerquellen die Resultate beeinträchtigen. Diese Fehlerquellen sind von der Natur, dass sie die Menge des Ozons kleiner erscheinen lassen als dies in der Wirklichkeit der Fall ist. Die angewandte Methode war folgende. Die mit der feinen Spitze versehene Saugröhre, welche zur Flamme passend gestellt worden, war mittelst eines Rohres mit einem 3,5 Liter fassenden Ballon luftdicht verbunden. Durch eine zweite Durchbohrung des Rohres ging eine bis zum Boden des Ballons reichende Glasröhre, deren äusseres Ende mit einem Aspirator verbunden war. Durch rasches Ausfliessenlassen des Wassers aus dem Aspirator wurde die ozonhaltige Luft in den Ballon befördert. Nachdem 3,5 Liter Wasser abgeflossen waren, wurde die im Ballon befindliche Luft mit Jodkalium-Stärkelösung und einem Tropfen Essigsäure durchgeschüttelt, und die so erhaltene blaue Flüssigkeit mit $\frac{1}{100}$ normal unterschwefligsaurer Natriumlösung titrirt. Nach dieser Methode hat Herr A. Lengyel 10 Versuche zum Theil mit Wasserstoff- zum Theil mit Gasflammen ausgeführt. Die Menge der verbrauchten titrirten Lösung schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0,6—1,8 Cc.. Demzufolge war die grösste Menge des im Ballon enthaltenen Ozons der 0,00003te Theil der gesammten Luft. Die relative Menge des Ozons erscheint ohne Zweifel darum so klein, weil sehr viel atmosphärische Luft und auch Verbrennungsproducte der Flamme in den Ballon gelangen. Ausserdem bleibt ein Theil der in dem Ballon ursprünglich enthaltenen Luft zurück. Es ist hieraus ersichtlich, dass die Menge des Ozons, welches an einem Punkte der Flamme gebildet wird, und in den Ballon gelangt, nur einen unbedeutenden Theil des in der ganzen Flammenumgebung entstehenden Ozons ausmacht.

Wenn man durch das obere Dritttheil einer nicht leuchtenden Gasflamme, durch eine schief aufwärts gerichtete zwei Linien weite Glasröhre, einen sehr kräftigen Luftstrom mittelst eines Blasebalges durchtreibt, so kann man in der durchgeblasenen Luft nicht unbedeutende Mengen von Ozon theils durch den Geruch, theils durch Jodkalium-Stärkepapier nachweisen.

Dieser Versuch zeigt auf das Bestimmteste, dass wenn bei starkem Winde wasserstoffhaltige Substanzen im Freien brennen, das in der unmittelbaren Nähe der Flamme gebildete Ozon fortgerissen und der Luft beigemischt werden wird. Diese Art der Ozonbildung ist sicherlich eine; wenn auch nicht bedeutende Quelle des in der Luft vorhandenen Ozons.

Die Bildung des Ozons bei raschen Verbrennungen darf man nicht so auffassen, als ob dasselbe auch in den letzten Verbrennungsproducten enthalten wäre. Im Gegentheil bildet sich das Ozon nur in dem Augenblicke, wo die Luft mit dem äusseren Saum der Flamme in Berührung kommt. Wenn das gebildete Ozon in das Innere der Flamme kommt, so wird es durch die hohe Temperatur und durch die brennbaren Gase zerstört. Dies ist die Ursache, warum man Ozon nur in der die unteren Theile der Flamme umgebenden Luftschicht beobachten kann, während man in den oberen Parthien oder unter den Verbrennungsproducten selbst, nicht die geringste Spur aufzufinden im Stande ist.

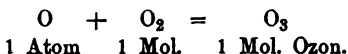
Nimmt man nach Clausius¹⁾ und Soret²⁾ an, dass das Molekül des Ozons aus drei Sauerstoffatomen besteht, während das gewöhnliche Sauerstoffmolekül nur zwei solche Atome enthält, so kann man der obigen Entstehungsweise des Ozons, auf Grund dieser Anschauung auch eine theoretische Erklärung geben. Nach der Gleichung



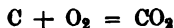
¹⁾ Pogg. Ann. 121, 250 und 330.

²⁾ Ebendasselbst S. 268.

werden bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Gase die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls getrennt, indem das eine derselben sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet, und das andere, wenn es zufällig mit der Flamme nicht in Berührung kommt, sich mit einem Sauerstoffmolekül zu Ozon verbindet.



Das kann besonders dann der Fall sein, wenn die Luft aus der Umgebung der Flamme rasch entfernt und dadurch abgekühlt wird. Diese Erklärung wird noch durch die Thatsache unterstützt, dass in der Umgebung der glühenden Kohle kein Ozon gebildet wird, was sich nach dem Vorhergehenden dadurch erklärt, dass bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, beide Atome des Sauerstoffmoleküls sich gleichzeitig mit dem Kohlenstoff vereinigen:



wodurch die Bildung von Ozon unmöglich wird. Ist diese Voraussetzung richtig, so könnte umgekehrt die Thatsache, dass bei der Verbrennung der Kohle kein Ozon gebildet wird, als ein Beleg dafür dienen, dass bei unmittelbarer Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff kein Kohlenoxyd sondern nur Kohlensäure erzeugt wird. Es wäre demnach wahrscheinlich, dass das Kohlenoxyd in den Oefen immer aus Kohlensäure durch die reducirende Wirkung der glühenden Kohle entsteht, welche Auffassung durch anderweitige Thatsachen vielfach unterstützt wird.

Verhalten des übermangansauren Kalis gegen Schwefelsäure;

von

Spiess.

(Lehrer der Chemie an der k. Kreis-Gewerbeschule zu Bayreuth.)

Gelegentlich eines vorbereitenden Versuches zu einem Vortrage über Ozon, den ich im hiesigen polytechnischen Verein im Monat Januar hielt, machte ich eine Beobachtung, die mir völlig neu war, und da sie meines Wissens nach nirgends berührt ist, glaube ich im allgemeinen Interesse zu handeln, wenn ich dieselbe hier veröffentliche.

Ich versuchte nämlich Ozon aus Permanganat mit reiner englischer Schwefelsäure herzustellen, und übergoss zu dem Ende das fein gepulverte Salz in einem grossen Ballon mit obiger Flüssigkeit. — Dabei entstanden nun (neben Ozon) violette, an Jod erinnernde Dämpfe, und nach einiger Zeit beobachtete man auch ein braunschwarzes Sublimat am Halse des Kolbens, ähnlich wie das Jod beim Sublimiren zeigt.

Ich hielt das übermangansaure Kali, welches mir als rein geliefert war, für jodhaltig und untersuchte es, erhielt aber ein vollständig negatives Resultat.

Nach 3 Wochen, während welcher Zeit der Kolben mit Inhalt gut bedeckt ruhig stehen blieb, war derselbe an seiner inneren Fläche mit obigem Körper total überzogen, so dass er von aussen betrachtet, schwarz aussah und wie ein Spiegel glänzte. — Selbst die Glasplatte, die das Gefäss abschloss, überzog sich mit jener Substanz und war schwierig davon zu befreien, und als ich eine Proberröhre in den Hals des Kolbens einhängte, erhielt auch diese auf ihrer äusseren Seite den eigenthümlichen Beschlag, ein Zeichen, dass hier keine Efflorescenz ins Spiel kam.

Ein zweiter, in anderer Weise angestellter Versuch, (wobei das Permanganat in eine auf einem Dreifuss stehende Schale gebracht und die Säure zugegossen wurde, nachdem vorher das Ganze in ein oben abgeschliffenes Becher-

422 Spiess: Verhalten des übermangansauren etc.

glas gestellt worden war) ergab dasselbe Resultat. — In Zeit von 4 Wochen war der ganze Apparat undurchsichtig und glänzend schwarz.

Behufs der Untersuchung wurde nun obiger Kolben zerschlagen, die Substanz mit einem Spatel herausgenommen und an ihr Folgendes beobachtet:

Dieselbe zerfloss an der Luft, was schon beim Abnehmen von den Glasscherben eintrat, war von schwarzer Farbe mit violetten Rändern und scheinbar krystallinischem Gefüge.

Getrocknet wurde sie heller und erinnerte an die charakteristische Farbe der Mangan-Verbindungen. Sie zeigte sich in Weingeist und Chloroform vollständig unlöslich.

Beim Glühen gab sie saure Dämpfe ohne schwarzes Sublimat und wurde weiss, welche Farbe jedoch bald ins Röthliche überging, was möglicherweise von Wasseraufnahme analog dem wasserfreien Kupfervitriol herrühren dürfte. Uebrigens löste sich die weisse Masse in Wasser und gab mit Kalilauge einen weissen, aber bald braun werdenden Niederschlag, der auf das Vorhandensein von Manganoxydul schliessen liess; Chlorbaryum erzeugte in dieser wässrigen Lösung einen weissen, die Gegenwart von Schwefelsäure andeutenden Niederschlag von schwefelsauren Baryt.

Wurde die ursprüngliche Substanz mit Wasser behandelt, so färbte sie sich braun und es setzten sich beim Stehen allmählich voluminöse ebenso gefärbte Flocken zu Boden, welche durch Filtriren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurden.

Im Filtrat fanden sich Schwefelsäure und Manganoxydul (nicht vorhanden waren: Chlor und Kali).

Der gut ausgewaschene Rückstand zeigte nach dem Trocknen eine schwarzbraune Farbe; er löste sich unter Chlorentwicklung in Salzsäure auf, wobei die Flüssigkeit vom tiefen Braun allmählich in Gelb übergehend, zuletzt farblos wurde.

Mit reiner concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entstand unter Gasentwicklung eine dunkelviolette Lösung, die in mehr Wasser vertheilt, die Farbe des Manganvitriol annahm. In beiden Fällen ergab sich auch das Vorhandensein von Mangan, sowie dass der braune Körper aus Manganesquioxid (Mn_2O_3) und Manganoxydul besteht.

Indem ich im Vorstehenden meine Erfahrungen vorläufig mittheile, behalte ich mir die Durchführung der quantitativen Analyse und die Veröffentlichung der dabei erhaltenen Resultate vor.¹⁾

Bayreuth, im April 1870.

Ueber den Rabdionit, eine neue Mineralspecies, und über einen lithionhaltigen sogenannten Asbolan;

von

Fr. von Kobell.

(Aus den Sitzungber. d. königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München,
Januar 1870.)

Das Mineral, welches ich Rabdionit nenne, findet sich in getraufte Stäbchen von schwarzer Farbe. Es ist matt, nimmt aber beim Reiben mit dem Finger einen

¹⁾ Ueber das Verhalten von übermangansaurem Kali gegen concentrirte Schwefelsäure sind schon von Unverdorben (Pogg. Ann. 7, 322) und später von Wöhler (Ann. Chem. Pharm. 86, 373) Beobachtungen gemacht. Ersterer hat bei der Destillation jenes Salzes mit wenig Schwefelsäure ein rothes durchsichtiges Gas erhalten, welches bald in Manganoxyd und Sauerstoff zerfiel. — Wöhler fand, dass beim Uebergiessen einer grösseren Menge von übermangansaurem Kali mit ganz concentrirter Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung aus der Masse rothe Flammen hervorbrachen, und dass dabei nebst freiem Sauerstoff Manganoxyd entsteht, welches ähnlich den Zinkblumen in spinnwebartigen dunkelbraunen Fäden und Flocken in der Luft herum fliegt.

Das von Spiess beschriebene braunschwarze an der Luft zerfliessliche Sublimat ist demnach vielleicht mit etwas Schwefelsäure verunreinigte Uebermangansäure. (D. Red.)

metallähnlichen Fettglanz an, ist sehr weich und abfärbend. Das feine Pulver ist dunkelbraun. Das spec. Gew. des groben Pulvers ist nach gehöriger Entfernung der adhären- den Luft = 2,80. Die Stäbchen schliessen so viel Luft ein, dass manche eine zeitlang auf Wasser schwimmen.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral ruhig zu einer stahlgrauen auf die Magnetnadel wirkenden Kugel. Vor dem Schmelzen wirkt es nicht auf die Magnetnadel. Beim Schmelzen färbt es die Flamme grün und mit Salzsäure befeuchtet blau von gebildetem Chlorkupfer.

Mit Borax giebt es ein kobaltblaues Glas.

Im Kolben giebt es Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt.

In Salzsäure ist es leicht und vollkommen unter Chlor- entwicklung zu einer beim Concentriren smaragdgrünen Flüssigkeit auflöslich, welche mit Wasser verdünnt eine grünlichgelbe Farbe annimmt. Aetzammoniak in Ueber- schuss giebt ein bräunliches Präcipitat und eine lasurblaue Flüssigkeit. Wird das Pulver mit Ammoniak digerirt, so färbt sich dieses allmählich blau, doch bei weitem nicht so, wie die damit gefällte salzsaure Lösung. — Von Schwefel- säure wird die Lösung kaum merklich getrübt.

Mit concentrirter Phosphorsäure erhält man eine vio- lette Lösung, welche durch Eisenvitriol entfärbt wird.

Bei der Analyse wurde der Wassergehalt direct be- stimmt, indem die Probe in einer retortenartigen Glasröhre mit Vorlage erhitzt wurde. Die Vorlage war gewogen, der Wasser enthaltende Theil des Rohres der Retorte wurde abgefeilt und gewogen und durch Trocknen und Wiederwägen die Menge des Wassers bestimmt.

Zur Ausmittlung des Gehaltes an Manganoxyd wurde eine Probe in concentrirter Phosphorsäure gelöst und die verdünnte Lösung mit Eisenchlorür von bestimmtem Ge- halte titirt.

Um zu bestimmen, ob nicht Manganhyperoxyd darin enthalten sei, wurde eine Probe mit Phosphorsäure in einem geeigneten Kolben erhitzt und das sich entwickelnde Gas untersucht, es war kein Sauerstoff zu erkennen. Man kann

schon mit 2 Grammen Pyrolusit die Sauerstoffentwicklung beim Lösen in Phosphorsäure deutlich nachweisen; das in Vorlagen aufgefangene Gas entzündet einen glimmenden Holzspahn. Vom Mineral waren 3 Gramme zum Versuche angewendet worden.

Zur Analyse wurden 2 Grm. in Salzsäure gelöst, das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas gefällt und weiter wie gewöhnlich bestimmt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde mit Zusatz von Schwefelsäure abgedampft, wieder in Salzsäure gelöst und die verdünnte Lösung mit doppelt kohlensaurem Natron neutralisirt. Das Präcipitat wurde mit Kalilauge behandelt, um vorhandene Thonerde auszu ziehen und diese, sowie das Eisenoxyd weiter bestimmt. Das Filtrat von der Fällung mit doppelt kohlensaurem Natron wurde mit Schwefelammonium versetzt, das Präcipitat mit verdünnter Salzsäure behandelt, das rückständige Schwefelkobalt in Salzsäure gelöst, mit Kali gefällt und das Kobalt mit Wasserstoff im Glühen reducirt. Es löste sich in Salpetersäure zu einer schön rothen Flüssigkeit auf.

Das Mangan wurde mit Chlor oxydirt und mit Ammoniak gefällt.

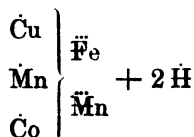
Der Mehrgehalt an Manganoxyd, wie ihn die Analyse gegen die oben erwähnte Titirprobe zeigte, wurde als Manganoxydul berechnet.

Die Analyse gab:

	Sauerstoff:			
Eisenoxyd	45,00	„	13,50	} 18,15 „ 3
Manganoxyd	13,01 ¹⁾	„	4,00	
Thonerde	1,40	„	0,65	
Kupferoxyd	14,00	„	2,82	} 5,62 „ 1
Manganoxydul	7,61	„	1,71	
Kobaltoxyd	5,10	„	1,09	
Wasser	13,50	„	12,00	2 „ 2
	99,61			

¹⁾ Bei einem Versuch erhielt ich 14 Manganoxyd.

Die Mischung weist hin auf die Formel: ¹⁾



Da das Mineral für sich nicht auf die Magnetnadel wirkt, so ist ein Gehalt an Eisenoxydul nicht wahrscheinlich; der Gehalt an Kobaltoxyd dürfte vielleicht etwas höher sein; etwas $\ddot{\text{F}}\text{e}$ könnte als Limonit eingemengt sein.

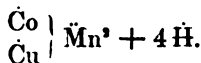
Das Mineral hat nach seinen physischen Eigenschaften und theilweise nach seinen chemischen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit dem Asbolan, es unterscheidet sich aber vorzüglich durch den bedeutenden Gehalt an Eisenoxyd und durch die Schmelzbarkeit (nur der unreine mit Arseniaten etc. gemengte Asbolan ist schmelzbar).

