

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

**GEGRÜNDET**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**

---

**HUNDERT UND FÜNFZEHNTER BAND.**

---

**LEIPZIG, 1873.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.**

CPm 127

**JOURNAL**  
von  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

**HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT**

**VON**

**HERMANN KOLBE.**

---

**BAND 7.**

---



---

**LEIPZIG, 1873.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

# INHALT

## des siebenten Bandes.

(Neue Folge.)

### Erstes Heft.

(28. Februar.)

	Seite
Dr. Clemens Winkler: Ueber die chemische Constitution einiger neuer Uranmineralien .....	1
C. Roessler: Beiträge zur Kenntniss des Indiums.....	14
R. Fresenius: Analyse des Stahlbrunnens zu Homburg vor der Höhe.....	20
E. Reichardt: Wie muss gutes Trinkwasser beschaffen sein?	26
Dr. Carl Aaby: Ueber die Metamorphose der Knochen	37
Fr. v. Kobell: Ueber den neueren Montebrasit von Descloizeaux (Hebronit).....	46

### Zweites Heft.

(1. April.)

Fr. v. Kobell: Ueber den neueren Montebrasit von Descloizeaux (Hebronit) (Schluss).....	49
Derselbe: Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie.....	50
F. Fischer: Bestimmungen der Salpetersäure im Brunnenwasser mit Indigo.....	57
Th. Scheerer und E. Dräxsel: Künstliche Darstellung von Flusspath und Schwerspath.....	63
Dr. E. Fleischer: Ueber eine sehr einfache, rasch arbeitende Filtrirvorrichtung nach Bunsen'schem Princip	75
A. Weddige: Ueber einige Derivate des Cyankohlensäureäthers .....	79
Th. Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.....	82

### Drittes Heft.

(1. Mai.)

	Seite
Th. Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper (Schluss)	97
A. Weddige: Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf aromatische Nitrile.....	99
A. Geuther und F. Brockhoff: Ueber die Einwirkung einiger Chloride auf Natriumalkoholat .....	101
H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der elementaren Moleküle.....	119
H. Laspeyres: Bemerkungen über den Maxit und Leadhillit aus Sardinien.....	127
Dr. Clemens Winkler: Ein technischer Beitrag zur deutschen Münzfrage.....	132
Dr. G. Aarland: Elektrolyse der Citracon- und Mesaconsäure.....	142

### Viertes Heft.

(1. Juni.)

Dr. G. Aarland: Elektrolyse der Citracon- und Mesaconsäure (Schluss).....	145
Prof. Dr. K. Haushofer: Ueber eine mechanische Trennung zusammenkrystallisirter Körper.....	147
Theodor Petersen: Ueber den Basalt und Hydrotachylit von Rossdorf bei Darmstadt.....	153
T. Morawski: Ueber die Monochloritamsäure.....	158
Ernst Schultze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfettes	163
F. Petersen und F. Soxhlet: Ueber die Zusammensetzung des Knorpels vom Haifisch.....	179
Dr. E. v. Meyer: Ueber die Quellengase des Inselbads (bei Paderborn) und deren Verwendung zur Inhalation	181
R. Fresenius: Analyse der Carls-Quelle zu Bad Helms- stedt.....	191

### Fünftes und sechstes Heft.

(1. Juli.)

R. Fresenius: Analyse der Carls-Quelle zu Bad Helms- stedt (Schluss).....	193
Prof. J. Seegen und Dr. J. Nowak: Ueber Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Albuminate.....	200



	Seite
R. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.....	214
Dr. A. Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.....	228
O. Bach: Ueber das Solanin.....	248
F. Salomon: Ueber geschwefelte Chlorkohlensäureäther...	252
Berthelot: Ueber die ätherschwefelsauren Salze.....	258
H. Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung...	266
E. Millon: Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen der chemischen Affinität.....	269
Franz von Kobell: Ueber den Kjerulfsin, eine neue Mi- neralpecies von Bamle in Norwegen.....	272
Derselbe: Ueber den Wagnarit.....	275
H. Laspeyres: Hygrophilit, ein neues Mineral in der Pinit- Gruppe.....	278

### Siebentes Heft.

(1. August.)

H. Laspeyres: Hygrophilit, ein neues Mineral in der Pinit- Gruppe (Schluss).....	289
William Hartenstein: Beitrag zur Frage über die che- mische Constitution einiger Glycerinderivate.....	295
A. d. Wurtz: Neue Untersuchungen über das Aldol.....	318
H. Kolbe: Bemerkungen zu obiger Abhandlung.....	327
Constantin Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure.....	329

### Achstes Heft.

(1. September.)

Constantin Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Schluss)...	337
Heinrich Struve: Ueber die Einwirkung des Zinks auf Blutlösungen (vorläufige Notiz).....	346
Prof. Dr. V. Wartha: Chemische Mittheilungen:	
I. Ueber den Zuckergehalt vergobrener Weine und über die optische Bestimmungsmethode desselben	350
II. Analyse des Nienhaus'schen Kaffee-Extractes...	356
L. Vogt: Bestimmung des Sauerstoffs in den aus den Blei- kammern entweichenden Gasen.....	358
H. Ritthausen und Dr. R. Pott: Untersuchungen über Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd.....	361

	Seite
H. Ritthausen: Notiz über die Asparagin-ähnliche Substanz im Wickensamen.....	374
B. Budde: Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor.....	376

### Neuntes und zehntes Heft.

(31. October.)

B. Budde: Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor (Schluss).....	385
H. Hlasiwetz und J. Habermann: Ueber die Proteinstoffe.....	397
Rich. Maly und Jul. Donath: Beiträge zur Chemie der Knochen.....	413
C. Göpner: Ueber das Wesen des Bleichkalkes.....	441
W. Wolters: Qualitative und quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure.....	468
Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. Wiedemann:	
1) Einwirkung von Phosphorchlorür und von Benzoylchlorid auf Rhodankalium von L. Lössner (vorl. Notiz).....	474
2) Zur Kenntniss des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks von Alfred Kretzschmar.....	474
3) Darstellung des geschwefelten Allophansaureäthers $\begin{array}{l} \text{NH} \text{CONH}_2 \\ \text{COOSC}_2\text{H}_5 \end{array}$ von B. Peitzsch und F. Salomon.....	477
R. Preibisch: Ueber Nitrocarbol (vorl. Mittheilung).....	480

# Ueber die chemische Constitution einiger neuer Uranmineralien;

von

Dr. Clemens Winkler.

Gegen Ende des Jahres 1871 wurde auf der Grube „Weisser Hirsch“ bei Schneeberg ein Anbruch gemacht, welcher, ausser bereits bekannten, eine Anzahl neuer Uranmineralien von scharf ausgeprägtem Charakter an's Licht förderte. Von Seiten des Herrn Professors Dr. A. Weissbach in Freiberg, welcher deren mineralogische Bestimmung vornahm, erging darauf an mich die willkommene Aufforderung, gedachte Vorkommnisse der chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Publikation der beiderseitig erlangten Resultate hat sich länger verzögert als sich anfänglich erwarten liess, und die Ursache hiervon ist hauptsächlich darin zu suchen, dass die zweifellose Ausmittelung der chemischen Constitution wiederholte Analysen jener Mineralien nothwendig machte, das hierzu erforderliche Material aber, trotz des quantitativ beträchtlichen Vorkommens, nicht leicht in voller Reinheit zu beschaffen war, wenn anders man nicht mineralogisch werthvolle Exemplare diesem Zwecke opfern wollte. Dieser Materialmangel verlangsamte die Arbeit nicht allein, er erschwerte sie auch, namentlich da wo es galt, in 0,1 bis 0,2 Grm. Substanz eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Stoffen quantitativ zu bestimmen.

Die Formelaufstellungen erfolgten, einestheils in der dualistischen Weise, andernteils wurde versucht, den moderneren Anschauungen der Chemie hierüber Rechnung

## 2 Winkler: Ueber die chemische Constitution

zu tragen. Für die eine, wie die andere dieser Schreibweisen galt das Atomgewicht  $U=120$ ; es schien aber auch geboten, dem neuerdings von Rammelsberg<sup>1)</sup> befürworteten Vorschlage Mendelejeff's gemäss, vergleichsweise eine Verdoppelung dieses Atomgewichts eintreten zu lassen und  $U=240$  zu setzen. Mit dieser Annahme tritt das Uran aus der Eisengruppe in die Chromgruppe über, und die Formeln verschiedener Uranverbindungen, vergleichend zusammengestellt, lauten für:

	$U=120$	$U=240$
Uranoxydul	UO	$UO_2$
Uranoxyd } (Uranyl oxyd) }	$U_2O_3 = (U_2O_2)O$	$UO_2 = (UO_2)O$
Schwefelsaures Uran- } oxyd (Uranylsulfat) }	$(SO_2)'' \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} UO$ $(NO_2)O(UO)$	$(SO_2)'' \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} (UO_2)''$ $(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} (UO_2)''$
Salpetersaures Uran- } oxyd (Uranylnitrat) }	$(NO_2)O(UO)$	$(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} (UO_2)''$

Die Stoffe, um deren Bestimmung es sich bei Ausführung der verschiedenen Analysen handelte, waren in der Hauptsache Wasser, Uranoxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Kalk, Arsensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure; in untergeordnetem Maasse, als zufällige Beimengung traten ausserdem zuweilen auf: Eisenoxyd (als Eisenocker), Kobaltoxyd, Calciumcarbonat und Bergart. Da die Mehrzahl der genannten Hauptbestandtheile in jedem der fraglichen Mineralien vertreten war, so dürfte es genügen, den Untersuchungsgang im Allgemeinen zu beschreiben.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte durch gelindes Glühen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz bis zum Eintritt constanten Gewichts. Der Glührückstand wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung beim Vorhandensein von Kieselsäure oder Bergart im Wasserbade zur Trockne gedampft, das Zurückbleibende mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, in Wasser aufgenommen

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 5, 1003.

und die Lösung filtrirt. Die erhaltene Kieselsäure wurde nach dem Auswaschen gegläht und gewogen.

Das Filtrat, welchem, um die Ausscheidung von basischem Wismuthsalz zu verhüten, wenn nöthig, gleich anfänglich etwas Essigsäure zugesetzt worden war, wurde hierauf mehrere Stunden lang, erst bei 70°, dann bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff behandelt und bis zur völligen Abscheidung des Arsens in gelinder Wärme stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag, aus Schwefelwismuth, Schwefelkupfer und Schwefelarsen, oder auch aus einem oder zweien dieser Sulfide bestehend, ward nach Filtriren und Auswaschen mit einer Auflösung von Kaliumhydrosulfid behandelt und auf solche Weise das Schwefelarsen in Lösung gebracht. Die Lösung ward mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert, im Wasserbade abgedampft und das Schwefelarsen mit rauchender Salpetersäure oxydirt, worauf die Ausfällung der Arsensäure durch ammoniakalische Magnesiainxtur erfolgte. Nach 12stündigem Stehen ward der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, bei 110° getrocknet und unter Anbringung der von Fresenius vorgeschriebenen Correctur gewogen. Die im Rückstande verbliebenen Schwefelmetalle — Schwefelkupfer und Schwefelwismuth — wurden durch Salpetersäure oxydirt, die erhaltene Lösung durch Natriumcarbonat alkalisch gemacht und darauf mit reinem Cyankalium erwärmt. Dadurch ging das vorhandene Kupfer in Lösung, während Wismuth sich als kohlen-saures Salz abschied; man löste dasselbe in Salpetersäure und fällte es durch Digestion mit kohlen-saurem Ammon auf's Neue aus, worauf es durch Glühen in Wismuthoxyd übergeführt und gewogen wurde. Die alkalische Cyankupferlösung dagegen wurde nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt und der erhaltene Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrom in wägbares Kupfersulfür übergeführt.

Die ursprüngliche Lösung enthielt nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff noch Uran, Eisen, Kobalt, Kalk und Phosphorsäure, oder doch einzelne dieser Stoffe.

#### 4 Winkler: Ueber die chemische Constitution

Sie wurde vorerst durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit und sodann durch Zusatz von etwas Kaliumchlorat oxydirt. Durch Versetzen der Flüssigkeit mit Chlorammonium und Ammoniak fiel entweder reines Uranoxyd, welches ausgewaschen und durch Glühen in wägbares Uranoxydul übergeführt wurde, oder wenn ausserdem Eisen, Phosphorsäure, Kobalt und Kalk vorhanden waren, so gingen erstere völlig, letztere zum Theil mit in den Niederschlag über. In diesem Falle wurde das Filtrat einstweilen bei Seite gestellt, der Niederschlag aber nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter abgenommen, dieses verbrannt, das Ganze in einem Platintiegel in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung abgedampft. Den Rückstand nahm man in wenig Wasser auf, setzte Natriumcarbonat in Ueberschuss, sowie etwas Cyankalium zu, dampfte nochmals zur Trockne und erhitzte den Tiegelinhalt zum beginnenden Schmelzen. Auf diese Weise wurde die Phosphorsäure in lösliches Natriumphosphat übergeführt und konnte nach dem Auslaugen der Schmelze in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat gewogen werden.

Den so erhaltenen phosphorsäurefreien Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Uranoxydul und Eisen bestand, löste man in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, vereinigte die erhaltene Lösung mit dem Filtrat, welches bei der Fällung mit Ammoniak erhalten worden war, und versetzte das Ganze mit frisch bereitetem Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Hierdurch wurden die Sulfide von Uran, Eisen und Kobalt zur Abscheidung gebracht, während der vorhandene Kalk in Lösung blieb. Nach hinlänglichem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat mit oxalsaurem Ammon gefällt und der Niederschlag unter Beobachtung der bekannten Regeln in Calciumcarbonat übergeführt, welches gewogen wurde.

In dem durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage galt es nun noch, Uran von Eisen und Kobalt zu trennen. Zu dem Ende oxydirte man ihn durch Rösten, löste ihn in Chlorwasserstoffsäure unter Zufügung von etwas

Kaliumchlorat, übersättigte die Lösung mit kohlensaurem Ammon und fügte auf's Neue Schwefelammonium zu. Hierbei wurden nur Eisen und Kobalt als Sulfide gefällt, während alles Uran in Lösung blieb. Nach dem Filtriren wurde diese mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, abgedampft, mit Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Den erhaltenen Niederschlag von Uranoxydammoniak wusch man mit salmiakhaltigem Wasser aus, trocknete das Filter, behandelte den trocknen Niederschlag nochmals mit reinem Wasser, um den anhaftenden Salmiak zu beseitigen, und verwandelte ihn durch Glühen in Uranoxydoxydul.

Die verbliebenen Schwefelmetalle — Schwefel Eisen und Schwefelkobalt — endlich wurden in Lösung gebracht, diese durch Kaliumchlorat oxydirt und das Eisenoxyd in bekannter Weise als basisches Salz abgeschieden, welches nach nochmaligem Lösen und Füllen mit Ammoniak gewogen wurde. Das Kobalt fällte man durch Kaliumhydroxyd und reducirte es im Wasserstoffstrome zu Metall.

Die Resultate, welche die in solcher Weise ausgeführten Analysen der neuen Schneeberger Uranmineralien ergeben haben, sind in Nachfolgendem zusammengestellt. Es ist dazu nur noch zu bemerken, dass etwa vorhandenes Eisen jederzeit als mechanisch anhaftender Eisenocker vorhanden war und demgemäss in Rechnung gebracht wurde. Ebenso machten sich in einigen Fällen Einnengungen von Kalkspath bemerklich, denen zufolge der gefundene Kalk als Carbonat aufgeführt werden musste.

### I. Uranosphärit.

Die ziegelrothen, halbkugligen Zusammenhäufungen des Uranosphärits decrepitiren beim Erhitzen und zerfallen zu einer Menge seidenglänzender Krystallnadeln von völlig gleichartigem Ansehen und von vorübergehend brauner Farbe. Aus dieser Erscheinung dürfte hervorgehen, dass die rothen Warzen dieses Minerals nicht durch Uebereinanderlagerung verschiedener Verbindungen gebildet worden sind, wie man eine Zeit lang anzunehmen geneigt war, sondern dass sie aus einer concentrischen Zusammen-

## 6 Winkler: Ueber die chemische Constitution

häufung gleichartiger Krystalle bestehen, deren Zusammensetzung aus den nachstehenden Analysen ersichtlich ist.

Diese Analysen, welche theils mit minder reinem (I), theils mit völlig reinem (II) Material ausgeführt wurden, ergaben Folgendes:

	I.	II.
Uranoxyd	= 48,79	50,88
Wismuthoxyd	= 38,89	44,34
Wasser	= 4,84	4,75
Kobaltoxyd	= 4,22	—
Eisenoxyd	= 2,75	—
Calciumcarbonat	= 1,15	—
Arsensäure	= 1,82	—
Quarz	= 1,05	—
	<hr/>	<hr/>
	98,01	99,97

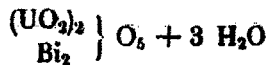
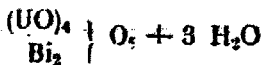
Nach Abzug der bei Analyse I eingeklammerten Bestandtheile, welche offenbar Verunreinigungen sind, und Umrechnung des Restes auf 100, erhält man folgende Zusammensetzung:

	At. G.	berechnet:	gefunden:	
			I.	II.
2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 576,0	52,65	50,32	50,88
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 464,0	42,41	44,12	44,84
3 H <sub>2</sub> O	= 54,0	4,94	5,58	4,75
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1094,0	100,00	100,00	99,97

Hiernach ist die dualistische Formel des Uranosphürits:



Die typische:



### II. Walpurgin.

Setzt man die Krystalle der Walpurgins der Glühhitze aus, so nehmen sie braune Farbe an, welche beim Erkalten in ein dunkles Pomeranzengelb übergeht. Dabei macht sich weder Decrepitation bemerklich, noch verändern



die Krystalle ihre Form, noch büßen sie an Glanz ein. Beim Auflösen derselben in Salpetersäure bleibt ein weißer Rückstand von arsensaurem Wismuthoxyd, welcher bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in Lösung übergeht.

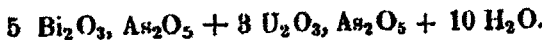
Die Zusammensetzung des Walpurgins wurde gefunden, wie folgt:

	I.	II.
Wismuthoxyd =	61,43	59,34
Uranoxyd =	20,29	20,54
Arsensäure =	11,88	13,08
Wasser =	4,32	4,65
	<hr/> 97,92	<hr/> 97,56

Dies entspricht:

Atomgew.	Ber.	Gefunden.	
		I	II.
5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2820,0	60,67	61,43	59,34
2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 864,0	22,59	20,29	20,54
2 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 460,0	12,08	11,88	13,08
10 H <sub>2</sub> O = 180,0	4,71	4,32	4,65
	<hr/> 3824,0	<hr/> 97,92	<hr/> 97,56

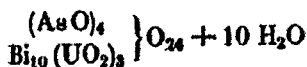
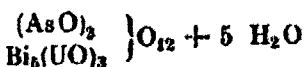
Somit ist die dualistische Formel des Walpurgins:



Die typische:

$$U = 120$$

$$U = 240$$



### III. Trögerit.

Die gelben Krystalle des Trögerits nehmen beim Erhitzen, unter Wasserabgabe und ohne Veränderung der Form, vorübergehend goldbraune Färbung und starken Glanz an. Nach dem Erkalten erscheinen sie wieder gelb, doch ist dieses Gelb von dem des ursprünglichen Minerals etwas verschieden. Der geglähte Trögerit zerfällt beim Befechten mit Wasser in eine Menge kleiner, schimmernder Blättchen, wobei sich ein schwaches Geräusch und geringe Wärmeentwicklung bemerkbar macht.

Das Material, welches zur Analyse diente, konnte nur in einem Falle als vollkommen rein betrachtet werden (III).

## 8 Winkler: Ueber die chemische Constitution

während bei anderen Untersuchungen (I und II) geringe fremdartige Beimengungen nicht zu besichtigen waren.

	I.	II.	III.
Uranoxyd	= 59,78	59,90	63,76
Arsensäure	= 17,89	17,80	19,64
Wasser	= 17,03	17,81	14,81
Wismuthoxyd	= 0,74	2,21	—
Kupferoxyd	= 0,56	—	—
Kobaltoxyd	= Spor	1,46	—
Bergart	= 1,89	0,99	—
	97,14	99,65	98,21

Der Wassergehalt, welcher bei den Analysen I und II gefunden wurde, dürfte etwas zu hoch sein und gehört wahrscheinlich zum Theil den Verunreinigungen des Minerals an.

Bringt man die eingeklammerten Bestandtheile, als fremdartige, in Abzug und berechnet den Rest auf 100, so erhält man:

Atomgew.	Ber.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
3 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 864,0	65,95	63,44	62,42	63,76
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 230,0	17,58	18,48	18,89	19,64
12 H <sub>2</sub> O = 216,0	16,49	18,08	18,75	14,81
	1310,0	100,00	100,00	98,21

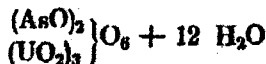
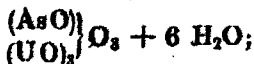
Dies ergibt die dualistische Formel



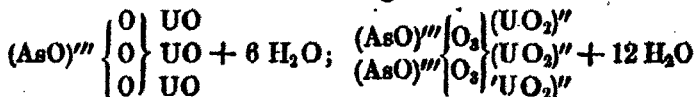
oder die typische:

$$\text{U} = 120$$

$$\text{U} = 240$$



oder nach Kolbe's Betrachtungsweise:



### IV. Zeunerit.

Das ziemlich verbreitete Vorkommen von Kupfererz im Erzgebirge hatte ursprünglich zu der Meinung Anlass

gegeben, dass die prächtigen grünen Krystalle, welche der oben gedachte Anbruch mit zu Tage förderte, jene seit Langem bekannte phosphorsaure Verbindung seien, bis paragenetische Verhältnisse Weisbach auf die Idee führten, dass man es hier mit einem neuen Mineral und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem dem Kupferuranit entsprechenden arsensauren Salze zu thun habe. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung vollkommen, denn es ergab sich, dass das neue Mineral, welches den Namen Zeunerit erhielt, folgende Zusammensetzung habe:

Kupferoxyd	=	7,49
Uranoxyd	=	55,86
Arsensäure	=	20,94
Wasser	=	15,68
		99,97

Phosphorsäure fehlte vollständig.

Vorstehender Befund stimmt nahe mit der Berechnung überein, wie sich aus der nachfolgenden Zusammenstellung ergibt:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
CuO	= 79,4	7,71	7,49
2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 576,0	65,95	55,86
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 230,0	22,86	20,94
8 H <sub>2</sub> O	= 144,0	13,98	15,68
	<u>1029,4</u>	<u>100,00</u>	<u>99,97</u>

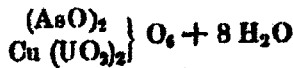
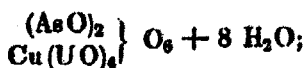
Hieraus ergibt sich die Formel des Zeunerits, derjenigen des Kupferuranits analog, wie folgt:



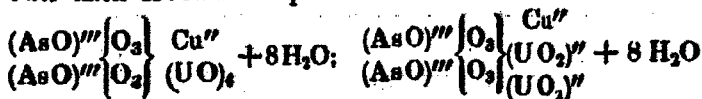
Dies ist nach typischer Schreibweise:

$$\text{U} = 120$$

$$\text{U} = 240$$



oder nach Kolbe's Copulationstheorie:



## 10 Winkler: Ueber die chemische Constitution

Nachdem solohergestalt die chemische Zusammensetzung des Minerals festgestellt und dasselbe als neue Species erkannt worden war, handelte es sich darum, die Frage zu erörtern, ob der gewöhnliche Kupferuranit auch wirklich die reine phosphorsaure Verbindung, oder ob er arsensäurehaltig, ja vielleicht gar mit dem Zeunerit identisch sei? Es wurde desshalb der besonders schöne und charakteristische Kupferuranit von Redruth in England der Untersuchung unterworfen.

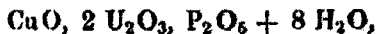
Sein Verhalten beim Erhitzen war demjenigen des Zeunerits völlig gleich, denn die Krystalle des einen, wie des anderen, nahmen in der Wärme unter Wasserabgabe hellere, mehr in's Bräunlichgelbe ziehende Farbe und Goldreflex an. Ebenso waren beide in Säuren äusserst leicht löslich und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Kupferuranits machte sich, nach Ausfällung des Kupfers, ebenfalls eine, wenn auch spärliche Abscheidung von Arsensulfid bemerkbar. Die quantitative Bestimmung ergab, dass ein Theil der vorhandenen Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten ist und dass das Mineral folgende Zusammensetzung hat:

	I.	II.
Kupferoxyd =	8,07	8,18
Uranoxyd =	62,10	60,71
Phosphorsäure =	13,91	13,54
Arsensäure =	3,10	3,24
Wasser =	15,01	15,36
	<u>102,19</u>	<u>100,98</u>

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der berechneten Zusammensetzung des Kupferuranits, so erhält man:

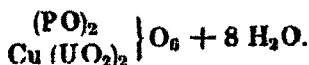
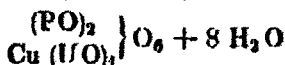
Atomgew.	Ber.	Gef.	
		I.	II.
CuO = 79,4	8,44	8,07	8,18
2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 576,0	61,19	62,10	60,71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 142,0	15,08	13,91	13,54
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = —	—	3,10	3,24
8 H <sub>2</sub> O = 144,0	15,29	15,01	15,36
	<u>941,4</u>	<u>102,19</u>	<u>100,98</u>

Die in I gefundenen 8,10 p.C. Arsensäure entsprechen 1,91 p.C. Phosphorsäure, die in II ermittelten 9,14 p.C. Arsensäure aber 2,00 p.C. Phosphorsäure. Im Kupferuranit von Redruth ist also ein Theil der Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten, doch ist er im Wesentlichen die bekannte phosphorsaure Verbindung:

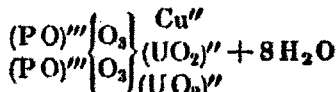
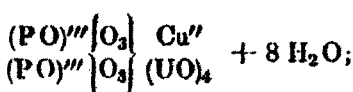


$$\text{U} = 120$$

$$\text{U} = 240$$



oder nach Kolbe:



Von grossem Interesse war übrigens die Auffindung völlig reinen, arsensäurefreien Kupferuranits auf der Grube „Wolfgang Maasen“ bei Schneeberg, ohngefähr eine halbe Stunde von der Fundstätte des Zeunerits entfernt. Die Untersuchung desselben ergab:

Kupferoxyd	=	8,92
Uranoxyd	=	56,75
Phosphorsäure	=	14,25
Wasser	=	14,70
Quarz	=	4,21
		97,83

was, wenn man die geringe Einmischung von Quarz in Abzug bringt, der Formel des reinen Phosphats sehr nahe entspricht.