Rammelsberg hat einen als normal anerkannten Asbolan von Camsdorf bei Saalfeld analysirt, und giebt an:

Sauerstoff	9,47
Manganoxydul	40,05
Kobaltoxyd	19,45
Kupferoxyd	4,35
Baryterde	0,50
Kali	0,37
Eisenoxyd	4,56
Wasser	21,24

99,94

Er berechnet dafür die Formel



Dass der Begriff von Species auch auf Zersetzungsproducte anwendbar, ist für sich klar; das Zersetzungsproduct ist nur nicht immer eine Species, sondern kann aus mehreren bestehen. Es ist kein Grund vorhanden, das besprochene Mineral als ein Gemenge mehrerer Species anzusehen, wenn es auch vielleicht ein Zersetzungsproduct ist, was ohne Kenntniss des Vorkommens und der begleiten-

¹⁾ Alte Atomgewichte. (D. Red.)

den Gesteine, die hier fehlt, nicht bestimmt werden kann. Ich nehme daher das Mineral als eine eigenthümliche Species und benenne es mit Beziehung auf die Gestalt Rabdionit, von $\rho\alpha\beta\delta\iota\omicron\nu$, Stäbchen.

Das untersuchte Exemplar stammt aus der Herzogl. Leuchtenberg'schen Sammlung, als Fundort ist angegeben: Die Nischne-Tagilskischen Gruben am Ural.

Im Zusammenhang mit dem vorigen untersuchte ich auch ein als Asbolan angesprochenes Mineral von Saalfeld, welches sich aber ganz anders verhält, als der von Rammelsberg analysirte Asbolan desselben Fundortes. Dieses Mineral ist unschmelzbar und färbt die blaue Löthrohrflamme ausgezeichnet carminroth von Lithion, wie durch das Spectroskop deutlich erkannt wird. Es kommt in blauschwarzen, zum Theil kleinschuppigen und metallisch glänzenden Massen vor, zum Theil dicht und matt, beim Feilen etwas Glanz annehmend, das Pulver ist schwärzlich grau. Das spec. Gew. = 3,65.

Ich konnte die Analyse nur unvollkommen durchführen, da mir reine homogene Stücke nicht in hinreichender Menge zu Gebot standen, es ergab sich aber neben 54 p.C. Manganoxyd 4 Kobaltoxyd, 0,61 Kupferoxyd und 13,4 Wasser der bedeutende Gehalt von 23 p.C. Thonerde, obwohl sich die Probe vollkommen ohne Ausscheidung von Kieselerde in Salzsäure auflöste.

Der Lithiongehalt zeigt sich äusserst gering; die Färbung der Löthrohrflamme schien einen merklichen Gehalt zu verrathen. Dieses Mineral erinnert an ein von Berthier analysirtes aus Siegen, welches 17 p.C. Thonerde enthält und von ihm als eine Verbindung von Thonerde und Manganhyperoxyd mit Wasser angesehen wurde. Ich habe von Dr. Krantz mehrere Asbolanvarietäten von Saalfeld erhalten, es fand sich aber keine darunter, welche die Lithionreaction zeigte. Ein kleiner Splitter genügt zur Erkennung, und findet sich das Mineral wohl als ein älteres Vorkommniß in den Sammlungen. Ich will vorläufig nur darauf aufmerksam gemacht haben.

Zur Theorie der Flamme;

von

Karl Knapp.

Man erklärt gewöhnlich das Nichtleuchten der Bunsen'schen Brenner und ähnlicher Flammen mit innerem Luftzutritt durch eine vollständigere Verbrennung des Leuchtgases, die durch die grössere Luftmenge herbei geführt werde.

Diese vollständigere Verbrennung ist jedoch keineswegs erwiesen, und dass sie, wenn sie auch vorhanden, nicht oder nicht die einzige Ursache der auffallenden Erscheinung ist, können vielleicht folgende Versuche zeigen.

Construirt man sich einen Brenner in Form der Bunsen'schen, bei dem man an Stelle der atmosphärischen Luft durch eine seitliche Röhre beliebig andere Gase dem aufsteigenden Leuchtgasstrom zuzuführen kann, so zeigt sich, dass ebenso wie Luft auch solche Gase, die nicht direct verbrennend wirken können, das Leuchtvermögen der Flamme beeinträchtigen; so dass bei einem hinlänglich starken Strome von Stickstoff, Salzsäure oder Kohlensäure die Flamme gerade so blau wird, wie wir es beim Bunsen'schen Brenner zu sehen gewöhnt sind.

Am bequemsten lässt sich der Versuch mit Kohlensäure zeigen; nur könnte man hier den naheliegenden Einwurf machen, dass die Kohlensäure, indem sie sich in Kohlenoxyd und Sauerstoff spaltet, durch letzteren auf das Leuchtgas einwirke. Dies ist jedoch bei der auffallend niederen Temperatur kaum vorauszusetzen, und dass diese Annahme überdies unnöthig ist, zeigt der Versuch mit reinem Stickstoff. ¹⁾

Eine erschöpfende Erklärung der Versuche zu geben, scheint mir vor der Hand noch schwierig, doch glaube

¹⁾ Reiner Stickstoff wird am leichtesten in einem starken Strome erhalten durch Kochen einer Lösung äquivalenter Mengen von salpetersaurem Kali und Salmiak.

ich, dass ebensowohl die grosse Abkühlung der Flamme als auch die Verdünnung des Gases Theil haben an dem Verschwinden der Leuchtkraft.

Bei dem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner ist die Verdünnung des Gases durch Luftbeimengung wahrscheinlich die wesentliche Ursache des Nichtleuchtens, ähnlich wie Flammen in der verdünnteren Luft einer Luftpumpenglocke oder eines hohen Berges an Leuchtvermögen einbüßen.

Zu einer Bestätigung dieser Ansicht bedarf es allerdings noch fernerer Versuche, ich hoffe den weiteren Bericht über die Resultate derselben dieser vorläufigen Mittheilung bald folgen lassen zu können.

Ueber die Polybromide der Tetraammoniumbasen;

von

P. Clamor Marquart.

In seiner classischen Abhandlung „Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen“ erwähnt Hofmann¹⁾ einer Reihe von Verbindungen, die er durch Einwirkung der Haloide auf Tetraäthylammoniumverbindungen erhalten hatte und für Substitutionsproducte hielt, aber nicht näher untersuchte. Die Stelle lautet wörtlich:

„Die Einwirkung der verschiedenen Agentien auf die Tetraäthylammoniumverbindungen veranlasst die Bildung einer Reihe sehr bemerkenswerther Substanzen. Chlor, Brom und Jod verwandeln die Basen in Substitutionsproducte, in denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Atoms erloschen sind. Unter diesen ist die Bromverbindung ausgezeichnet, welche aus Alkohol in langen prächtigen orangegelben Nadeln anschießt“.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 78, 274.

Die durch Einwirkung von Chlor und besonders von Jod erhaltenen Substanzen sind schon von Weltzien¹⁾ als die Polyhaloide der Tetraammoniumbasen erkannt worden, aber über die Bromide war bis jetzt nichts Näheres bekannt.

Als ich in der chemischen Fabrik meines Vaters Aethylamin nach der Methode von Hofmann²⁾ durch Erhitzen von wässrigem Ammoniak mit Bromäthyl im Frankland'schen Digestor darstellte, wurde die vom Zersetzen des Bromids mit Aetzkali restirende alkalische Bromkaliumlauge, zur Wiedergewinnung des Letzteren mit Brom neutralisirt; hierbei entstand ein flockiger, orangerother Niederschlag, der sich, wie ich gleich vermuthete, als das Tribromid des Tetraäthylammoniums ergab.

Der Niederschlag besass einen starken Geruch nach Brom, den er auch nach häufigem Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft nicht ganz verlor. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte derselbe schöne orangerothe Nadeln. Die Krystalle wurden mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse verwandt.

- I. 0,4171 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4217 Grm. Kohlensäure und 0,2262 Grm. Wasser.
- II. 0,7244 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Natronkalk 0,1944 Grm. Platin.
- III. 0,9569 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Natronkalk 0,2447 Grm. Platin.
- IV. 0,3536 Grm. Substanz lieferten nach der Reduction mittelst Natriumamalgam 0,5291 Grm. Bromsilber.³⁾
- V. 0,2342 Grm. Substanz lieferten nach dem Verbrennen mit Kalk 0,3398 Grm. Bromsilber und 0,0063 Grm. metallisches Silber.

Die Resultate der Analysen führen zu der Formel $N(C_2H_5)_4Br_3$ des Tetraäthylammoniumtribromids.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 33 und 99, 1.

²⁾ Daselbst, 74, 130.

³⁾ Da die beiden Brombestimmungen gut übereinstimmende Resultate geliefert hatten, so wurde in der Folge immer die so hübsche und weit einfachere von Prof. Kekulé vorgeschlagene Methode, Reduction mittelst Natriumamalgam angewandt.

	Ber.	Gef.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₈	25,95	26,85	—	—	—	—
H ₂₀	5,41	6,02	—	—	—	—
N	3,78	—	3,80	3,62	—	—
Br ₃	64,86	—	—	—	63,67	63,78
	100,00					

Das Tetraäthylammoniumtribromid scheint nicht sehr beständig zu sein, und hatte wahrscheinlich schon Brom verloren, weshalb der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden werden musste.

Um die Bildung des Tetraäthylammoniumtribromids zu constatiren, versetzte ich eine wässrige Lösung von Tetraäthylammoniumbromid (bekanntlich entsteht bei der Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale auf Ammoniak neben den salzsauren etc. Verbindungen der Mono-, Di- und Tri-Aethyl- resp. Methylamine auch die betreffende Haloidverbindung der Tetraammoniumbase) mit Bromwasser. Es entstand sofort ein Niederschlag, der anfangs hellroth und deutlich krystallinisch war, sich aber auf Zusatz von mehr Brom dunkel karminroth färbte, voluminös ward und zusammenballte; auf dem Filter wurde derselbe fast flüssig, und auf ein Uhrglas gebracht lief er so vollständig zusammen, dass die noch anhaftende Lauge abgegossen werden konnte. Beim Liegen an der Luft änderte sich die Farbe und die Masse wurde bedeutend heller, während sie eine reichliche Bromatmosphäre verbreitete. Der zuerst entstandene Niederschlag ist Tribromid, welches sich durch Aufnahme von Brom in Pentabromid verwandelt, welches Letztere schon beim Liegen an der Luft durch Verlust von Br₂ wieder in Tribromid übergeht.

Das Tetraäthylammoniumtribromid krystallisirt aus Alkohol in schönen hellorangerothern Nadeln, es löst sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff; in Chloroform löst es sich nur in bestimmten Verhältnissen; zu viel zugesetztes Chloroform schwimmt farblos obenauf, so dass

es fast scheint, als bilde sich eine Lösung von Chloroform in Tribromid.

Die Verbindung schmilzt bei 78° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Das Pentabromid ist, wie vorhin erwähnt, so unbeständig, dass es sich schon an der Luft, durch Verlust von Brom, zu Tribromid reducirt, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

In der Absicht das Pentabromid des Tetraäthylammoniums darzustellen, zersetzte ich eine alkoholische Lösung von Tribromid mit Brom. Es schieden sich Krystalle aus, die auf Zusatz von mehr Brom wieder verschwanden, aber nach einiger Zeit erstarrte fast die ganze Lauge zu einer dunkelroth gefärbten Krystallmasse. Beim Liegen an der Luft wurde dieselbe wieder heller und zeigte einen Bromgehalt, welcher nahezu dem des Tribromids entspricht.

0,4190 Grm. Substanz gaben 0,6324 Grm. Bromsilber.

	Brom.	Gef.
Brom	64,86	64,16

Die von obiger Krystallmasse abgegossene Mutterlauge schied nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle von dunkel karminrother Farbe aus, welche sich an der Luft nicht veränderten, aber einen Bromgehalt besaßen, der mit keiner einfachen Formel in Einklang zu bringen war:

I. 0,6476 Grm. Substanz gaben 1,0474 Grm. Bromsilber = 68,82 p.C. Brom.

II. 0,4190 Grm. Substanz gaben 0,6782 Grm. Bromsilber = 68,87 p.C. Brom.

Da man ferner durch den starken Geruch der Krystalle sowohl, wie auch der Mutterlauge schliessen musste, dass das Brom auf den Alkohol eingewirkt habe, so hielt ich es nicht für geeignet die Sache weiter zu verfolgen.

Beim Behandeln einer Lösung des Tribromids in Chloroform mit Brom wurde ebenfalls eine dunkel karminrothe Krystallmasse erhalten, welche sich beim Trocknen an der Luft änderte und bedeutend heller wurde.

Die Analyse ergab einen Bromgehalt zu hoch für Tri-, zu niedrig für Pentabromid: 0,7931 Grm. Substanz gaben 0,3580 Grm. Bromsilber.

Ber.		
für Tribromid	für Pentabromid	Gef.
64,86	75,47	72,68

Um ein längeres Trocknen und hierdurch veranlasste Zersetzung zu vermeiden, wurde bei einem neuen Versuche ganz trocknes Tribromid mit über Schwefelsäure getrocknetem Brom übergossen, einige Minuten das anhängende Brom verdampfen lassen und analysirt.

1,3238 Grm. Substanz gaben 2,5744 Grm. Bromsilber.

Diesmal stellt sich der Bromgehalt selbst auch für das Pentabromid zu hoch, was durch anhaftendes Brom veranlasst war.

Ber.	Gef.
75,47	82,77

Ich erwartete, vielleicht durch Einführung von J_2 in das Tribromid ein beständigeres Pentahaloid des Tetraäthylammoniums, also ein Tribromodijodid zu erhalten.

Beim Versetzen einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des Tribromid mit einer gleichen Jodlösung schieden sich nach einiger Zeit kleine jodähnliche Krystalle, neben hell orangerothern von Tribromid aus. Die ersteren waren vermuthlich Trijodid, wenigstens dem Aussehen nach zu urtheilen. Die Menge reichte nicht aus, um sie der Analyse zu unterwerfen.

Beim Versetzen einer Lösung des Tribromid in Alkohol, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der an der Luft etwas heller wird. Um Zersetzung zu vermeiden, wurde der noch feuchte Niederschlag mit schwefliger Säure versetzt, bis zum Verschwinden der Farbe, und der Niederschlag mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, das überschüssige Silberoxyd mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, und eine gewogene Menge des Haloidsilbers im Chlorstrome geglüht; dies ergab sich als reines Jodsilber.

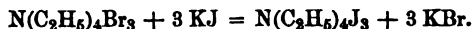
1,0605 Grm. Haloidsilber gaben 0,6487 Grm. Chlorsilber.

Ber.	Gef.
61,06	61,16

Es hatte sich also sämtliches Tribromid in Trijodid verwandelt, was auch schon die Eigenschaften des Niederschlages zur Genüge bewiesen.

434 Marquart: Ueber die Polybromide etc.

Dasselbe findet Statt beim Versetzen einer alkoholischen Tribromidlösung mit einer Jodkaliumlösung allein. Die Reaction geschieht nach folgender Zersetzungsgleichung:



Will man diese Reaction als doppelten Austausch betrachten, so müssen die Anhänger gewisser Ansichten, welche als Beweis für die Fünferwertigkeit des Stickstoffs angeben, dass die Ammoniaksalze des doppelten Austausches fähig seien, consequenter Weise in diesem Falle den Stickstoff als siebenwerthig betrachten.

Die Methylbase liefert, wie zu erwarten war, mit Brom ebenfalls ein Tribromid, welches aber bedeutend weniger angenehme Eigenschaften zeigt, als das der Aethylbase; schon beim Umkrystallisiren zersetzt sich dasselbe und man erhält hell orangerothe Krystalle von Tribromid, neben weissen von Monobromid. Aus Bromkalium krystallisirt es in zu Federfahnen gruppirten Nadeln, die aber nicht vollständig von anhaftender Mutterlauge befreit werden konnten und sich zum Theil schon an der Luft zersetzten.

Ich musste mich daher auf qualitative Versuche beschränken.

Dass die Bromide der Methylbase weniger beständig sind, als die der Aethylbase, ist um so auffallender, als bei den Jodiden das Umgekehrte der Fall ist. Während nämlich die Methylbase entschiedene Neigung zeigt, sogar ein Pentajodid zu bilden, liefert die Aethylbase nur ein nicht so beständiges Trijodid.

Beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Methylbase mit Chlor konnte selbst nach anhaltendem Einleiten kein Polychlorid erhalten werden.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Jedes Element besitzt eine höchste Sättigungscapacität (Valenz). Ob wir diese vom Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff u. a. bereits kennen, und ob es nicht Verbindungen giebt, worin der Kohlenstoff als fünfwerthiges, der Schwefel als siebenwerthiges, und der Stickstoff als mehr wie fünfwerthiges Element fungirt, ist eine offne Frage, die nicht durch Speculation, noch durch eine vereinzelte, verschieden zu interpretirende Beobachtung erledigt werden kann. Weit entfernt, dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff von vorn herein die Fähigkeit absprechen zu wollen, Verbindungen eingehen zu können, in welchen er mit mehr als fünf z. B. sieben Valenzen fungirt, halte ich doch obige Schlussfolgerung, dass, wenn man den Stickstoff als fünfwerthiges Element gelten lasse, man denselben im Tetraäthylammoniumtribromid siebenwerthig annehmen müsse, für nicht hinlänglich begründet.

Ich begnüge mich, in dieser Hinsicht darauf hinzuweisen, dass die Verbindung von zwei Atomen Brom ein Molekül bildet. Ein Molekül Brom aber ist ein gesättigter Körper, und in dieser Beziehung einem Molekül Wasser zu vergleichen. Niemand würde aus der Thatsache, dass Chlornatrium unter Umständen sich mit zwei Molekülen Wasser verbindet, folgern wollen, dass das Natrium in dieser Verbindung ein mehrwerthiges Element sei. Man ist gewöhnt, neutrale Salze mit Wasser chemisch sich vereinigen zu sehen, und hat bislang weniger häufig beobachtet, dass ein aus Atomen ein und desselben Elements zusammengesetztes Molekül in gleiche Verbindungsweise eintritt. — Ich kann mir eben so wohl die Verbindung eines neutralen Salzes mit ein Molekül Brom, wie mit einem Molekül Wasser denken. H. K.

Ueber einige Bestandtheile der Früchte von *Cerasus acida* Borckh;

von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. aus dem 61. Bd. d. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien,
II. Abth., Januar, Jahrg. 1870.)

Die in den folgenden Zeilen mitgetheilten Erfahrungen schliessen sich an jene an, welche sich in Bd. 107, 385 dies. Journ. unter dem Titel: Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* abgedruckt finden.

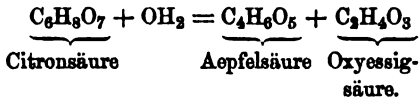
Der frisch gepresste Saft von Weichseln wurde mit dem anderthalbfachen Volum Weingeist (90 p.C. Alkoholgehalt) vermischt, filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung versetzt. Die käsigen Flocken, welche sich ausscheiden, vermindern, mit Wasser zusammengebracht, ihr Volum bedeutend und verwandeln sich in ein Haufwerk von Krystallen. Dieser krystallinische Niederschlag, in Wasser vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt Schwefelblei und eine sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im Wasserbade einen syrupdicken Rückstand lässt, der über Schwefelsäure unter einer Glocke bald zu Krystallen erstarrt. Diese lösen sich in etwas Alkohol und Wasser enthaltendem Aether unter Zurücklassen von sehr wenig Substanz auf. Die ätherische Lösung, im Wasserbade der Destillation unterworfen, hinterlässt einen farblosen, stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der im Vacuum über Schwefelsäure bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Alle Eigenschaften sprechen dafür, dass diese Säure Aepfelsäure sei.

Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse derselben ausgeführt.

0,3234 gaben 0,4238 Kohlensäure und 0,1341 Wasser.

	Ber.	Gef.
C ₄	35,82	35,74
H ₆	4,48	4,61
O ₅	59,70	59,65
	100,00	100,00.

In der Rinde und namentlich in bedeutender Menge in den Blättern des Weichselbaumes findet sich Citronsäure, aus welcher die Aepfelsäure der Früchte entstanden sein muss. Zwischen beiden Säuren lässt sich ein einfacher Zusammenhang denken.



Ich habe einige Versuche über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Aepfelsäure angestellt und werde später darüber berichten.

Vorausgesetzt, dass Citronsäure in Aepfelsäure und Oxyessigsäure zerfallen kann, würde die Letztere im Stoffwechsel wohl bald zu Essigsäure werden; wir finden ein Essigsäurederivat in den Weichseln neben der Aepfelsäure. Diese Acetylverbindung ist der rothe Farbstoff der Weichseln.

Der mit Alkohol gemischte, durch Bleizuckerlösung gefällte Saft giebt mit Bleiessig einen blauen Niederschlag. Die zuerst fallende Menge wird beseitigt. Die später fallenden Mengen werden abfiltrirt. In dem nunmehr blauen Filtrate bringt Ammoniak anfangs eine blaue, dann grünlich blaue Fällung, später blass grünliche, zuletzt fast weisse Niederschläge hervor. Die grünlich blauen werden durch Zusatz von wenig Essigsäure rein blau.

Die blauen Niederschläge sind Bleiverbindungen des rothen Farbstoffs. Sie lösen sich mit blutrother Farbe in Essigsäure haltendem Wasser auf. Mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie schwefelsaures Blei und eine prachtvoll rothe Flüssigkeit, welche erhitzt ein schön rothes Pulver ausscheidet.

Wird die etwas Schwefelsäure enthaltende, vom schwefelsauren Blei abfiltrirte rothe Lösung mit einer hinreichenden Menge der blauen Bleiverbindung gemischt, damit einige Stunden in Berührung gelassen und hierauf filtrirt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die Auflösung des neutralen Bleisalzes des rothen Farbstoffs.

438 Rochleder: Ueber einige Bestandtheile

Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure bleibt ein fast schwarzer Rückstand, der sich zu einem violetten Pulver zerreiben lässt, welches in Wasser sich mit violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung fällt Alkohol die Verbindung in violetten Flocken aus.

0,3383 derselben gaben 0,5515 Kohlensäure und 0,1526 Wasser.

0,7632 gaben 0,0848 Bleioxyd, entsprechend 11,11 p.C. Bleioxyd oder 10,31 Blei.

Auf 100 Theile berechnet entspricht dieses Resultat folgender Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
C ₇₄	888	44,56	44,46
H ₉₈	98	4,92	5,01
O ₅₀	800	40,14	40,22
Pb	207	10,38	10,31
	1993	100,00	100,00.

Für die bleifreie Substanz giebt dieses Salz die Formel: C₃₇H₅₀O₂₅.

Dieser rothe Farbstoff spaltet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in ein Kohlehydrat und ein zweites Product, welches eine rothe Farbe besitzt und die grösste Aehnlichkeit mit dem rothen Spaltungsproducte des Kastaniengerbstoffes zeigt.

Eine Quantität des oben erwähnten blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die hochrothe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt und über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht. Nach vierzehntägigem Verweilen wurde die rückständige, dicke, in Fäden ziehbare Masse mit Wasser behandelt. Es blieb ein rother in Wasser unlöslicher Rückstand, der von der noch rothen, sauren Flüssigkeit durch Filtration getrennt wurde. Mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 117° im Kohlensäurestrom getrocknet, gab dieses rothe Spaltungsproduct bei der Analyse folgende Daten:

0,2241 gaben 0,5009 Kohlensäure und 0,0883 Wasser, oder auf 100 Theile berechnet:

		Ber.	Gef.
C ₂₆	312	61,18	60,96
H ₂₂	22	4,31	4,38
O ₁₁	176	34,51	34,66
	510	100,00	100,00.

Eine andere Quantität des blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die rothe Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, während zur Abhaltung des Sauerstoffs ein Strom von Kohlensäure durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Es setzte sich alsbald ein rothes Pulver ab, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, hierauf zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure, dann bei 110° in einem Strom von Kohlensäure getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1758 gaben 0,4000 Kohlensäure und 0,0679 Wasser oder in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
C ₅₂	624	62,27	62,05
H ₄₂	42	4,19	4,31
O ₂₁	336	33,54	33,64
	1002	100,00	100,00



Ein anderes Quantum der blauen Bleiverbindung des rothen Farbstoffs wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerrieben, die breiförmige Masse auf ein Filter zum Abtropfen gebracht und der Filterinhalt mit Alkohol ausgewaschen. Die schön kirschrothe, alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine gelatinöse, schön rothe Masse, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und bei 118° im Kohlensäurestrom getrocknet, zur Analyse verwendet wurde. Zerrieben ist dieser Körper ein blutrothes Pulver.

0,1814 gaben 0,4146 Kohlensäure und 0,0773 Wasser oder in 100 Theilen:

440 Rochleder: Ueber einige Bestandtheile

		Ber.	Gef.
C ₂₈	336	62,45	62,33
H ₂₆	26	4,83	4,74
O ₁₁	176	32,72	32,93
	538	100,00	100,00



Das rothe Spaltungsproduct des Weichselfarbstoffs wurde mit dem dreifachen Gewichte Aetzkali geschmolzen, die Schmelze in schwefelsäurehaltendem Wasser gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt neben Spuren von Ameisensäure eine ansehnliche Menge von Essigsäure.

Der Destillationsrückstand wurde von einigen dunklen Harzklümpchen durch Filtriren getrennt und mit Aether geschüttelt, darauf der Aetherauszug der Destillation im Wasserbade unterworfen, und der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Diese Fällung wurde mit dem früher erhaltenen Bleisalze vereinigt. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Phloroglucin oder Isophloroglucin, sondern nur Spuren von Aescylsäure (Protocatechusäure), welche aus dem Bleisalze leicht rein dargestellt werden konnte.

Das rothe Spaltungsproduct des Weichselroth zerfällt also durch Aetzkali in Essigsäure und Aescylsäure.

Das rothe Spaltungsproduct entsteht, wie schon weiter oben angedeutet wurde, neben einem Kohlehydrat. Man kann sich von der Bildung desselben leicht überzeugen. Wird nämlich die mit Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung des rothen Farbstoffs längere Zeit im Sieden erhalten, während ein Strom von Kohlensäure hindurchstreicht, dann zum Erkalten gestellt und vierundzwanzig Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, darauf von dem Ausgeschiedenen abfiltrirt und mit kohlen saurem Baryt versetzt, und das vom schwefelsauren Baryt getrennte

Filtrat über Schwefelsäure in der Leere verdunstet, so bleibt ein Rückstand, aus welchem durch Zusatz von Alkohol ein Niederschlag von Zuckerbaryt fällt, der sich in Wasser löst und durch Verdunsten dieser Lösung im Vacuum als weisse, amorphe, spröde Masse zurückbleibt. Weder die Barytverbindung noch der Zucker konnten krystallisirt erhalten werden. Er reducirt Fehling'sche Flüssigkeit so leicht wie Traubenzucker.

Obige Daten sprechen dafür, dass der rothe Farbstoff der Weichseln = $C_{37}H_{50}O_{25}$, anzusehen ist, als eine Verbindung von $C_{13}H_{12}O_6 + 2(C_{12}H_{22}O_{11}) - 3OH_2$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure sollte demnach $C_{13}H_{12}O_6$ und $2(C_{12}H_{22}O_{11})$ gebildet werden.¹⁾ Aber das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfällt unter Aufnahme von OH_2 in $2(C_6H_{12}O_6)$, und aus $2(C_{13}H_{12}O_6)$ entsteht unter Austritt von OH_2 die Verbindung $C_{26}H_{22}O_{11}$.

Der Bestandtheil $C_{13}H_{12}O_6$ ist seiner Zersetzung in Essigsäure und Aescylsäure durch Alkali zufolge ein dreifach acetylirtes Aescylsäurealdehyd, und seine Zusammen-

setzung durch die Formel: $C_6 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ (OH)_2 \\ (C_2H_3O)_3 \end{array} \right.$ ausgedrückt.

In allen Eigenschaften sowie in der Zusammensetzung herrscht eine ausserordentliche Aehnlichkeit zwischen den rothen Körpern, welche aus dem Farbstoff der Weichseln einerseits und dem Gerbstoff der Rosskastanien andererseits durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entstehen. Beide sind Derivate des Aescylaldehydes, der rothe Körper aus Kastaniengerbstoff ist die Phloroglucinverbindung dieses Aldehyds; der hier in Rede stehende Körper enthält um $C_6H_6O_3$ mehr als das Aldehyd der Aescylsäure, als ob Phloroglucin zu seinen Elementen hinzugetreten wäre was jedoch nicht der Fall ist, da aus dem Vorhergesagten sich ergibt, dass 3 H durch 3 (C_2H_3O) ersetzt sind.

¹⁾ Ob das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzucker und somit das daraus entstehende $C_6H_{12}O_6$ Invertzucker sei, konnte wegen zu geringer Menge von Material nicht entschieden werden.

Aus den angegebenen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass der rothe Farbstoff der Weichseln als Derivat des Aescylsäurealdehydes ein Product der Umwandlung des Gerbstoffs ist, der sich in den unreifen Früchten findet und den zusammenziehenden Geschmack derselben verursacht. Das Chlorophyll hat keinen Antheil an der Bildung des rothen Farbstoffs. Die Annahme besonderer Chromogene in den unreifen Früchten ist überflüssig. Wie bei den Weichseln wird es sich bei anderen Früchten finden. Der rothe Farbstoff der Weichseln scheint in vielen anderen Früchten vorzukommen; der Farbstoff der Früchte von *Sambucus nigra* scheint damit identisch zu sein. Zerquetschte reife Früchte von *Sambucus nigra* geben an Aether so viel Chlorophyll ab, als unreife. Der rothe Farbstoff, welcher in Aether unlöslich ist, giebt mit Blei eine blaue Verbindung, aus welcher er abgeschieden werden kann. Das Chlorophyll hat auch hier keinen Antheil an der Bildung des rothen Pigmentes beim Reifen der Früchte.

Ueber Zusammensetzung des Lawrowits und über Vanadiolith, ein neues Mineral;¹⁾

von

R. Hermann.

Lawrowit und Vanadiolith sind zwei recht interessante Mineralien, da sie eine ganz eigenthümliche Zusammensetzung haben. Sie können nämlich betrachtet werden als Verbindungen von Augit mit untermvanadsaurem Kalke.

Die Geschichte derselben ist folgende:

Schon seit längerer Zeit kennt man ein schön grasgrünes Mineral, das in kleinen Körnern in Quarz eingewachsen ist, und im Thale der Slüdänka in der Nähe des

¹⁾ In dieser und der nächsten Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht; sodann Si = 14 und O = 51,3. (D. Red.)

Baikalsees vorkommt. Dasselbe war aber stets so mit Quarz verwachsen, dass man es davon nicht so rein trennen konnte, als es die Analyse erfordert. Deshalb unterblieb auch bisher seine nähere Untersuchung. Erst in neuerer Zeit wurden von Herrn Kulibin in St. Petersburg mit diesem Minerale einige Versuche angestellt und dabei die interessante Beobachtung gemacht, dass es Vanadsäure enthält. Ausserdem wurden durch eine qualitative Analyse noch Kieselsäure, Kalk und Talkerde, so wie geringe Mengen von Thonerde und Eisenoxydul gefunden. Auch bemerkte man, dass das Mineral Spaltbarkeit besitzt und zwar nach einem Prisma von $87^{\circ} 7'$.

Alle diese Beobachtungen berechtigten vollkommen zu dem Schlusse, dass das Mineral ein vanadhaltiger Augit sei, den v. Kokscharoff Lawrowit nannte, nach Herrn Lawrow, einem der Gründer der K. mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.

Leider gaben aber die Versuche von Kulibin keinen Aufschluss über die Rolle, welche die Vanadsäure im Lawrowit spielt, und über die Proportionen der Bestandtheile dieses Minerals, da eine quantitative Analyse bis jetzt nicht angestellt wurde.

Ich habe daher versucht, diese Lücken auszufüllen. Bei der näheren Untersuchung mehrerer Proben von Lawrowit fand ich solche, bei denen das Mineral auf Klüften vorkam, welche mit Kalkspath ausgefüllt waren. Beim Behandeln dieser Stücke mit Salzsäure wurde der Lawrowit entblöst und konnte nun in reinen Körnern erhalten werden. Dabei zeigte sich ausserdem, dass in diesen Klüften der Lawrowit noch von einem anderen Minerale begleitet wurde, welches sich durch seine dunkelgrüne, fast schwarze Farbe auszeichnete. Bei der näheren Untersuchung dieses letzteren Minerals fand sich, dass dasselbe zwar eine ähnliche chemische Constitution wie der Lawrowit besass, aber viel mehr Vanadsäure enthielt als dieser, und daher ein neues Mineral war, welches ich Vanadiolith genannt habe.