### V. Uranospinit.

Neben Zeunerit machte sich ein anderes, leicht zeisigrünes Mineral bemerkbar, welches in spärlicher Menge auftrat und nach Weissbach's Vermuthung die dem Kalkuranit entsprechende arsensaure Verbindung sein musste. Auch diese Voraussetzung ward durch die Analyse bestätigt, denn es ergab sich, dass jenes Mineral — der Uranospinit — besteht aus:

## 12 Winkler: Ueber die chemische Constitution

Kalk	=	5,47
Uranoxyd	=	59,18
Arsensäure	=	19,87
Wasser	=	16,19
		<u>100,21</u>

Dies entspricht der dualistischen Formel



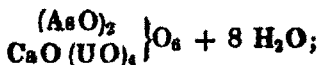
welche erfordert:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
CaO	= 56,0	5,56	5,47
2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 576,0	56,26	59,18
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 230,0	22,86	19,87
8 H <sub>2</sub> O	= 144,0	14,32	16,19
	<u>1006,0</u>	<u>100,00</u>	<u>100,21</u>

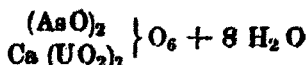
Wenn die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Befund theilweise nur eine annähernde ist, so liegt dies daran, dass hier, wie in einigen früheren Fällen, nur eine geringe Menge des reinen Minerals zur Verfügung stand.

Nach typischer Schreibweise würde obige Formel lauten:

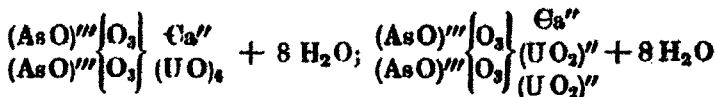
$$U = 120$$



$$U = 240$$



oder nach Kolbe:



Um auch hier zu einem Vergleich mit dem phosphorsäuren Salze zu gelangen, wurde ein Kalkuranit von Falkenstein im sächs. Voigtlande der Untersuchung unterworfen, zu welcher ebenso, wie zu der obigen des Kupferuranits aus Cornwall, die mineralogische Sammlung der Freiburger Bergakademie das Material lieferte.

Zwischen den Krystallblättern des im Uebrigen völlig reinen Minerals hatte sich etwas Eisenocker abgelagert, der sich nach dem Zerdrücken jener leicht wegschlämmen

liess. Es erwies sich dieser Kalkuranit vollkommen frei von Arsensäure, und seine Zusammensetzung stimmte mit der berechneten nahe überein:

Kalk	=	6,11
Uranoxyd	=	62,24
Phosphorsäure	=	15,09
Wasser	=	16,00
		99,44

	Atomgew.	Ber.	Gef.
Ca O	= 56,0	6,10	6,11
2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 576,0	62,75	62,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 142,0	15,47	15,09
8 H <sub>2</sub> O	= 144,0	15,68	16,00
	918,0	100,00	99,44

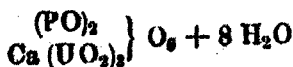
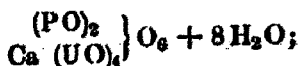
Die sich hieraus ergebende dualistische Formel



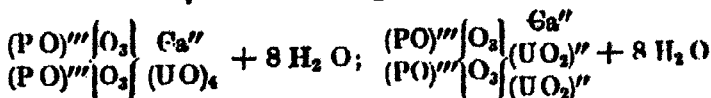
entspricht der typischen

$$U = 120$$

$$U = 240$$



oder nach Kolbe's Auffassung:



Es sei zum Schlusse noch einiger Versuche Erwähnung gethan, dahin gehend, Zeunerit und Uranospinit künstlich darzustellen.

Wenn man frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupfercarbonat in überschüssiger Arsensäure löst und die erhaltene Flüssigkeit mit einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd vermischt, so tritt nach kurzer Zeit Trübung ein und es bilden sich grüne Krystallblättchen, welche sich anfänglich zu Boden senken, später aber sich an die Wänden des Gefässes ansetzen. Diese Ausscheidung schreitet eine lange Reihe von Stunden continuirlich fort; durch Erwärmen lässt sie sich beschleunigen, doch erhält man dann nur ein feines Krystallmehl. Die Untersuchung

## 14 Roessler: Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

dieser Verbindung ergab, dass sie in der That dem Zeunerit entsprechend zusammengesetzt ist, denn es wurden darin gefunden:

Kupferoxyd	=	7,01
Uranoxyd	=	57,21
Arsensäure	=	22,11
Wasser	=	14,65
		<hr/>
		100,98

Stellt man sich dagegen eine Lösung von Kalk in überschüssiger Arsensäure her und vermischt diese mit Urannitrat, so erhält man unter den nämlichen Erscheinungen kleine gelbe Krystallblätter von Uranospinit, die aus

Kalk	=	5,62
Uranoxyd	=	59,01
Arsensäure	=	23,01
Wasser	=	14,27
		<hr/>
		101,91

zusammengesetzt befunden wurden. Unter dem Mikroskop erkennt man übrigens deutlich, dass sowohl die grünen, als die gelben Krystallblättchen quadratisch oder rechteckig begrenzt sind.

---

## Beiträge zur Kenntniss des Indiums;

von

C. Roessler.

Die specifische Wärme des Indiums veranlasste bekanntlich Bunsen zu einer Correction des seither für dieses Metall angenommenen Atomgewichtes, demzufolge das Indiumoxyd die Formel  $\text{In}_2\text{O}_3$  erhielt, die übrigen Verbindungen aber eine entsprechende Aenderung in ihrer Formel erfahren mussten<sup>1)</sup>. Obwohl das Verhalten der bisher bekannten Indiumverbindungen hiermit nicht gerade im Widerspruch

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 141, 28.



## Roessler: Beiträge zur Kenntniss des Indiums. 15

stand, so befanden sich doch keine unter denselben, welche in dem Maasse charakterisirt waren, dass sie mit Sicherheit obige Formel des Indiumoxydes als die richtige zu bestätigen vermochten.

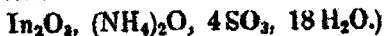
Eine solche wohl charakterisirte Verbindung zu erhalten, gelang mir in der Darstellung eines Ammonium-indiumalaunes, während meine Bemühungen um die Darstellung eines Kalium-indiumalaunes, ebenso wie um die eines Natrium-indiumalaunes erfolglos geblieben sind.

Die auf dem Wasserbade verdampfte Lösung gleicher Atomgewichte Indiumsulfat und Ammoniumsulfat gab bei längerem Stehen in der Kälte wasserhelle octaëdrische Krystalle, deren Analyse in der folgenden Weise ausgeführt wurde. Eine abgewogene Menge des zerriebenen und gepressten Salzes wurde in Wasser gelöst, durch Ammoniak das Indiumoxyd kochend gefällt, dieses nach mehrmaliger Decantation wieder in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Der auf dem Filter ausgewaschene, nun völlig schwefelsäurefreie Niederschlag wurde sodann in Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer Platinschale verdampft, der Rückstand gegläht und gewogen. Das erhaltene Indiumoxyd hinterliess beim Auflösen in Salzsäure eine nicht unbedeutende Menge Kieselsäure, welche bestimmt und von dem oben gefundenen Gewichte abgezogen wurde. — In der vom Indiumoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium bestimmt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah durch längeres Erhitzen des gepressten Salzes bei  $100^{\circ}$ , bei welcher Temperatur alles Wasser entwich.

2,1803 Grm. Substanz gaben
0,6380 Grm. oder 29,08 p.C. $\text{In}_2\text{O}_3$ ,
2,0712 Grm. $\text{BaSO}_4$ , entsprechend
0,7104 Grm. oder 32,58 p.C. $\text{SO}_3$ .
1,9460 Grm. Substanz gaben
0,6443 Grm. oder 33,13 p.C. $\text{H}_2\text{O}$ .

Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel



<sup>1)</sup> Atomgewicht des Indiums = 113, 4.

# 16 Roessler: Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

	Ber.	Gef.
$\text{In}_2\text{O}_3$	28,89	29,09
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5,36	
4 $\text{SO}_3$	32,92	32,58
18 $\text{H}_2\text{O}$	33,33	33,12
	<u>99,99</u>	

Dieses Resultat war auffallend, indem die zweifellos octaëdrische Ausbildung der Krystalle mit Bestimmtheit hier die Zusammensetzung des Alaunes erwarten liess. Mit Rücksicht jedoch darauf, dass die Krystalle bei einer nur mässigen Erwärmung schmolzen, während das zerriebene und gepresste Salz durchaus keine Schmelzbarkeit zeigte, schien mir die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass erstere bei dem Zerreiben eine Aenderung hinsichtlich ihres Wassergehaltes erfahren hatten, welche Vermuthung sich denn auch bestätigte. Ein wohl ausgebildeter Krystall von 1,2602 Grm. Gewicht, welcher lufttrocken und frei von eingeschlossenem Wasser war, gab bei der Analyse:

0,5076 Grm. oder 40,37 p.C.  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,8200 Grm. oder 25,89 p.C.  $\text{In}_2\text{O}_3$  und 1,0864 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,3763 Grm. oder 29,86 p.C.  $\text{SO}_3$ ,

welche Zahlen in der That der berechneten Zusammensetzung des Alaunes entsprechen.

	Ber.	Gef.
$\text{In}_2\text{O}_3$	25,47	25,89
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	4,82	
4 $\text{SO}_3$	29,68	29,86
24 $\text{H}_2\text{O}$	40,04	40,27
	<u>99,99</u>	

Der Ammonium-indiumalaun hat mit dem Thonerdealaun die Leichtigkeit des Krystallisirens gemein. Die völlig wasserhellen Krystalle, welche selbst bei Anwendung sehr kleiner Mengen von beträchtlicher Grösse erhalten wurden, stellten verzerrte Octaëder dar, an welchen die Würfelflächen stets deutlich erkennbar waren. An einem nicht zu warmen Orte aufbewahrt zeigten dieselben keine besondere Neigung zum Verwittern.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Da der Ammonium-indiumalaun durch wiederholtes Umkrystallisiren von grosser Reinheit erhalten werden kann, so dürfte sich derselbe vortreflich zu einer Atomgewichtsbestimmung des Indiums eignen.

Der Alaun schmilzt schon bei  $36^{\circ}$ , die Schmelzung ist indessen keine vollständige und zwar stellt der flüssige Theil eine wässerige Auflösung des Alaunes dar, der feste dagegen ein Salz von geringerm Wassergehalte; ein Act der Spaltung, welcher sich am eclatantesten unter dem Mikroskope beobachten liess. Erwärmt man nämlich auf einem Uhrglase einen kleinen Alaunkrystall bis er eben flüssig geworden, bringt dann dasselbe noch warm unter das Mikroskop, so erscheint inmitten des verflüssigten Theiles das wasserärmere Salz in Gestalt monoklinischer Prismen, während in dem Masse, als das Ganze erkaltet, sich zugleich die Ausscheidung octaëdrischer Alaunkrystalle zu erkennen giebt.

Hier muss ich einer Erscheinung Erwähnung thun, welche mir Anfangs räthselhaft war, später jedoch in dem soeben beschriebenen Verhalten des Alaunes ihre Erklärung fand. Dieselbe stand im Zusammenhange mit der Anfangs ebenso auffallenden Thatsache, dass der Wassergehalt des zerriebenen und gepressten Salzes ein geringerer als derjenige der Krystalle war. Die lufttrocknen und von eingeschlossenem Wasser völlig freien Krystalle gaben nämlich beim Zerreiben kein trocknes Pulver, sondern eine feuchte, teigige Masse, was sich jedesmal um so bemerkbarer machte, je stärker dieselbe mit dem Pistille zerrieben wurde. — Diese Erscheinung konnte nur ihren Grund haben in einer partiellen Schmelzung des Salzes in obigem Sinne, indem die hierzu erforderliche Temperatur durch die in Folge der Reibung erzeugte Wärme erreicht worden war. Der Wassergehalt des gepressten Salzes musste hiernach ein desto geringerer sein, je eingreifender die letztere zur Wirkung gekommen war, wie dies wiederholt angestellte Versuche denn auch bestätigt haben.

Die Auflöslichkeit des Alaunes in Wasser ist sehr bedeutend. 1 Theil des letzteren löste bei  $16^{\circ}$  die doppelte, bei  $30^{\circ}$  die nahezu 4fache Menge auf. Die stark sauer reagirende Lösung trübte sich beim Kochen unter Abscheidung eines weissen Pulvers (s. unten.) In Alkohol ist der Alaun nicht löslich.

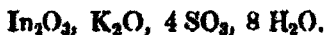
## 18 Roesler: Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Die Bildung des oben erwähnten wasserärmeren Salzes musste selbstverständlich auch dann erfolgen, wenn die Lösung des Alaunes bei einer Temperatur von 36° zum Krystallisiren gebracht wurde. Das auf diese Weise erhaltene Salz gab bei der Analyse:

34,41 p.C. Indiumoxyd, 40,65 p.C. Schwefelsäure und 18,92 p.C. Wasser, welche Resultate zu der Formel  $\text{In}_2\text{O}_3, (\text{NH}_4)_2\text{O}, 4 \text{SO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$  führten. — Die Theorie verlangt 34,74 p.C. Indiumoxyd, 40,46 p.C. Schwefelsäure und 18,21 p.C. Wasser.

Dem vorigen analog zusammengesetzte Doppelsalze von gleichem Wassergehalte bildet das Indiumsulfat auch mit den Sulfaten des Kaliums und des Natriums, welche beide in Gestalt warzenförmiger Krystalle erhalten wurden. Ihre wässrige Lösung trübte sich beim Kochen wie diejenige des Alaunes.

### Analyse des Salzes



1.1430 Grm. Substanz gaben 0,8768 Grm. oder 32,94 p.C.  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 1,2780 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,4391 Grm. oder 39,42 p.C.  $\text{SO}_3$ , 0,2889 Grm.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 0,1292 Grm. oder 11,30 p.C.  $\text{K}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
$\text{In}_2\text{O}_3$	32,98	32,94
$\text{K}_2\text{O}$	11,31	11,30
4 $\text{SO}_3$	38,41	38,42
8 $\text{H}_2\text{O}$	17,29	17,34
	99,99	100,00

### Analyse des Salzes



1,8159 Grm. Substanz gaben 0,5810 Grm. oder 34,71 p.C.  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 1,8715 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,6425 Grm. oder 39,77 p.C.  $\text{SO}_3$ , 0,2850 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 0,1244 Grm. oder 7,70 p.C.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
$\text{In}_2\text{O}_3$	34,31	34,71
$\text{Na}_2\text{O}$	7,74	7,70
4 $\text{SO}_3$	39,96	39,77
8 $\text{H}_2\text{O}$	17,98	17,82
	99,99	100,00

Die weissen, pulverigen Niederschläge, welche entstehen, wenn die Lösungen der beschriebenen Salze längere Zeit

## Roessler: Beiträge zur Kenntniss des Indiums. 19

hindurch im Kochen erhalten werden, haben eine dem Alaunsteine entsprechende Zusammensetzung.<sup>1)</sup> Ihre Abscheidung erfolgt in verdünnten Lösungen rascher und reichlicher, als wenn die Lösungen concentrirt sind. Getrocknet bilden sie weisse, höchst leichte, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinende Pulver, welche in Wasser völlig unlöslich, von Salzsäure dagegen leicht aufgenommen werden.

Es wird genügen, wenn ich die Analyse einer dieser Verbindungen hier anführe, welche durch längeres Kochen einer neutralen Indiumsulfatlösung mit einer Lösung von Kaliumsulfat erhalten wurde.

0,8493 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Pulvers gaben 0,5178 Grm. oder 60,97 p.C.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 0,6047 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,2076 Grm. oder 24,44 p.C.  $\text{SO}_3$ , 0,1139 Grm.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entsprechend 0,0611 Grm. oder 7,19 p.C.  $\text{K}_2\text{O}$

Die Formel ist hiernach:



	Ber.	Gef.
$3 \text{In}_2\text{O}_3$	61,22	60,97
$\text{K}_2\text{O}$	6,99	7,19
$4 \text{SO}_3$	23,78	24,44
$6 \text{H}_2\text{O}$	8,02	7,30
	99,99	100,00

Die Verbindung entliess ihr Wasser erst bei schwachem Erhitzen über der Lampe, nahe der Temperatur, bei welcher sie auch schon Schwefelsäure zu verlieren begann. Dabei färbte sie sich gelb und nun konnte derselben bei längerer Digestion mit Wasser sowohl Indiumsulfat wie auch Kaliumsulfat entzogen werden.

Dasselbe Verhalten zeigt bekanntlich auch der Alaunstein, während der von letzterem nur durch seinen Wassergehalt sich unterscheidende Löwigit nach dem Erhitzen nur Kaliumsulfat an Wasser abgibt.

Darmstadt, im Januar 1873.

<sup>1)</sup> Mitscherlich stellte bekanntlich künstlichen Alaunstein, so wie eine Reihe analog constituirter Verbindungen dar, indem er Lösungen von schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Eisenoxyd und Chromoxyd mit Lösungen von schwefelsaurem Kali, Natron und Ammon in zugeschmolzenen Röhren erhitze. (Dies. Journ. 83, 474.)

## Analyse des Stahlbrunnens zu Homburg vor der Höhe;

von

R. Fresenius.

Der Stahlbrunnen zu Bad Homburg, welcher 1869 neu gefasst wurde, ist von mir, im Auftrag der Kurhaus-Administration zu Homburg, einer umfassenden Untersuchung unterworfen worden, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

### Physikalische Verhältnisse.

Der Stahlbrunnen ist eine Bohrquelle. Das Bohrloch ist 10 Zoll weit und 199 Fuss tief. Die untersten 27 Fuss des Bohrloches sind nicht mit einer Röhre ausgekleidet, sondern mit Kieselsteinen angefüllt, darauf sitzt ein aus 11—16 Fuss langen Stücken zusammengesetztes Holzrohr von 4 Zoll Weite, von im Ganzen 172 Fuss Länge. Die untersten 107 Fuss dieses Rohres sind mit Oeffnungen versehen, welche schief von unten nach oben eingebohrt sind; die obersten 65 Fuss des Holzrohres dagegen sind frei von solchen Oeffnungen. 150 Fuss des Holzrohres von oben gerechnet sind von einem eisernen Rohre umgeben; der Zwischenraum zwischen dem geschlossenen Holzrohre und dem Eisenrohre ist mit Cement ausgefüllt. Das Rohr endet oben in eine Glasmuschel, aus der das Wasser in das die Muschel umgebende Steinbassin abfließt. In der Glasmuschel erscheint das Wasser durch die in grosser Menge mit zu Tage tretenden Gasbläschen stark moussirend. In einem Glase erscheint das Wasser klar, in grossen Flaschen von farblosem Glase aber und mehr noch im Quellenbassin zeigt es ein schwaches Opalsiren in's Weissliche.

Am 4. Juli 1872 lieferte die Quelle nach meiner Messung in 2 Minuten 40 Secunden 4 Liter Wasser, somit liefert sie in einer Minute 1,5 Liter, in einer Stunde 90 Liter und in 24 Stunden 2160 Liter.

Zu derselben Zeit lieferte die Quelle an freiem Gase in 42 Secunden 140 Cc., somit in einer Minute 200 Cc. oder 0,2 Liter. Das Verhältniss zwischen dem von der Quelle gelieferten Wasser und freiem Gase ist somit wie 100 : 13,838 oder wie 7,5 : 1.

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, salinisch eisenartig, der Geruch erinnert an Schwefelwasserstoff; aber erst beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche, wobei viel Gas entbunden wird, tritt der Schwefelwasserstoffgeruch deutlich hervor. — Beim Stehen des Wassers in frisch gefülltem Glase zeigen sich an dessen Wandungen bald zahlreiche Gasbläschen.

Die Temperatur des Wassers betrug am 4. Juli 1872, bei 15° R. oder 18,75°C. Temperatur der Luft 8,8° R. oder 11°C.

Das spec. Gewicht des Wassers betrug, bei 20° bestimmt, im Mittel zweier fast ganz übereinstimmender Versuche 1,007080.

### Chemische Verhältnisse.

Ebenso wie die anderen Homburger Mineralwasser, nur in Folge seines höheren Gehaltes an kohlensaurem Eisenoxydul in noch erhöhtem Grade, trübt sich auch das Wasser des Stahlbrunnens bei Einwirkung der atmosphärischen Luft in Folge der Ausscheidung von Eisenoxydverbindungen. Die anfangs weissliche Trübung geht allmählich in's Gelbliche über und bei längerem Stehen setzt sich auf dem Boden der Flaschen ein reichlicher ockergelber Niederschlag ab. Ganz derselbe Vorgang findet natürlicher Weise auch im Quellenbassin und dem Abflusskanal statt, und der starke Ockerabsatz in letzterem lässt sofort den hohen Eisengehalt des Wassers erkennen. Beim Kochen des der Quelle frisch entnommenen Wassers entsteht ein reichlicher, durch Eisenoxydhydrat ockergelb gefärbter Niederschlag. Das gekochte Wasser reagirt vollständig neutral.

Das der Quelle frisch entnommene Wasser zeigt folgendes Verhalten zu Reagentien:

Lackmuspapier färbt sich im Wasser deutlich roth, wird aber beim Trocknen an der Luft wieder blau.

Ammoniak erzeugt einen starken, anfangs weissen, flockigen Niederschlag, der allmählich durch Ausscheidung von Eisenoxyduloxydhydrat grünlich wird.

Salzsäure veranlasst geringe Gasentwicklung.

Chlorbarium bewirkt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser anfangs keine Trübung, allmählich aber stellt sich eine solche ein.

Oxalsaures Ammon erzeugt einen sehr starken Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser eine sehr starke Fällung.

Kupferchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure lässt den geringen Schwefelwasserstoffgeruch des Wassers verschwinden, bewirkt aber keine sichtbare Bräunung des Wassers.

Gerbsäure bewirkt bald eine starke Färbung des Wassers in's Rothviolette, Gallussäure eine solche in's Blauviolette.

Säuert man das Wasser mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt alsdann eine dünne Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit eben roth wird, so tritt ein sehr deutlicher Geruch nach Brom auf.

Versetzt man das Wasser mit dünnem Stärkekleister, fügt etwas Jodkalium und dann ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu, so entsteht keine Blaufärbung durch Jodamylum.

Die qualitative Analyse des Wassers wies folgende Bestandtheile nach:

## Basen:

Natron  
Kali  
Lithion  
(Cäsiumoxyd)  
(Rubidiumoxyd)  
Ammon  
Kalk  
Baryt

## Säuren und Halogene:

Schwefelsäure  
Kohlensäure  
Phosphorsäure  
Kieselsäure  
Salpetersäure  
(Borsäure)  
(Arsensäure)  
Chlor



Basen:	Säuren und Halogene:
Strontian	Brom
Magnesia	Jod
(Thonerde)	(Fluor)
Eisenoxydul	Schwefelwasserstoff.
Manganoxydul	
Nickeloxydul	
Kobaltoxydul	
(Kupferoxyd)	
(Antimonoxyd).	

## Indifferente Bestandtheile:

- (Stickgas)  
 (Leichtes Kohlenwasserstoffgas)  
 (Organische Materien).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge halber nicht mehr quantitativ bestimmt. — Zur Nachweisung deraelben wurden etwa 120 Pfd. Wasser verwendet. Die Arsensäure, das Antimonoxyd, Kupferoxyd und Fluor wurden in dem Ocker nachgewiesen, der mit besonderer Sorgfalt gesammelt worden war.

Das aus der Quelle frei ausströmende Gas ist Kohlensäure, welcher eine nicht ganz unbedeutende Menge Stickgas, eine geringe Menge leichtes Kohlenwasserstoffgas und Spuren von Schwefelwasserstoff beigemischt sind.

Die zur quantitativen Analyse erforderlichen Wassermengen entnahm ich am 4. Juli 1872 der Quelle. Die weissen, mit Glasstopfen versehenen Flaschen, in denen das Wasser transportirt werden sollte, wurden einzeln untersucht, und nur diejenigen zugelassen, deren Wasser ganz frei von suspendirten Ockerflockchen war. Die Untersuchung geschah im Wesentlichen nach der Methode, welche ich in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Auflage, § 206 ff. beschrieben habe.

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle vorbereitet und die des Schwefelwasserstoffes an der Quelle ausgeführt.

Die Analyse wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt.

In Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse verweise ich auf die unter gleichem

## 24 Fresenius: Analyse des Stahlbrunnens

Titel in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden erschienene Broschüre und theile hier nur die Resultate der Analyse mit.

Der Homburger Stahlbrunnen enthält:

a) Die kohlensauern Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

In 1000 Gewichtstheilen

Chlornatrium	5,863199	p. M.
Chlorkalium	0,248320	" "
Chlorlithium	0,012067	" "
Chlorammonium	0,013187	" "
Chlorcalcium	0,497721	" "
Chlormagnesium	0,315457	" "
Jodmagnesium	0,000015	" "
Bronnmagnesium	0,000676	" "
salpetersaures Kali	0,001874	" "
schwefelsauren Kalk	0,003725	" "
"    Strontian	0,010816	" "
"    Baryt	0,000420	" "
kohlensauern Kalk	0,722479	" "
kohlensaure Magnesia	0,061417	" "
kohlensaures Eisenoxydul	0,071985	" "
"    Manganoxydul	0,004054	" "
"    Kobalt- und Nickel-		
oxydul	0,000024	" "
basisch phosphorsauren Kalk	0,001017	" "
Kieselsäure	0,017190	" "
Summe der festen Bestandtheile	7,844843	p. M.
Kohlensäure mit den Carbonaten		
zu Bicarbonaten verbunden	0,378699	" "
Kohlensäure, völlig freie	2,042930	" "
Schwefelwasserstoff	0,000671	" "

Summe aller Bestandtheile 10,267203 p. M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur.

Rubidiumoxyd, geringe Spur.

Thonerde, äusserst geringe Spur.

Kupferoxyd, sehr geringe Spur.

Antimonoxyd, sehr geringe Spur.

Arsensäure, unendlich geringe Spur.

Borsäure, geringe Spur.

Fluor, sehr geringe Spur.

Organische Substanzen, geringe Spur.