Zusammensetzung des Lawrowits.

Der Lawrowit bildet krystallinische Körner, eingewachsen in Quarz und begleitet von Kalkspath und Vanadiolith. Spaltbar nach einem Prisma von $87^{\circ} 7'$. Grasgrün, Glasglanz, $H = 5$; spec. Gew. 3,04.

In der Zange erhitzt, schmilzt das Mineral an den Kanten zu einem klaren grünen Glase.

Mit Phosphorsalz bildet es ein schwach grünlich gefärbtes Glas unter Ausscheidung von Kieselsäure. Beim Glühen erleidet das Mineral keinen Gewichtsverlust.

Mit kohlensaurem^{*} Natron und Salpeter geschmolzen wird es nicht zersetzt; doch wird ihm dabei etwas Vanadsäure entzogen.

Nach dem Schmelzen des Minerals mit Kalihydrat erhält man mit Salzsäure eine klare Lösung, die beim Eindampfen gelatinirt und Kieselsäure absetzt. Die hiervon abfiltrirte Lösung gab mit Ammoniak nur einen geringen Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd. Die hiervon getrennte Flüssigkeit färbte sich nach Zusatz von Schwefelammonium braun, worauf Salzsäure einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelvanadium bewirkte.

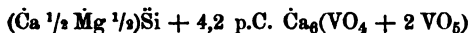
In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit brachte klee-saures und phosphorsaures Ammoniak Niederschläge von klee-saurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervor.

Als Resultate dieser Analyse wurden erhalten:

	Sauerstoff	
Kieselsäure	53,65	27,87
Thonerde	2,25	1,05
Eisenoxydul	2,48	0,55
Kalk	23,05	6,55
Talkerde	16,00	6,29
Untervanadsäure	2,57	1,08
	<hr/>	
	100,00	

Hiernach ist also der Lawrowit ein Diopsid, der durch einen Gehalt von 4,20 p.C. unternanadsaurem Kalk

schön grasgrün gefärbt wurde. Seine Mischung kann man durch die Formel:



ausdrücken.

Zusammensetzung des Vanadioliths.

Der Vanadiolith bildet kleine Krystalle, die theils einzeln, theils zu Drusen vereinigt auftreten. Die Form derselben liess sich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bestimmen. Frabe dunkelgrün, fast schwarz. Pulver hell graugrün. In kleinen Körnchen durchsichtig mit dunkel smaragdgrüner Farbe, sonst kantendurchscheinend. Auf den Krystallflächen stark glänzend, von Glasglanz. Bruch glattmuschlig und glänzend. Spec. Gew. 3,36. In der Zange erhitzt schmilzt das Mineral an den Kanten zu einer schwarzen Schlacke mit blumenkohlähnlichen Anschwellungen.

Mit Phosphorsalz giebt es sowohl in der inneren als äusseren Flamme ein dunkelgrünes Glas unter Ausscheidung von Kieselsäure.

Beim Glühen des Minerals erhöht sich sein Gewicht etwas, indem ein Theil der Untervanadsäure sich zu Vanadsäure oxydirt.

Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter wird das Mineral vollständig zerlegt. Nach der Behandlung der Schmelze mit Wasser erhält man eine farblose Lösung, während ein graues Pulver ungelöst bleibt.

Die wässrige Lösung färbt sich beim Neutralisiren mit Salpetersäure dunkelgelb, und giebt nun mit salpetersaurem Blei einen gelben Niederschlag. Derselbe bestand aus vanadsaurem Bleioxyd und enthielt weder Chromsäure noch Phosphorsäure.

Dieses vanadsaure Bleioxyd wurde durch Kochen mit Salzsäure und Weingeist zerlegt. Dabei schied sich Chlorblei ab und es entstand eine Lösung, welche anfänglich schön grün gefärbt war, die aber beim Eindampfen ihre Farbe veränderte und blau wurde. Diese blaue Lösung färbte sich durch Gallusgerbsäure schwarz wie Tinte und gab

mit Kaliumeisencyanür einen gallertartigen gelben Niederschlag. Schwefelammonium brachte einen braunen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschusse von Schwefelammonium zu einer braunen Flüssigkeit löste.

Alle diese Reactionen stimmen genau mit denen der Vanadsäure überein.

Wenn nun angenommen wurde, dass im Vanadiolith die grüne Untervanadsäure ($\text{VO}_4 + 2 \text{VO}_5$) enthalten sei, so gründet sich diese Annahme auf die dunkelgrüne Farbe dieses Minerals, welche einer solchen Oxydationsstufe des Vanads zukommt.

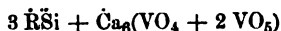
Das nach dem Schmelzen des Vanadioliths mit Natronsalpeter und Auslaugen der Schmelze mit Wasser ungelöst gebliebene graue Pulver wurde jetzt mit Salzsäure behandelt. Dabei löste sich dasselbe vollständig unter starkem Aufbrausen auf.

Beim Eindampfen der Lösung schied sich Kieselerde aus und in der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit waren nun noch geringe Mengen Thonerde und Eisenoxyd, so wie viel Kalk und etwas Talkerde enthalten.

Als Resultat der Analyse des Vanadioliths wurden erhalten:

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Kieselsäure . . .	15,61	8,11	6,01	6
Thonerde . . .	1,10	0,51	11,63	9
Eisenoxydul . . .	1,40	0,31		
Kalk	34,43	9,79		
Talkerde . . .	2,61	1,02		
Untervanadsäure	44,85	18,89	14	14
	<u>100,00</u>			

Der Vanadiolith ist daher nach der Formel:



zusammengesetzt. Er besteht demnach aus drei Atomen Augit und ein Atom unternvanadsaurem Kalk.

Ueber die wahrscheinliche Indentität von Laxmannit und Vauquelinit, sowie über Phosphorchromit, ein neues Mineral;

von

R. Hermann.

Unter den Mineraldrusen, denen Berzelius den von ihm untersuchten Vauquelinit entnahm, bemerkte A. E. Nordenskjöld¹⁾ einige messbare Krystalle, die er näher untersuchte. Dabei fand er, dass diese Krystalle eine andere Zusammensetzung hatten, als der Vauquelinit. Sie bestanden nämlich aus einer Verbindung von phosphorsaurem Kupferoxyd mit basisch chromsaurem Bleioxyd, während Berzelius im Vauquelinit keine Phosphorsäure angab und denselben als eine Verbindung von basisch chromsaurem Kupferoxyd mit basisch chromsaurem Bleioxyd betrachtete. Nordenskjöld nahm daher an, dass das von ihm untersuchte Mineral neu sei und nannte es Laxmannit.

Zusammensetzung des Laxmannits (nach Nordenskjöld).

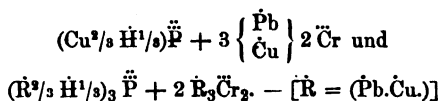
Derselbe bildet kurze monoklinoedrische Prismen mit den vorwaltenden Flächen ∞P und $P\infty$. Axenverhältniss von $a : b : c = 1 : 0,7400 : 1,3854$. Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe $69^\circ 46'$. Die Krystalle sind einige Linien dick und bilden krystallinische Aggregate. Bruch theils krystallinisch, theils dicht. Dunkel olivengrün. Pulver hellpistaziengrün. H. 3. Spec. Gew. 5,77.

Als Zusammensetzung des Laxmannits wurde (von Nordenskjöld) gefunden:

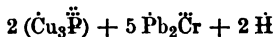
	a.	b.	Mittel		Sauerstoff	Angen.
Bleioxyd . .	61,26	61,06	61,16		4,88	5
Kupferoxyd .	12,43	10,85	11,64	} 12,70	2,34	} 2,57 3
Eisenoxyd . .	1,09	1,28	1,06		Fe	
Chromsäure .	15,26	16,76	15,91		7,59	7,5
Phosphorsäure	8,05	8,52	8,31		4,65	5
Wasser . . .	1,31	0,09	1,10		9,97	1
	99,40	99,42	99,18			

¹⁾ S. dies. Journ. 107, 491. (D. Red.)

Die durch diese Analysen gefundene Zusammensetzung des Laxmannits ist verschiedener Deutung fähig. Nordenskjöld hat zwei verschiedene Formeln aufgestellt, nämlich:



Nach meiner Ansicht ist der Laxmannit nach der Formel:



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.
10 Pb	13945,0	63,19
6 Cu	2974,2	13,47
5 Cr	3142,9	14,24
2 P	1784,5	8,08
2 H	225,0	1,02
	22071,6	100,00

Hierzu könnte noch bemerkt werden, dass es eine auffallende Erscheinung ist, dass Nordenskjöld auf denselben Mineraldrusen, welchen Berzelius das Material zu seiner Analyse des Vauquelinitis entnahm, Krystalle fand, welche bei gleicher äusserer Beschaffenheit wie Vauquelinit, doch eine ganz andere Zusammensetzung besaßen. Ich vermurthe, dass Vauquelinit und Laxmannit identisch sind und gründe diese Vermuthung namentlich auf folgenden Umstand.

Nimmt man nämlich an, dass der von Berzelius für reines Chromoxyd gehaltene Niederschlag phosphorsaures Chromoxyd war und die von Nordenskjöld gefundene Zusammensetzung hatte, so stimmen die Analysen von Vauquelinit und Laxmannit sehr nahe überein, wie aus nachstehender Berechnung hervorgeht.

Berzelius zerlegte den Vauquelinit durch Kochen mit Salzsäure und Weingeist. Dabei wurde Chlorblei erhalten, dessen Aequivalent an Bleioxyd 60,87 p.C. betrug. Nordenskjöld erhielt aus Laxmannit 61,16 p.C. Bleioxyd.

Durch Fällen der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff erhielt Berzelius aus Vauquelinit 10,80 p.C.

Kupferoxyd. Nordenskjöld erhielt aus Laxmannit 10,85—12,43 p.C. Kupferoxyd.

Durch Fällen der vom Kupfer geschiedenen Lösung mit Ammoniak erhielt Berzelius aus Vauquelinit 21,56 p.C. eines gegliihten Niederschlages, den er für reines Chromoxyd hielt und aus dem er einen Gehalt des Vauquelinitis von 28,24 p.C. Chromsäure berechnete.

Nordenskjöld erhielt ebenfalls 21,60 p.C. eines Niederschlages, der aber ausser 12,11 Chromoxyd, 8,31 p.C. Phosphorsäure und 1,18 p.C. Eisenoxyd enthielt. Nimmt man nun an, dass obige von Berzelius gefundenen 21,56 p.C. Chromoxyd dieselbe Zusammensetzung hatten, wie die von Nordenskjöld gefundenen 21,60 p.C. desselben Niederschlages, so würde derselbe bestanden haben aus 12,07 p.C. Chromoxyd, 8,31 Phosphorsäure und 1,18 p.C. Eisenoxyd. 12,07 p.C. Chromoxyd entsprechen aber nur 15,85 p.C. Chromsäure.

Unter den erwähnten Umständen würde also der Vauquelinit oder Laxmannit nach den Analysen von Berzelius und Nordenskjöld bestehen aus:

	Berzelius	Nordenskjöld
Bleioxyd . . .	60,87	61,61
Kupferoxyd . . .	10,80	11,64
Eisenoxydul . . .	1,10	1,06
Chromsäure . . .	15,85	15,91
Phosphorsäure . . .	8,31	8,31
Wasser . . .	1,10	1,10
	98,03	99,18

Phosphorchromit, ein neues Mineral.

Angeregt durch vorstehende Untersuchungen des Laxmannits habe ich auch ein bisher für Vauquelinit gehaltenes Mineral näher untersucht. Dasselbe enthielt ebenfalls Phosphorsäure und bestand aus einer wasserhaltigen Verbindung von phosphorsaurem Kupferoxyde mit basisch chromsaurem Bleioxyde. Die Proportionen dieser Bestandtheile waren aber verschieden von denen des Laxmannits, weshalb ich dieses Mineral Phosphorchromit genannt habe.

Dasselbe bildete eine halbpfundschwere knollige Masse, die aus einer Anhäufung kugliger Aggregate bestand. Diese Kugeln waren auf ihrer Oberfläche mit kleinen Krystallen bedeckt. Diese bildeten dünne Blättchen mit abgerundeten Endflächen.

Die innere Masse der Kugeln zeigte theils krystallinischen theils dichten Bruch. Farbe schwärzlich grün. Pulver zeisiggrün. Härte 3. Spec. Gew. 5,80.

Der Phosphorchromit stammte von Beresowsk. Er war aufgewachsen auf Listwänit und wurde begleitet von Rothbleierz und Grünbleierz.

Im Kolben erhitzt gab das Mineral etwas Wasser. Durch Glühen verlor es 1,16 p.C.

Mit Salzsäure und Weingeist gekocht schied sich Chlorblei ab. Es bildete sich eine grüne Lösung. Nach dem Verdampfen des Weingeistes blieb ein Rückstand, der mit Wasser verdünnt wurde. Schwefelwasserstoff brachte in dieser sauren Lösung einen Niederschlag von Schwefelkupfer hervor.

Die vom Kupfer befreite Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurem Chromoxyd. Nachdem letzterer mit Salpeter und etwas Kalihydrat geschmolzen worden war, löste Wasser ein Salz, welches chroms. und phosphors. Kali enthielt. Ungelöst blieb etwas Eisenoxyd.

In der gelben wässrigen Lösung dieser Salze bewirkte schwefelsaure Ammoniak-Magnesia einen starken Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Als Resultat dieser Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Angenommen
Bleioxyd	68,33	4,90	5
Kupferoxyd . . .	7,36	1,48	2
Eisenoxydul . . .	2,80	0,62	
Chromsäure . . .	10,13	4,83	5
Phosphorsäure . .	9,94	5,57	5
Wasser	1,16	1,07	1
	<hr/>		
	99,72		

Demnach ist der Phosphorchromit nach der Formel $3 \text{Cu}_2\text{P} + 5 \text{Pb}_3\text{Cr} + 3 \text{H}$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.
15 Pb	20917,5	69,64
6 Cu	2974,2	9,89
5 Cr	3142,9	10,45
3 P	2676,8	8,90
3 H	337,5	1,12
	<hr/>	
	30048,9	100,00

Ueber Diphenyl;

von

Fr. Pfankuch.

(Vorläufige Mittheilung.)

Beim Erhitzen von Phenolkalium mit benzoësaurem Kali bilden sich neben Benzol nicht unbeträchtliche Mengen von Diphenyl. Von anhaftendem Phenol mittelst Natronlauge befreit, einmal mit Wasserdämpfen destillirt und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man diesen Körper vollkommen rein.

Wenn die Reaction im Sinne der Gleichung:



verläuft, so steht zu erwarten, dass durch Erhitzen der Alkalisalze der fetten Säuren mit Phenolkalium die Homologen des Benzols sich werden darstellen lassen. Ein vorläufiger mit essigsäurem Kali angestellter Versuch spricht hierfür. — Ich beabsichtige diese Versuche weiter auszudehnen, und zwar nicht nur auf die dem Phenolkalium analogen und homologen Verbindungen der aromatischen Reihe und ihrer Chlor- und Nitroderivate, sondern auch auf die Alkoholate der fetten Reihe und werde demnächst über die Ergebnisse derselben weiter berichten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Bildung von Krystallen in der Borax- und Phosphorsalzperle;

von

Gustav Wunder.

Vor einigen Jahren zeigte G. Rose¹⁾ dass einige Verbindungen des Eisens so wie auch einige Verbindungen des Titans, wenn man sie vor dem Löthrohre in der Borax- oder Phosphorsalzperle auflöst, und darnach die Perle kurze Zeit geeigneter Temperatur aussetzt, zur Entstehung krystallinischer Absonderungen in der Perle Anlass geben, und dass diese Absonderungen unter dem Mikroskop als vollkommen ausgebildete, die eingetragene Substanz wohl charakterisirende Krystalle erscheinen. Es gelang Rose, die Oxyde des Eisens in der Boraxperle in den Formen des Eisenglanzes und Magneteisenerzes krystallisirt zu erhalten, und er wies nach, dass die Titansäure in den Perlen, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallbildung vor sich geht, in den Formen des Anatas oder des Rutils krystallisirt. Rose selbst deutet a. a. O. darauf hin, dass die von ihm in Anwendung gebrachte, einer weiteren Ausbildung jedenfalls noch fähige Methode der Erzeugung und Beobachtung von Krystallen ohne Zweifel ein Mittel mehr darbiete, die Natur der Körper zu erkennen.