Stickgas, geringe Menge.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur.

b) Die kohlensaurer Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen
Chlornatrium	5,883199 p. M.
Chlorkalium	0,248320 " "
Chlorlithium	0,012067 " "
Chlorammonium	0,013187 " "
Chlorcalcium	0,497721 " "
Chlormagnesium	0,315457 " "
Jodmagnesium	0,000015 " "
Brommagnesium	0,000676 " "
salpetersaures Kali	0,001874 " "
schwefelsauren Kalk	0,003725 " "
"    Strontian	0,010616 " "
"    Baryt	0,000420 " "
doppelt kohlensauren Kalk	1,040370 " "
"    kohlensaure Magnesia	0,098566 " "
"    kohlensaures Eisenoxydul	0,098483 " "
"    "    Manganoxydul	0,005605 " "
"    "    Kobalt u. Nickel-	
oxydul	0,000932 " "
basisch phosphorsauren Kalk	0,001017 " "
Kieselsäure	0,017190 " "
Summe der festen Bestandtheile	8,223542 p. M.
Kohlensäure, völlig freie	2,042990 p. M.
Schwefelwasserstoff	0,000671 " "
Summe aller Bestandtheile	10,267203 p. M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quelltemperatur und Normalbarometerstand:

a. Die völlig freie Kohlensäure:	
In 1000 Cc. Wasser	1082,93 Cc.
b. Die freie und halbgebundene Kohlensäure:	
In 1000 Cc. Wasser	1288,67 Cc.
c. Das Schwefelwasserstoffgas:	
In 1000 Cc. Wasser	0,4583 Cc.

### Untersuchung der Gase, welche aus dem Stahlbrunnen mit dem Wasser ausströmen.

Wie oben angegeben, liefert der Stahlbrunnen auf 1000 Raumtheile Wasser 13,333 Raumtheile frei ausströmendes Gas.

140 Cc. der Quellgase liessen im Mittel zweier fast genau übereinstimmender Versuche 17,4 Cc. durch Kalilauge unabsorbirbares Gas, entsprechend 12,43 p.C.

Zur weiteren Untersuchung dieses durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstandes, welcher als aus Stickgas und etwas leichtem Kohlenwasserstoff bestehend erkannt wurde, fing ich eine etwas grössere Menge dieses Gases über Kalilauge auf. 24,79 Cc. dieses von Kohlensäure ganz freien Gases lieferten, nach der von mir in meiner Zeitschrift für analytische Chemie 3, 339 angegebenen Methode analysirt, 0,0075 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,00051 Grm. leichtem Kohlenwasserstoff oder 0,718 Cc. bei 0° und 760 Mm. — Somit sind in 100 Vol. des durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gases enthalten 2,87 Cc. leichtes Kohlenwasserstoffgas und in 12,43 Vol. 0,36 Volumina. Das dem Stahlbrunnen frei entströmende Gas besteht somit in 100 Vol. aus:

Kohlensäure	87,57 Vol.
Stickgas	12,07 "
Leichtem Kohlenwasserstoffgas	0,36 "
Schwefelwasserstoffgas	Spur
	100,00.

## Wie muss gutes Trinkwasser beschaffen sein?

von

E. Reichardt.

Bei der Fülle des Materials, welche so allmählich eintritt durch die zahlreichen und an verschiedensten Orten ausgeführten chemischen Prüfungen des Wassers, geht, wie so häufig, der Kern der Frage oft verloren, oder, was von gleicher Wirkung, in der Fülle anderer Betrachtungsweisen, geistreicher Ideen, verloren.

Ein neuer Fall mag Anlass zu dieser Besprechung geben.

In dem bayrischen Städtchen N., welches auf hohem

Felsen und isolirt liegt, und nur nach einer Seite hin Anschluss an höhere Gebirgtheile besitzt, traten wiederholt epidemische Krankheiten auf, endlich im Jahre 1870 in grösstem Maaßstabe Ruhr. Bei 1880 Einwohnern war die Zahl der Erkrankungen 215 und unter diesen 51 Todesfälle im Verlaufe von noch nicht ganz zwei Monaten. Bei der behördlich angeordneten Besichtigung der Sachlage hatte der dortige Bezirksarzt ganz besonders das Brunnenwasser einiger Pumpbrunnen als schädlich und für die Verbreitung der Epidemie fördernd bezeichnet und dies führte zur chemischen Untersuchung.

Für die Beurtheilung der gewonnenen Resultate war es jedoch nothwendig, auch die Mischung reiner Quellen dortiger Gegend kennen zu lernen; bei augenblicklichem Mangel aus der Umgebung der Stadt selbst wurde ein Wasser aus gleicher Gebirgsformation (Thonschiefer) gewählt, obgleich es von dem Krankheitsherde mehrere Stunden entfernt zu Tage trat. Später, nach Abgabe des ersten Gutachtens, wurden jedoch die für die nunmehr beschlossene Wasserleitung in Aussicht genommenen Quellen gleichfalls untersucht und folgende Ergebnisse erhalten.

100,000 Theile Wasser ergaben:

	Abdampf- rückstand:	Organ. Substanz:	Salpeter- säure:	Chlor:	Schwefel- säure:	Kalk:	Talk- erde:	Härte:
--	------------------------	---------------------	---------------------	--------	---------------------	-------	----------------	--------

**Pumpbrunnen:**

A.	53,0	5,1	9,18	9,40	8,09	5,04	2,54	8,59
B.	43,0	2,4	4,81	9,15	0,69	5,04	4,00	10,60
C.	79,0	13,1	10,91	15,31	2,75	7,28	4,55	12,90

**Quelle aus Thonschieferformation:**

	12,0	0	0,054	0,247	2,40	5,04	0,73	6,06
--	------	---	-------	-------	------	------	------	------

**Quellwasser für die neue Leitung in Aussicht:**

I.	5,0	0,54	Spur.	Spur.	Spur.	1,12	0,73	2,14
II.	8,5	0,54	"	"	"	1,12	0,73	2,14
III.	10,0	0,73	"	"	"	1,68	0,36	2,18
IV.	8,5	0,54	"	"	"	2,24	0,73	3,20

**Grenzzahlen für Trinkwasser:**

10--50,0	1- 5,0	0,4	0,2--0,8	0,2--6,3	--	--	18.
----------	--------	-----	----------	----------	----	----	-----

Aus diesen wenigen Thatsachen lässt sich sofort widerspruchlos das Urtheil begründen, was hier am Orte als gutes Trinkwasser bezeichnet werden muss, d. h. den eigentlich allein gültigen Ausspruch gestatten die Mischungsverhältnisse reiner Quellen der herrschenden Gebirgsformation. Das zuerst aus Mangel naheliegenden Materials in Vergleich gezogene Quellwasser aus Thonschieferformation zeigt eine sehr grosse Uebereinstimmung mit dem Wasser der zur neuen Leitung vorgeschlagenen Quellen; der einzige hervortretende Unterschied liegt in der die Grenzzahl bei Weitem noch nicht erreichenden grösseren Mengen Schwefelsäure und gleichzeitig des Kalkes, demnach in einer grösseren, jedoch keineswegs bedenklichen Menge Gyps.

In Durchschnitzzahlen ausgedrückt (vergl. meine Grundlage zur Beurtheilung des Trinkwassers, II. Aufl. Jena 1872, S. 33) ergaben mir frühere Untersuchungen reiner Quellwasser aus verschiedenen Gebirgsformationen folgende Resultate für 100,000 Theile Wasser:

Abdampf- Organ. Salpeter- Chlor: Schwefel- Kalk: Talk- Härte-  
rückstand: Substanz: säure: säure: erde:

## Granit:

2,44 1,57 0 0,33 0,39 0,97 0,25 1,27

## Bunter Sandstein:

12,5--22,5 1,38 Spur—0,96 0,42 0,88 7,90 4,8 13,96

## Muschelkalk:

32,5 0,9 0,021 0,37 1,37 12,3 2,9 16,95

## Muschelkalk, dolomitisch:

41,8 0,53 0,23 Spur. Spur—34 14,0 6,5 23,1

## Grenzzahlen:

236,5 Spur. Spur. 1,61 110,82 76,6 12,25 92,75

## Gypsquelle:

10- 50 1--5,0 0,4 0,2--0,8 0,2--6,3 — — 18.

Die oben mitgetheilten Analysen der Quellen aus Thonschiefer vermehrten das Material ganz erfreulich, obgleich auch schon so das Resultat klar vor Augen liegt,

dass der Begriff von reinem Quellwasser ein sehr relativer sein und bleiben muss und wesentlich örtlich aufzufassen und zu beurtheilen ist.

Die sog. Grenzzahlen sind demgemäss zu moderiren; sie sind das Resultat der zahlreichen Untersuchungen von Quellen und Brunnen der Wiener Umgebung und derjenigen Brüssels und mit wenigen Zusätzen oder Erweiterungen von mir direct übertragen worden, erhalten jedoch erst eine richtige Würdigung bei dem Vergleiche mit dem Einflusse der waltenden Gebirge, wie schon aus der sehr bedeutenden Verschiedenheit der Menge des Abdampfdruckstands zu entnehmen ist.

Treten local gypsreiche, salzführende Quellen auf, so sind diese, obgleich von natürlicher Reinheit, doch ebenso verwerflich für die tägliche Nahrung, jedoch können derartige Vorkommnisse wohl als leicht erkennbare, ungewöhnliche Fälle bezeichnet werden und ist nur der Einsicht halber die Gypsquelle in der Aufzählung mit bemerkt worden.

Wenn aber die weit und breit gebotene Gebirgsformation Dolomit ist oder dolomitisch, so steigt erklärlicherweise die Menge der Talkerde, der Grad der Härte und, wie die oben gegebene Mittelzahl beweist, sogar über die gestattete Grenzzahl hinaus, so dass für solche Fälle dieselbe nicht ausreichen würde. Die Reinheit dieses Wassers wird aber durch die Menge der anderen Bestandtheile erwiesen — Salpetersäure 0,23, organische Substanz 0,53, Chlor Spur, Schwefelsäure Spur — 3,4 und für die Beurtheilung derartiger Wasser in gesundheitlicher Beziehung oder als Genusswasser werden sofort diese Bestimmungen von grösstem Werthe; würden in diesen dolomitischen Wässern erhebliche Mengen Schwefelsäure oder Chlor zugegen sein, so wäre die Verwerflichkeit derselben zum Genuss erwiesen.

Es soll hier nicht die Aufgabe vorliegen, die weiteren Untersuchungsmerkmale von reinem und verunreinigtem Wasser zu besprechen, oder die Richtigkeit der sog. Grenzzahlen zu erwägen, da ich mir schon früher wieder-

holt erlaubt habe, dies zu erörtern und verweise ich in dieser Hinsicht auf die oben erwähnte 2. Auflage der Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers.

Die Frage, wie ein gutes Trinkwasser beschaffen sein soll, wird in der Regel als eine combinirt chemische und medicinische, in Summa gesundheitspolizeiliche bezeichnet und mehr wie einmal sind mir derartige Erörterungen vorgelegt worden, sei es vor, sei es nach der Begutachtung von ärztlicher Seite. Mehr wie einmal konnten dabei nicht unerhebliche Meinungsverschiedenheiten bemerkt werden, indem sowohl Arzt, wie Chemiker ihre persönlichen Anschauungen als maassgebend betrachteten und keineswegs den einfachen Sachverhalt dabei im Auge behielten.

Ob ein Trinkwasser rein oder verunreinigt sei, ist nur durch chemische Prüfung zu ermitteln und die Zeit wohl als eine der Vergangenheit angehörige zu bezeichnen, wo Bezirksärzte und Bezirksvorsteher, vielleicht unter Beziehung eines Apothekers, die Orte durchwanderten, um nach Geschmack, Geruch und Farbe sofort die Güte des Wassers zu beurtheilen, ja sogar nach Zahlen dieselbe auszudrücken! Die Frage ist eine viel zu ernste, um durch solche, jeder Täuschung unterworfenen Proben Erledigung finden zu können. Es versteht sich dabei von selbst, dass übel riechende und schmeckende Wasser von vornherein zu verwerfen sind, dazu ist keine grosse Commission nothwendig. Aber gerade die bleibenden Verunreinigungen des Wassers, die gewöhnlichen Vorkommnisse grösserer Mengen der Salpetersäure, der organischen Substanz etc. sind durch diese mechanischen Proben nicht zu kennzeichnen; ja salzhaltige Wasser besitzen sogar fast durchgängig einen weit angenehmeren Geschmack.

Ohne Widerspruch muss der Satz aufgestellt werden, dass ein jedes Trinkwasser rein sei, frei von ungehörigen Zuflüssen der benachbarten Umgebung. Das Wasser, als das bei Weitem wichtigste Nahrungsmittel, muss dem Menschen von demselben Grade der Reinheit geboten werden, wie das Brot, das Fleisch, die künstlichen Getränke. Die Mittel, diese Reinheit zu beweisen,



sind erst in neuerer Zeit mit Hilfe der Chemie erkannt worden und nun handelt es sich darum, mit möglicher Ausdehnung diese Kenntnisse zu verwerthen — Aufgabe der Gesundheitspflege. Dass die Mischungsverhältnisse selbst des reinsten Quellwassers sehr verschieden sein können hinsichtlich des Gehaltes an Kalk und Talkerde, sog. Härte, wurde schon früher erörtert und der Gesichtspunkt dahin erweitert, dass die Beurtheilung nur nach der herrschenden Gebirgsformation und den darin vorkommenden Quellen gegeben werden kann, abgesehen von den auch hier vorkommenden abnormen Verhältnissen.

Hierdurch gewinnt die Untersuchung der Wasser auch ein weiteres wissenschaftliches Interesse, welches dem Geognosten willkommenes Material bieten wird und jedem denkenden Naturforscher einen erfreulichen Fortschritt: Die Quelle wird gleichzeitig ein äusserst brauchbares Mittel, dem Auge verborgene Schichten der Erde zu lichten.

Wie leicht, rasch und richtig ein Vergleich fraglicher Wasser mit den normalen reinen Quellen der Umgegend ein Urtheil begründen lässt, beweist wohl hinreichend das oben mitgetheilte Beispiel und kann sofort auch den Laien überzeugen, welche günstigere Verhältnisse bei der Beschaffung des reinen Quellwassers zu erlangen sind.

Die sog. Grenzzahlen für organische Substanz, Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, bieten hierbei sehr brauchbaren Anhalt, um das allgemeine Vorkommen gegenüber dem localen zu beleuchten.

Wenn man die Grösse der Aufgabe der Gesundheitspflege in Beziehung auf die Untersuchungen der Wasser erwägt, so würde es schon in dieser Hinsicht wünschenswerth sein, die Prüfungen auf das nothwendigste Maass zu beschränken, und so wenig die Feststellung der physikalischen Merkmale — Geruch, Geschmack, Farbe — genügen kann, so überflüssig und die Einsicht erschwerend würde es sein, wenn die chemische Untersuchung sich auf die Feststellung aller Bestandtheile richten würde. Einmal würde das endliche Ziel, alle für den Genuss in Gebrauch

gezogenen Wasser zu untersuchen, unendlich hinausgeschoben, und sodann durch die Fülle des Materials, der Zahlen, berechneter Salze, der Ueberblick nur erschwert, dem Laien die äusserst wichtige und belehrende Einsicht geradezu unmöglich gemacht.

Es ist daher unumgänglich nothwendig, das werthvolle Resultat der bisherigen Forschung hervorzuheben und festzuhalten, dass die Bestimmung nur weniger Bestandtheile genügt, um das Abnorme, die localen Zuflüsse zu den Quellen, nachzuweisen.

Eine Steigerung der Mengen des Chlors, der Schwefelsäure, der Härte, vor Allem der Salpetersäure und der sog. organischen Substanz, oft auch schon des Abdampfrückstandes allein, giebt gegenüber der Mischung der reinen Quellen den unangreifbaren Beweis, dass Zuflüsse existiren, die unter allen Verhältnissen verwerflich sind. Es ist keineswegs nothwendig, dass gleichzeitig eine Vermehrung aller dieser einflussreichen Bestandtheile eintrete; bei den mir vielfach vorliegenden Beobachtungen kennzeichneten sich die Beimischungen bald auf die eine, bald auf die andere Weise, lassen sich aber stets feststellen und verwerthen, sobald man die Sachlage, um welche es sich handelt, klar vor Augen behält.

Sehr leicht ist es, selbst dem Laien zu beweisen, dass beispielsweise die Vermehrung von Chlor, gegenüber der reinen Quelle eben abnorm ist und nur auf verwerflichen Zuflüssen beruhen kann; unverständlich bleibt es demselben aber meistentheils, wenn eine Streitfrage vorgetragen wird, ob das Chlor als Chlormagnesium, Chlorkalium oder Chlorcalcium etc. vorhanden sei, Verhältnisse, für welche sogar dem kenntnisreicheren Arzte meistentheils das Verständniss fehlt. Dem Chemiker ist es ja sehr leicht, durch Rechnung derartige Combinationen zu bereiten, vielleicht auch zu beweisen, er verkennt aber dabei völlig die Einfachheit der Frage, um die es sich handelt, und das Publikum, welches dieselbe verwerthen soll, muss eventuell mit vielen Geldopfern die Wasserleitung bezahlen.

Es ist richtig, dass schwefelsaures Natron weit kräf-

tiger wirkt, als schwefelsaurer Kalk, aber diese Frage hat nichts gemein mit derjenigen nach reinem Trinkwasser; eine ungewöhnliche Steigerung der Schwefelsäure ist unter allen Umständen verwerflich, da die Aufgabe vorliegt, reines Wasser zu schaffen oder die Verunreinigung zunächst nachzuweisen.

Ebensowenig der Sache förderlich sind die unter den Chemikern hier und da eingeführten Streitigkeiten über die Bestimmungsweisen der einzelnen Bestandtheile des Wassers. Einmal würde dieser Streit über die Methode von der Aufgabe der Gesundheitspflege gänzlich fern zu halten sein und ist in die chemische Fachliteratur zu verweisen, sodann handelt es sich thatsächlich nicht um Substanzen, deren Bestimmungsweisen auch nur zu den schwierigeren der chemischen Analyse zu zählen sind. Bei der allgemeinen Bedeutung der Wasseruntersuchungen ist vielmehr darauf zu halten, die allgemeinsten bekanntesten Prüfungen zu empfehlen, welche ohne besondere Fertigkeiten leicht und sicher ausgeführt werden können.

Weit wichtiger ist die Beurtheilung der durch die chemische Untersuchung erhaltenen Resultate für die Zwecke der Gesundheitspflege. Es ist jetzt ebenso als veraltet zu bezeichnen, wenn der Chemiker der Behörde oder dem Belehrung suchenden Publikum die Zahlen der Analyse einfach vorlegt und sich als den Erfinder dieser Ergebnisse bewundern lässt, während kein Theil mit den gebotenen Unterlagen etwas anzufangen weiss. Die Beurtheilung und Bearbeitung der einfachen analytischen Resultate muss Sachverständigen zugewiesen werden, welche genau wissen, um welche wichtige Frage der Gesundheitslehre es sich handelt.

Ein Wasser, welches Verunreinigungen enthält, ist niemals als gutes und reines Trinkwasser zu bezeichnen und sicher verwerflich. Die Erkenntniss dieser Sachlage fordert auf, reines Wasser zu schaffen, sei es durch reine Quellen oder durch geeignete Abschliessung, bessere Fassung der verunreinigten Quelle; spätere Untersuchungen

würden dann die Ergebnisse der Verbesserungsmaassregeln zu prüfen haben.

Wissenschaftlich ist es gewiss von grossem Interesse zu erfahren, wie die Verunreinigungen, Zuflüsse zu Wasser schwanken, wie die Pumpbrunnen je nach der Jahreszeit, je nach den Bodenverhältnissen in Mischung und Menge des Wassers wechseln, und man hat derartige oft wiederholte Prüfungen zusammengestellt und die Resultate mit den jetzt so beliebten, oft gemissbrauchten Ausdruck: „Statistik des Wassers“ belegt, aber diese Betrachtungsweisen berühren zunächst nicht die wichtigste Frage nach Beschaffung und Beschaffenheit eines reinen Trinkwassers. Selbst wenn ein fraglicher Brunnen zu irgend einer Zeit ganz reines Wasser einmal enthält, so müsste man consequenter Weise vor dem Genuss desselben erst die chemische Prüfung anstellen lassen. Um solche absichtlich hereingeworfene Fragen handelt es sich hier gar nicht; ist das Fleisch als trichinös erwiesen, so wird das ganze Thier als gesundheitsschädlich verworfen, gleichviel ob einzelne Organe davon frei sind, ist das Wasser unrein, so ist es zu beseitigen, selbst wenn die Statistik erweist, dass im Monat Mai einmal reines Wasser nachgewiesen wurde.

Die Kenntniss, was unter reinem Wasser, reiner Nahrung, zu verstehen sei, muss ohne Ausnahme, ohne Nachsicht angewandt werden, Ausnahmen werden leider nur zu oft, durch örtliche Verhältnisse bedingt, nöthig werden.

Mit vollem Rechte hat sich die Wiener Wasserversorgungscommission (vergl. meine Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, 2. Aufl., S. 5) dahin ausgesprochen, dass nur Quellwasser und nicht filtrirtes Flusswasser als Trinkwasser zu gebrauchen sei, weil letzteres zu wechselnden Ein- und Zuflüssen ausgesetzt ist und das Filtriren im Ganzen doch nur als mechanische Reinigung wirken kann.

Die chemische Untersuchung des Elbwassers ergab für 100,000 Theile Wasser folgende Resultate (s. Grundl. etc. S. 28):

Abdampf- rückstand:	Organ. Substanz:	Salpeter- säure:	Chlor- säure:	Schwefel- säure:	Kalk:	Talk- erde:	Härte:
Elbe von Magdeburg:							
26,0	3,45	0,14	3,83	4,80	5,6	1,6	7,8
von Hamburg:							
27,0	17,45	Spur.	2,97	2,40	6,7	0,73	7,7
filtrirt (Hamburger Wasserleitung):							
22,5	8,0	—	1,85	2,75	5,04	0,73	6,1
Grenzzahlen für gutes Wasser:							
10—50	1—5,0	0,4	0,2—0,8	0,2—6,3	—	—	18.

Die betreffenden Proben Wasser wurden fast zur selben Zeit in Magdeburg und Hamburg entnommen, nämlich im November 1870, diejenigen von Hamburg an gleichen Tagen und zwar das unfiltrirte Elbwasser oberhalb der Aufnahme des Wassers durch die Wasserkunst.

Erwägt man, welche kalkreichen Bäche und Flüsse, welche salzreichen Zuflüsse aus den Salzdistricten Thüringens und der Provinz Sachsen der Elbe zugeführt werden, so sieht man sofort, wie Kalk und Talkerde grössentheils abgeschieden wurden und vorzugsweise die schwefelsauren Salze und Chloride in Lösung bleiben; das Elbwasser von Magdeburg enthält davon mehr, als dasjenige von Hamburg. — Welcher Unterschied herrscht aber in der Menge der organischen Substanz? die Zuflüsse sind eben zu wechselnd und vielseitig, als dass man ein derartiges Wasser als Genusswasser verwenden sollte. Was hat nun aber die Reinigung durch das Filtriren geändert? der Unterschied liegt hauptsächlich in der durch übermangansaures Kali bestimmten organischen Substanz und natürlich sind durch diese Manipulation die schwebenden organischen, wie anorganischen Stoffe entfernt worden, aber die in dem filtrirten Wasser vorhandene Menge organischer Substanz überschreitet noch sehr bedeutend die von Pettenkofer gegebene Grenzzahl 5 pro 100,000 Theile Wasser. Eine sog. statistische Untersuchung des Elbwassers wird sicher oben so bedeutende Aenderungen in der Mischung erweisen, wie anderwärts im Wasser der

### 36 Reichardt: Wie muss gutes Trinkwasser etc.

Pumpbrunnen oder der Flüsse und Bäche. Der oben erwähnte Ausspruch der Wiener Commission ist völlig richtig: „Wasser der Flüsse ist als Trinkwasser überhaupt nicht zu verwenden.“ Früher oder später werden Städte mit dergleichen Einrichtungen noch mehr Kapital anwenden müssen, um, nach Art der alten römischen Leitungen, frisches, reines Quellwasser den Einwohnern zu bieten, d. h. das wichtigste Nahrungsmittel in möglichster Reinheit zu schaffen. Dadurch, dass das Wasser für das Auge durchsichtig und blau bereitet wurde, sind die darin gelösten Stoffe wenig oder gar nicht geändert und gelöste Verunreinigungen bleiben nach wie vor darin.

Es wurde hier als Aufgabe betrachtet, Erörterungen über Methode der Untersuchung und sonstige Besprechungen chemischen Inhaltes als fremd hinzustellen, der einfachen Aufgabe gegenüber, reines Genusswasser zu schaffen.

Ebenso nachtheilig wird aber der Sachlage die vielseitig geübte Kritik seitens des ärztlichen Publikums, was auf gleiche Weise sehr allgemein die einfache Frage umgeht und mit persönlichen Anschauungen belastet. Gewiss kann überall nicht genug Kritik geübt werden, aber sie mag sich dahin wenden, wohin sie gehört, gleich den Besprechungen über chemische Methode.

Reines Trinkwasser zu schaffen ist eine unleugbare, wichtige Aufgabe der Gesundheitspflege, der Nachweis, was unter gutem Wasser zu verstehen sei, wurde in den natürlich gebotenen Anhaltspunkten der reinen Quelle gesucht und ist bei einigem Verständniss schwer zu liefern.

Jeder verständige Arzt oder Mensch überhaupt wird diese Forderung als völlig gerecht anerkennen müssen und die darin jetzt erworbenen Kenntnisse als werthvolle Bereicherung in Anspruch nehmen. Sehr häufig wird aber, namentlich bei örtlichen Verhandlungen, die Frage persönlichen Anschauungen untergeordnet. Wie oft ist es Gegenstand der Erörterungen gewesen, ob verunreinigtes Wasser überhaupt schädlich sei, oder nur in besonderen Fällen; der betreffende Arzt hat die Beobachtung gemacht,

dass der liebgewordene Hausbrunnen seit Jahrzehnten un-  
schädlich gewesen sei und nimmt nicht selten Gelegenheit,  
mit solchen ganz localen und persönlichen Ansichten den  
Bestrebungen, die allgemeine Lage hinsichtlich der Be-  
schaffung von reinem Wasser zu bessern, entgegenzutreten.  
Leicht erklärlich ergreifen die nicht so sachverständigen  
Behörden der Stadt mit Freuden derartige, gänzlich zu  
verwerfende Zeugnisse, um von der scheinbar zu grossen  
Ausgabe noch auf einige Zeit verschont zu bleiben.

Der ruhende Pol in der Erscheinungen Flucht liegt  
hier in dem unabweisbaren Bedürfniss, reines Trinkwasser  
zu schaffen und die Kritik, was darunter zu verstehen sei,  
kann nie einer individuellen Meinung untergeordnet wer-  
den, sondern ist einzig und allein auf das Ergebniss der  
chemischen Untersuchung zu gründen, welche ihren Stütz-  
punkt in der Zusammensetzung der reinsten Quellen der  
herrschenden Gebirgsformation zu suchen hat.

Suchen wir, Aerzte und Chemiker gemeinsam, die  
Frage in ihrer Einfachheit zu erhalten und energisch  
durchzuführen, so wird ein guter Fortschritt der Neuzeit  
erreicht werden.

Jena, im October 1872.

---

## Ueber die Metamorphose der Knochen;

von

**Dr. Carl Aeby,**

Privatdocent an der Hochschule Bern.

Die Metamorphose der Knochen umfasst eine ganze  
Reihe von Processen, welche durch ihren innern Zusammen-  
hang so schlagende Beweiskraft für die Erklärung ge-  
wisser Mineralbildungen in der Naturwelt im Grossen be-  
sitzen und die genetischen Verhältnisse natürlicher Phosphate  
in so klares Licht setzen, dass sich genanntem Objecte in

dieser Beziehung kaum ein zweiter Körper an die Seite stellen lässt. Das Phosphat der Knochen bildet geradezu das Uebergangsglied zu einer selbstständigen, in ausgedehnten Lagern auftretenden Mineralspecies, dem Phosphorit, und es ist die nächste Aufgabe, die innigen Beziehungen zwischen Constitution und Metamorphose hervorzuheben, welche die Untersuchung in dieser Richtung festgestellt hat.

Der Uebergang einer scheinbar einfachen Verbindung in einen höchst complicirten fluorhaltigen Atomcomplex hat seine Erklärung in einer dem Phosphorit analogen chemischen Zusammensetzung gefunden. Der Beweis dieser Analogie stützt sich zunächst auf eine Reihe analytischer Ergebnisse am recenten Knochen, auf den innigen Zusammenhang der ermittelten Thatsachen mit der schrittweise durch alle Stadien verfolgten Umwandlung.

Versuche mit fossilem Elfenbein haben den direkten Beweis geliefert, dass der grosse Ueberschuss an Kalk, der sich als constituirender Bestandtheil zu den 3 Basis-Aequivalenten im Orthophosphat addirt, (dies Journal [2] 5, 308 und 6, 169 Jahrgang 1872) zur Hälfte mit Kohlensäure und zur andern Hälfte mit basischem Wasser verbunden ist. Beim Knochen wurde auf indirektem Wege, aus der Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, die doppelte Menge bei gleich viel Basis erschlossen. Während demnach beim Elfenbein die Menge der constituirenden Kohlensäure der halben Sättigungscapazität des Kalkes entspricht, reicht dieselbe beim Knochen hin, um geradeauf kohlen-sauren Kalk zu bilden.

Da dieser Unterschied bei frischem sowohl als bei fossilem Material sich constant erweist, so ist damit die Unabhängigkeit des Phosphates von der organischen Grundlage, dessen Unveränderlichkeit im Verlauf sehr grosser Zeiträume, und in letzter Instanz die Existenz einer selbstständigen Verbindung dargethan, welche in dem einen Falle als nähere Bestandtheile die Elemente des Orthophosphates, des Kalkhydrates und Kalkcarbonates, im andern Falle ausschliesslich diejenigen des Orthophosphates und Carbonates enthält. Die analoge chemische Zusammen-



setzung beider Phosphate ist durch die Gleichartigkeit der Metamorphose, die Unzulänglichkeit der Annahme eines blossen Doppelsalzes von Orthophosphat und Carbonat durch das ganz verschiedene Verhalten des künstlich dargestellten Salzes erwiesen. Beide Phosphate sind nach dem gleichen Typus gebildet; der Unterschied erstreckt sich auf den ungleichen Kohlensäuregehalt, auf totale Substitution des basischen Wassers durch Kohlensäure in dem einen Falle.

Die Annahme eines selbstständigen kohlenstoffhaltigen Atomcomplexes hat neben dem charakteristischen Verhalten in höherer Temperatur eine Hauptstütze in der Thatsache gefunden, dass Fluor, unter Elimination einer äquivalenten Menge Kohlensäure, zu ganzen Gewichtsprocenten in die Verbindung eintreten und phosphoritähnliche Verbindungen der verschiedensten Uebergangsstufen hervorbringen kann, ohne dass das relative Gewichtsverhältniss von Kalk zu Phosphorsäure geändert wird.

Die Bildung dieses Minerals ist somit auf Austausch durch Wahlverwandtschaft und nicht auf einfache Addition der Elemente des Fluorcalciums zu denjenigen des Orthophosphates zurückzuführen.

In der Knochenasche eines menschlichen Schenkelknocheus aus den Pfahlbauten von Moosseedorf bei Bern (Steinzeit) wurden  $4\frac{1}{2}$  Procent Fluorcalcium nachgewiesen; das relative Gewichtsverhältniss zwischen Basis und Phosphorsäure erwies sich gegenüber recentem Knochen total unverändert, dagegen waren  $\frac{2}{3}$  der constituirenden Kohlensäure eliminirt und durch eine äquivalente Menge Fluor ersetzt. Einen noch weit höheren Fluorgehalt zeigten zwei thierische Schenkelknochen aus dem Grunde alter Torfmoore; die Umwandlung kann hier bereits als eine totale und mit der Bildung von Apatit abgeschlossene betrachtet werden.

Indem die Aufnahme von Fluor auf das Gesetz der Wahlverwandtschaft, d. h. auf Austausch von Kohlensäure im Atomcomplex gegen Fluor zurückzuführen ist, bietet die einfache Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen den direkten Gehalt an Fluor, sobald das

## 40 Aeby, Ueber die Metamorphose der Knochen.

stetig als begleitender Bestandtheil in den Knochen auftretende kohlensaure Eisenoxydul sich durch ein geeignetes Mittel in eine Verbindung überführen lässt, die auf das Resultat ohne Einfluss ist (Schwefelammonium?).

Es ist für die Constitution des Knochenphosphates sehr bezeichnend, dass im Schmelz der Zähne Fluor niemals in grössern Mengen auftritt, und dass die Zunahme in keinem Verhältniss zu derjenigen der übrigen Hartgebilde steht, sondern dem kleinen Ueberschuss an Kalk entspricht, der sich regelmässig zu den 3 Aequivalenten Kalk im Orthophosphat addirt und nicht eine besondere Verbindung, sondern ein einfaches Gemenge von Orthophosphat mit unserm Knochenphosphat andeutet wie aus dem total verschiedenen Verhalten zu letztgenanntem Körper deutlich hervorgeht. Der Zahnschmelz als Orthophosphat geht durch Contact mit gelöstem kohlens. Eisenoxydul in Vivianit über – im Zahnbein und in den Knochen dagegen findet blosse Einlagerung von Eisencarbonat, unter Aufnahme von Fluor, statt. Die so häufig auf dem Grunde der Pfahlbauten am Schmelz der Zähne beobachtete Wechselwirkung mit kohlens. Eisen, dem beständigen Begleiter der Fluorverbindungen, enthebt uns aller Zweifel, dass das verschiedene Verhalten von Schmelz und Zahnbein ausschliesslich auf Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der beiden Phosphate, und nicht auf ungleiche Diffusionsverhältnisse zurückzuführen ist. Die Analyse eines Rinderzahnes mag als allgemeines Schema dienen, um den Unterschied zwischen Schmelz und Zahnbein, zwischen Orthophosphat und basischem Phosphat, deutlich zu machen:

Schmelz		Zahnbein	
Organische Substanz	3,60 p.C.	Organische Substanz	27,70 p.C.
{ 3 CaO PO <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	93,35	{ 3 CaO PO <sub>5</sub>	91,82
CaO	0,86	CaO	5,27
CaOCO <sub>2</sub>	4,80	CaOCO <sub>2</sub>	1,61
MgOCO <sub>2</sub>	0,78	MgOCO <sub>2</sub>	0,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
CaOSO <sub>3</sub>	0,12	CaOSO <sub>3</sub>	0,09
	<u>99,99</u>		<u>99,14</u>

<sup>1)</sup> Alte Atomgewichte (d. Red.)

Es ist bezeichnend, dass die Metamorphose stets an die Gegenwart organischer Materien in der Umgebung der Knochen geknüpft ist, und dass mit dem Zurücktreten organischer Stoffe in den umgebenden Schichten ein zurücktretender Fluorgehalt stets Hand in Hand geht. Thierische Reste aus Diluvialgeröllen, überhaupt aus Oertlichkeiten, wo nur ein geringer Stoffkreislauf stattfindet, enthalten dasselbe nur in geringer Menge, während compacte Röhrenknochen aus dem Grunde alter Torfmoore sich regelmässig so stark fluorhaltig zeigen, dass zwischen natürlichen Phosphoriten und Apatiten und diesen thierischen Gebilden, wenn von dem Gehalt an organischer Materie als Grundlage des Knochens abgesehen wird, sich keine Grenze mehr ziehen lässt.

Die organische Materie erscheint hier wie überall in der Natur als mächtiger Vermittler des Stoffkreislaufs; diese vermittelnde Rolle bedingt das Auftreten von zwei andern Körpern, von Eisen und Mangan neben Fluor.

Alle fluorhaltigen Knochen sind eisenhaltig, im andern Falle eisenfrei; aus diesem Grunde geben Pfahlbautenknochen und namentlich Knochen aus alten Torfmooren eine meist rothe, solche aus Diluvialgerölle dagegen eine rein weisse Asche.

Die Einlagerung von Eisen- und Mangancarbonat in den Knochen bezeichnet eine der interessantesten Pseudomorphosen des Mineralreichs: Dem Kalkphosphat mechanisch beigemengtes Kalk- und Magnesiicarbonat wird durch die doppelkohlensauren Salze genannter Metalle gelöst und aus dem Knochen eliminirt; an deren Stelle schlägt sich das einfach kohlen saure Salz der Schwermetalle nieder, daher die Erscheinung, dass bei compacten Knochenstücken mit grösserm Eisengehalt der Gehalt an kohlen saurem Kalk bis auf 1 p.C., d. h. weit unter den mittlern Gehalt recenter Knochen herabsinkt.<sup>1)</sup>

Häufig findet sich diese Abfuhr von kohlen saurem Kalk wieder ausgeglichen durch dessen mechanische Infiltration, besonders in Fällen, wo die organische Grund-

<sup>1)</sup> Centralblatt für die medicin. Wissenschaften 1872 No. 7.

lage des Knochens durch das Alter gelitten hat. Der Nachweis geschieht leicht mit verdünnter Essigsäure, welche aus kompakten Knochenstücken mit infiltrirten kohlensaurer Erden eine nachhaltige Kohlensäureentwicklung hervorruft.

Die Abfuhr kohlensaurer alkalischer Erden trifft relativ am stärksten die Magnesia, wodurch eben ein Beweis geliefert ist, dass dieselbe als Carbonat und nicht als Phosphat auftritt, indem Magnesiacarbonat in kohlensaurem Wasser weit grössere Löslichkeit als der kohlensaure Kalk besitzt. Nach angestellten Versuchen gab gepulverte und gewaschene Knochenerde, bei andauerndem Digeriren mit reinem kohlensaurem Wasser, unter öfterem Einleiten gewaschener Kohlensäure ein Filtrat, das beim völligen Abdampfen der Lösung als Rückstand ein Gemenge von kohlensaurer und phosphorsaurer Salzen hinterliess, bei welchem sich die Menge der Magnesia zu derjenigen des Kalkes wie 3,5 : 1, in der Knochenasche dagegen annähernd wie 40 : 1 verhielt.

In 100 Th. gelöster Knochenerde waren enthalten:

Phosphorsäure	26,90
Kalk	36,29
Magnesia	16,71
Kohlensäure	17,84
Krystallwasser und bas. Wasser	8,09
	99,78

Als weiterer Beleg für die kohlensaure Verbindung der Magnesia kann die Thatsache hingestellt werden, dass eine chemisch reine Gypslösung aus gepulverte Knochenasche die Magnesia in Form eines schwefelsaurer Salzes auszieht.

Aus den dargelegten Gründen erklärt sich die allgemeine Verarmung der Pfahlbautenknochen an Magnesia. Sämmtliche Merkmale, nach Ursache und Wirkung richtig aufgefasst, geben ein Criterium an die Hand, das uns über das relative Alter der betreffenden Reste innerhalb gewisser Grenzen nicht im Zweifel lässt.

Von rein chemischem Gesichtspunkte betrachtet giebt uns die Metamorphose der Knochen die Mittel an die Hand, um zu richtigen Gesichtspunkten über die Constitution des Phosphates zu gelangen.

Es ist bereits bemerkt, dass ein tief greifender Unterschied zwischen Orthophosphat und basischem Phosphat auf der verschiedenen Affinität der Phosphorsäure zum Eisen beruht, indem sich der Schmelz der Zähne mit Eisen-carbonat in phosphorsaures Eisen und kohlensauren Kalk umsetzt, während die Metamorphose des Zahnbeins und der Knochen sich nach ganz anderer Richtung erstreckt. Diese Thatsache, in Verbindung mit der ausgesprochenen Neigung des Letztern, durch Eintausch von Fluor gegen Kohlensäure einen festen Atomcomplex zu bilden, ist für die Verschiedenheit der beiden Phosphate so bezeichnend, dass letztere als unbedingt erwiesen zu betrachten ist.

Ihre volle und höchste Bedeutung gewinnt die Metamorphose erst mit der Darlegung des Grundes der Unveränderlichkeit der organischen Knochensubstanz unter Wasser.<sup>1)</sup> Der Grund der eigenthümlichen Erscheinung, dass der thierische Leim, eine der veränderlichsten organischen Materien, sich Jahrtausende unverändert erhalten kann, so dass in sehr vielen Fällen die Metamorphose sich ausschliesslich auf Veränderungen in der Mischung der unorganischen Bestandtheile erstreckt, dieser Grund ist zunächst in der Trockenheit des Materials und in dem Unvermögen des Knochens zu suchen, solches von Aussen aufzunehmen. Es ist bei fossilem Elfenbein erwiesen, dass das basische Phosphat einen sehr bedeutenden Gehalt an Krystallwasser besitzt, der, wenn die Verwitterbarkeit im Exsiccator über Schwefelsäure in Rechnung gebracht wird, sich nicht, wie früher angenommen, bloss auf  $\frac{1}{2}$  Molecül, sondern auf mehrere Gewichtsprocente belaufen muss; und ebenso ist erwiesen, dass der Knochenknorpel chemisch gebundenes Wasser enthält, welches die Rolle von Krystallwasser spielt, und dessen Menge mit den Temperaturver-

<sup>1)</sup> Centralblatt für die medic. Wissenschaften 1871 No. 14.

#### 44 Aeby: Ueber die Metamorphose der Knochen.

hältnissen und dem Feuchtigkeitsgrad der Luft wechselt. Beide Momente bedingen die eigenthümliche Erscheinung, dass der Knochen, bei der Abkühlung von der Körpertemperatur auf diejenige der umgebenden Luft, noch Wasser chemisch bindet, dass sogar beim Befuchten gepulverter Rinderknochen mit Wasser eine merkliche Temperaturerhöhung eintritt, und dass dieses Knochenpulver bei mittlerer Sommertemperatur der Luft ausgesetzt nicht Wasser verliert, sondern bedeutende Mengen desselben aufnimmt.

In den letztgenannten Thatsachen ist unzweideutig dargethan, dass die Metamorphose der Knochen auf ungeheuer langsame Diffusionserscheinungen zurückzuführen ist, deren Wirkung sich innert ganzer Menschenalter vollständig der Beobachtung entzieht. Der compacte Knochen ist in dieser Beziehung als ein Mineral mit organischer Grundlage zu bezeichnen, in welchem chemische Prozesse in ähnlicher Weise wie in der Naturwelt im Grossen thätig sind.

Sämmtliche Erscheinungen, nach Ursache und Wirkung zusammengefasst, finden ihre Wiederholung in der Bildung ausgedehnter Phosphoritlager und bilden geradezu den Knotenpunkt für die Lösung dieser Frage. Es steht fest, dass auch in der Naturwelt im Grossen der Bildung von Phosphoriten und Apatiten die Bildung einer Uebergangsstufe voraus geht, und die als gleichzeitige Bildung auftretenden Mangan- und Eisenerze lassen kaum einen Zweifel übrig über die Quelle aus welcher das Fluor stammt. Es sind auch hier ausgedehnte Lager organischer Substanzen, deren vermittelnde Wirkung die im Kleinen beobachteten Prozesse in grossartigem Maassstab zur Wiederholung brachte. —

---

Ueber den neueren Montebrasit von  
Descloizeaux (Hebronit);

von

Fr. v. Kobell.

(Aus den Sitzungsberichten der königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu  
München, Januar 1873, mitgetheilt vom Verf.)

Das Fluophosphat von Montebras, welches Descloizeaux auf Grund einer chemischen Analyse von Moissenet und auf Grund des optischen Verhaltens als eine vom ähnlichen Amblygonit verschiedene und eigenthümliche Species erklärt hat<sup>1)</sup>, ist von Pisani<sup>2)</sup>, von Rammelsberg<sup>3)</sup> und von mir<sup>4)</sup> analysirt worden. Diese, ganz unabhängig von einander ausgeführten Analysen haben gezeigt, dass das fragliche Mineral keine neue Species, sondern Amblygonit sei. Descloizeaux hat das nun auch anerkannt und das Resultat seiner neuen optischen Untersuchung des Amblygonit von Penig hat sich als übereinstimmend mit dem Verhalten des Minerals von Montebras erwiesen. Anders aber hat sich das Verhalten des Amblygonit von Hebron in Maine und eines neuerlich vorgekommenen ähnlichen Minerals von Montebras gezeigt, welche von Pisani<sup>5)</sup> analysirt worden und unter andern durch einen Wassergehalt von 4 p. Ct. gegenüber dem wasserfreien Amblygonit charakterisirt sind. Die Differenzen bestimmen nun Descloizeaux, auf das wasserhaltige Mineral den Namen Montebrasit zu übertragen, so dass zwischen älterem und neuerem Montebrasit zu unterscheiden ist. Ich habe von jeher dem Bestimmer einer neuen Species das Recht der

<sup>1)</sup> Mémoire sur un nouveau Fluophosphate trouvé dans le gîte d'Étain de Montebras (Creuse) par M. L. Moissenet etc. avec une Note sur la Montebrasite par M. Des Cloizeaux, Paris 1871.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 73, 1871.

<sup>3)</sup> Berichte der chemischen Gesellschaft in Berlin. 1872.

<sup>4)</sup> Sitzungsberichte der Königl. Bayer. Akad. d. Wiss. 1872.

<sup>5)</sup> Ann. ch. phys., 27, 1872.

Taufe zugesprochen und auf die Nachteile beliebter Umtauschen hingewiesen, nachdem sich herausgestellt hat, dass Namen wie sie einer ideal einigermaßen vollkommenen Nomenklatur entsprechen, allgemein nicht herstellbar sind; im vorliegenden Falle scheint mir aber doch unzulässig, wenn man, um nicht missverstanden zu werden, von einem älteren und von einem neueren Montebrasit sprechen muss und ich schlage deshalb vor, den Namen Montebrasit überhaupt fallen zu lassen und das wasserhaltige Fluorphosphat von Hebron und von Montebras mit dem Namen Hebronit zu bezeichnen, indem ich gerne auf diesen Namen verzichte, wenn Descloizeaux selbst irgend einen andern statt Montebrasit für das von ihm bestimmte wasserhaltige Mineral zu geben geneigt ist. Einstweilen werde ich für letzteres den Namen Hebronit gebrauchen.

Der Hebronit hat in der Krystallisation grosse Aehnlichkeit mit dem Amblygonit, sie ist nach Descloizeaux klinorhomboidisch und zwei Spaltungsrichtungen bilden einen Winkel von  $105^{\circ}$ , während er beim Amblygonit  $105^{\circ} 44'$  ist. Ich habe einen Hebronit von Auburn in Maine untersucht und den Winkel annähernd zu  $105\frac{1}{2}^{\circ}$  gefunden, eine dritte Spaltungsrichtung, die Descloizeaux angiebt, konnte ich nicht deutlich erkennen.

Die Analyse Pisani's vom Hebronit von Hebron 1. und vom Hebronit von Montebras 2. gaben:

	1.	2.
Phosphorsäure	46,65	47,15
Thonerde . .	36,00	36,90
Lithium . . .	4,56	4,60
Fluor . . . .	5,22	3,80
Wasser . . . .	4,20	4,75
	<hr/> 96,63	<hr/> 97,20

Die Proben haben den Schmelzgrad des Amblygonit und färben die Löthrohrflamme rein carminroth, die Varietät von Auburn färbt aber die Flamme rothgelb, so dass offenbar der, wenn auch geringe Gehalt an Natrium das Roth des Lithiums verändert. Der Hebronit von Auburn



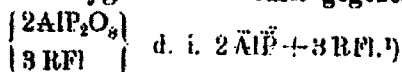
und ebenso der von Paris in Maine phosphoresciren erwärmt ziemlich stark mit bläulichem Lichte.

Das spec. Gewicht des Hebronit von Auburn ist 3,06. Die Phosphorsäure ist im Amblygonit wie im Hebronit leicht nachzuweisen, da sich bei kurzem Kochen des feinen Pulvers mit Salpetersäure hinlänglich viel auflöst, um mit molybdän-saurem Ammoniak das gelbe Präcipitat zu geben.

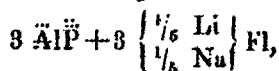
Ich habe die Analyse des Hebronit von Auburn in derselben Weise durchgeführt wie ich bei der Analyse des Amblygonit von Montebus beschrieben. Das Resultat war:

Phosphorsäure	49,00
Thonerde . .	37,00
Lithium . . .	3,44
Natrium . . .	0,79
Fluor . . . .	5,50
Wasser . . . .	4,50
	<u>100,23</u>

Vergleicht man diese Mischung mit der des Amblygonit, so zeigt sich, dass die Differenzen wesentlich die Fluoride und den Wassergehalt betreffen, während das Thonerdephosphat in beiden Species dasselbe ist. Rammelsberg hat für den Amblygonit die Formel gegeben



In der Varietät von Penig ist R durch  $\frac{1}{6}$  Li und  $\frac{1}{6}$  Na vertreten und so wird die speciellere Formel dafür



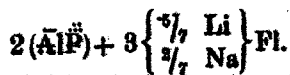
wonach sich berechnet:

Phosphorsäure	49,17
Thonerde . .	35,67
Lithium . . .	2,91
Natrium . . .	2,39
Fluor . . . .	9,86

100,00

<sup>1)</sup> O=16. Li=7, FI=19; für Al findet man in den neueren Angaben 27,3; 27,4; 27,6; Al ist bei Rammelsberg 54,6, in Strecker's Jahresbericht für 1869 ist Al=27,4.

Meine Analyse des Amblygonit von Montebraz führt annähernd zu der ähnlichen Formel:



Für den Hebronit von Auburn kann man die Formel schreiben



Sie giebt (das wenige Natrium in Lithium übersetzt):

Phosphorsäure	50,36
Thonerde . . .	36,52
Lithium . . .	4,37
Fluor . . .	4,50
Wasser . . .	4,25
	100,00

Da die Analysen des Hebronit von Hebron, von Montebraz und von Auburn den Wassergehalt übereinstimmend geben, so kann man diesen Gehalt nicht als zufällig ansehen und obwohl der Verlust der Analysen Pisani's grösser ist als gewöhnlich vorkommt, so zeigt sich doch, dass der Fluorgehalt des Hebronit merklich geringer als beim Amblygonit und sich, auch wenn der Hebronit als wasserfrei berechnet wird, wie 5:9 verhält. Die Differenz des Spaltungswinkels beider Mineralien beträgt zwar nach Descloizeaux, welchem gut spiegelnde Stücke zu Gebot standen, nur 44', das optische Verhalten ist aber nach seinen ausführlichen Untersuchungen in der Art verschieden, dass beim Amblygonit die Dispersion der optischen Axen für die rothen Strahlen grösser ist als für die violetten, während es sich beim Hebronit umgekehrt verhält. Descloizeaux sagt darüber: „cette opposition dans la dispersion propre des axes optiques suffirait pour séparer l'amblygonite de la montebrazite (unser Hebronit), car elle constitue un caractère distinctif de la plus haute importance dans les substances cristallisées, et elle paraît être la plus constante de tous leurs propriétés optiques biréfringentes.

Il est, en effet, sans exemple que des échantillons d'une même espèce bien définie, naturelle ou artificielle, quelles que soit d'ailleurs les variations de leurs caractères physiques ou chimiques, possèdent des axes optiques à dispersions opposées, tant que ces axes restent situés dans le même plan etc.

Wenn der Hebronit das Produkt einer anfangenden Zersetzung des Amblygonit wäre, wie nach dem geringeren Fluorgehalt und dem Zutreten des Wassers geschlossen werden könnte, so wäre er ein Gemenge von Amblygonit und einem lithionhaltigen Thonphosphat mit Wasser. Um darüber näheren Aufschluss zu erhalten, kann man mit den 5,5 pr. Ct. Fluor die Menge des noch darin enthaltenen Amblygonit berechnen, die sich zu 54,85 ergibt.

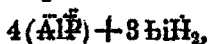
Diese enthalten:

Phosphorsäure	27,43
Thonerde . .	19,90
Lithium . . .	2,02
Fluor . . . .	5,50
	<hr/>
	54,85

Nach Abzug dieses Antheils von der Mischung des Hebronit bleiben:

Phosphorsäure	21,57
Thonerde . .	17,10
Lithion . . .	3,55 (die 1,66 Li als Li)
Wasser . . .	4,50
	<hr/>
	46,72 Hebronit.

Aus dieser Mischung kann die Formel gebildet werden:



welche ergibt:

Phosphorsäure	22,53
Thonerde . .	16,84
Lithion . . .	3,56
Wasser . . .	4,29
	<hr/>
	46,72

Weniger einfach würde die Formel mit Herstellung eines Lithionphosphats. Ein Gemenge aber, wie das hier

## 50 v. Kobell: Zur Frage über die Einführung der

angedeutete, würde den optischen Charakter nicht wohl zeigen können, wie ihn Desclouzeaux angegeben, und somit scheint mir, dass zur Zeit das besprochene Mineral, welches auch sonst nicht wie ein in Zersetzung begriffenes aussieht, als eine eigenthümliche Species aufzunehmen sei. Der Hebronit von Hebron und von Auburn ist von röthlichem Lithionit begleitet.

---

## Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie.

von

v. Kobell.

(Aus den Sitzungsberichten der königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München, Februar 1873, mitgetheilt vom Verf.)