Indem ich bezüglich fernerer historischer Notizen auf meine im diesjährigen Osterprogramm der königlichen höhern Gewerbeschule zu Chemnitz veröffentlichte Abhandlung „Beobachtungen über die Bildung von Krystallen in Glasflüssen“ verweise, möge hier nur noch kurz erwähnt sein, dass Emerson in einer wie es scheint wenig beachteten Abhandlung²⁾ bereits im Jahre 1866 auf die in der Borax- und Phosphorsalzperle häufig stattfindenden Krystallbildungen aufmerksam gemacht hat, und dass auch

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1867, 129 und 450.

²⁾ Proceedings of the Americ. Acad. of Arts and Sciences 6, 476.

von Sorby eine Mittheilung¹⁾ über denselben Gegenstand vorliegt.

Rose gründet auf seine Beobachtungen über die Krystallisation der Titansäure in den Perlen Schlüsse bezüglich der Entstehung vulkanischer Gebirgsarten. Jedenfalls versprechen derartige Beobachtungen zu interessanten Aufschlüssen über das Wachsthum der Krystalle zu führen, da man bei wiederholtem Anwärmen einer mit Krystallen bereits angefüllten Perle sehr häufig wahrnehmen kann, wie aus primären Formen durch Aneinanderlagerung unzählig vieler sehr kleiner Individuen secundäre Formen hervorgehen. Endlich liess sich wohl erwarten, dass bei der qualitativen Analyse die Prüfung der zur Untersuchung vorliegenden Substanzen nach der in Rede stehenden Methode in vielen Fällen rasch Aufschluss über die Natur der Substanzen zu geben vermöge, vorausgesetzt, dass sich eine grössere Anzahl von Körpern unter gleichen Umständen krystallirbar erweisen sollte.

Ich sah mich daher veranlasst, nach der bereits bezeichneten Richtung hin das Verhalten insbesondere derjenigen nicht flüchtigen Verbindungen genauer zu prüfen, welche den vor dem Löthrohr zu behandelnden Perlen eine charakteristische Färbung nicht ertheilen und welche daher an ihrem Verhalten zur Phosphorsalz- und Boraxperle bisher nicht zu erkennen waren.

Es gelang mir hierbei leichter, als ich erwartet hatte, durch Eintragen der verschiedensten Substanzen, namentlich der Erden in die genannten Perlen entweder vollkommen gut ausgebildete, unter dem Mikroskop erkennbare und bestimmbare Krystalle oder nicht minder charakteristische Aggregate von Krystallen hervorzubringen, und die Bedingungen, unter welchen sich dieselben sicher bilden, genauer festzustellen; ich halte sonach eine allgemeinere Verwendbarkeit der fraglichen Methode bei analytischen Untersuchungen für unzweifelhaft, und hoffe in Folgendem durch Mittheilung meiner Beobachtungen eine Anregung zur weitem Ausbildung der Methode zu geben.

¹⁾ Chem. News 1869, 20, 18.

Einige bei den Krystallisationsversuchen zu beachtende allgemeine Regeln dürften sich aus folgenden Betrachtungen ergeben:

Ohne Zweifel ist die durch die Ausscheidung von Krystallen bewirkte Trübung der Perle eine der Entglasung des gewöhnlichen Glases vollkommen analoge Erscheinung. Nur wenig borsäure und phosphorsäure Salze besitzen, wie das metaphosphorsäure Natron und der Borax, die Eigenschaft beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand zu einer amorphen, glasigen Masse zu erstarren; die Mehrzahl derselben erstarrt krystallinisch. Stellt man nun durch Eintragen, z. B. einer Erde in die Borax- oder Phosphorsalzperle ein Gemenge eines an sich krystallinisch erstarrenden Borats oder Phosphats dieser Erde mit glasig erstarrendem borsäuren oder phosphorsäuren Alkali her, so sind dadurch die ersteren ihrer Krystallisationsfähigkeit nicht beraubt, der Act der Krystallisation ist dadurch nur erschwert, indem die zwischen den Molekülen der krystallisirbaren Verbindung liegenden Moleküle des glasig erstarrenden Alkalisalzes der Vereinigung der ersteren zu Gruppen, welche die Krystalle bilden, hindernd im Wege stehen. Wenn nun ein solches im geschmolzenen Zustande sich befindendes Gemenge durch Abkühlung relativ rasch über die Temperaturgrenzen hinweggeführt wird, innerhalb welcher die einzelnen Gemengtheile erstarren, so finden die Moleküle der krystallisirbaren Verbindung möglicher Weise nicht Zeit, die Widerstände der nicht krystallisirbaren Verbindung zu überwinden und sich zu Krystallen zusammen zu lagern; das Gemenge erstarrt dann, ohne dass es durch sich ausscheidende Krystalle getrübt wird, amorph, glasig. Wird hingegen ein solches geschmolzenes Gemenge während der Abkühlung längere Zeit innerhalb der Temperaturgrenzen erhalten, bei welchen die Gemengtheile aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, liegt insbesondere der Erstarrungspunkt der krystallisirbaren Verbindung wesentlich höher als der der amorphen, und bleibt das Gemenge einige Zeit einer mittleren Temperatur ausgesetzt, so muss, wenn nicht beson-

dere Umstände hindernd im Wege stehen, die Krystallisation vor sich gehen. Dieselbe wird um so vollständiger erfolgen, je länger die der Krystallisation günstige Temperatur erhalten wird, und um so rascher, in je relativ grösserer Menge die krystallisirbaren Verbindungen neben den nicht krystallisirbaren auftreten; auch die Differenz des Erstarrungspunkts beider wird hierbei von Einfluss sein. Die Masse erscheint dann nach völligem Erstarren durch ausgeschiedene Krystalle getrübt. Hieraus ergiebt sich die Regel, dass man, um Krystalle hervorzubringen, die Perle, nachdem man sie mit einer zu prüfenden Substanz versetzt und klar geblasen hat, eine Zeitlang einer gemässigten Temperatur aussetzt. Dadurch, dass man die Perle dieser gemässigten Temperatur mehr oder minder lange exponirt, kann man auf Abscheidung einer grösseren oder geringeren Menge von Krystallen hinwirken, und durch mehr oder minder starke Sättigung der Perle mit der zu prüfenden Substanz kann man die Zeit, innerhalb deren die Krystallisation beginnt und fortschreitet, verkürzen oder verlängern. Da indessen einerseits ein zu rasches Krystallisiren der Entstehung gut ausgebildeter Krystalle nicht günstig ist, und da andererseits bei Abscheidung zu reichlicher Mengen von Krystallen die Perle leicht nach dem Erkalten ein vollkommen milchich-trübes Ansehen erlangt, so ergeben sich die ferneren Regeln, dass man eine zu starke Sättigung der Perle zu vermeiden, und letztere bei der der Krystallisation günstigen Temperatur nur eben so lange zu erhalten hat, bis man mit blossem Auge die Entstehung einer eben beginnenden schwachen Trübung erkennt, worauf man die Perle unter das Mikroskop bringt.

Welche Temperatur der Krystallbildung am günstigsten ist, hängt von verschiedenen Umständen ab, theils von der Natur der krystallisirbaren Substanz, theils von der relativen Menge derselben im Vergleich zur Menge des als Lösungsmittel dienenden Perlenmaterials, lässt sich aber in jedem concreten Falle leicht ermitteln, indem man die im heissesten Theile der Löthrohrflamme klar geblasene

Perle, während man sie scharf beobachtet, successiv den minder heissen Theilen der Löthrohrflamme beziehentlich dem inneren Theile oder dem äusseren Saume einer gewöhnlichen, nicht russenden Brennerflamme aussetzt. Oft begünstigt ein wiederholtes Aus- und Einführen der Perle in die Flamme die Krystallisation, vielleicht weil bei dem hierdurch bewirkten, öfteren Steigen und Senken der Temperatur der der Krystallisation günstige Temperaturgrad öfter durchlaufen wird. Wenn eine zu prüfende Substanz sich wie es z. B. beim Kalk der Fall ist, sehr leicht und in grosser Menge in der Perle löst, und letztere somit Neigung erhält, beim Erkalten eine dichte, verworrene Krystallmasse oder kugelige Aggregate abzuschneiden, so erweist es sich oft vortheilhaft, die schwach gesättigte Perle rasch vollkommen oder theilweise erkalten zu lassen, so dass sie klar erstarrt, und sie darnach dadurch, dass man sie nur in die Nähe einer Brennerflamme hält, vorsichtig anzuwärmen, so dass die Perle nur stellenweise zu erweichen beginnt. Auf diese Weise wird der Widerstand nur sehr allmählich beseitigt, welchen das amorph erstarrte Perlenmaterial dem Streben der Moleküle der krystallisirbaren Verbindung, sich zu Krystallen zusammenzulagern, entgegensetzt, und die Moleküle, welche infolge des langsam fortschreitenden Erweichens des Glasflusses nur nach und nach ihre Beweglichkeit erlangen, haben Zeit, grössere Krystallindividuen zu bilden.

Dass man in einer schwach gesättigten Perle, welche unter allen Umständen vollkommen klar erstarrt, auch dadurch Krystalle hervorrufen kann, dass man zunächst durch fortgesetztes, sehr starkes Erhitzen einen Theil des vorhandenen Ueberschusses im Borax oder Natronphosphat verflüchtigt, ist selbstverständlich.

Nicht selten beobachtet man bei Anwendung derselben Substanzen die Entstehung verschiedener Krystallformen, jenachdem man die Perle behufs der Herbeiführung der Krystallisation einer höheren oder minder hohen Temperatur, z. B. der äussersten Spitze der Löthrohrflamme oder dem äusseren Mantel einer Brennerflamme aussetzt,

oder jenachdem die Perle überhaupt andauernd einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wurde oder nicht. Dies kann sowohl durch Dimorphismus (Titansäure) als auch dadurch bedingt sein, dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Verbindungen der eingetragenen Substanz gebildet werden. So kann man durch Eintragen von Thonerde in die Phosphorsalzperle sowohl Krystalle von Thonerde als auch Krystalle von phosphorsaurer Thonerde nach Willkür hervorbringen.

Vorstehendes möge genügen, um das eingeschlagene Verfahren im Allgemeinen zu charakterisiren. Einige kleine Vortheile, die man im Auge behalten möge, wenn man sich die Beobachtung der Perlen unter dem Mikroskop nicht erschweren will, sind Folgende:

Das Ohr des Platindrahtes, an welchem man die Perle befestigt, sei durch Umlegen des Drahtes um einen etwa 3 Millimeter dicken Glasstab vollkommen kreisrund geformt, damit die Perle eine möglichst regelmässige Form annehmen kann. Man lasse die Perle höchstens 1 bis $1\frac{1}{2}$ Millimeter dick werden, da, wenn sich die Gestalt der Perle der Kugelform nähert, ein zu breiter Rand derselben die auf ihn auffallenden Lichtstrahlen nicht in das Auge des Beobachters gelangen lässt, und in Folge dessen nur die der Axe der Perle nahe gelegenen Krystalle sichtbar werden. Dies ist um so störender, da die Perlen ohne Zweifel in Folge der durch den Draht herbeigeführten Ableitung von Wärme sehr häufig eine entschiedene Neigung zeigen, sich gerade am Rande mit Krystallen anzufüllen. In Berücksichtigung dieses Umstandes wird es noch empfehlenswerth sein, den Draht nur eben so stark zu wählen, dass die Perle bequem in demselben haftet.

Eine sehr starke Vergrößerung habe ich bei Beobachtung der Perlen nur selten für vortheilhaft gefunden. Eine 80- bis 100fache lineare Vergrößerung genügt in fast allen Fällen und schien mir im Allgemeinen die angemessenste. Jedenfalls wähle man ein Objectiv von nicht zu kurzer Brennweite, damit, wenn gelegentlich eine etwas dicke Perle vorliegt, auch die im Centrum derselben ab-

geschiedenen Krystalle der Wahrnehmung nicht entgehen. Auf sehr starke Vergrößerungen berechnete Objective haben meist eine zu kurze Focusdistanz.

Man kann zwar, wie Rose empfiehlt, die Perle, in welcher sich Krystalle ausgeschieden haben, in noch weichem Zustande zwischen einer Pincette plattdrücken und dadurch die Krystalle der Beobachtung besser zugänglich machen. Allein hierbei erlangt die Oberfläche oft eine störende, wellenförmige Beschaffenheit und zarte Krystalle können eine Verzerrung beziehentlich Zerreißung erleiden; ich habe daher diese Manipulation durch Anfertigung dünner Perlen möglichst zu vermeiden gesucht, bei starker Färbung der Perlen ist sie jedoch oft kaum zu umgehen.

Wenn man die Perlen gegen Feuchtigkeit schützt, z. B. dadurch, dass man sie in Glasröhrchen einschliesst, so kann man sie oft lange unverändert aufbewahren, auch kann man sie, wie man bei der Anfertigung mikroskopischer Präparate zu thun pflegt, zwischen Glasplatten in Canadabalsam einschliessen. Dadurch werden auch die am Rande der Perle liegenden Krystalle viel besser sichtbar, aber durchsichtige, wasserhelle Krystalle verlieren häufig, namentlich wenn sie an der Oberfläche der Perle liegen, die Deutlichkeit ihrer Conturen. Daher eignet sich das Einschliessen in Canadabalsam nicht für alle Perlen.

Die unten angefügten lithographischen Abbildungen auf Tafel I—III zeigen die beobachteten Objecte durchgängig in einer nahezu 80fachen linearen Vergrößerung. Die Mehrzahl derselben sind Copien von unter 80facher Vergrößerung angefertigten Photographien der mikroskopischen Objecte. Ich glaubte, um eine möglichst getreue Darstellung der Krystalle zu erzielen, die Mühe, diese zu photographiren, nicht scheuen zu sollen. Mehrere der Lithographien sind unmittelbar nach diesen Photographien vom Lithographen angefertigt worden. Immer war dies indessen nicht thunlich, denn wenn die Krystalle in verschiedener Tiefe im Innern der Perle vertheilt waren, so liessen sich in Folge des verschiedenen Abstandes der Krystalle von der empfindlichen Platte in der Regel nur

von wenigen Individuen scharfe Bilder erhalten. In solchen Fällen wurden daher unter verschiedener Einstellung wiederholt photographische Aufnahmen gemacht und auf Grund dieser wurde zunächst eine Zeichnung angefertigt. Bisweilen musste indessen von photographischen Aufnahmen ganz abgesehen und eine Zeichnung nach der Natur entworfen werden, insbesondere dann, wenn die Perlen oder Krystalle eine gelbliche Färbung zeigten, da in diesem Falle die chemisch wirksamen Strahlen in so hohem Grade absorbirt wurden, dass die resultirenden Negativs ohne alle Mitteltöne erschienen. Diese Zeichnungen wurden von dem am Laboratorium der königl. höheren Gewerbschule angestellten Assistenten, Herrn Caspari, ausgeführt.

Trägt man irgend eine Erde, z. B. Baryt in die Boraxperle ein, so wird selbstverständlich neben borsauerm Baryt ein borsaueres Natron gebildet, welches relativ mehr Natron enthält als der Borax. Da die mehr Natron als der Borax enthaltenden Borate des Natrons Neigung haben, krystallinisch zu erstarren, so werden beim Eintragen von Baryt in die Boraxperle neben den Krystallen des borsaueren Baryts auch Krystalle eines Natriumborats auftreten können, welche letztere auch entstehen, wenn man ein Natronsalz mit flüchtiger Säure in die Boraxperle einträgt. Um einer Verwechslung der letzteren Krystalle mit den Krystallen des Borats der eingetragenen Erde vorzubeugen, sind in Fig. 1 die Formen dargestellt, welche durch Eintragen von kohlen-sauerm Natron in der Boraxperle entstehen. Indem ich Borax und kohlen-saures Natron im Platintiegel zusammen schmolz und bei beginnendem Erkalten des Tiegels den noch flüssigen Theil des Inhalts desselben von den ausgeschiedenen sechsseitigen, säulenförmigen Krystallen abgoss, erlangte ich Material genug, um eine Analyse derselben ausführen zu können, und überzeugte mich, dass die ausgeschiedenen Krystalle 47,1 p.C. Natron und 52,9 p.C. Borsäure enthielten, dass sonach ihre Zusammensetzung der Formel $\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3$ entsprach, welche 47,0 p.C. Natron fordert.