Wenn man in den chemischen Formeln nur die verbundenen Elemente angiebt und die Anzahl ihrer Atome, so löset man die Frage, wie sie zu näheren Verbindungen geeinigt seien, offen; wenn man die nächst näheren Verbindungen berücksichtigt, so liefert man das Material zu einer rationellen Formel, welche verschieden construirt werden kann, je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, welchen eine solche Formel dienen soll. Dass daher, besonders für complicirte Mischungen, die verschiedensten Formeln aufgestellt werden können, ist selbstverständlich und ebenso, dass die des Theoretikers und die des Praktikers in der Chemie sehr verschieden sein können. Natürlich müssen sie sich alle durch Rechnung in einander verwandeln und auf die Resultate der Analyse, welche sie beleuchten sollen, zurückführen lassen. Die Anhänger der sog. modernen Chemie wollen die bisherigen Formeln des Systems von Berzelius nicht mehr gelten lassen und die Mineralogie soll ihre atomistisch-empirischen oder weiter gehend ihre zu theoretischen Betrachtungen und Speculationen entworfenen

rationellen Formeln gebrauchen. Ich habe mich über die Einführung solcher modernen Formeln in die Mineralogie bereits früher bei Besprechung der 'Typentheorie') geäußert, es sei hier ein weiterer Beitrag zur Beurtheilung der Frage gegeben.

Die bisherige Formel des Schwerspath's (Baryt der Mineralogen) war  $Ba\bar{S}$  und berechnete sich daraus einfach und mit einer betreffenden Analyse unmittelbar vergleichbar:

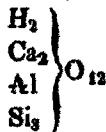
Schwefelsäure	34,2
Baryterde	65,8
	100,0

Die moderne Formel ist  $Ba \left. \begin{array}{l} \\ (SO_2) \end{array} \right\} O_2$ , womit man sagen will, bemerkt Rammeisberg „dass ein Molekül (2 Atome) Sauerstoff einerseits ein Atom Barium, andererseits die Atomgruppe  $SO_2$  (das Radikal der Schwefelsäure) binden.“<sup>2)</sup> Die alte Formel zeigt bereits im Zeichen die Verbindungen, welche hier gemeint aber nicht vollzogen dargestellt werden. Ebenso ist es bei den kohlensauren Verbindungen. Die alte Formel des Witherit  $Ba\bar{C}$  wird modern  $Ba \left. \begin{array}{l} \\ CO \end{array} \right\} O_2$  geschrieben. Die Formel  $BaCa$  bedarf keiner weiteren Erläuterung, die

<sup>1)</sup> H. Kolbe sagt in seiner Abhandlung „Moden der modernen Chemie“ (dies Jour. [2] 4, 241) über die in Mode gekommene Gerhard'sche Typentheorie „Wer damals diese Mode nicht mitmachte, gar ihr opponirte, galt als ebemischer Sonderling, und ich erinnere mich noch sehr wohl, dass Manche mitleidig auf mich herabsahen, weil ich jene Typentheorie nicht annehmen wollte, und ihr als blossem Classificationsschema gar den wissenschaftlichen Werth absprach. Jetzt wird nicht mehr davon geredet, sie ist aus der Mode gekommen; es gehört aber keine prophetische Gabe dazu, vorauszusagen, dass die Moden der modernen Chemie in kurzer Zeit daselbe Schicksal haben werden. Die jetzt ihre Liebhaber und Verehrer sind, werden sie nächstens wieder verlassen.“ — Vergl. meine Abhandlung „Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie.“ Sitz-Ber. d. k. Bayer. Akad. d. Wiss. 1867.

<sup>2)</sup> Ueber die Beziehungen der Chemie zur Mineralogie. Ber. d. chem. Gesellschaft zu Berlin. 1870, 830.

moderne muss analog der für den Baryt gedeutet werden. Es handelt sich wesentlich darum, ob die näheren Verbindungen, wie sie die alten Formeln angeben, in einem fraglichen Gemisch existiren, oder ob sie nur ihren Elementen nach darin enthalten sind oder so enthalten angenommen werden sollen. Die Entscheidung kann in manchen Fällen experimentell erholt werden. Das starke Festhalten des Wassers bei gewissen Silicaten, wenn sie zum Glühen erhitzt werden, führte zu dem Gedanken, dass solches Wasser nur seinen Elementen nach im Silicat enthalten sei und erst beim Glühen die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet.<sup>1)</sup> Rammelsberg, welcher diese Hypothese aufstellte, hat daher, um ein Beispiel anzuführen, für den Prehnit die Formel geschrieben:



Es ist kein Zweifel, dass, wenn solcher Wasserstoff ein Mischungstheil des Prehnit's wäre, sich beim Glühen mit dem zugehörigen, in nächster Nähe befindlichen Sauerstoff, Wasser bilden muss, es muss aber analog und bekanntem Verhalten gemäss dann auch die Oxydation des Siliciums zu Kieselerde, die des Aluminiums zu Thonerde und die des Calciums zu Kalkerde stattfinden. Ein geglühter Prehnit könnte also nicht Si, Al, Ca, als solche geben dem Sauerstoff sondern nur in Verbindung mit ihm enthalten. Da der Vorgang solcher Oxydation auch bei den wasserfreien Silicaten beim Glühen der nämliche wäre, so hätte ein geglühter Orthoklas nicht die Formel  $\text{K}_2\text{AlSi}_6\text{O}_{16}$ , sondern wäre  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{AlO}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , manche Species der Silicate der Laven müssten ohnehin als geglühte angesehen werden. Ebenso muss man annehmen, dass ein geglühter Witherit nicht  $\left. \begin{array}{l} \text{Ba} \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{O}_2$  sein werde, sondern die

<sup>1)</sup> Vergl. m. Abhandlung „Ueber das Wasser der Hydrosilicate. Sitzungsberichte d. Königl. Bayer. Akad. 1869.

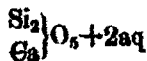
Verbindungen BaO und CO<sub>2</sub> in ihm vollzogen seien. Es wird aber kaum einen Chemiker geben, welcher behaupten oder beweisen wollte, dass ein ungeglühter Orthoklas- oder Witheritkrystall eine andere chemische Constitution habe, als ein geglühter.<sup>1)</sup> Diese Verhältnisse sprechen doch wohl zu Gunsten der alten Formeln, und berechtigen die Mineralogen, sie den modernen vorzuziehen.

Für die wasserhaltigen Verbindungen erweitert sich das Feld der Formeln und besonders durch die Annahme des sog. Krystallwassers, da von dem vorhandenen Wasser je nach den Ansichten und Formelconstructionen bald ein grösserer bald kleinerer Theil als solches erklärt und von der eigentlichen chemischen Verbindung ausgeschlossen wird. Man will nämlich solches Krystallwasser nur als ein indifferentes Anhängsel zum eigentlichen Hydrat betrachten. Ich habe in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> darzuthun gesucht, dass alles Wasser, welches eine wasserhaltige Species enthält (das hygroskopische natürlich ausgenommen) zu ihrer chemischen Constitution gehöre, und dass das sog. Krystallwasser weiter nichts ist als Wasser, welches fortgeht, wenn ein Hydrat durch erhöhte Temperatur oder auf sonstige Weise in ein anderes oder drittes, vielleicht auch viertes Hydrat etc. übergeht oder schliesslich eine wasserfreie Verbindung liefert. Es mag den dort angeführten Beispielen hier noch eins beigefügt werden. Ich fand unter sog. Zeolithen der hiessigen Staatssammlung ein Mineral von der Disko-Insel bei Grönland, welches durch die Analyse als ein wasserhaltiges Kalksilicat von der Formel  $\text{Ca}_2\text{Si}_4 + 6\text{H} = \text{Ca}_2\text{Si}_6$  erkannt wurde und von mir den Namen Okenit erhielt. Dieses Mineral ist später auch auf den Faroer-Inseln entdeckt und mehrfach, von Connel, Würth, Hauer u. a., mit gleichen Resul-

<sup>1)</sup> Der Grossular und ähnliche Silicate zeigen wohl nach dem Glühen oder Schmelzen ein anderes Verhältniss der Löslichkeit in Säuren, als vorher, das ist aber Folge des Ueberganges zum amorphen Zustand, nicht einer Veränderung der Mischung.

<sup>2)</sup> „Ueber Krystallwasser.“ Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. 1869.

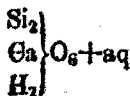
taten analysirt worden. E. Schmid,<sup>1)</sup> welcher es im Jahre 1865 analysirte, bestimmte den Fortgang des Wassers im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und in erhöhter Temperatur und zeigte, dass die angeführte Verbindung dabei die Hydrate  $\text{Ca}_2\text{Si}_3 + 5\text{H}$  und  $\text{Ca}_2\text{Si}_4 + 4\text{H}$  liefere. Es ist nun ziemlich der Willkür überlassen, was man von diesem Wasser als Krystallwasser bezeichnen, oder auch ob man gar kein Krystallwasser annehmen will, ich sage, es sei der Willkür überlassen, weil man die Grenzen der Temperatur, die das Ausscheiden von Krystallwasser veranlassen kann, von  $0^\circ$  bis über  $200^\circ$  angegeben findet. Die Mineralogen haben im Allgemeinen eine Scheidung von Constitutionen und Krystallwasser in den gebrauchten Formeln nicht bezeichnet, und so sind diese, wenn sie sonst annehmbar, für die Hydratspecies zu grossem Vortheil der Uebersicht und des Verständnisses bei den Autoren meistens dieselben, und ihre Berechnung lässt sich unmittelbar mit den Resultaten einer Analyse vergleichen. Bei den modernen chemischen Formeln ist das nicht der Fall und ändert sich natürlich die Formel, wenn nur ein Theil des Wassers als Constitutionswassers bestimmt wird oder wenn alles als solches erklärt oder auch für Krystallwasser in Anspruch genommen wird. Wenn im Okenit alles Wasser Krystallwasser ist, so ist die moderne Formel (mit Si)



wenn aber das Wasser Constitutionswasser sein soll, so ist die Formel



Natürlich ändern sich die Formeln weiter, wenn beide Wasserarten angenommen werden. So giebt Rammelsberg die Formel



<sup>1)</sup> Pogg. Ann., 126, 143.



Man erhält daraus

Silicium	26,76
Calcium	18,79
Wasserstoff	0,93
Sauerstoff	45,07
Wasser	8,45
	100,00

Will man diese Angaben der Formel mit den Resultaten einer betreffenden Analyse vergleichen, so muss man sie wieder auf Kieselerde, Kalkerde und Wasser umrechnen, es wäre denn, dass die Analytiker die Originalanalyse auch in ähnlicher Weise bekannt machten,<sup>1)</sup> wo sie dann ihrerseits die umgekehrte Rechnung zu führen hätten, denn keiner stellt bei der Analyse Silicium dar oder Calcium oder den zugehörigen Sauerstoff etc.

Man erkennt aus dem Gesagten, dass für die Mineralogie die empirischen Formeln in der Art zu schreiben seien, dass bei den Oxydverbindungen die Oxyde bestimmt bezeichnet werden, und manche Mineralogen haben sie auch schon so geschrieben; will man dann damit eine rationelle Formel bilden, so liegt nahe, dass man vielfach auf die alten Formeln zurückkommen wird, die man zu eilig über Bord geworfen hat, und welche bisher für die Theorie und Praxis sehr gute Dienste geleistet haben.<sup>2)</sup> Man vergleiche in dieser Beziehung die bisher übliche Formel für den Alunit =

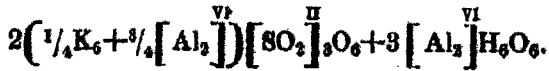
<sup>1)</sup> Es liegen auch davon Proben vor und Arzruni macht die Analyse eines Cölestin's mit den Angaben bekannt:

$$\begin{aligned} \text{SO}_4 &= 52,685 \\ \text{Sr} &= 46,715 \\ \text{Ca} &= 0,239 \\ \hline &99,639 \end{aligned}$$

(Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Jahrg. 1872.)

<sup>2)</sup> Glücklicherweise hat sich die mineralogische Nomenklatur un- abhängig von der speciell-chemischen gestellt und wird also nicht davon berührt, ob die Chemis den Anglesit schwefelsaures Bleioxyd oder schwe- felsaures Blei nennt.

$KaS+3AlS+6H^1)$  mit der modernen, wie sie D'Achiardi in seiner Mineralogia di Toscana aufstellt:



Beide Formeln geben (die moderne wie man sieht mit allerlei Umwegen) die einer Analyse vergleichbare Mischung mit

Schwefelsäure	88,52
Thonerde	37,12
Kali	11,86
Wasser	13,00
	<u>100,00</u>

Ich stimme Blomstrand vollkommen bei, wenn er in seinem Buche „die Chemie der Jetztzeit“ (S. 64) sagt: „dass die Mineralogen ex professo die künstlich aussehenden und ausserdem auf so unsichern Gründen fussenden, streng atomistischen Formeln der complicirteren Silicate den älteren vorziehen werden, halte ich für sehr zweifelhaft. Formeln dieser Art können sehr wohl zu immerwährendem Verbessern dem theoretisirenden Chemiker überlassen bleiben. Man könnte dann der Consequenz wegen auch bei den einfacher zusammengesetzten Verbindungen oder überhaupt bei sämtlichen Mineralien die alten Formeln behalten und zwar um so mehr, weil ein jeder, dem es beliebt, durch die einfachste Umschreibung die empirischen Formeln in atomistische überführen kann.“<sup>2)</sup>

Die Umwandlung einer Formel, welche die näheren Oxydverbindungen einer sauerstoffhaltigen Mischung an-

<sup>1)</sup> Dass Manche die abgekürzte Schreibart  $Ka$  statt  $KaO$ ,  $Al$  statt  $Al_2O_3$ ,  $Sb$  statt  $Sb_2S_3$  aufgeben, ist eine Mode, welche für die unorganischen Verbindungen die Formeln ganz unnöthig nur länger und weniger übersichtlich macht.

<sup>2)</sup> Vergl. auch H. Kolbe „Methoden der modernen Chemie“ und Fr. Mohr „Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie.“ S. 272.

giebt, in eine atomistische, welche solche nähere Verbindungen zunächst nicht berücksichtigt, kann zur Erklärung von Zersetzungen und Neubildungen, wie bekannt, mit Vortheil gebraucht werden, an sich giebt jedoch für eine normale Species solche Zergliederung in die Elemente, ich möchte sagen nur die Farben, aber nicht das verlangte Bild ihres chemischen Wesens.

---

## Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser mit Indigo;

von

Ferdinand Fischer.

Diese Bestimmungsmethode wurde 1868 von Marx in die analytische Chemie eingeführt. Derselbe<sup>1)</sup> versetzt 50 Cc. des zu untersuchenden Wassers mit 100 Cc. reiner Schwefelsäure und lässt so lange eine Indigolösung, deren Wirkungswerth durch eine Salpeterlösung festgestellt ist, zufließen als sie noch entfärbt wird.

(Goppelsröder<sup>2)</sup>) suchte dieses Verfahren dadurch zu verbessern, dass er die durch einen vorläufigen Versuch festgestellte Indigomenge dem Wasser zusetzt, Schwefelsäure zufügt, und nun so lange Indigolösung zutropfen lässt, als dieselbe noch entfärbt wird.

Trommsdorff<sup>3)</sup> bestimmt nach Marx, später (Zeitschr. anal. Chem. 9, 171) nähert er sich der Verbesserung von

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 7, 412.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. königl. bayer. Akad. der Wissensch. in München 1870. 1, 129; dies Journ. [2] 1, 198; 4, 189, 383 und Zeitschr. anal. Chem. 9, 1, 177; 10, 259, 11, 16.

<sup>3)</sup> Dies Journ. 108, 878; Zeitschr. anal. Chem. 8, 364.

Goppelsröder, indem er die beim ersten Versuche gebrauchte Indigolösung in einem Strahle, „ohne sich mit dem Umschütten aufzuhalten“ zufließen lässt und dann mit Indigo zu Ende titirt. Er gebraucht so häufig 1 Co. Indigo mehr als nach dem vorläufigen Versuche nach Marx.

Scheurer-Kestner,<sup>1)</sup> Müller (Arch. Pharm. 199, 17) und Aeby (dies Journ. [2] 5, 208) halten diese Bestimmungen für hinreichend genau.

Schon Reichardt<sup>2)</sup> machte (allerdings nur nach zwei Vers.) darauf aufmerksam, dass die Bestimmung nach Marx ungenau sei, und Struve<sup>3)</sup> zeigte, dass, entgegen der Behauptung von Trommsdorff (Zeitschr. anal. Chem. 8, 368), salpetrige Säure und Wasserstoffsperoxyd (im Regenwasser) ebenfalls Indigo entfärben.

Bemmelen<sup>4)</sup> schliesst aus zahlreichen Versuchen, dass die Menge der Schwefelsäure das Doppelte der wässrigen Flüssigkeit betragen muss, und dass erst dann die grösste Indigomenge verbraucht wird, wenn die rechte Menge Indigo gleich zum Wasser zugefügt und dann mit der Schwefelsäure gemischt wird, dass demnach die Methode von Marx, Trommsdorff und Goppelsröder ungenau sei. Er versetzt das zu untersuchende Wasser mit einer bestimmten Menge der titirten Indigolösung, dann mit zwei Volum Schwefelsäure. Der Versuch wird mit kleineren oder grösseren Indigomengen wiederholt, bis die Farbe grünlich bleibt.

Bei der Untersuchung der Brunnenwässer Hannovers habe ich in mehr als sechzig Wässern die Salpetersäure nach Schlösing und Marx bestimmt. Obgleich bei Anwendung reiner Lösungen die Resultate unter einander gut stimmten, gab in Brunnenwässern die Indigobestimmung fast immer viel weniger Salpetersäure als nach Schlösing. Dieses veranlasste mich zu folgenden Versuchen.

<sup>1)</sup> Bulletin société industr. 1870.

<sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 8, 120.

<sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 11, 25.

<sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 11, 136.

(25 Cc. Lösung = 0,0024 Gr.  $KNO_3$ ).

Cc. Lösung	Cc. Schwefelsäure	Temper. Mischen	Cc. Indigo	Cc. verbrauchte Indigolösung	
25	10	77°	0,3		, auf 110° erhitzt
25	10	79°	0,3		" 112° "
25	10	80,5°	0,4		
25	25	116°	5,6		+ 20 Cc. $H_2SO_4$ = 1,2 Indigo.
25	25	116,5°	5,65		, mit 20 Cc. Schwefelsäure noch 1,15 Indigo.
50	50	119,5°	10,9		" 20 " " " 8,45 "
50	50	119°	11,5		" 30 " " " 3,35 "

Ferner:

25 Cc. Lösung + 5,7 Cc. Indigo + 25 Cc. Schwefelsäure = keine Entfärbung; noch 20 Cc. Schwefelsäure zugefügt wurden noch 1,8 Cc. Indigolösung entfärbt. Wiederholt.

25 Cc. Lösung + 5 Indigo und 25 Cc. Schwefelsäure = Entfärbung;

noch 10 Cc. Schwefelsäure zugefügt wurden 1,65 Indigo entfärbt,

" 10 "	" "	" "	" "	1,4	" "
" 10 "	" "	" "	" "	0,9	" "
" 10 "	" "	" "	" "	0,2	" "
" 10 "	" "	" "	" "	0	" "

25 Cc. Lösung, 5 Cc. Indigo 60 Cc. Schwefelsäure = entfärbt (123,5°)

" "	7,5	" "	" "	" "	noch 5,5 Indigo.
" "	7,5	" "	" "	" "	" 4,9 "
" "	9	" "	" "	" "	" 3,55 "
" "	10	" "	" "	" "	" 2,85 "
" "	12	" "	75	" "	" 1,3 "
" "	13	" "	" "	" "	" 0,7 "
" "	13,5	" "	80	" "	" 0,4 "
" "	14	" "	" "	" "	" 0,2 "
" "	14,5	" "	" "	" "	" 0,2 "
" "	15	" "	" "	" gut	
" "	15	" "	100	" gut	
" "	15,2	" "	80	" zu viel	

Von einer anderen Salpeterlösung (1 Cc. = 1 Mgr.  $KNO_3$ ) wurde auf 10 Cc. Indigo genau 1,6 Cc. verbraucht. 1 Cc. Indigolösung = 0,16 Mgr.  $KNO_3$ . Die Angaben von Bemmelen werden dadurch bestätigt.

Goppelsröder<sup>1)</sup> meint, dass das Resultat durch organische oder unorganische Stoffe nur bis 2 oder 3 p.C.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 4, 156.

## 60 Fischer: Bestimmung der Salpetersäure im

beeinflusst werden könne. Trommsdorff<sup>1)</sup> theilt mit, dass bei Verdünnung der Salpetersäure mit dem Condensationswasser seines Dampfkessels dreimal hintereinander nichts von der Indigolösung entfärbt wurde, obgleich dieselbe vorher 5 Cc. Indigo verbraucht hatte; derselbe Fall wiederholte sich noch ein Dutzendmal<sup>2)</sup>.

25 Cc. Lösung,	0 Cc. Harn,	25 Cc. Schwefelsäure	= 5,7 Cc. Indigo
25 " "	0,5 " "	25 " "	= 3,1 " "
25 " "	1,0 " "	30 " "	= 2,5 " "
25 " "	1,0 " "	25 " "	= 1,4 " "
25 " "	1,0 " "	25 " "	= 1,9 " "
25 " "	1,0 " "	+3Indigo +25 Cc. „	entfärbt noch 1,8 " "

Diese Versuche wurden zu vielen Zeiten und unter verschiedenen Umständen wiederholt, immer mit demselben Erfolge; Kloakenflüssigkeit, Eiweiss u. s. w. geben ähnliche Resultate.

Bemmelen glaubt annehmen zu können, dass bei Marx und Goppelsröder ein Theil der Salpetersäure sich verflüchtigt, ehe er zur Wirkung kommt, obschon man es am Geruch nicht merkt (a. a. O. 142). Es wurde daher eine reine Salpeterlösung (1 Cc. = 1 Mgr.  $\text{KNO}_3$ ) mit gleichem Vol. Schwefelsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen.

10 Cc. Indigo + 3,2 Cc. Lösung + 30 Cc. Schwefelsäure	= gut
10 " " + 3 " " + 30 " "	= zu wenig
15 " " + 4,8 " " + 40 " "	= gut
15 " " + 5 " " + 40 " "	= zu viel.

Es hatte also kein Verlust an Salpetersäure stattgefunden. Dieselbe Lösung mit 0,1 Vol. Harn und 0,9 Vol. Schwefelsäure. Von diesem Gemisch waren 32 Cc. erforderlich, 10 Cc. Indigo zu entfärben. 0,9 der Schwefelsäure sind also zur Oxydation der organischen Stoffe verbraucht und nur 0,1 für die Indigobestimmung übrig geblieben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 8, 367.

<sup>2)</sup> Dasselbst 9, 172.

(25 Co. Lösung = 0,0024  $\text{KNO}_3$ )

25 Co. Lösung +	15 Co. Indigo + 80 Co. Schwefels.	= gut
25 " " + 1 Co. Harn + 15 " " + 80 " "		= grün
25 " " + 1 " " + 13 " " + 80 " "		= gut
25 " " + 1 " " + 12,5 " " + 80 " "		= braun
25 " " + 1 " " + 13 " " + 80 " "		= gut

Also 1 Co. Indigo = 0,1846 Mgr. statt 0,16 Mgr.  $\text{KNO}_3$ .

Auch die Bestimmung nach Bemmelen wird also durch organische Stoffe beeinflusst, aber nicht so stark, als die nach Marx und Goppelsröder. Offenbar wird hier die Salpetersäure unter dem Einfluss der hohen Temperatur und der freien Schwefelsäure durch die organischen Stoffe zersetzt, noch ehe die Indigolösung hinzukommt, während nach der Methode von Bemmelen die frei werdende Salpetersäure hinreichend Indigo vorfindet.

Um brauchbare Resultate zu erhalten, müssen aber nach Bemmelen 4 oder 5 Versuche gemacht werden. Der Aufwand an reiner Säure ist demnach bedeutend. Es wurde daher Indigolösung aus Indigocarmin mit Schwefelsäure gemischt und nun allmählich unter Umschütteln von einer Salpeterlösung zufließen gelassen bis zur schwach grünlichen Färbung;

Co. Indigo.	Co. Schwefelsäure.	Co. Lösung.	
10	30	1,55	(1 Co. = 1 Mgr. $\text{KNO}_3$ ).
10	30	1,65	
10	30	1,80	
15	40	2,40	
5	15	1,80	(1 Co. = 0,5 Mgr. $\text{KNO}_3$ )
5	15	1,65	
5	15	1,80	
5	15	1,80	
10	30	2,25	
10	30	2,15	
15	40	4,8	
15	40	4,8	

1 Co. Indigo = 0,1804 Mgrm.  $\text{KNO}_3$  = 0,10004 Mgr.  $\text{HNO}_3$ .

Brunnenwasser (Cleverthor: Höhere Bürgerschule):

5 Co. Indigo + 20 Co. Schwefelsäure + 5,0 Wasser	
5 " " + 20 " " " + 4,95 "	
5 " " + 20 " " " + 5,0 "	
10 " " + 40 " " " + 10,1 "	

1 Liter also = 0,10004 Grm.  $\text{HNO}_3$ ; nach Bemmelen = 0,0997 Grm.

## 62 Fischer: Bestimmung der Salpetersäure etc.

Die Resultate stimmen sehr gut unter sich und mit den Versuchen von Bemmelen.

(1 Cc. Lösung = 0,5 Mgrm.  $\text{KNO}_3$  und 0,05 Cc. Harn.)

5 Cc. Indigo + 15 Cc. Schwefelsäure + 1,70 Lösung

5 " " + 15 " " + 1,75 "

10 " " + 30 " " + 3,45 "

15 " " + 40 " " + 5,15 "

1 Cc. Indigo also = 0,1781 statt 0,1604 Mgrm.  $\text{KNO}_3$ .

Auch hier findet die frei werdende Salpetersäure hinreichende Mengen von Indigo, so dass die organischen Stoffe viel weniger schaden als bei Marx und Goppelsröder.

Von den zahlreichen Bestimmungen der Salpetersäure in Brunnenwässern mögen folgende erwähnt werden:

	Schlössing F.F.		Bemmelen Marx		
Clevertbor 3.	0,103	0,100	0,0995	0,0889	Gram. $\text{HNO}_3$ . (gut)
Cellerst. 56.	0,254	—	—	0,199	" (unrein)
Seilerstr.	0,239	0,228	0,2295	0,192	" (sehr unrein)
Scholvinstr.	0,406	—	—	0,208	" "
Goseriede	0,346	—	—	0,106	" "

Bei genaueren Untersuchungen ziehe ich das von Reichardt<sup>1)</sup> abgeänderte Schlössing'sche Verfahren allen anderen vor; die von F. Schulze vorgeschlagene Modification (Zeitschr. anal. Chem. 9, 402; 11, 313) das Stickoxydgas zu messen, ist für kleinere Laboratorien nicht ausführbar. Für manche Zwecke hinreichend genau wird die Salpetersäure in der angegebenen Weise bestimmt werden können. — Welche Genauigkeit Goppelsröder und Prommsdorff bei ihren zahlreichen Versuchen erreicht haben, ist schwer zu sagen.

Hannover, December 1872.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 9, 24.