Trägt man wenig kohlenensaures Natron in eine Boraxperle ein, schmilzt sie vor dem Löthrohr klar, lässt erkalten und wärmt durch Einhalten in die Brennerflamme an, so entstehen lange Nadeln, die sich sehr rasch zu den in Fig. 1 mit b und c bezeichneten Aggregaten zusammenschlagern. Charakteristisch ist, dass dieselben bald nach dem Erkalten in ziemlich regelmässigen Abständen Sprünge bekommen, die sich in der Regel nicht in die klare Masse der Boraxperle fortpflanzen. Bei stärkerer Sättigung der Perle erscheinen kurze, trübe, trigonale und ditrigonale Pyramiden a, die oft auch sternförmige Zwillinge bilden, und deren hexagonaler Charakter nicht zu verkennen ist. Ist die Perle so reichlich mit kohlenensaurem Natron versetzt, dass sie bei langsamem Erkalten vollkommen trübe und nur noch bei sehr raschem Erkalten klar erstarrt, so entstehen bei sehr behutsamem Anwärmen der klar erstarrten Perle am Rande der Brennerflamme neben den zuletzt beschriebenen Krystallen auch die mit d bezeichneten, welche eine eigenthümliche, in der Abbildung angedeutete Schraffirung zeigen.

Auch Natriumphosphate, welche mehr Natron enthalten als das metaphosphorsaure Natron, erstarren krystallinisch und es können daher Krystalle derselben in der Phosphorsalzperle beim Eintragen verschiedener Basen entstehen. Da auch hierdurch Irrungen herbeigeführt werden könnten, so sind zur Verhütung derselben in Fig. 2 die Formen dargestellt, welche beim Eintragen eines Natronsalzes mit flüchtiger Säure in die Phosphorsalzperle auftreten. Es entstehen oft an der Oberfläche der Perle schwimmende, vollkommen regelmässig ausgebildete, wasserhelle sechsseitige Tafeln (Gruppe c), häufiger jedoch sind dieselben abgerundet, wie in Gruppe b und erlangen in hohem Grade das Aussehen von Tiegeldeckeln oder bilden, wenn sie massenhaft auftreten, Gruppen wie d. Zwischen und neben diesen Krystallen sieht man im Innern der Perle die in Gruppe a dargestellten Formen. Dieselben sind ohne Zweifel nichts anderes, als eben solche Tafeln, wie die an der Oberfläche erscheinenden, nur sind sie in schiefer

Lage gesehen und mannigfaltig durch einander gewachsen. Die letzteren erscheinen hell auf dunklem Grunde, wenn man sie im polarisirten Licht zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen betrachtet, während die ersteren, der Oberfläche der Perle parallel liegenden unter gleichen Umständen völlig dunkel, also unsichtbar werden. Dies Verhalten charakterisirt die regelmässigen sechsseitigen Tafeln vollständig als dem hexagonalen System angehörend.

Dieselben Krystalle entstehen auch, wenn man eine Phosphorsalzperle ohne jeden Zusatz fortgesetzt stark erhitzt, woraus sich ergibt, dass das metaphosphorsaure Natron beim Glühen relativ mehr Phosphorsäure als Natron verliert, also an Natron reicher wird. Zusatz von wenig Phosphorsäure zur Perle bringt die Krystalle selbstverständlicher Weise zum Verschwinden.

Magnesiumsalze mit flüchtiger Säure, sowie borsaure Magnesia, z. B. Boracit geben in der Boraxperle die Fig. 3 abgebildeten, sehr charakteristischen Gebilde. Man kann die Perle ziemlich stark sättigen. Bei etwas schwächerer Sättigung entstehen zunächst nadelförmige Krystalle a, die sich bei fortgesetztem, schwachen Erhitzen der Perle allmählich zu büschel- oder garbenähnlichen Gebilden b zusammenlagern. Ist die Perle stärker gesättigt, so bilden sich häufiger Gruppen von Nadeln, welche sich in einem gemeinschaftlichen Punkte schneiden und bei wiederholtem Einführen der Perle in die Flamme gehen dieselben in die kugelförmigen Gebilde d über. Oft sieht man auch sämtliche dargestellten Formen in einer Perle neben einander.

In der Phosphorperle geben die Magnesiumsalze mit flüchtiger Säure in der Regel die in Fig. 4, mit c und d bezeichneten Gruppen fächerartig an einander gereihter Tafeln; seltener entstehen einzeln ausgebildete, rhombische Tafeln, deren Winkel abwechselnd 80 bis 81° und 99 bis 100° messen. Die Krystallisation erfolgt am besten, wenn man die mit Magnesiumsalz sehr stark gesättigte Perle durch rasches Abkühlen klar erstarren lässt, und darauf die völlig erkaltete Perle durch Annähern an eine Brennerflamme vorsichtig anwärmt.

Trägt man phosphorsaure Magnesia in die Boraxperle ein, oder giebt man der mit Magnesia versetzten Phosphorsalzperle wenig Borax zu, so erhält man die Fig. 5 dargestellten Krystalle, insbesondere wenn man die klar-geblasene, noch heisse Perle einige Zeit dicht neben die Brennerflamme hält, so dass sie langsam erkaltet. Die Perle hat Neigung, sich milchich zu trüben und nach dem Erkalten zu Pulver zu zerfallen.

Ohne Zweifel sind die Krystalle tesseral, sie erweisen sich im polarisirten Lichte in allen Lagen indifferent, häufig treten deutlich ausgebildete Octaeder a auf, auch Tetraeder mit verschiedenen Combinationsflächen wurden beobachtet; häufig sieht man aber auch nur Formen, wie die in Fig. 5 mit b und c bezeichneten, welche ohne Zweifel Aggregate einer Unzahl sehr kleiner Individuen sind, die meist in der Richtung zweier auf einander senkrecht stehender Axen an einander gereiht sind.

Wurde eine mit Magnesia gesättigte Phosphorsalzperle mit einer grösseren Menge Borax versetzt und darnach andauernd stark erhitzt, so erhielt ich rectanguläre Tafeln, die offenbar dem tetragonalen System angehörten, da sie zwischen gekreuzten Nicols bei horizontaler Lage dunkel, bei schräger Lage aber farbig erschienen. Oft waren zwei benachbarte Ecken der Tafeln abgestumpft.

Beim Eintragen von Magnesia und Kieselsäure oder von natürlich vorkommenden Magnesiasilicaten in die Boraxperle erhielt ich mehr oder minder ähnliche Krystalle, die jedoch nicht näher bestimmbar waren, und ich habe mich daher begnügt, in Fig. 6 beispielsweise die Formen darzustellen, welche der Serpentin in der Boraxperle hervorbringt. Da sich die Kieselsäure in so mannigfachen Verhältnissen mit den Basen verbindet und daher wahrscheinlich auch in der Boraxperle sehr verschiedene Verbindungen der Kieselsäure krystallisiren können, so dürfte es bei der Untersuchung von Silicaten wohl empfehlenswerth sein, eine Probe derselben mit etwas Flusssäure zu übergiessen, die entstandene Lösung mit oder ohne Zusatz von etwas

Schwefelsäure zu verdampfen und den Rückstand in der Perle zu prüfen.

Barytsalze mit flüchtiger Säure geben in der Boraxperle höchst interessante Reihen von Krystallen. Eine derselben gehört unzweifelhaft dem borsaurigen Baryt an, während andere wohl Doppelsalzen von borsaurigem Baryt mit borsaurigem Natron zukommen. Diejenige Reihe, welche unzweifelhaft dem borsaurigen Baryt zukommt, welche unter allen Umständen am leichtesten zu erhalten ist, und deren Hervorbringung zur Begründung des Nachweises des Baryts in zu prüfenden Substanzen am besten dienen kann, ist eine Reihe hexagonaler Formen und zwar scheinen dieselben derjenigen Hemiedrie anzugehören, welche die trigonalen und ditrigonalen Pyramiden liefert und welche Naumann als trigonotype bezeichnet. Meines Wissens ist diese Hemiedrie bis jetzt noch an keiner künstlich dargestellten oder natürlich vorkommenden Verbindung wirklich nachgewiesen worden; und dürfte daher die genauere Beobachtung der Krystalle des borsaurigen Baryts ein besonderes Interesse darbieten. Ich beobachtete von hierher gehörenden Formen sehr häufig die Combination einer oder mehrerer sehr flacher trigonaler Pyramiden mit dem basischen Pinakoid, wobei letzteres bald vorherrschte, bald mehr oder minder zurücktrat; nicht selten waren die Polkanten der Pyramiden parallelkantig abgestumpft, häufig aber erschienen diese Krystalle als Tafeln von der Form eines vollkommen gleichseitigen Dreiecks. Sehr häufig ist ferner die Combination einer oder mehrerer hexagonaler Pyramiden mit dem basischen Pinakoid zu beobachten (siehe Fig. 7, c), wobei das letztere wiederum bald mehr, bald weniger vorherrscht. Auch Combinationen kurzer sechseckiger Prismen mit der hexagonalen Pyramide treten auf. Oft beobachtet man ferner sechseckige Sterne mit abwechselnd aus- und einspringenden Winkeln (Fig. 8 a), welche ich nur als Durchkreuzungszwillinge zweier ditrigonaler Pyramiden aufzufassen vermag. Die ausspringenden Winkel, welche die Mittelkanten bilden, wurden bei einigen unter dem Mikroskop vorgenommenen Messungen

= $94^{\circ} 18'$ gefunden. Nur einige Male habe ich auch sechsseitige Tafeln mit abwechselnd gleichen Winkeln, Combinationen einer ditrigonalen Pyramide mit dem basischen Pinakoid, beobachtet. Sämmtliche hier beschriebene Krystalle sind vollkommen durchsichtig, farblos und wasserhell; die tafelförmigen mit vorherrschendem Pinakoid liegen in der Regel an der Oberfläche der Perle, schwimmen scheinbar auf derselben. Bei dieser Lage werden sie, wenn man sie unter dem Mikroskop in polarisirtem Lichte betrachtet, von den Lichtstrahlen in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe durchlaufen, sie werden daher zwischen gekreuzten Nicols vollkommen unsichtbar. Wenn sie indessen im Innern der Perle auftreten, was allerdings weniger häufig der Fall ist, so hört natürlich der Parallelismus zur Oberfläche auf und ich konnte dann bisweilen zwei in einem geringen Abstand von einander befindliche, parallele Tafeln als zusammengehörig beobachten, die wie das Flächenpaar des Pinakoids ohne Prisma- oder Pyramidenflächen erschienen. Solche im Innern der Perle abgeschiedene Tafelpaare waren in Folge ihrer Durchsichtigkeit, im gewöhnlichen Lichte in der Regel kaum sichtbar, wurden aber zwischen gekreuzten Nicols durch ein schönes Farbenspiel, das sie verursachten, deutlich erkennbar. Dasselbe Farbenspiel wurde an den prismatischen Krystallen beobachtet, welche zwar seltener auftreten, aber immer im Innern der Perle in allen Richtungen durch einander liegen.

Die beschriebenen Krystalle entstehen sicher, wenn man Baryt oder ein Barytsalz mit flüchtiger Säure oder auch borsäuren Baryt in solcher Menge in die Boraxperle einträgt, dass dieselbe beim raschen Erkalten eben noch klar erstarrt, wenn man hiernach die Perle stark und anhaltend bis zur vollständigen Entfernung der etwa vorhandenen flüchtigen Säure im heissesten Theile der Löthrohrflamme erhitzt und schliesslich entweder im Rande der Brennerflamme bis zur beginnenden Krystallisation langsam erkalten lässt, oder an der Luft rasch erkalten lässt, und darnach wieder bis zur beginnenden Krystallisation anwärmt.

Sollte die Perle Neigung zeigen, im Ganzen undurchsichtig zu erstarren, was wohl eintreten kann, da sich in Folge des starken Glühens viel Alkalisalz mit verflüchtigt hat, so fügt man ihr nochmals wenig Borax zu. Insbesondere wenn man schwefelsauren Baryt angewendet hatte, ist fortgesetztes starkes Erhitzen unerlässlich, da sich der schwefelsaure Baryt bei mässigem Erhitzen unzersetzt im Borax auflöst und beim Erkalten als solcher, natürlich unter anderer Form, auskrystallisirt. Bei im Platintiegel ausgeführten Schmelzversuchen erhielt ich so deutlich erkennbare rhombische Krystalle von schwefelsaurem Baryt; in der Boraxperle erhielt ich, wenn nach dem Zusatz von schwefelsaurem Baryt nicht anhaltend erhitzt wurde, neben den beschriebenen sechsseitigen Tafeln und Sternen meist die in Fig. 8 mit b, c und d bezeichneten Formen. Namentlich die wie aus Draht gestrickt erscheinenden Aggregate d sind höchst charakteristisch für schwefelsauren Baryt. Löst man die mit ihnen beladene Perle in heisser Salzsäure, so hinterlässt sie einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt. Immer verschwinden indessen diese Formen und treten an ihrer Stelle nur die beschriebenen hexagonalen auf, wenn man die Perle nöthigenfalls unter Zusatz von Borax andauernd und stark erhitzt.

Die beschriebenen hexagonalen Krystalle entstehen auch beim Eintragen von alkalifreiem Barythydrat in eine aus reiner Borsäure bestehende Perle, sie sind daher Krystalle eines alkalifreien borsauren Baryts. Neben den vollständig ausgebildeten, klaren und wasserhellen Krystallen treten oft auch trübe Aggregate auf, welche durch eine Aneinanderreihung trigonaler Pyramiden zu entstehen scheinen und oft eine gewisse Aehnlichkeit mit rhombischen Krystallen (Combination zweier Domen) erlangen, dabei aber immer eine sehr deutliche doppelte Schraffirung erkennen lassen, die den bisher beschriebenen wirklichen Krystallen abgeht. Die Gruppe b in Fig. 7 bringt diese Gebilde ungefähr zur Anschauung, wengleich sie vom Lithographen der Originalzeichnung nicht vollkommen entsprechend wiedergegeben sind.

Die im Folgenden zu beschreibenden Krystallformen, welche ebenfalls in der mit Baryt versetzten Boraxperle unter Umständen zu beobachten sind, aber durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Baryt ohne Zusatz von Borax nicht erhalten werden konnten, glaube ich aus eben diesem Grunde vorläufig als einem Doppelsalze von borsauerm Baryt mit borsauerm Natron angehörend ansehen zu müssen, wenngleich ich directe Analysen zur Zeit noch nicht ausgeführt habe.

Schmilzt man äquivalente Mengen von schwefelsauerm Baryt und Borax zusammen und erhitzt vor dem Löthrohr so lange möglichst stark, bis die Flamme nur noch eine schwache Natronreaction zeigt, so erstarrt die Perle beim Erkalten undurchsichtig. Giebt man ihr jetzt nur wenig Borax zu, erhitzt abermals kurze Zeit und lässt langsam erkalten, so erscheinen die bereits beschriebenen hexagonalen wasserhellen Krystalle; vermehrt man den Boraxzusatz successiv, so erhält man zunächst tetragonale und ditetragonale Tafeln, die bisweilen auch zu vollkommen kreisrunden Scheiben abgerundet erscheinen (siehe Fig. 7 Gruppe a); sie kennzeichnen sich durch ihr Verhalten im polarisirten Lichte als optisch einaxig, da nur die zur Oberfläche der Perle schräg liegenden Tafeln zwischen den gekreuzten Nicols hell erscheinen; auch diese Tafeln scheinen wie die vorher erwähnten hexagonalen meist paarweise mit einander verbunden zu sein, wie die von der Seite gesehenen Tafelpaare in der Gruppe a Fig. 7 zeigen. Versetzt man jetzt die Perle mit mehr Borax und bewirkt die Abscheidung von Krystallen in derselben, so treten anscheinend hohle Gebilde auf, die man nicht unzweckmässig als sanduhrähnliche bezeichnen könnte (siehe die Form e, Fig. 7). Trägt man immer mehr und mehr Borax in die Perle ein, so erscheinen endlich Formen, die mit den in Fig. 1 dargestellten, dem neutralen borsauern Natron zukommenden Formen vollkommen übereinstimmen.

Schmilzt man Borax mit kohlen-sauerm Baryt im Verhältniss von zwei Aequivalenten des ersteren zu einem Aequivalent des letzteren zusammen und schmilzt darauf

eine Probe der Masse im Oehr des Platindrahtes zur Perle, so erstarrt dieselbe bei raschem Erkalten vollkommen klar. Wärmt man sie hierauf behutsam an, so entstehen in ihr in reichlicher Menge auf's Vollkommenste ausgebildete hexagonale Krystalle, die sich jedoch von den früher beschriebenen wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie der rhomboedrischen Hemiedrie unterworfen sind, übrigens auch eine eigenthümliche Schraffirung der Flächen und meist eine allerdings sehr schwach gelbliche Färbung zeigen. Fast durchgängig beobachtet man die Combination eines Skalenoeders mit einem Rhomboeder und dem basischen Pinakoid. Das Skalenoeder ist ziemlich lang gestreckt, besonders auffallend aber ist, dass die Pinakoidflächen das Skalenoeder fast durchgängig genau in den Mittelecken abschneiden, so dass die Rhomboederflächen nur als Dreiecke erscheinen, wie der Krystall a in Fig. 14 auf Taf. II zeigt.