## Künstliche Darstellung von Flussspath und Schwerspath;

von

Th. Scheerer und E. Drechsel.

Fluorcalcium in krystallisirter Gestalt ist, soweit uns bekannt, auf künstlichem Wege bisher nicht erzeugt worden. In der gekrönten Preisschrift „die künstlich dargestellten Mineralien“ von Prof. Dr. Fuchs (Haarlem 1872) findet man keine hierauf bezügliche Thatsache angeführt. Die wichtige Rolle, welche der Flussspath in vielen, namentlich auch in gewissen Freibergcr Erzgängen spielt, veranlasste uns einige Versuche über künstliche Flussspathbildung vorzunehmen, deren Resultate wir im Folgenden mittheilen.

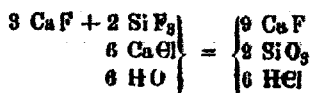
Sowohl gepulverter Flussspath, als amorphes Fluorcalcium (durch Mischung von Flusssäure mit einem aufgelösten Kalksalz erhalten) zeigen sich bei stärkerer Glühhitze löslich in gewissen geschmolzenen Chlormetallen, besonders in Chlorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium, sowie in Gemischen dieser Salze. Bei derartigen Zusammenschmelzungen in einem Platintiegel über dem Gasgebläse bildete sich bei möglichst verzögerter Abkühlung, krystallisirtes Fluorcalcium, welches durch Auskochen der Schmelze durch Wasser gesondert erhalten wurde. Dasselbe bestand, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, grösstentheils aus tesseralen Krystallskeletten, gebildet durch rechtwinklig an einander gefügte Zweige, jeder Zweig aus an und über einander gewachsenen Oktaëdern bestehend, deren Hauptaxen unter sich und mit den drei Zweigrichtungen parallel liefen; ganz wie solche Gebilde bei andern tesseralen Stoffen bekannt sind, namentlich beim Kupfer, Silber, Salmiak, Alaun. Hier und da waren auch isolirte, ringsum ausgebildete Oktaëder bemerkbar. Nirgends aber liessen sich hexaëder entdecken, nicht ein-

mal als Combinationen an Oktaedern. Was uns auf trockenem Wege nicht gelang, Flussspath in seiner gewöhnlichen Krystallform darzustellen, suchten wir jetzt auf nassem Wege — zum Theil mittelst Ueberhitzung unter hohem Dampfdruck — zu erreichen. Abgesehen von einigen missglückten Versuchen, gelang uns dies in verschiedenem Grade durch folgende Methoden.

Eine Auflösung von saurem Kieselfluorcalcium (bereitet durch Lösen krystallisirten neutralen Kieselfluorcalciums und Abfiltriren des allmählich ausgeschiedenen basischen Salzes) wurde mit etwa dem gleichen Volum einer mässig verdünnten, neutralen Chlorcalciumsolution versetzt. Die gemischte Flüssigkeit, welche einen beträchtlichen Ueberfluss an Chlorcalcium im Verhältniss zum Kieselfluorcalcium enthielt, zeigte erst nach einigen Stunden Spuren von Trübung. Sie wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre, unter Anwendung bekannter Vorkehrungen (eines sogenannten Kanonen-Apparates) während 10 Stunden bis auf eine Temperatur von etwa  $250^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre, sowie nach Entfernung der darin enthaltenen Flüssigkeit sammt dem losen — meist aus amorphem Kieselsäurehydrat bestehenden — Niederschlage, wurde die Röhre mit Wasser mehrmals ausgespült und längere Zeit behandelt, um jeden löslichen Stoff völlig zu entfernen. An der so gereinigten und durch Erwärmung wieder getrockneten Röhrenwandung gewährte man, selbst schon bei mässiger Vergrösserung mittelst der Loupe, sehr scharf ausgebildete Krystalle. Einige derselben hatten Oktaeder-Form, andere waren Combinationen von Oktaeder und Hexaeder, letztere Gestalt jedoch niemals für sich auftretend. An den grössten dieser Krystalle erreichten die Kanten eine Länge von 0,07 Mm. — Wiederholungen dieses Versuchs gaben anfangs kein so günstiges Resultat; bis sich herausstellte, dass zum vollkommnen Gelingen eine Temperatur von nicht unter  $240^{\circ}$  erforderlich sei. Schöne und ausserordentlich zahlreiche Krystalle bildeten sich bei einer fast  $250^{\circ}$  erreichenden Temperatur. Ein höherer Hitzgrad hatte

leider stets das Explodiren unserer Glasröhren zur Folge, obwohl sie aus schwer schmelzbarem Kaliglas bestanden und 3 Mm. Wanddicko bei kaum 14 Mm. Durchmesser im Lichten besaßen. Dagegen ist es nicht nothwendig, jene filtrirte saure Solution von Kieselfluorcalcium anzuwenden, sondern es genügt, krystallisirtes (neutrales) Kieselfluorcalcium in fester Gestalt in die Röhre zu bringen und Chlorcalciumlösung darauf zu giessen. Dann wird die Röhre so zugeschmolzen, dass etwa ein Drittel ihres Innern mit Luft erfüllt bleibt, im Kanonen-Apparat allmählich bis auf 250° erhitzt, einige Stunden in dieser Temperatur erhalten und darauf langsam abkühlen gelassen. Die gebildeten Fluorsspathkrystalle sitzen so fest an der vollkommen durchsichtig gebliebenen Röhrenwandung, dass keine Gefahr vorhanden, sie beim wiederholten Ausspülen der Röhre wegzuwaschen. Wir erhielten auf diese Weise so zahlreiche Krystalle, dass die Röhrenwandung stellenweise mit kleinen Oktaedern dicht inkrustirt war. Die meisten derselben hatten etwa 0,02 Mm. Kantenlänge; darunter kamen aber einzelne grössere mit Kantenlängen bis zu 0,08 Mm. vor. Unzweifelhaft würden sich Krystalle von noch bedeutenderer Grösse durch geräumigere und stärkere Glasröhren, durch höhere Temperatur und längere Versuchsdauer erzeugen lassen. Da es uns jedoch ausschliesslich auf die wissenschaftliche Darlegung der Thatsache ankam, glaubten wir hiervon absehen zu dürfen.

Der chemische Hergang bei dieser gegenseitigen Zersetzung der genannten beiden Salze lässt sich folgendermassen auffassen.<sup>1)</sup>

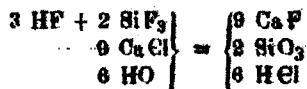


Als Zersetzungsprodukte werden also Fluorcalcium (Fluorsspath), Kieselsäure (in Gestalt von Kieselsäurehydrat) und Chlorwasserstoffsäure gebildet.

<sup>1)</sup> Mit Zugrundeliegung der Berzelius'schen Formel für die Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. Durch Annahme von SiO<sub>3</sub> wird hier nichts Wesentliches verändert.

## 66 Scheerer u. Drechsel: Künstliche Darstellung

Eine ähnliche Zersetzung muss stattfinden, wenn man, anstatt des Kieselfluorcalciums, Kieselflussäure auf Chlorcalcium einwirken lässt.



Der Unterschied besteht bloß in einer vermehrten Chlorwasserstoffsäure-Bildung. Allein theils diese erhöhte Säuremenge, theils die freie Kieselfluorwasserstoffsäure wirken ungünstig auf die Glasröhre und erschweren die Anwendung hoher Temperaturen. Ein derartiger Versuch bei etwa 238° ausgeführt lieferte ein körniges Gebilde ohne deutlich wahrnehmbare Krystalle.

Nachdem es uns auf beschriebene Art gelungen war, Flusspath als Zersetzungsprodukt zu erzeugen, versuchten wir Flusspathkrystalle auf einfacherem Wege darzustellen. aus einer Solution von Fluorcalcium in Wasser. Frisch bereitetes amorphes Fluorcalcium ist in Wasser nicht ganz unlöslich. Eine solche Solution gab beim Verdunsten sowohl über Schwefelsäure im Exsiccator als im Vacuum, keine deutlich erkennbaren Krystalle bei 100facher linearer Vergrößerung, deren wir uns meist bei unseren Versuchen bedienen. Selbst bei 600facher Vergrößerung blieb es ungewiss, ob einige als hexaëdrische Gestalten erscheinende Gebilde wirklich diesen Charakter besaßen. Als dagegen amorphes Fluorcalcium, mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser<sup>1)</sup> übergossen, in einer zugeschmolzenen Glasröhre während 10 Stunden bis auf 240° (einem Dampfdruck von etwa 32 Atmosphären entsprechend) erhitzt wurde, erhielten wir zahlreiche, sehr scharf ausgebildete Krystalle, allein nur Oktaëder (meist mit Kantenlängen von 0,02 Mm.) an denen Hexaëder-Flächen mit Sicherheit nicht erkannt werden konnten.

<sup>1)</sup> Eine solche schwache Ansäuerung ist nothwendig, um die Glasröhre gegen das Angreifen durch die Flüssigkeit zu schützen. Reines Wasser wie neutrale oder gar alkalisch reagirende Flüssigkeiten haben stets das Explodiren der Röhren bei höheren Temperaturen zur Folge.

**Fluorbaryum** ist dem Fluorcalcium chemisch so verwandt, dass es nahe lag, auch über die krystallinische Darstellung dieser Verbindung einige beiläufige Versuche anzustellen.

Durch Zusammenschmelzen von amorphem Fluorbaryum mit Chlorcalcium und Chlornatrium wurden, nach Auslaugung der Schmelze mit Wasser, keine krystallinischen Gebilde bemerkbar. Fluorbaryum mit Fluorkalium zusammengesmolzen, gab wenigstens skelettartige Gebilde, die allenfalls auf tesserale Gestaltung bezogen werden konnten. (Einen entsprechenden Versuch hatten wir früher beim Fluorcalcium angestellt, doch ebenfalls ohne den gewünschten Erfolg.)

Da Fluorbaryum erheblich weniger schwerlöslich in Wasser ist als Fluorcalcium, so liess sich erwarten, dass mikroskopische Krystalle desselben sich direct würden darstellen lassen. In der That lieferte eine gesättigte Lösung davon bei der Verdunstung im Exsiccator einen krystallinischen Rückstand, in welchem sich einzelne Gruppen von völlig ausgebildeten Hexaëdern (mit Kantenlängen bis zu 0,02 Mm.) unterscheiden liessen. Sie befanden sich vorzugsweise an den senkrechten Wänden des Glases, in welchem die Verdunstung erfolgte, während dessen flacher Boden mit weniger deutlichen krystallinischen Gebilden bedeckt erschien. — Fluorbaryumlösung mit einem Zusatz von ungelöstem amorphem Fluorbaryum und einigen Tropfen Salzsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 230° erhitzt, gab eine klare Lösung, aus welcher sich viele kleine prismatische Krystalle, zum Theil in sternförmigen Gruppen abgesetzt hatten. Nach der damit vorgenommenen chemischen Prüfung, soweit diese mit so geringem Material möglich war, bestanden dieselben aus Fluorbaryum und Chlorbaryum. Bei einem zweiten Versuche dieser Art wurde die Flüssigkeit, anstatt mit Salzsäure, mit Salpetersäure angesäuert und bis gegen 240° erhitzt. Hierdurch hatten sich einzelne, aber sehr deutliche Hexaëder gebildet, doch auch zugleich wieder solche prismatische

## 68 Scheerer u. Drechsel: Künstliche Darstellung

spiessige Kryställchen.<sup>1)</sup> Wegen des untergeordneten Interesses, welches das Fluorbaryum für uns hatte, setzten wir die Versuche mit demselben nicht weiter fort.

Schwefelsaurer Baryt zeigt, trotz seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in Wasser, grosse Neigung zum Krystallisiren auf unserem Wege; denn alle Niederschläge desselben scheinen aus mikroskopischen Krystallen zu bestehen, oder sich wenigstens sehr bald darin umzuwandeln. Etwas grössere Krystalle erhält man durch Anwendung besserer Lösungsmittel. Als eines derselben wendete Mittentzwei<sup>2)</sup> ein Gemisch von salpetersaurem Ammoniak und Salzsäure an. Senarmont<sup>3)</sup> erhielt mikroskopische Schwerspathkrystalle durch Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Natron auf frisch gefällten schwefelsauren Baryt bei einer Temperatur von 250°. Statt des kohlen-sauren Natrons diente ihm, mit ähnlichem Erfolg, auch Salzsäure. Macé<sup>4)</sup> wendete eine Methode an, der das Princip möglichst verlangsamter Krystallbildung zu Grunde lag. Er liess sehr verdünnte Lösungen von salpetersaurem Baryt und Eisenvitriol durch eine besondere Vorrichtung äusserst langsam in einander fliessen, wodurch sich am Orte des Zusammenflusses nach und nach kleine Schwerspathkrystalle bildeten. Wenn auch dem Eisenvitriol hierbei andere schwefelsaure Salze vorzuziehen sein dürften, so ist doch das Prinzip der Methode das zweckmässigste zur Erzielung möglichst grosser Krystalle.<sup>5)</sup>

1) Dass diese Gebilde Doppel-Verbindungen seien, dafür scheint auch eine weiter unten angeführte Beobachtung zu sprechen.

2) Dieses Journ. 75, 214.

3) Ann. ch. phys. 32, 129.

4) Dieses Journ. 59, 367.

5) Als eines besonders wirksamen Lösungsmittels für schwefelsauren Baryt muss hier auch noch der einbasischen (Meta-) Phosphorsäure gedacht werden. Ich habe früher gezeigt, dass dieselbe unter gewissen Umständen verhältnissmässig grosse Mengen von schwefelsaurem Baryt aufgelöst zu halten vermag. In dem Masse nun, als sich in solchen Lösungen die einbasische Phosphorsäure in dreibasische umsetzt — was äusserst langsam geschieht — krystallisirt schwefelsaurer Baryt heraus.

Die durch höhere Temperatur gesteigerte Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser kann ebenfalls zur Krystallbildung desselben benutzt werden. Eine stark verdünnte Chlorbaryumlösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt und während 12 Stunden bis auf  $245^{\circ}$  erhitzt, gab bedeutend grössere — theilweise zu Gruppen verwachsene — Krystalle, als sich durch Fällung unter gewöhnlichen Umständen bildeten. Dies zeigte nicht blos die mikroskopische Untersuchung, sondern ging zugleich daraus hervor, dass, während eine bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Lösung nach dem Umrühren  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden zu ihrer Klärung brauchte, dies in einer bei  $245^{\circ}$  behandelten Flüssigkeit schon nach 3 bis 5 Minuten erfolgte. Die auf letztere Art gebildeten Krystalle hatten sich nicht an der Röhrenwandung festgesetzt, oder waren wenigstens sehr leicht davon zu entfernen.

Von besonderem Interesse erschien es, da Flussspath und Schwerspath in Gängen so oft neben einander vorkommen, solche nachbarlichen Gebilde künstlich hervorzurufen. In dieser Absicht wurden die folgenden Versuche von uns angestellt.

Fluorcalcium und schwefelsaurer Baryt. Es liess sich vermuthen, dass schwefelsaurer Kalk (Gyps) und Fluorbaryum unter gewissen Verhältnissen zersetzend auf einander einwirken würden, und dass dadurch schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) und Fluorcalcium (Flussspath) entstehen müssten.

Demzufolge wurde zunächst ein Gemenge von 1 Aequivalent Fluorbaryum und 1 Aequivalent wasserfreiem schwefelsaurem Kalk mit einer grösseren Quantität  $KCl + NaCl$  im Platintiegel zusammengeschmolzen. Nach Behandlung der Schmelze mit Wasser blieb ein krystallinisches Pulver ungelöst, in welchem das bewaffnete Auge meist nadel förmige Gebilde wahrte, aber nichts was auf tesserale Gestaltung bezogen werden konnte. Die Nadelchen erwiesen sich unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte als optisch zweiaxig. Eine Wiederholung dieses Versuchs modificirten wir auf folgende Weise. In zwei Platintiegeln

## 70 Scheerer u. Drechsel: Künstliche Darstellung

wurde  $\text{KCl} + \text{NaCl}$  zum klaren Fluss eingeschmolzen, und darauf in den einen etwas Fluorbaryum, in den andern die äquivalente Menge schwefelsauren Kalkes geschüttet. Nachdem sich dieselben klar aufgelöst hatten, wurden beide glühend flüssige Massen mit einander vermischt. Sofort entstand in dem heissflüssigen Gemisch ein sich allmählig senkender Niederschlag. Nach Auslaugung der langsam erstarrten Schmelze vermochten wir in dem krystallinischen Rückstande nichts wesentlich anderes zu erkennen als beim ersten Versuch. Auch diesmal hatte es wieder den Anschein, dass nicht zweierlei Gebilde entstanden waren, sondern sich nur ein chemisches Produkt gebildet hatte. Die nähere Untersuchung desselben ergab schwefelsauren Baryt und Fluorcalcium in gleichen Äquivalenten.

Durch Anwendung des nassen Weges hofften wir zu einem unzweideutigeren Resultate zu gelangen. In eine unten zugeschmolzene Glasröhre wurde etwas Fluorbaryum geschüttet, durch Salzsäure angesäuertes Wasser daraufgegossen und dann ein Stück krystallisirter Gyps (Marienglas) mittelst eines Platindrahtes und Platinblechs so angebracht, dass dasselbe möglichst entfernt vom Fluorbaryum gehalten wurde. In der nun auch an dem anderen Ende zugeschmolzenen und horizontal in den Kanonen-Apparat gelegten Glasröhre befanden sich also am einen Ende Fluorbaryum und am andern Ende Gyps, beide unter der Wasserschicht. Nach 10stündigem Erhitzen bis auf etwas über  $240^{\circ}$  und langsamer Abkühlung, waren überaus zahlreiche prismatische Krystalle entstanden; nirgends aber liess sich eine Spur vor tesseraten Gebilden entdecken. Soviel stand also jedenfalls fest, dass hierbei kein Flusspath erzeugt worden war. Die prismatischen Krystalle besaßen verschiedenen Habitus, und zwar liessen sich folgende drei Arten leicht von einander unterscheiden.

- 1) Lange sechsflächige Prismen (zum Theil über 1 Mm. lang bei nur 0,005 bis 0,01 Mm. Dicke), an denen mitunter eine dachförmige Zuspitzung deutlich bemerkbar. Sie ergaben sich bei näherer Prüfung als Gypskrystalle.



Durch längeres Behandeln mit salzsäurehaltigem Wasser wurden sie allmählich vollständig gelöst, während die beiden andern Arten der Krystalle unverändert zurückblieben. 2) Kurze Prismen (meist von ungefähr 0,03 Mm. Länge bei 0,01 Mm. Durchmesser), welche sich als rhombische Krystalle von der Form  $\infty P. o P. \infty P \infty$  (nach Naumann's Bezeichnung) auffassen liessen. Ihre grösste Dimension befand sich in der Richtung der Makrodiagonale. Dieser ganze Habitus unterstützt die Vermuthung, dass es Anhydritkrystalle<sup>1)</sup> waren, dann freilich ausnahmsweise ohne die fast stets an denselben auftretenden Flächen  $\infty \bar{P} \infty$ . 3) Kleine nadelförmig spiessige Krystalle (von 0,03 Mm. Länge bei sehr geringem, oft kaum 0,001 Mm. betragendem Durchmesser). Da es nicht möglich war, diese letzteren beiden Arten der Krystalle von einander zu sondern, so konnte nur das Gemenge derselben ohemisch untersucht werden. Dabei ergaben sich wieder Schwefelsäure, Flussssäure, Baryterde und Kalkerde als Bestandtheile.

Obwohl es sich hiernach zu bestätigen schien, dass eine chemische Doppel-Verbindung von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium, nicht aber jedes dieser Salze für sich, gebildet worden war, wünschten wir diese befremdende Thatsache noch unzweifelhafter darzulegen. Dies konnte vermittelt Anwendung des Princip's der verlangsamten Krystallbildung geschehen, wodurch wir grössere Krystalle jener fraglichen Verbindung zu erhalten hofften. Allerdings musste dabei auf die Mitwirkung einer höhern Temperatur verzichtet werden.

Eine U-förmig gebogene Glasröhre, an welcher das Mittelstück verhältnissmässig lang und von grossem Durch-

1) Es gelang jedoch nicht solche Krystalle zu erhalten, als Marienglas für sich unter Wasser bis auf 250° erhitzt wurde. Hierbei bildeten sich blos jene langen Gypskrystalle, und das nicht gelöste Marienglas zeigte sich in eine faserig krystallinische Masse umgewandelt. Es scheint demnach für die Bildung der anhydritartigen Krystalle die Gegenwart des Fluorbaryums in irgend einer Weise wesentlich zu sein.

## 72 Scheerer u. Drachsel: Künstliche Darstellung

messer war, wurde mit Wasser gefüllt und an ihrem einen Ende mit Fluorbaryum, an ihrem anderen Ende mit Gyps beschickt; derartig, dass diese von Filtrirpapier umhüllten Salze lockere Pfropfe in beiden Röhrenschenkeln bildeten. Das ins Wasser eintauchende Filtrirpapier bewirkte das Feuchtwerden und allmälige Auflösen der Salze. Die so gebildeten Lösungen senkten sich in den lothrecht stehenden Röhrenschenkeln und trafen im Mittelpunkt sehr langsam und verdünnt zusammen. Während wochenlanger Zeit setzten sich an der Röhrenwandung beträchtliche Mengen von Krystallen ab, zu mehr oder weniger grossen Gruppen vereint, alle aber — wegen der geringeren Löslichkeit des Fluorbaryums im Vergleich mit der des Gypses — beträchtlich näher an der Lösungsquelle des erstgenannten Salzes als an der des zweiten. Als diese (in Wasser völlig unlöslichen) Krystallgebilde unter dem Mikroskop betrachtet wurden, boten sie einen durchaus anderen Anblick dar, als die des vorherbeschriebenen Versuchs. Weder nadelförmige noch andere prismatische Krystalle waren bemerkbar. Dagegen zeigten sich überaus zahlreiche Krystallskelette — viele von schönster Tannenbaumform — mit schiefwinklig angelegten Zweigen und mit Zuspitzungen, die auf keine tesserale Gestalt zu beziehen waren. Ferner gab es tafelförmige Gestalten, und darunter von einer keilförmigen Art, wie sie für gewisse Schwerspäthe charakteristisch ist. Alle diese Gebilde gingen durch Zwischenstufen in einander über, gehörten also einer und derselben Substanz an. Dass diese als Schwerspath in Anspruch zu nehmen sei, erscheint um so unbedenklicher, als sich zugleich unzweifelhafte Flussspath-Krystalle, (mit Kantenlängen bis zu 0,04 Mm.) gebildet hatten; fast alle in scharfkantigster Hexaëder-Form, nur wenige mit zweifelhaften oktaëdrischen und rhombendodekaëdrischen Abstumpfungen. Meist waren sie den Schwerspathkrystallen aufgewachsen, zum Theil sassen sie auch einzeln und in kleinen Gruppen in der Nähe derselben. Bei gesteigerter Vergrösserung (bis zum 300fachen) zeigten sich manche Schwerspathkrystalle — tannenbaum-

ähnliche Gebilde wie heilsförmige Tafeln — ganz überstet von unregelmässig darüber ausgestreuten kleinen Hexaëdern. Die chemische Analyse dieses Krystall-Gemenges ergab, wie vorauszusetzen, schwefelsauren Baryt und Fluorcalcium als alleinige Bestandtheile.

Obgleich unser angestrebter Hauptzweck — Flussspath und Schwerspath, als Produkte eines einfachen chemischen Processes neben einander darzustellen — durch das zuletzt erhaltene Resultat erreicht war, glaubten wir dasselbe doch durch eine Wiederholung des Versuchs feststellen zu müssen. Dieser zweite Versuch, von mehrwöchentlicher und längerer Dauer als der erste, bestätigte nicht nur vollkommen unsere früheren Beobachtungen, sondern lieferte uns auch noch grössere Flussspath-Hexaëder mit Kantenlängen bis zu 0,06 Mm. Zugleich hatten sich mehr tafelförmige Schwerspathkrystalle gebildet. —

Jene unerwartete Wahrnehmung: dass  $BaF$  und  $CaS$  bei höherer Temperatur — und damit verbundener schnellerer Einwirkung — einander nicht zu  $BaS$  und  $CaF$  in getrennter Gestalt zersetzen, sondern mit einander in chemische Verbindung treten, dürfte mit der bekannten Erfahrung zusammenhängen, dass Schwerspath und Flussspath zu einer leichtflüssigen Masse zusammenschmelzen. Man sollte jedoch meinen, dass, wenn eine chemische Verbindung  $BaS + CaF$  wirklich existirt, sie auch in der Natur vorkommen müsste. Ein Mineral von dieser Zusammensetzung ist früher von *Smithson*<sup>1)</sup> beobachtet, später aber von mehreren Mineralogen als blosses Gemenge betrachtet worden. Es bildete, als anscheinend derbe dichte Masse von 3,75 spec. Gew., eine etwa zolldicke Lage in einem Kalkschiefer von Derbyshire, begleitet von Kalkspath und Bleiglanz. Von einigen mineralogischen Lehrbüchern wird es als Fluorbaryt und Flussbaryt (*Baryto-Fluate of Lime*, Thomson) angeführt. Es wäre uns von Interesse gewesen, dieses Mineral näher zu unter-

1) Schweigger's Jahrbuch der Chem. und Phys., Jahrgang 1821, S. 362. Die Originalnotiz in Thomson's Annals of Philosophy 1820.

## 74 Scheerer u. Drechsel: Künstliche Darstellung

suchen; doch in den uns zu Gebote stehenden Sammlungen war es nicht vorhanden. Unsere Vermuthung, dass vielleicht auch manche faserige und stänglige Schwerspäthe flusspathhaltig sein könnten, bestätigte sich nicht. Weder im Bologneserspath und Freiburger Stangenspath, noch in verschiedenen faserigen Schwerspäthen der Freiburger Gegend und anderer Fundorte konnte ein Gehalt von Fluorcalcium entdeckt werden. Da Smithson angiebt, dass der Fluobaryt in seinem Ausseren einem Kalkstein gleiche, so wurden auch noch einige derbe Schwerspäthe untersucht, so namentlich von Cobenstein, Steiermark, Baiern und einem unbekanntem Fundorte. Aber auch in diesen, wie in einem erdigen Schwerspath von Borna, liess sich kein irgend erheblicher Fluorgehalt nachweisen. Ebenso wenig konnte ein Gehalt von schwefelsaurem Baryt im schiefrigen Flusspath von Kemlos in Baiern und in dem derben Flusspath (Flusstein) von Strassberg am Harz erkannt werden. Einen fast gleichen negativen Erfolg gaben einige erdige Flusspöthe (Flusserden). Doch dürfte es von Interesse sein, hier anzuführen, dass die violblaue Flusserde von Marienberg in Sachsen aus krystallinischen Partikeln besteht, unter denen sich zahlreiche Hexaöder (bis zu 0,06 Mm. Kantenlänge) befinden. Ferner wurden in einer weissen Flusserde von unbekanntem Fundorte (meist aus mikroskopischen, runden Gebilden bestehend, mit theilweisen Andeutungen von Hexaöderform) vereinzelte flach-prismatische Kryställchen bemerkt, welche Schwerspath zu sein schienen. Die chemische Prüfung dieser Flusserde ergab in der That einen kleinen Gehalt sowohl von Baryterde als Schwefelsäure. — Sämmtliche Schwerspath- und Flusspöth- Arten wurden der hiesigen bergakademischen Mineraliensammlung entlehnt.<sup>1)</sup>

Nach diesen Erfahrungen lässt sich annehmen, dass der Fluobaryt — wenn eine solche Mineralspecies wirklich existirt — nur an wenigen Orten anzutreffen sein

<sup>1)</sup> Durch die stets bereitwillige Güte meines Collegen Prof. Dr. Weisbach, dem ich dafür meinen besten Dank sage. 8.

dürfte; und zwar aus dem Grunde, weil diese — wirkliche oder anscheinende — chemische Verbindung  $BaS + CaF$  sich bloß unter Umständen bildet, wie sie in dem lang-samen Entwicklungsgange der Natur am seltensten vorzukommen pflegen. Durch langsame gegenseitige Einwirkung verdünnter Solutionen von  $BaF$  und  $CaS$  kann, wie wir sehen, der Fluobaryt nicht entstanden sein; denn hierbei entstehen Schwerspath und Flussspath als getrennte Gebilde. Immerhin aber ist es möglich, dass an einigen Orten ausnahmsweise eine schnellere chemische Einwirkung stattgefunden haben mag.

In Betreff des verschiedenartigen krystallinischen Typus der von uns dargestellten Flussspathkrystalle verdient es schliesslich als ein Erfahrungsergebniss hervorgehoben zu werden: dass langsame Entstehung, in Verbindung mit niederer Temperatur, die Hexaëder-Bildung begünstigt, während schnelle Entstehung, in Verbindung mit hoher Temperatur, auf Oktaëder-Bildung hinwirkt.

---

## Ueber eine sehr einfache, rasch arbeitende Filtrirvorrichtung nach Bunsen'schem Princip;

von

**Dr. E. Fleischer.**

Das Bunsen'sche Filter hat bei allen Vortheilen der Zeitersparniss doch auch einige Nachtheile.

Bringt man z. B. feinkörnige Niederschläge auf ein solches Filter und arbeitet mit starker Luftverdünnung, so gehen dieselben vermöge des auf der Filterfläche lastenden Druckes leicht durch das Filter-Medium und trüben das Filtrat.

Ein anderer öfter eintretender Uebelstand liegt in dem Zerreißen des Filters an den den Platinrand berührenden

Stellen. Sobald letzterer nur um ein Kleines verbogen ist, hat man dies stets zu befürchten.

Endlich ist der Bunsen'sche Apparat nicht transportabel, und wohl für grössere Laboratorien, nicht immer aber für den einzelnen Chemiker, welchem grössere Massen fliessenden Wassers nicht zur Verfügung stehen, anwendbar.

Alle diese Schattenseiten des sonst vortrefflichen Apparats können jedoch unter Beibehaltung desselben Principes (Filtration durch Luftverdünnung) vermieden werden; und ich unternehme es daher selbst auf die Gefahr hin, dass meine einfache Vorrichtung vielleicht privatim von irgend einem Chemiker schon benutzt wird, dieselbe wegen ihrer Bequemlichkeit in der Herstellung und bedeutenden Leistungsfähigkeit hier zu beschreiben.

Die Anordnung des Apparats ist wohl hinlänglich aus nebenstehender Figur ersichtlich; ich füge daher nur einige



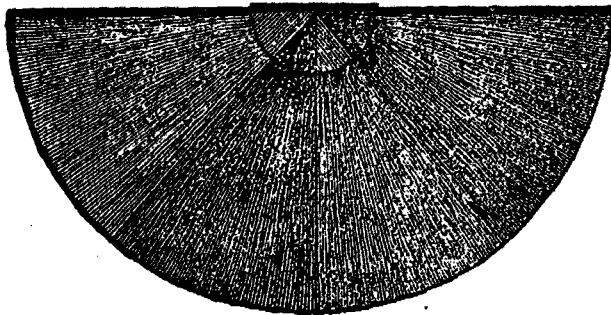
Grössen-Angaben hinzu. Die Flasche A hat etwa  $\frac{3}{4}$  bis 1 Ltr. Inhalt; ihr Hals, worauf der doppelt durchbohrte Kautschuk-Stöpsel sitzt, 5—6 Cm. Weite. Der Glastrichter,

## Filtrir-Vorrichtung nach Bunsen'schem Princip. 77

welcher nach Einsatz des Filters die zu filtrierende Flüssigkeit empfängt, hat 7—8 Cm. Seite resp. Durchmesser. Die Weite seines Rohres dagegen darf nicht über 6 Mm. betragen. Das als Mundstück dienende Glasrohr *m*, welches durch einen Kautschukschlauch mit dem rechtwinklig gebogenen Saugrohr verbunden ist, hat eine Länge von etwa 1 Dem. und eine Weite von 4—5 Mm. Der Quetschhahn *q* endlich kann je nach Bedürfniss auf den Kautschukschlauch (zum Abschluss der äusseren Luft) oder auf das Rohr *m* (zum Eintritt derselben) geschoben werden.

Das Wichtigste aber für die Tauglichkeit des ganzen Apparats liegt, abgesehen von dem guten Verschluss aller Verbindungen und der richtigen Auswahl eines sich dem Filter gut anschliessenden Trichters, in der Herstellung des Filters selbst.

Dieselbe ist jedoch sehr einfach. Man schneidet zwei Filter, von welchem das eine der Trichter-Grösse entspricht, das andere dagegen nur  $1\frac{1}{2}$ —2 Cm. Radius hat. Man breitet hierauf beide halbkreisförmig aus, und legt das grössere in das kleinere, so dass die Mittelpunkte und Falten, wie die Figur zeigt, in einander fallen. Man faltet



sie nun wie gewöhnlich zusammen und erhält auf diese Weise ein Filter, welches gegen die Spitze hin doppelt liegt, jedoch im Innern nur die gewöhnliche einfache Filterfläche zeigt. Nachdem man dieses Filter wie üblich in den Trichter eingelegt (wobei es zweckmässig ist, dass die Spitze so tief als möglich zu liegen kommt), wird es an-

gefeuchtet und namentlich an den zwei Faltstellen gut an den Trichter angedrückt, so dass dadurch das Eindringen von Luft zwischen Filter und Trichter beim Ansaugen möglichst vermieden wird.

Die Manipulation des so hergestellten Apparats ist sehr einfach. Zunächst schiebt man q auf m und lässt nach Aufgabe der ersten Flüssigkeit erst ein paar Augenblicke bei Luft-Zutritt filtriren. Alsdann saugt man (unter jedesmal darauf folgendem Schliessen des auf den Schlauch gerückten Quetschhahns) einige Male an, drückt, falls noch viel Luft durch das Filter geht, die Faltstellen oben etwas an und schliesst, nachdem eine genügende Luftverdünnung erzielt worden, den Quetschhahn. Der Apparat arbeitet nun ununterbrochen vermöge der Verdünnung des grossen Raumes in A fort, bis die Flüssigkeit abgesogen ist. Alsdann wird neue aufgegeben und durch wenige Züge an m wieder die geeignete Luftverdünnung hergestellt.

Da die Filterspitze doppelt ist, so gehen selbst feinkörnige Niederschläge nicht durch, und man erhält stets ein klares Filtrat. Die Geschwindigkeit der Filtration ist wie man sich leicht überzeugen kann, 4—5 mal so gross, als unter Luft-Zutritt.

Ist die Filtration beendet resp. auch der Niederschlag ausgewaschen, so öffnet man q und setzt den abgenommenen Kautschuk-Stöpsel auf ein Becherglas, in welches der Niederschlag nach Durchstossung des Filters gespült werden soll.

Will man den Niederschlag trocknen, glühen und wiegen, so nimmt man (was leicht von Statten geht) das ganze Filter an den beiden Faltstellen heraus, legt es in einen Glastrichter und mit diesem in den Trockenkasten. In keinem Falle hat man daher nöthig, den Trichter des Apparats aus dem Stopfen herauszuziehen.

Aus dem Gesagten geht wohl die Einfachheit des Apparats in Herstellung und Bedienung zur Genüge hervor. Dass es in letzterer Beziehung aber durchaus keiner besonderen Anstrengung der Lungen bedarf, mag der Umstand beweisen, dass zunächst 4—5 kräftige Athemzüge



## Weddige: Ueber einige Derivate des Cyankohlens. etc. 79

gentigen, um durch nachherigen Schluss des Quetschhahns eine Trichterfüllung rasch abzufiltriren. Dagegen habe ich noch hinsichtlich des anzuwendenden Filtrirpapiers etwas zu bemerken.

Allerdings giebt es so starkes Filtrirpapier, welches auch in einfacher Lage nicht durch die Luft-Verdünnung (welche unter Umständen fast einem Meter Wassersäule entspricht) zerreisat, jedoch ist auch solches Papier nicht zuverlässig und wegen seines schlechteren Anlegens an den Trichter-Wänden zu undicht, um die Verdünnung dauernd zu halten. In Folge dessen ist also jedenfalls das beschriebene Filter vorzuziehen. Nimmt man jedoch allzu feines Papier, so riskirt man auch hierbei ein Zerreißen; dagegen niemals bei dem gewöhnlichen mittelstarken. Um hierüber eine bestimmte Angabe zu haben, wog ich einen □ Dom. meines getrockneten Papiers und fand dessen Gewicht zu 0,824 Grm. Darnach kann man ungefähr die geeignete Papiersorte ermitteln.

Schliesslich bemerke ich noch, dass weder essigsaurer noch ammoniakalische heisse Flüssigkeiten, wenn sie nicht allzu concentrirt sind, beim Ansaugen belästigen, doch kann man auch in solchen Fällen durch Einschaltung einer Eisenvitriol- oder Soda-Röhre sich schützen.

---

## Ueber einige Derivate des Cyankohlensäureäthers;

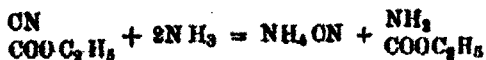
von

A. Weddige.

(Vorläufige Mittheilung.)

In einer kurzen Notiz über die Darstellung des Cyankohlensäureäthers (Dies. Journ. 6, 117) habe ich bereits mitgetheilt, dass alkoholisches Ammoniak auf denselben unter starker Wärmeentwicklung und Bildung eines schön krystallisirenden Körpers einwirkt, den ich nach seiner Ent-

stehung für das Amid der Cyankohlensäure hielt. Bei der Darstellung einer grösseren zur Analyse hinreichenden Menge dieses Productes habe ich jedoch gefunden, dass bei der Reaction nicht Cyankohlensäureamid, sondern neben Cyanammonium Urethan entsteht, dessen Bildung nach folgender Gleichung leicht verständlich ist.

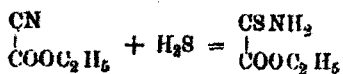


Trotz mehrfach wiederholter Abänderung des Versuchs, Anwendung von ätherischem, wässrigen und freiem Ammoniak, ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Amid zu erhalten, da sich der Cyankohlensäureäther gegen Ammoniak durchaus wie Chlorkohlensäureäther verhält. Ich hoffe dasselbe jedoch auf einem andern Wege, nämlich aus dem sogenannten Flavianwasserstoff, welcher nach seiner Entstehung und seinen Zersetzungsproducten nichts anderes ist, als das Amid der geschwefelten Cyankohlensäure, durch Entschwefelung darzustellen. Ich bin damit beschäftigt, mir diesen interessanten Körper in grösserer Menge zu verschaffen, und beabsichtige denselben, so wie den als Nebenproduct entstehenden Rubeanwasserstoff einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Anilin wirkt analog dem Ammoniak unter Bildung von Blausäure und Carboxanilidsäureäther auf den Cyankohlensäureäther ein. Ganz ebenso scheint Methylamin einzuwirken, da beim Zusammenbringen der beiden Substanzen ein starker Geruch nach Blausäure auftritt.

Concentrirte Salzsäure zersetzt den Aether schon in der Kälte langsam unter Bildung von Oxalsäure und Chlorammonium. Beim Erhitzen vollzieht sich die Reaction sehr rasch. Es ist daher schwierig, beträchtliche Mengen eines Reductionsproductes (Glycocoll) aus dem Aether darzustellen, da alkalische Reductionsmittel ihn sehr schnell unter Bildung von Blausäure zersetzen, während in saurer Lösung z. B. bei Anwendung von Zink und Salzsäure der grösste Theil der angewandten Substanz in Oxalsäure übergeführt wird.

Wird Schwefelwasserstoff in den freien Aether oder in eine alkoholische Lösung desselben geleitet, so scheiden sich sehr bald gelbe Krystalle aus, und nach längerer Einwirkung geseht die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbei. Der neue Körper wird nach dem Abpressen der Mutterlauge am besten in Aether gelöst, aus dem er in grossen, schönen, citronengelben Prismen krystallisirt erhalten wird. Aus heissem Wasser, das ihn in beträchtlicher Menge löst, krystallisirt er in kleinen gelben Nadeln. Er schmilzt bei 63—64° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Nach der Analyse ist er, wie zu erwarten war, ein Additionsproduct des Schwefelwasserstoffs zum Cyankohlenstureäther und wird seine Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt.



Versuche, durch Einwirkung von Natrium auf den Aether, eine dem Kyanäthin entsprechende Verbindung zu erhalten, hatten keinen Erfolg, da sich bei der Reaction nur braune zähe Substanzen bilden. Es ist mir jedoch unerwartet auf einem anderen Wege gelungen, ein Polymeres des Aethers darzustellen. Um die Einwirkung von Brom auf denselben zu untersuchen, wurden äquivalente Mengen der beiden Substanzen, vor Feuchtigkeit geschützt, mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich bereits einzelne lange Nadeln abgeschieden, welche sich jedoch auch nach mehrtägiger Einwirkung der beiden Körper auf einander, kaum vermehrten. Das Gemenge wurde daher, um die Reaction zu beschleunigen, in einem Rohr eingeschlossen, zwölf Stunden einer Temperatur von 100—110° ausgesetzt. Nach dem Erkalten fand ich das ganze Rohr mit langen Krystallen angefüllt, und zeigte sich beim Oeffnen kein Druck in demselben. Die Krystallnadeln wurden zunächst durch Erwärmen auf dem Wasserbad von überschüssigem Brom befreit, und darauf aus heissem Alkohol unkrystallisirt. Man erhält so kleine, harte, weisse Prismen, welche in Wasser und

## 82 Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

Aether sehr wenig löslich sind und bei 164—165° schmelzen. Dieselben enthalten nach der qualitativen Untersuchung kein Brom, und besitzen nach der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung genau die Zusammensetzung des Cyankohlensäureäthers. Werden sie mit Kali- oder Natronlauge gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und in der Flüssigkeit lässt sich Oxalsäure nachweisen; kalte Alkalien scheinen nicht darauf einzuwirken. Ueber die Rolle, welche das Brom bei der Reaction spielt, müssen weitere Beobachtungen Auskunft geben, denn ausser dem krystallinischen Product bilden sich noch andere Körper von zäher Beschaffenheit, welche ich bis jetzt noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten habe. Auch ist die Entstehung des beschriebenen Körpers genau von der Temperatur abhängig; wird etwas zu hoch erhitzt, so bilden sich neben einzelnen Krystallen hauptsächlich unkrystallinische zähe Producte.

Eine ausführliche Untersuchung der neuen Verbindungen war mir wegen Mangels an Material noch nicht möglich, ich hoffe jedoch bald mehr darüber mittheilen zu können.

Leipzig, im Februar 1873, Kolbe's Laboratorium.

---

## Zur Constitution der Benzolkörper;

von

Theodor Petersen.

Andere, zumeist nicht aufschiebbare Arbeiten haben es mir während zweier Jahre nicht vergönnt, auf dem hochinteressanten Gebiete der substituirten Benzole, insbesondere der Nitrochlorphenole grössere Studien vorzunehmen; in neuerer Zeit konnte der Gegenstand jedoch wieder aufgenommen werden.

Versuche, aus der bekannten Dichlorbenzoesäure Dichlorbenzol 1 2 abzuscheiden, hatten bislang keinen günstigen Erfolg, sollen aber fortgesetzt werden. Einigermassen befriedigt haben mich weiter einige mit dem flüchtigen Nitrophenol angestellte Versuche. Das aus diesem Körper erhaltene amidirte, azotirte, nach Schmitt's Methode in Chloroplatinat und endlich in Chlorphenol übergeführte Produkt lieferte in der Kalischmelze weder Hydrochinon noch Resorcin, gab vielmehr Reaction auf Brenzcatechin; übrigens wurde viel in der Schmelze zersetzt.

Ich hatte in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> meine Ansichten über die Constitution der bekannten Nitrochlorphenole niedergelegt. Es liegt mir nun heute namentlich ob, meine und Anderer frühere Arbeiten über diesen Gegenstand wesentlich zu verbessern und zu ergänzen.

Der Theorie nach sind sechszehn isomere Dinitrochlorphenole möglich. Im Jahre 1870 glaubte ich fünf derselben als bekannt annehmen zu müssen. Näheres zu erfahren, auch deren Verhältniss zur Pikrinsäure kennen zu lernen, erschien mir vor Allem wünschenswerth. Inzwischen erkannte Griess seinen Körper von 103° Schm. als eigenthümlich nicht mehr an,<sup>2)</sup> Armstrong fand überdies, dass er Faust und Saame's bei 111° schmelzendes Dinitrochlorphenol gewesen. Auch die Arbeit von Stenhouse hat Armstrong<sup>3)</sup> wiederholt, das bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entstehende Dinitrochlorphenol von angeblich 103° Schm. jedoch als verschieden von dem soeben erwähnten und eigenthümlich, auch als identisch mit einem bei 103° schmelzenden Körper, den er aus Dichlorphenolsulfonsäure erhielt, erachtet.

Ich habe die Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure ebenfalls studirt und gefunden, dass dabei hauptsächlich

1) Faust und Saame's Dinitrochlorphenol von 111° Schm. gebildet wird, was mich nun so weniger über-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. Chem. Ges. 3, 850.

<sup>2)</sup> Briefliche Mittheilung.

<sup>3)</sup> Zeitschr. Chem. [2] 7, 592.

rascht hat, als Faust durch Reduction der Pikrinsäure zu Dinitramidophenol, Ueberführung desselben in die Diazoverbindung und Kochen mit Salzsäure vor einiger Zeit diesen Körper gewann.

2) Resultirt bei der Reaction eine gewisse, doch weit geringere Menge des Dubois'schen Dinitrochlorphenols<sup>1)</sup> (Schm. 81°).

3) Erhielt ich ein bei 110° schmelzendes chlor- und jodfreies nitrites Phenol, leider jedoch nur wenig davon. Sein in goldgelben, seidenglänzenden, in Wasser ziemlich löslichen, wasserfreien Blättchen erscheinendes Kaliumsalz ergab den Kaliumgehalt des Kalumpikrates. Nach dem Aufkochen mit Salpetersäure erfolgte Pikrinsäure aus der Flüssigkeit; es ist daher möglich, aber nicht wahrscheinlich, dass ein Isomeres derselben vorgelegen. Am wahrscheinlichsten erscheint mir vielmehr, dass es doch nur Pikrinsäure gewesen, wofür auch der Wassergehalt des in kleinen gelben Nadeln erhaltenen Baryumsalzes (5 H<sub>2</sub>O) spricht.

Wie Stenhouse verwandte ich bei dem Versuch 3 Th. krystallisirte Pikrinsäure und 1 Th. Jod, fügte aber statt 3 Th. Wasser 4 Th. hinzu, um die Reaction zu mässigen, leitete unter Erwärmen auf dem Wasserbade Chlor in das Gemisch, bis in dem an den Reactionskolben angehängten Glaskühler Chlorpikrin und Stickoxyd reichlicher aufzutreten begannen, stellte nun den Chlorstrom, welcher bei-läufig 6 Stunden auf 90 Gr. Pikrinsäure stetig eingewirkt, ab, erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbade weiter, füllte aus dem dunkelbraunen Liquidum mit wenig Wasser das braune Nitroprodukt, fast frei von Jod, welches derart noch in Lösung verbleibt, wusch mit kaltem, löste darauf in viel heissem Wasser (wobei nur ein geringer Chloranil enthaltender Rückstand erübrigte), filtrirte, sättigte mit Kaliumcarbonat ab, liess die rothbraune Flüssigkeit durch Thier-

<sup>1)</sup> Denkt man sich auf die drei NO<sub>2</sub>-gruppen der Pikrinsäure, deren richtige Constitution im Verlauf dieser Abhandlung von mir gezeigt werden wird, die Chlorstösse gleichmässig erfolgend, so müsstest auf zwei Dinitrochlorphenole von 111° Schm. eines von 81° Schm. gebildet werden.

kohle laufen, engte ein, fällte mit Salpetersäure wieder aus, führte aufs Neue in Kaliumsalze über und liess fractionirt krystallisiren. Die letzten braunen Mutterlauge waren zu näherer Untersuchung nicht besonders einladend.

Das 1 Mol.  $H_2O$  enthaltende Kaliumsalz des bei  $111^\circ$  schmelzenden Dinitrochlorphenols schied sich grösstentheils zuerst ab. Seine anfangs bräunlichgelben Krystallisationen fielen jedoch erst nach mehrmaligem Abscheiden der Säure, Filtriren der Lösung durch Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren so gelb von Farbe aus, wie Faust'sches Originalpräparat. Ebenso wenig waren die aus beiden Präparaten dargestellten Silbersalze (feine, hell safrangelbe, sehr voluminös gruppirte Nadelchen), Ammoniumsalze (hellgelbe Nadeln) und Baryumsalze (gelbe Nadeln, nach Austreiben des Krystallwassers ziegelroth, in der Kälte wieder blasser werdend) von einander verschieden. Das lufttrockne Baryumsalz meines Phenols verlor über Schwefelsäure 10,08 Proc. (4 Mol.), bis  $180^\circ$  weitere 12,08 Proc. (5 Mol.), im Ganzen 22,14 Proc. Wasser, entsprechend der Formel  $[C_6H_2(NO_2)_2 Cl O]_2 Ba + 9 H_2O$ .

Die noch nicht ganz reine Dubois'sche Säure wird am besten in das sehr schwer lösliche hochgelbe Baryumsalz verwandelt und aus solchem wieder abgeschieden.

Das vermeintliche Dinitrochlorphenol von  $103^\circ$  Schm. existirt daher nicht. Ich traute nun aber meinen eigenen früheren Versuchen theilweise auch nicht, namentlich erschien mir in Folge einiger brieflichen Bemerkungen von Faust mein Dinitrochlorphenol von  $69^\circ$  Schm. verdächtig, ungeachtet der grossen äusseren Verschiedenheit mehrerer seiner Salze von denen der bekannten Isomeren. Die Identität dieser Verbindung mit der Dubois'schen habe ich neuerdings erkannt und dürfte vielleicht auch das angeblich bei  $70^\circ$  schmelzende Dinitrochlorphenol von Engelhardt und Latschinoff nur der letztere Körper gewesen sein. Auch das früher von mir beschriebene Nitrodichlorphenol von  $106^\circ$  Schm. muss ich zurückziehen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die Salze desselben mehr und mehr den Charakter wie diejenigen des von

Fischer beschriebenen Nitrodichlorphenole und erreichte die abgeschiedene Säure allmählig beinahe den Schmelzpunkt von  $122^{\circ}$ . Bei diesen und ähnlichen Verbindungen genügen zuweilen sehr geringe fremdartige, zumal harzige Beimengungen, um den Charakter der Salze wesentlich zu verändern, hartnäckig anzuhafte und den Schmelzpunkt der Säure um viele Grade herabzudrücken. Man kann daher vor Fehlschlüssen nicht genug auf der Hut sein.

Die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Untersuchungen über die substituirten Benzole haben manchen bisher dunklen Punkt aufgeklärt, doch blieb eine Reihe von Widersprüchen unerklärt. Meine letzte Arbeit über die Pikrinsäure gab mir willkommene Gelegenheit zu vergleichenden Betrachtungen, deren Resultate ich nunmehr in Kürze vortragen will.

Wählen wir zu dem Ende als Prüfsteine drei geeignete Körper aus, eine Benzolcarbonsäure, ein Phenol und ein in anderer Weise substituirtes Benzol, von welchen dreien Wichtiges bekannt ist, nämlich die Anissäure, welcher nach der üblichen Theorie unzweifelhaft die Parastellung 1 4 zukommt, (Baeyer, Graebe, Hübner und Petermann), das Dinitrochlorphenol von  $111^{\circ}$  Schm., in welchem Cl und eine  $\text{NO}_2$  Gruppe, wie aus den neueren Arbeiten zu schliessen, gleichmässig, d. i. 2 6 oder 3 5 gegen OH gestellt sein müssen (Faust, Petersen, Armstrong u. A.), endlich das bei  $71^{\circ}$  schmelzende Dinitrotoluol, welches nach den Versuchen von Beilstein und dessen Mitarbeitern  $\text{CH}_3$  und eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe ohne Zweifel in der Parastellung 1 4 enthält. Treten wir sogleich in nähere Bekanntschaft mit dem letzteren.

Von dem Toluol, dem Benzol bekanntlich im physikalischen und chemischen Verhalten äusserst ähnlich, sind Meta-, Ortho- und Paraderivate in Menge gekannt und zumoist gut untersucht. Toluol liefert beim Nitriren zunächst Metanitrotoluol (flüssig, Sied.  $223^{\circ}$ ) und Paranitrotoluol (Schm.  $54^{\circ}$ , Sied.  $237^{\circ}$ ) welches weiter leicht in



Paranitrobenzoesäure 1 4 (Schm. 240°) übergeführt werden kann; die beiden Nitrotoluole gehen bei fortgesetztem Nitriren in ein und dasselbe Dinitrotoluol (Schm. 71°) über. Das dritte (Ortho-) Nitrotoluol (flüssig, Sied. 280°), bei 141° schmelzende Orthonitrobenzoesäure liefernd, wurde regelrecht aus Paranitrotoluol bezw. Paracettoluid dargestellt (Beilstein und Wilbrand, Beilstein und Kuhlberg, Kekulé u. A.). Da nun die Orthonitrobenzoesäure, gleichwie die Orthobrom- und Oxybenzoesäure der Reihe der Isophtalsäure 1 3 angehört (V. Meyer) so kann Metanitrotoluol<sup>1)</sup> nur 1 2 sein.