Giebt man der Perle, in welcher sich diese rhomboedrischen Krystalle ausgeschieden haben, noch mehr Borax zu, so treten neben den Fig. 1 abgebildeten Formen noch die mit b und c bezeichneten Aggregate in Fig. 14 auf.

Welche Krystalle eine mit Baryt versetzte Boraxperle aber auch zeigen möge, nach fortgesetztem, starken Erhitzen und eventuell (d. h. wenn die Perle bei raschem Erkalten nicht mehr klar erstarren sollte) nach Zusatz von wenig Borax beobachtet man in ihr nur die farblosen, wasserhellen Krystalle der zuerst beschriebenen Reihe, welche Krystalle von borsauerm Baryt sind. Es deutet dies an, dass die unter den in Rede stehenden Umständen krystallisirenden Doppelsalze des borsaueren Baryt mit borsauerm Natron ein borsaueres Natron enthalten, welches reicher an Natron ist, als der Borax und dass dieselben in starker Hitze das überschüssige Natron verlieren, so dass auch nach fernerm Zusatz von Borax nur noch borsaurer Baryt krystallisirt.

Die in Fig. 9 dargestellten Gebilde entstehen beim Eintragen eines Barytsalzes mit flüchtiger Säure in der Phosphorsalzperle und die in Fig. 10, 11 und 12 dar-

gestellten beim Eintragen eines eben solchen Barytsalzes in Perlen, welche aus Gemischen von Borax und Phosphorsalz hergestellt wurden; und zwar beobachtet man die Formen in Fig. 11, wenn etwa gleiche Theile von Boraxglas und geschmolzenem Phosphorsalz (metaphosphorsaurem Natron) zur Perle zusammengeschmolzen wurden, hingegen die in Fig. 12 abgebildeten, wenn die Phosphorsalzperle nur einen geringen Zusatz von Borax erhalten hatte, und endlich die Fig. 10 dargestellten, wenn man der Boraxperle zugleich mit dem Barytsalz wenig Phosphorsalz zusetzte. Die Formen c in Fig. 10 sind aus aneinander gereihten Nadeln bestehende, ringförmige Gebilde, die, von der Seite gesehen, wie d erscheinen, während die Formen der Gruppe a, die besonders schön und zierlich beim Eintragen von phosphorsaurem Baryt in die Boraxperle erhalten wurden, die Form zweier an einander gesetzter Backschüsseln haben und, von der Seite gesehen, wie b erscheinen.

Trägt man endlich in eine Boraxperle neben einem Barytsalz mit flüchtiger Säure etwas Wolframsäure ein, so erhält man, wenn man die Krystallisation je nach der Sättigung nach einem der beschriebenen Verfahren, jedoch unter ausschliesslicher Verwendung der Oxydationsflamme einleitet, die in Fig. 17 auf Taf. II mit a bezeichneten langgestreckten, spindelförmigen Krystalle. Bei einem gewissen Verhältniss von Baryt und Wolframsäure, insbesondere wenn man wolframsauren Baryt (durch Fällung von Chlorbarium mittelst wolframsauren Natrons in der Kälte erhalten) in die Boraxperle einträgt, entstehen jedoch neben quadratischen Tafeln die Fig. 17 dargestellten, complicirteren Formen, die aus zwei unsymmetrischen Hälften bestehen, deren eine aus langgestreckten, stahlblau erscheinenden Nadeln gebildet ist, während die andere massivere, eigenthümlich schraffierte Hälfte eine schwach gelbliche Färbung zeigt. Diese Gebilde sind oft von wunderbar schöner Zartheit und gewähren meist einen überraschenden Anblick.

Kalksalze mit flüchtiger Säure veranlassen in der

Boraxperle, wenn sie in so reichlicher Menge in die letztere eingetragen werden, dass diese bei raschem Erkalten eben nur noch klar erstarrt, beim Wiederanwärmen der Perle oder beim langsamen Abkühlen derselben die Entstehung runder, linsen- oder kugelförmiger, mit radialer Streifung versehener Aggregate, wie solche die Gruppe b in Fig. 19 zeigt; bei schwacher Sättigung der Perle können hingegen durch fortgesetztes schwaches Erwärmen der klar erstarrten Perle mehr oder minder grosse und gut ausgebildete Krystalle von borsauerm Kalk erhalten werden, wie solche in Fig. 15 und 16 dargestellt sind; bei mittlerer Sättigung und angemessen langsamem Erkalten füllt sich die Perle hauptsächlich mit den in Fig. 15 mit c bezeichneten Gruppen von in allen Richtungen durch einander gewachsenen, sehr dünnen Lamellen, die, wie auch die gut ausgebildeten Krystalle, im polarisirten Lichte bei allen Lagen ein sehr schönes Farbenspiel veranlassen. Nähert sich die Perle schon mehr der vollkommenen Sättigung, so entstehen auch trübe Aggregate, deren eins in Fig. 15 mit d bezeichnet ist, die auch vielfach mit denen der Gruppe c in Fig. 19 Aehnlichkeit haben. Die wirklichen Krystalle, welche borsaurer Kalk sind, da man sie auch in einer aus Borsäure und Kalk zusammengesetzten Perle entstehen sieht, sind durchgängig wasserhell. Manche derselben könnte man bei der Betrachtung unter dem Mikroskop für rhombisch halten, allein an der Mehrzahl der Individuen, z. B. an den mit a und b bezeichneten Krystallen, tritt ein Flächenpaar auf, welches seiner Lage nach nur als einer monoklinoeidrischen Hemipyramide angehörend aufgefasst werden kann, und somit die Krystalle als monoklinoeidrische charakterisirt.

Fügt man zu der mit Kalk versetzten Boraxperle wenig phosphorsaures Natron, so erscheinen die Fig. 18 dargestellten Krystalle, denen zum grossen Theil der hexagonale Charakter wohl nicht abgesprochen werden kann. Man beobachtet theils trübe sechsseitige Tafeln a, theils schneefloekenähnliche, sechsseitige Sterne c, theils aber

auch höchst eigenthümliche Aggregate d und e, deren Form oft überraschend an Diatomaceen erinnert. Die mit e bezeichneten Formen wurden insbesondere auch beim Eintragen von phosphorsaurem Kalk oder von natürlichem Phosphorit oder Apatit in der Boraxperle erhalten.

In der Phosphorsalzperle erhält man durch Eintragen eines Kalksalzes mit flüchtiger Säure nicht hexagonale, sondern deutlich ausgebildete, tetragonale Krystalle, welche in Fig. 13 abgebildet sind. Zwischen an der Oberfläche schwimmenden, wasserhellen quadratischen Tafeln a sieht man im Innern der Perle Aggregate b, die ohne Zweifel Aggregate derselben Tafeln sind, aber ebenso wie die beim Baryt erwähnten Aggregate hexagonaler Krystalle oft täuschend die Form rhombischer Krystalle annehmen. Die Aggregate erscheinen zwischen gekreuzten Nicols hell, die Tafeln hingegen dunkel, da sie bei ihrer zur Oberfläche der Perle parallelen Lage von den Lichtstrahlen in der Richtung der optischen Axe durchlaufen werden.

Beim Eintragen von Wolframsäure in die mit einem Kalksalz versetzte Boraxperle erhielt ich spindelförmige Krystalle, welche mit den in Fig. 17 mit a bezeichneten Krystallen von wolframsaurem Baryt bezüglich der Form vollkommen übereinstimmten. Krystalle, die den dort abgebildeten complicirten Formen entsprachen, erhielt ich hier nicht.

Die durch Strontian und seine Verbindungen in der Borax- und Phosphorsalzperle hervorzubringenden Krystalle sind durchgängig mit denjenigen isomorph, welche der Kalk unter gleichen Umständen giebt. Es könnte dies wohl insofern auffallen, als man in Rücksicht auf die natürlich vorkommenden Verbindungen der drei alkalischen Erden wohl geneigt sein könnte, Baryt und Strontian für einander ähnlicher zu halten, als Kalk und Strontian.

Eine z. B. mit schwefelsaurem Strontian versetzte Boraxperle zeigt bei starker Sättigung die in Fig. 19 dargestellten, bei schwacher Sättigung die in Fig. 20 dargestellten Formen. Die beim Kalk erwähnten, in Fig. 15

unter c abgebildeten Gruppen durch einander gewachsener Tafeln treten bei mittlerer Sättigung der Perle auch hier auf. Wenn die Perle so stark gesättigt ist, dass sie bei raschem Erkalten nur eben noch klar erstarrt, so treten beim Anwärmen die in Fig. 19 mit a bezeichneten, fast absolut kugelrunden Formen auf, die an ihrer Oberfläche kaum eine Zeichnung erkennen lassen; bei successiv schwächer werdender Sättigung (nach Zusatz von mehr und mehr Borax zur Perle) verlieren die Formen mehr und mehr von ihrer Kugelgestalt und erscheinen an der Oberfläche radial gestreift, wie die Formen der Gruppe b, gehen dann in die anscheinend rhombisch geformten, trüben Gebilde c über, an deren Stelle bei mehr und mehr abnehmender Sättigung theils die erwähnten durcheinander gewachsenen Tafeln, theils frei ausgebildete Tafeln, wie die in Fig. 20 mit a bezeichneten, auftreten. Wird die mit solchen Tafeln angefüllte Perle wiederholt schwach angewärmt, so wachsen die Tafeln, meist aber nicht gleichmässig, so dass sie darnach in der Regel wie mit Band eingefasst, ähnlich den in Fig. 20 mit b und c bezeichneten Formen erscheinen. Bei sehr schwacher Sättigung der Perle endlich, bei welcher die Krystallisation nur noch sehr langsam erfolgt, treten Krystalle auf, die theils von den in Fig. 15 und 16 abgebildeten Kalkkrystallen nicht zu unterscheiden sind, theils indessen, wie die Krystalle d und e in Fig. 20, mehr lang gestreckt erscheinen und selbst ein mehr nadel-förmiges Ansehen gewinnen. Oft erstrecken sich solche sehr schmale, lange Tafeln fast durch die ganze Breite der Perle. Aehnliches habe ich an den unter Verwendung von Kalk hervorgebrachten Krystallen, die ich immer mehr gleichmässig an Länge und Breite zunehmen sah, nie beobachtet und dürfte daher, wenn man sich mit der Beobachtung der morphologischen Eigenschaften begnügen wollte, das häufige Langgestrecktsein der Strontiankrystalle der einzige Anhaltspunct sein, welcher etwa eine Unterscheidung derselben von den Kalkkrystallen ermöglichen könnte.

In der mit einem Strontiansalz gesättigten Phosphor-

salzperle beobachtete ich neben den in Fig. 21 mit b bezeichneten trüben Aggregaten, deren Form an rhombische Krystalle erinnert, zwar nicht wie in der mit Kalk gesättigten Perle gut ausgebildete quadratische Tafeln, aber doch durchsichtige, fast wasserhelle, nur mit einer eigenthümlichen Zeichnung versehene, achtseitige Tafeln a (Fig. 21), deren tetragonaler Charakter wohl nicht zu verkennen ist.

Auf Zusatz von Phosphorsalz oder Wolframsäure etc. zu der mit Strontian gesättigten Boraxperle traten genau dieselben Erscheinungen ein, wie in der mit Kalk gesättigten Perle.

Beryllerde löst sich in schmelzendem Borax wenig auf. Löst man von ersterer so viel, dass die Perle eben noch klar erstarrt, so wird sie beim Anwärmen gleichmässig trübe; schmilzt man sie hernach wieder klar und setzt sie darauf durch fortgesetztes Behandeln in der äussersten Spitze der Löthrohrflamme längere Zeit der Rothgluth aus, so erkennt man in ihr nach dem Erkalten unter dem Mikroskop theils Gruppen von in allen Richtungen sich kreuzenden Tafeln a, theils einzelne Krystalle b (Fig. 22) von rhombischem Habitus, die jedoch auch einem klinobasischen Krystallsystem angehören können. Dieselben sind namentlich an den Rändern meist so durchsichtig, dass man die sie begrenzenden Kanten bei allen Arten der Beleuchtung, die man wählt, oft kaum erkennen kann.

In der Phosphorsalzperle erhält man durch Sättigen derselben mit Beryllerde die Fig. 23 abgebildeten hexagonalen Krystalle, die einerseits mit den sechsseitigen Tafeln des in der Boraxperle krystallisirten borsauren Baryts, andererseits mit den in Fig. 2 abgebildeten Krystallen von phosphorsaurem Natron grosse Aehnlichkeit haben. Ich hielt es daher nicht für unmöglich, dass die hier zu beobachtenden Krystalle vielleicht auch nur Krystalle eines basischeren phosphorsauren Natrons seien, deren Bildung dadurch herbeigeführt sei, dass die in die Perle eingetragene Beryllerde dem metaphosphorsauren Natron Phosphorsäure entzogen habe. Allein setzt man

der mit den Krystallen beladenen Perle Phosphorsäure zu und behandelt sie darnach kurze Zeit in der Löthrohrflamme, so erscheinen auch die Krystalle wieder. Jedenfalls ist, um das Wiedererscheinen der Krystalle nach dem Phosphorsäurezusatz zu bedingen, ein so anhaltendes, starkes Erhitzen nicht erforderlich, als sich nöthig macht, wenn man der Phosphorsalzperle durch ausschliessliches Erhitzen die Krystallisationsfähigkeit ertheilen will; ich bezweifle daher jetzt nicht, dass die in die Perle eingetragene Beryllerde zur Bildung der bezeichneten Krystalle direct beiträgt.

In der mit Beryllerde gesättigten Boraxperle erhielt ich auf Zusatz von wenig Phosphorsalz die in Fig. 24 dargestellten Krystallaggregate von unzweifelhaft hexagonalem Charakter. Dieselben Formen entstehen, wenn man phosphorsaure Beryllerde in die Boraxperle einträgt.

Thonerde giebt in der Boraxperle neben nadelförmigen Krystallen von borsaurer Thonerde hexagonale Krystalle von Thonerde, welche Fig. 25 (Taf. III) abgebildet sind. Thonerde löst sich schwer und langsam in schmelzendem Borax auf; trägt man jedoch eine nicht zu grosse Menge von Thonerde in die Boraxperle ein und setzt dieselbe längere Zeit dem heissesten Theil der Löthrohrflamme aus, so kann man eine vollkommen klare Perle erhalten. Setzt man jetzt das Erhitzen der Perle fort, so dass sich das Volum derselben in Folge des Verdampfens von Borax vermindert, so beobachtet man bald am äusseren Rande des die Perle umschliessenden Platindrahtes Efflorescensen von Thonerde, die eine solche Härte besitzen, dass sie mit Leichtigkeit Glas ritzen. Erhitzt man die Perle, sobald diese Efflorescensen deutlich sichtbar geworden sind, etwas geringer z. B. dadurch, dass man sie der Wirkung des blauen Flammenkegels aussetzt, so beginnt die Ausscheidung der beiderlei Krystalle im Inneren der Perle. Es scheint, als ob die Entstehung der Krystalle beschleunigt würde, wenn man kleine Theilchen der am Draht sitzenden Efflorescensen in die Perle hineinbläst. Die farblosen nadelförmigen Krystalle von

borsaurer Thonerde lösen sich beim Behandeln der Perle mit concentrirter Salzsäure; die krystallisirte Thonerde widersteht selbstverständlich der Einwirkung derselben. Die Form der ersteren vermochte ich nicht näher zu bestimmen, die krystallisirte Thonerde aber tritt in deutlich erkennbaren, farblosen hexagonalen Tafeln auf, die bis auf die Färbung dem im Karnallit vorkommenden, krystallisirten Eisenoxyd vollkommen gleichen. Vielfach sind an den Thonerdekrystallen wie an den letzteren die Kanten der hexagonalen Tafeln ungleichmässig ausgebildet und oft verschwinden zwei derselben vollkommen, so dass das regelmässige Sechseck in einen Rhombus mit Winkeln von 120° und 60° übergeht.

Das Verhalten der Thonerde in der Phosphorsalzperle ist dem in der Boraxperle vollkommen analog. Man erhält in ersterer beim Eintragen von Thonerde in Salzsäure lösliche Krystallaggregate von phosphorsaurer Thonerde, die Fig. 26 abgebildet sind, oder Krystalle von Thonerde, die mit den in der Boraxperle entstehenden identisch sind. Nur erfolgt die Bildung beiderlei Krystalle nie gleichzeitig, vielmehr entstehen je nach der Behandlung entweder nur die einen oder die anderen.

Löst man eine nicht zu grosse Menge Thonerde in der Phosphorsalzperle möglichst rasch auf und vermeidet dabei, das Erhitzen der Perle länger fortzusetzen als nöthig ist, so bleibt die Perle beim raschen Erkalten klar, aber beim Anwärmen der Perle oder beim langsamen Erkalten derselben (wenn man sie erst einige Zeit in, dann neben die Brennerflamme hält) scheiden sich, sofern die hohe Temperatur während des Lösens der Thonerde nicht allzulange eingewirkt hatte, Krystallaggregate von phosphorsaurer Thonerde in der Perle aus. Wie man in Fig. 26 sieht, bilden dieselben theils aus einer Unzahl kleiner Individuen zusammengesetzte, schneeflockenähnliche Tafeln von der Form regelmässiger Sechsecke, theils sechsstrahlige Sterne, theils auch rosetten- und baumschlagartige Gebilde. — Wird die mit diesen Aggregaten beladene Perle längere Zeit stark erhitzt, so gelingt es sehr häufig nicht

wieder, durch Anwärmen etc. die Krystalle aufs Neue hervorzurufen. Der Grund liegt ohne Zweifel darin, dass die phosphorsaure Thonerde unter den vorliegenden Umständen bei der sehr hohen Temperatur zersetzt wird. Setzt man jetzt aber das sehr starke Erhitzen der Perle fort, so dass dieselbe in Folge der Verdampfung von Phosphorsäure und Natron wesentlich am Volum verliert, so erscheinen schliesslich am äusseren Rande des die Perle umschliessenden Platindrahtes wie bei der Boraxperle Efflorescensen von Thonerde. Erhitzt man von jetzt ab, wie oben, noch einige Zeit schwächer und lässt dann langsam erkalten, so findet man die erkaltete Perle mit hexagonalen Thonerde-Krystallen angefüllt, die zwar sehr dünn und durchsichtig sind, aber oft eine wirkliche Länge von nahe $\frac{1}{10}$ Millimeter erlangen, daher man sie, namentlich wenn man die Perle in heisser Salzsäure löst und den Rückstand auf eine Glasplatte spült, häufig mit blosen Augen erkennen kann. Da die so erhaltenen Krystalle mit den in der Boraxperle entstandenen (Fig. 25 a) vollkommen identisch sind, so sind sie nicht besonders abgebildet worden.

Schmilzt man die mit Thonerde-Krystallen angefüllte Perle wieder mit einem neuen Quantum Phosphorsalz zusammen, so lösen sich die Krystalle wieder auf; bei einem gewissen Zusatz von Phosphorsalz tritt indessen ein Punkt ein, bei welchem die Perle, wenn man sie erkalten lässt, nur unter completer Trübung erstarrt. Vermehrt man jetzt den Phosphorsalzzusatz, bis die Perle wieder klar erstarrt, so erscheinen beim Anwärmen wieder die beschriebenen aus phosphorsaurer Thonerde bestehenden Krystallaggregate.

Zirkonerde giebt in der Boraxperle die Fig. 27 und 28 abgebildeten Formen, wenn die mässig gesättigte Perle, nachdem sie vor dem Löthrohr klar geblasen, einige Zeit der Rothgluth ausgesetzt wird. Wurde dagegen die Perle längere Zeit stärkster Hitze ausgesetzt, so dass beträchtliche Mengen von Borax verdampften und die Perle unmittelbar beim Erkalten Krystalle ausschied, so erhielt

ich die Fig. 29 dargestellten Krystalle oder Aggregate. Fig. 30 zeigt die Krystalle, welche man durch Eintragen von Zirkonerde in die Phosphorsalzperle erhält; dieselben sind offenbar reguläre Würfel, da sie sich bei allen Lagen im polarisirten Lichte indifferent erweisen.

Da ich oben die Formen beschrieben habe, welche mehrere wolframsaure Salze in der Boraxperle liefern, so glaubte ich hier auch den Beweis geben zu sollen, dass jene Formen nicht Krystalle von Wolframsäure sind, und deshalb sind in Fig. 31 die Krystalle abgebildet, welche Wolframsäure allein in der Boraxperle hervorbringt. Neben Gruppen durchsichtiger Tafeln wurden säulenförmige Krystalle beobachtet, die offenbar dem rhombischen System (Combination von Prisma und einem Doma) angehören; auch traten tafelförmige, trübe Aggregate auf.

Die Oxyde des Cers und deren Verbindungen mit flüchtigen Säuren bringen in der Boraxperle die Fig. 32 und 33 abgebildeten Formen hervor. Wird die mit einem Oxyd des Cers versetzte Boraxperle in der Oxydationsflamme behandelt, so erstarrt sie zwar, sofern die Sättigung eine nicht allzu starke ist, bei raschem Erkalten zu einem völlig durchsichtigen, gelben Glase, wird jedoch selbst bei schwacher Sättigung beim Wiedererwärmen trübe. Wird die so getrübe Perle so lange in der Oxydationsflamme behandelt, bis sie eben wieder klar geworden ist, und darnach in der minder heissen äussersten Spitze der Oxydationsflamme solange fort erhitzt, bis sie sich aufs Neue zu trüben beginnt, so erkennt man in ihr unter dem Mikroskop die in Fig. 32 mit a bezeichneten undurchsichtigen, braun gefärbten Krystallaggregate, welche bisweilen viereckig sind, häufiger aber die Form regelmässiger Sechsecke oder sechseckiger Sterne besitzen und oft ähnlich wie Hefenzellen an einander gereiht sind. Das Auftreten dieser Formen gestattet das Cer von Didym und Lanthan zu unterscheiden, welche letztere bei gleicher Behandlung der Perle entsprechende Formen nicht geben.

Wird eine mit einem Oxyd des Cers in reichlicher Menge versetzte Boraxperle in der Reductionsflamme klar

geblasen, und setzt man sie darauf kurze Zeit geringerer Hitze aus, indem man sie je nach dem Grade der Sättigung entweder in den äussersten Mantel einer nicht russenden Brennerflamme oder dicht neben dieselbe hält, so entstehen die Fig. 32 dargestellten schneeflockenähnlichen Gebilde, die jedoch dadurch besonders charakterisirt sind, dass sie nicht wie die wirklichen Schneeflocken die Form regelmässiger Sechsecke besitzen, sondern siebeneckig erscheinen, indem nur die eine Ecke des Sechseckes abgestumpft ist. Durch die Güte des Herrn Medicinalrath Wöhler wurde mir eine ziemliche Anzahl auf verschiedenem Wege dargestellter, sehr reiner Cerpräparate zur Disposition gestellt. Bei der Prüfung derselben zeigte nur ein einziges vollkommen ausgebildete Sechsecke ohne die charakteristische Abstumpfung der einen Ecke. Diese Sechsecke erscheinen dann zum Theil wie die in Fig. 23 mit b bezeichneten, waren jedoch meist in der Richtung der einen Diagonale etwas lang gestreckt.

Wird eine mit einer Cerverbindung stark gesättigte Boraxperle in der Reductionsflamme klar und farblos geblasen, und darauf durch rasches Erkaltenlassen in ein durchsichtiges Glas verwandelt, so wird auch dieses beim Anwärmen getrübt. Wird die trübe Perle hierauf in der Reductionsflamme bis zum eben beginnenden Klarwerden behandelt und darauf bis zur beginnenden Krystallisation z. B. durch Einführen in den heisseren Theil einer gewöhnlichen Brennerflamme einer niedrigeren, aber immerhin ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt, so entstehen die Fig. 33 abgebildeten, schwer definirbaren, aber höchst charakteristischen Formen.

Didym und Lanthan verhalten sich in der Boraxperle dem Cer sehr ähnlich, nur geben sie bei der Behandlung der Perle in der Oxydationsflamme die in Fig. 32 mit a bezeichneten, kleinen undurchsichtigen, braun gefärbten sechsseitigen Tafeln und Sterne nicht, vielmehr giebt die mit einer Didym- oder Lanthanverbindung versetzte Boraxperle, sie möge in der Oxydations- oder in der Reductionsflamme behandelt worden sein, nur

die Fig. 32 abgebildeten, schneeflockenähnlichen Aggregate oder die Fig. 33 dargestellten Formen; und zwar entstehen die ersteren, wenn die Krystallisation bei milder hoher, die letzteren, wenn die Krystallisation bei höherer Temperatur erfolgt.

In einer Substanz, welche so wenig Didym enthält, dass sie einer Boraxperle keine Spur einer violetten Färbung ertheilt, kann man, wie ich mich überzeugt habe, das Didym an den dasselbe charakterisirenden Absorptionstreifen mit Leichtigkeit noch erkennen, wenn man die mit der Substanz gesättigte Boraxperle so vor den Spalt eines Spectralapparats bringt, dass der Brennpunkt derselben auf den Spalt fällt. Unter Zuhülfenahme dieser Reaction kann man Cer, Lanthan und Didym durch ihr Verhalten in der Boraxperle wie folgt unterscheiden. Cer ist, abgesehen von der Färbung, die es der Boraxperle ertheilt, durch die mittelst der Oxydationsflamme hervorzurufenden, in Fig. 32 mit a bezeichneten Formen, Didym hingegen durch das Verhalten der Perle im Spectralapparat charakterisirt, während das Auftreten der schneeflockenähnlichen Aggregate und der in Fig. 33 abgebildeten Formen bei mehr oder minder vollständig negativem Ergebniss der Prüfung auf Cer und Didym einen sicheren Nachweis des Lanthans gewährt. Neben viel Cer und Didym ist das Lanthan auf diese Weise allerdings nicht zu erkennen.

Ich habe mit günstigem Erfolg noch eine grosse Anzahl anderer Metalloxyde auf dem in Rede stehenden Wege der Prüfung unterworfen. Das hier Mitgetheilte möge indessen genügen, um von der Brauchbarkeit der Methode ein Bild zu geben. Durch einen Umstand ist allerdings die allgemeine Verwendbarkeit derselben wesentlich beschränkt, nämlich dadurch, dass die Formen, welche eine Erde oder ein Metalloxyd giebt, durch das gleichzeitige Vorhandensein eines anderen Metalloxyds wesentlich modificirt werden können. Um dies darzulegen, sind in Fig. 34 bis 36 die Formen dargestellt, welche in der

Boraxperle nach dem Eintragen eines Gemenges von Kalk und Magnesia zu beobachten sind. Eine mit normalem Dolomit gesättigte Perle liefert nicht die Fig. 3 abgebildeten Aggregate der borsaurigen Magnesia neben den Fig. 15 dargestellten Krystallen von borsaurigem Kalk, sondern die Fig. 34 dargestellten Formen, und überwiegt in einem Gemenge von Kalk und Magnesia der Kalk, so entstehen beim Eintragen desselben in die Boraxperle die in Fig. 35 dargestellten Formen, während die Fig. 36 abgebildeten auftreten, wenn in einem gleichen Gemenge der Magnesiagehalt überwiegt. Wenngleich daher das Auftreten der einen oder der anderen Form in vielen Fällen einen sicheren Nachweis für das Vorhandensein der einen oder der anderen Substanz darbietet, so wird doch der Beweis für die Abwesenheit eines bestimmten Metalloxyds in einer zu prüfenden Substanz auf diesem Wege nur in äusserst seltenen Fällen zu führen sein. Eben so wenig wird das Auftreten einer noch nicht beobachteten Krystallform einen Schluss auf das Vorhandensein eines der Prüfung noch nicht unterworfenen Metalles gestatten.

Erklärung der Figurentafel I bis III.

Taf. I.

- Fig. 1. Boraxperle mit kohlensaurem Natron.
 2. Phosphorsalzperle mit kohlensaurem Natron.
 3. Boraxperle mit Magnesiasalzen mit flüchtiger Säure.
 4. Phosphorsalzperle mit Magnesiasalzen mit flüchtiger Säure.
 5. Boraxperle mit Magnesiasalzen mit flüchtiger Säure und phosphorsaurem Natron.
 6. Boraxperle mit Serpentin.
 7. Boraxperle mit Barytsalz mit flüchtiger Säure.
 8. Boraxperle mit schwefelsaurem Baryt.
 9. Phosphorsalzperle mit Barytsalz mit flüchtiger Säure.
 10. Boraxperle mit Barytsalz mit flüchtiger Säure und wenig phosphorsaurem Natron.

480 Wunder: Bildung von Krystallen etc.

11. Perle aus einem Gemenge von Phosphorsalz und Borax mit Barytsalz mit flüchtiger Säure.
12. Phosphorsalzperle mit Barytsalz mit flüchtiger Säure und wenig phosphorsaurem Natron.

Taf. II.

- Fig. 13. Phosphorsalzperle mit schwefelsaurem Kalk.
14. Boraxperle mit kohlen-saurem Baryt.
 15. Boraxperle mit Kalksalz mit flüchtiger Säure.
 16. do. do.
 17. Boraxperle mit wolframsaurem Baryt.
 18. Boraxperle mit phosphorsaurem Kalk.
 19. Boraxperle mit Strontiansalz mit flüchtiger Säure.
 20. do. do.
 21. Phosphorsalzperle mit Strontiansalz mit flüchtiger Säure.
 22. Boraxperle mit Beryllerdesalz mit flüchtiger Säure.
 23. Phosphorsalzperle mit Beryllerdesalz mit flüchtiger Säure.
 24. Boraxperle mit Beryllerdesalz mit flüchtiger Säure und phosphorsaurem Natron.

Taf. III.

- Fig. 25. Boraxperle mit Thonerde.
26. Phosphorsalzperle mit Thonerde.
 27. Boraxperle mit Zirkonerde.
 28. do. do.
 29. do. do.
 30. Phosphorsalzperle mit Zirkonerde.
 31. Boraxperle mit Wolframsäure.
 32. Boraxperle mit Ceroxyd.
 33. do. do.
 34. Boraxperle mit Dolomit.
 35. do. mit Dolomit und Kalk.
 36. do. mit Dolomit und Magnesia.
-

TAF I.



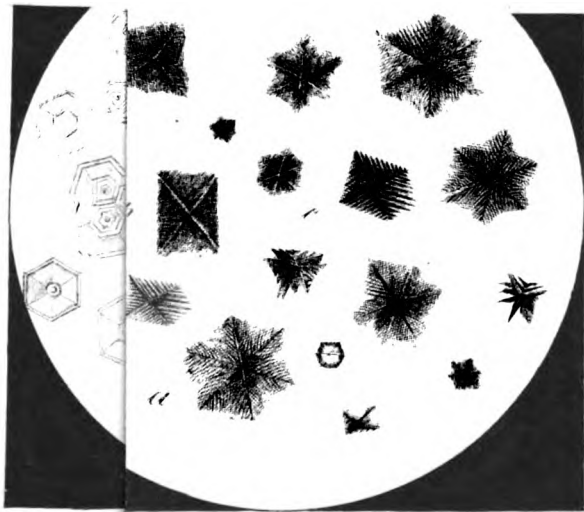


Fig 24.

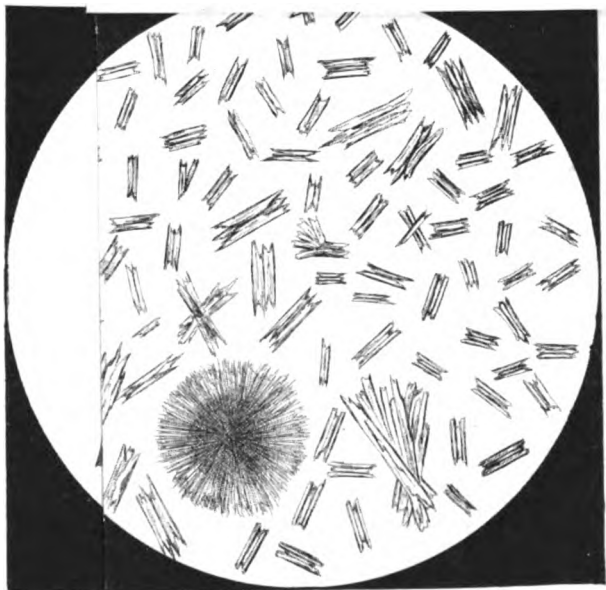


Fig. 36.