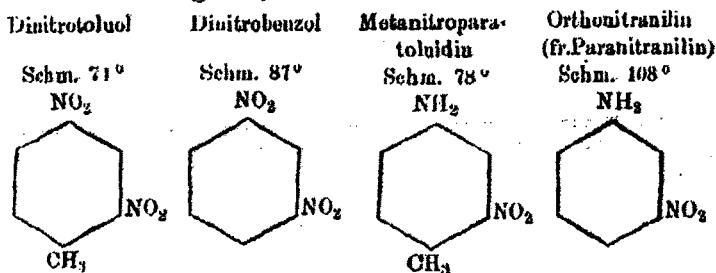
Brombenzol zeigt kein anderes Verhalten gegen Salpetersäure als Methylbenzol. Beim Nitriren entstehen daraus zwei Nitrobrombenzole von 38° und 125° Schm. (Hübner und Aisberg). Beide liefern bei fortgesetztem Nitriren dasselbe Dinitrobrombenzol von 72° Schm. (Zincke und Sintenis), worin die beiden Nitrogruppen nicht benachbart sein können. Nach der schönen Beobachtung der letzteren beiden Chemiker derivirt nämlich von diesem Dinitrobrombenzol ebendasselbe und zwar das Hofmann'sche Phenylendiamin (Schm. 64°) wie aus nicht gebromtem wohlbekanntem Dinitrobenzol, bezw. sogenanntem Paranitranilin (Schm. 108°). Dass aber dieses letztere mit dem Metanitroparatoluidin (CH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> benachbart) von Beilstein und Kuhlberg correspondirt, also 1 3 ist, folgt, wie mir scheint, aus deren Untersuchungen<sup>2)</sup> in überzeugender Weise; das dem bei 108° schmelzenden Nitranilin entsprechende Nitrobrombenzol (Schm. 56°) ist daher 1 3, die Constitution der beiden anderen Nitrobrombenzole liegt aber schon jetzt klar vor uns (1 2 und 1 4) und zwar wird dem bei 38° schmelzenden die Metastellung 1 2, dem bei 125° schmelzenden die Parastellung 1 4 zukommen, wofür der Beweis sogleich geführt werden soll.

Wenn Benzol nitriert wird, verhält es sich genau wie

<sup>1)</sup> Die dritte (Meta-) Nitrobenzoesäure (Schm. 141°) wurde bekanntlich vor Kurzem von Beilstein und Kuhlberg aus Metanitroziumtsäure erhalten.

<sup>2)</sup> Man vergleiche namentlich Ann. Chem. Pharm. 155, 15.

Toluol und Brombenzol, die Seitenkette im Toluol fungirt wie ein H-Platz, ebenso das Br im Brombenzol. Bei energischer Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol resultirt das einzig bekannte Dinitrobenzol (Schm. 87°), dem Dinitrotoluol (Schm. 71°) ebenso ähnlich, wie Benzol dem Toluol. Wenn aber jenes Dinitrotoluol ohne allen Zweifel 1 2 4 (CH<sub>3</sub> bei 1) constituirt ist, so muss Dinitrobenzol (Schm. 87°) 1 3 und, da es nach Körner regelrecht Resorcin liefert, dieses ebenfalls 1 3 sein. Die bisher allgemein übliche Vorstellung, beide Körper besäßen die Parastellung 1 4, war daher eine irrige.



Gehen wir zunächst einen Augenblick zur Anissäure über. Aus Nitranissäure erhielt Salkowski beim Kochen mit Salpetersäure Dinitranisol, hieraus bei 175° schmelzendes Dinitranilin und weiter durch Eliminirung der NH<sub>2</sub>-Gruppe das wohlbekanntes Dinitrobenzol. Da nun die beiden Seitenketten der Anissäure gleichwie der Paraoxybenzoesäure sich in der Parastellung 1 4 befinden, so muss Nitranissäure (OCH<sub>3</sub> bei 1 gedacht) 1 2 4, bei Einwirkung von Salpetersäure aber NO<sub>2</sub> an Stelle von CO<sub>2</sub>H getreten sein. Die weitere Angabe Salkowski's<sup>1)</sup>, bei Behandlung von Dinitranissäure mit Salpetersäure entstehe unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung dasselbe so eben erwähnte Dinitranisol, erscheint mir ungenau; ich vermute, dass bei dieser Reaction zuerst ein isomeres Dinitranisol (und zwar 1 2 6, OCH<sub>3</sub> bei 1) von ziemlich niedrigem Schmelzpunkt entsteht und darauf weiter Trinitranisol 1 2 4 6. Der genannte Forscher hatte möglicherweise ein Gemenge von

<sup>1)</sup> Ber. Berl. Chem. Ges. 5, 372.

dem zweiten Dinitranisol und Trinitranisol<sup>1)</sup> unter Händen, von einem, dem des ersten Dinitranisols nahe liegenden Schmelzpunkte (87°).

Salkowski hat auch Nitranissäure mit Ammoniak in höherer Temperatur behandelt und regelrecht Nitropar- amidobenzoesäure, darnach sowohl durch Entfernung der Amidogruppe Orthonitrobenzoesäure 1 3, als auch durch Amidirung von NO<sub>2</sub> in der Nitropar amidobenzoesäure eine der Griess'schen Diamidobenzoesäuren (β) und aus letzterer durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung das Griess'sche Diamidobenzol (Schm. 99°) erhalten, welches daher nur 1 2 sein kann. Gemäss den Beobachtungen von Meyer und Wurster liefern indessen zwei, nach Griess von gewöhnlicher 1 3 Amidobenzoesäure derivirende Diamidobenzoesäuren (β und γ) dasselbe Diamidobenzol, die eine (β) ist daher 1 3 4 und die zweite (γ) 1 2 3 (CO<sub>2</sub>H bei 1).

Das mit dem uns nunmehr wohlbekanntem (α) Dinitro- brombenzol correspondirende Dinitravin (Schm. 175°) ist 1 2 4, ebenso daher (NH<sub>2</sub>, Br, Cl, OH immer bei 1 gedacht) das correspondirende Dinitrochlorbenzol von 50° Schm. und das von beiden durch Austausch von Br und Cl gegen OH derivirende (α) Dinitrophenol von 114° Schmelzp. (Jungfleisch, Clemm, Rudnew) zusammengesetzt. Dinitrophenol 1 2 4 entsteht aber durch NO<sub>2</sub>-Einführung ebensowohl aus flüchtigem Nitrophenol (Schm. 45°) wie aus Orthonitrophenol (Schm. 110°); jenes muss daher nothwendigerweise 1 2, dieses 1 4 sein. Da ferner bei weiterem Nitriren jenes Dinitrophenols eben solche Pikrinsäure erfolgt, wie aus (β) Dinitrophenol von 64° Schm., welches neben dem anderen Dinitrophenol beim Nitriren des flüchtigen Nitrophenols zu erhalten ist (Hübner und Schneider), so geht hieraus unmittelbar der weitere Schluss hervor, dass Pikrinsäure 1 2 4 6 constituirt ist, das zweite Dinitrophenol (β) beiläufig bemerkt, natürlicherweise 1 2 6.

<sup>1)</sup> Trinitranisol muss höher schmelzen als Cahours angiebt (80°), vermuthlich bei ungefähr 100°. Eine neuere Angabe ist mir nicht bekannt.

Vor der weiteren Ausdehnung und Bekräftigung der so eben gezogenen Schlüsse möge nunmehr ein, um andere Argumente einfließen zu lassen, oben schuldig gebliebener Beweis eintreten. Zincke und Sintenis haben neuestens dargethan, dass Nitrobrombenzol von  $88^{\circ}$  Schm. nach Ersetzung von Br durch  $\text{NH}_2$  bei darauf folgender Amidirung das Griess'sche Phenylendiamin, wie wir gesehen 1 2, liefert. Das bei  $89^{\circ}$  schmelzende Nitrobrombenzol ist daher endgültig 1 2, das bei  $125^{\circ}$  schmelzende 1 4.

Von denselben beiden Körpern wird durch Einführung von OH gegen Br der leicht schmelzbare nach Walker und Zincke zu flüchtigem Nitrophenol (also 1 2), der andere bei  $125^{\circ}$  schmelzende nach v. Richter's Versuchen zu Orthonitrophenol (also 1 4). Die Constitution dieser beiden Nitrophenole steht daher ausser allem Zweifel. Das noch unbekanntes dritte Nitrophenol, der richtige Orthokörper (1 3), wird aus dem bei  $56^{\circ}$  schmelzenden Nitrobrombenzol wahrscheinlich leicht zu erhalten sein und bei nicht so hoher Temperatur schmelzen, wie der Parakörper.

Aus dem bei  $125^{\circ}$  schmelzenden Nitrobrombenzol hat v. Richter auch regelrecht das feste Dibrombenzol (Schm.  $89^{\circ}$ ) gewonnen. Die 1 4 Constitution dieses Benzolkörpers, welchen V. Meyer bereits in Terephtalsäure überführte, kann jetzt nicht mehr angefochten werden. Mit dem 1 4 Dibrombenzol correspondirt unzweifelhaft das feste Dichlorbenzol (Schm.  $53^{\circ}$ ). Hieraus erhielt Jungfleisch ein Dinitrodichlorbenzol, welches nach Engelhardt und Latschinoff bei der Behandlung mit Alkalien leicht 1 Cl gegen OH austauscht und so in das Dubois'sche Dinitrochlorphenol (Schm.  $81^{\circ}$ ) übergeht, eben welches bekanntlich aus Orthochlorphenol (jetzt 1 4) leicht dargestellt werden kann. Wenn Kekulé aus Phenolparasulfonsäure (jetzt 1 3) mittelst Phosphorpentachlorid dasselbe bei  $53^{\circ}$  schmelzende Dichlorbenzol gewann, so erscheint mir das unter Berücksichtigung der in diesem Falle tief eingreifenden Reaction um so weniger auffallend, als gleichzeitig sogar Monochlorbenzol erhalten wird.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Barbaglia u. Kekulé, Ber. Berl. Chem. Ges. 5, 875.

In seiner lehrreichen Abhandlung sagt v. Richter<sup>1)</sup>, er habe aus dem bei 56° schmelzenden Nitrobrombenzol (wie wir jetzt wissen 1 8), welches er aus Dinitrobenzol gewann, bei der von ihm angewendeten Behandlungsweise mit Cyankalium neben Parabrombenzoesäure 1 4 grosse Mengen von Metabrombenzoesäure 1 2, aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol (jetzt 1 4) dagegen Orthobrombenzoesäure 1 8 erhalten. Hier scheinen daher Umlagerungen wirklich vorzuliegen, welche von dem Autor auch zugegeben werden; die betreffende Reaction mit Cyankalium ist also nicht zuverlässig; (bei Beurtheilung der Versuche von Ireland, Garriok und V. Meyer mit Benzolsulfonsäuren ebenfalls zu berücksichtigen).

Metanitrophenol, Metachlorphenol und Brenzcatechin<sup>2)</sup> gehören, wie wir gesehen, in die 1 2 Reihe, Para-(früher Ortho-)Nitro- und Chlor<sup>3)</sup>-Phenol, sowie Hydrochinon der 1 4 Reihe an.

Eben derselben wäre dann auch das gewöhnliche Chinon zuzurechnen. Abgesehen nun davon, dass dessen Auftreten häufig in eigenthümlicher Weise erfolgt (es entsteht bei Oxydation von Phenol und Anilin, angeblich auch der drei Phenyldiamine), muss man in Anbetracht des Chinhydrons, wohl seiner Entstehung aus Benzidin, Trichlorphenol u. A. zunächst an eine Verdoppelung des gewöhnlich angenommenen Moleküles  $C_6H_4O_2$  denken, welche auch von Ador bei Besprechung des Phtalyls<sup>4)</sup> ventilirt wurde.

Hofmann's Versuche über die Schwere des Chinondampfes sprechen indessen entschieden zu Gunsten der üblichen Formel  $C_6H_4O_2$ . Ich dachte nun, indem dieses Chinon sich ja nicht als ungesättigte Verbindung verhält wie Kohlenoxyd, dem mit Leichtigkeit zwei einwerthige oder eine zweiwerthige Function zuaddirt werden kann, anfangs an eine Verknüpfung der beiden Sauerstoffatome

<sup>1)</sup> Ber. Berl. Chem. Ges. 4, 459 u. 558.

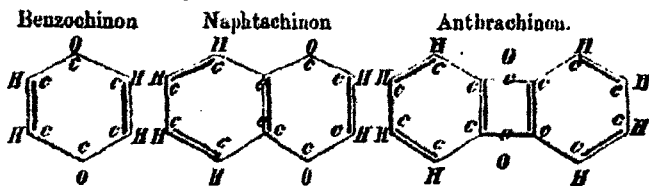
<sup>2)</sup> Vergl. auch den Anfang dieser Abhandlung.

<sup>3)</sup> Wurde von Beilstein und Kuhlberg auch aus festem Nitrochlorbenzol erhalten. (Ber. Berl. Chem. Ges. 5, 478).

<sup>4)</sup> Ber. Berl. Chem. Ges. 8, 513.

im Innern des Moleküles. Aber bei näherer Betrachtung könnte mir eine solche Formulierung des Benzochinons nicht wohl einleuchten, besonders gegenüber der neuen Fittig'schen Anthrachinonformel, welche mir mehr und mehr gefiel, für welche meiner Ansicht nach auch das Anthracendihydriir  $C_{14}H_{10}.H_2$  als Beweismittel vorgebracht werden kann, welches letztere doch wohl am wahrscheinlichsten durch  $H_2$ -Addition an den mittleren  $C_2$  nach deren Entkuppelung entsteht, (für das Anthracen nehme auch ich natürlicherweise jetzt die zweite Graebe-Liebermann'sche Structurformel an). Ich bin sodann für das Benzochinon zu einer neuen Vorstellung gelangt, welche mir auch gegenüber den anderen Chinonen jetzt am wahrscheinlichsten erscheint.

Wir kennen Additionsproducte des Benzols, z. B. das Benzolhexachlorid, bei denen die Bindungen der Kohlenstoffatome unter sich verändert sein müssen. Bei dem Benzochinon (und den Chinonen überhaupt) ist wohl derselbe Fall eingetreten. Indem ich mich also einerseits für die Fittig'sche Anthrachinonformel entscheide, werde ich andererseits gedrängt, die beiden anderen bekanntesten Chinone daneben wie folgt zu formuliren.



Die grosse Stabilität des Anthrachinons würde sich dergestalt nicht nur dadurch erklären, dass die Chinongruppirung sehr symmetrisch mehr im Innern des Moleküles stattfindet, wie bei anderen Chinonen, sondern ausserdem dadurch, dass zu seiner Entstehung nur zwei benachbarte Kohlenstoffe aus ihrer gegenseitigen Verknüpfung gelöst werden, die anderen Bindungen aber nach wie vor dieselben bleiben.

Pikrinsäure kennen wir jetzt als 1 2 4 6 Körper. In dem Dinitrochlorphenol von  $111^\circ$  Schm., auf mannigfaltige

Weise, namentlich aus flüchtigem Nitrophenol und Chlorphenol 1 2, sowie aus dem bei 114° schmelzenden Dinitrophenol (Faust, Armstrong), andererseits durch Chloreinführung in Pikrinsäure (Petersen) dargestellt, also direkt auf letztere Säure zurückführbar, haben wir Cl bei 2, in dem bei 81° schmelzenden, ebenfalls aus Pikrinsäure durch Cl-Einführung (Petersen) direkt zu erhaltenden Isomeren, Cl bei 4 zu suchen (s. o.). Mit ersterem correspondirt das Laurent'sche Dinitrobromphenol (Schm. 117° Armstrong), mit letzterem das Körner'sche, bei 78° schmelzende Isomere<sup>1)</sup>. In dem früher von mir beschriebenen, eigenthümlichen Dinitrochlorphenol von 114° Schm. vermuthete ich Cl bei 3, den Körper selbst wegen des ziemlich hohen Schmelzpunkts etwa 134 G gelagert<sup>2)</sup> in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dass jenes Chlorphenol (1 4), aus Phenol dargestellt, welches während des Chloreinleitens gut mit Eis gekühlt worden, in der Kalischmelze neben Hydrochinon auch Resorcin lieferte. Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol bildet sich vorwiegend 1 4 Chlorphenol, daneben bei 176° siedendes 1 2 Chlorphenol (Faust und Müller), wenn in der Kälte gearbeitet wird, offenbar auch 1 3 Chlorphenol (Petersen und Baehr-Predari). 1 2 Chlorphenol war in dem seiner Zeit von uns nicht näher untersuchten, unter 200° siedenden Antheile des mit Cl behandelten Phenols offenbar auch enthalten. Die damals von uns genau beschriebenen  $\alpha$  und  $\beta$  Chlorphenolsulfonsäuren werden nunmehr zu 1 2 4 und 1 3 4<sup>3)</sup>; beide lieferten in der Kalischmelze reichlich Pyrogallussäure, in welcher daher die drei Hydroxylgruppen 1 2 4 gestellt sind, was mit den Arbeiten von Barth u. A. über die Oxybenzoesäuren gut harmonirt.

<sup>1)</sup> Letzteres dürfte um einige Grade höher schmelzen.

<sup>2)</sup> Die Salze krystallisiren nicht so schön wie die der beiden Isomeren, was mit dem weniger symmetrischen Bau des Moleküles zusammenhängen kann.

<sup>3)</sup> Eine 1 3 Chlorphenolsulfonsäure konnten wir a. z. nicht isoliren; ein solches leicht lösliches Kaliumsalz ist aber wohl in den Mutterlängen von den anderen Kaliumsalzen enthalten gewesen.

## Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

Endlich darf wohl von mir erwartet werden, die übrigen Nitrochlorphenole einer kurzen Betrachtung zu unterziehen. Seifart's Nitrodichlorphenol (Schm. 125°) enthält Cl bei 2 und 6, weil es beim Nitriren Dinitrochlorphenol von 111° Schm. liefert (Armstrong), Seifart's Dichlorphenol (Schm. 65, Sied. 218°) ist daher 1 2 6, Fischers's Dichlorphenol (Schm. 43°, Sied. 209°) sodann 1 2 4, denn es verwandelt sich beim Behandeln mit Salpetersäure in Nitrodichlorphenol von 122° Schm., welches die Nitrogruppe in der Stellung des flüchtigen Nitrophenols und 1 Cl in der Parastelle enthält, da es auch aus Orthochlorphenol (jetzt 1 4) entsteht (Faust und Saame). Dichlorphenolsulfonsäure von Kolbe und Gauhe, bei vorsichtigem Nitriren, wie mir ganz klar ist unter  $\text{SO}_3$ -Abtrennung, in Seifart's Nitrodichlor-Körper übergehend, sehe ich als 1 2 3 6 ( $\text{SO}_3\text{H}$  bei 3), eben so constituirte auch Armstrong's Nitrochlorphenolsulfonsäure<sup>1)</sup> an.

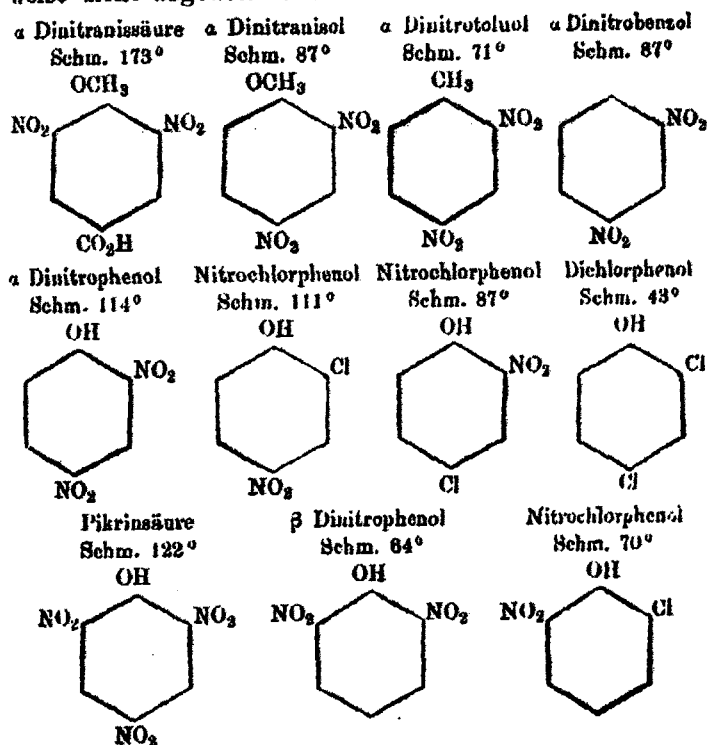
1 2 Chlorphenol liefert beim Nitriren zuerst zwei Nitrochlorphenole, beide jedoch beim fortgesetzten Nitriren Dinitrochlorphenol von 111° Schm. Das eine Nitrochlorphenol (Schm. 111° Faust), welches sich auch bei Einführung von Cl in 1 4 Nitrophenol und bei Herausreißen einer Nitrogruppe aus dem bei 111° schmelzenden Dinitrochlorphenol bildet, schreibt sich daher 1 2 4, das andere (Schm. 70°, Faust und Müller) folgerichtig 1 2 6. Das dritte bekannte Nitrochlorphenol (Schm. 87°, Faust und Saame), erhalten durch Nitriren von 1 4 Chlorphenol und Chloriren von 1 2 Nitrophenol, wird (bei verwechselter Stellung von Cl und  $\text{NO}_2$ ) ebenfalls zu 1 2 4. Das bekannte Trichlorphenol ist offenbar 1 2 4 6.

<sup>1)</sup> In dieser Sulfonsäure nehme ich  $\text{NO}_2$  bei 3 an, weil sich  $\text{NO}_2$  und OH mehr anziehen als  $\text{NO}_3$  und  $\text{SO}_3\text{H}$ . Die Kenntnissnahme von Armstrong's Versuchen ist in mancher Hinsicht recht behalrend. Er erhielt u. A. beim Nitriren seiner Dichlorphenolmetasulfonsäure (Zeitschr. Chem. [2] 7, 520) Paranitrometachlorphenol 1 2 4 (früher Orthonitrochlorphenol genannt). Wenn dies der Fall, so hat sich  $\text{SO}_3$  von H einfach abgespalten (ebenso in der Parachlorphenolorthosulfonsäure beim Uebergang in den Dubois'schen Körper) und ausserdem bei 4  $\text{NO}_2$  für Cl eingestellt.



Die richtige Constitution des Hydrochinons hat Faust in seinen Bemerkungen im letzten Hefte der Berichte der Berl. Chem. Ges., welches mir während des Niederschreibens dieser Abhandlung zukam, bereits gefühlt.

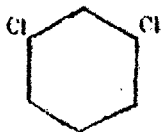
Schliesslich empfiehlt sich wohl, verschiedene im Vorausgehenden angezogene Formeln in graphischem Bilde zu veranschaulichen und einige disubstituirte Benzole aus den drei Reihen in tabellarischer Uebersicht vorzuführen, wobei von der für die Benzolcarbonsäuren üblichen<sup>1)</sup> Bezeichnungsweise nicht abgewichen wurde.



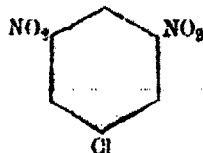
<sup>1)</sup> Die 1 & 2 Stellung wird von vielen Chemikern die Orthostellung genannt. Ich bezeichneta sie als Metastellung, wie es u. A. Beilstein gethan, auf den ich von Anfang Bezug genommen; derart brauchen auch die seither sogenannten Metaverbindungen der Phenolgruppe nicht in Orthoverbindungen umgetauft zu werden.

# 96 Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

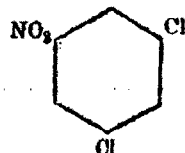
Dichlorphenol  
Schm. 85°  
OH



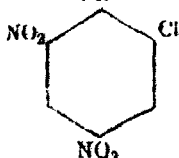
Dinitrochlorphenol  
Schm. 81°  
OH



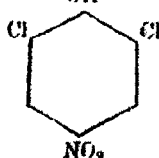
Nitrodichlorphenol  
Schm. 122°  
OH



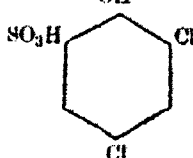
Dinitrochlorphenol  
Schm. 111°  
OH



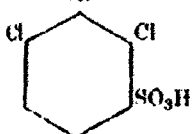
Nitrodichlorphenol  
Schm. 125°  
OH



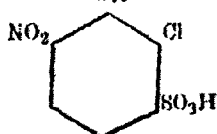
$\alpha$  Dichlorphenolmeta-  
sulfonsäure  
OH



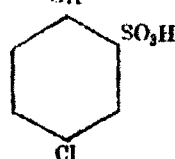
$\alpha$  Dichlorphenol  
ortho sulfonsäure  
OH



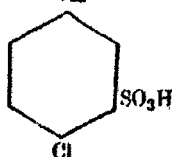
$\alpha$  Nitrochlorphenol-  
ortho sulfonsäure  
OH



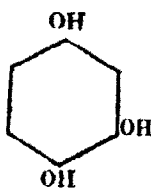
Parachlorphenol-  
metasulfonsäure  
OH



Parachlorphenol-  
orthosulfonsäure  
OH



Pyrogallol



## Übersichtstabelle.

Metareihe 1 2

Phtalsäure  
Schm. 165°

Salicylsäure  
Schm. 167°

Metamidobenzoesäure  
Schm. 141°

Metachlorbenzoesäure  
Schm. 137°

Orthoreihe 1 3

Isophtalsäure  
Schm. über 300°

Oxybenzoesäure  
Schm. 199°

Orthamidobenzoesäure  
Schm. 173°

Orthochlorbenzoesäure  
Schm. 163°

Parareihe 1 4

Terephtalsäure  
weit über 300° direkt  
sublimierend

Paraoxybenzoesäure  
Schm. 210°

Paramidobenzoesäure  
Schm. 187°

Parachlorbenzoesäure  
Schm. 237°

Brenzweinsteihin Schm. 112°	Besoroth Schm. 99°	Hydrochinon Schm. 177°
Metachlorphenol flüssig		Parachlorphenol Schm. 41°
Metanitrophenol Schm. 45°		Paranitrophenol Schm. 110°
	Dinitrobenzol Schm. 87°	Dibrombenzol Schm. 89°
Metanitrobrombenzol Schm. 83°	Orthonitrobrombenzol Schm. 85°	Paranitrobrombenzol Schm. 125°
Metanitrilanilin Schm. 88°	Orthonitrilanilin Schm. 103°	Paranitrilanilin Schm. 146°
Metabromanilin Schm. 81°	Orthobromanilin angeblich flüssig	Parabromanilin Schm. 84°
Metadiamidbenzol Schm. 99°	Orthodiamidbenzol Schm. 84°	Paradiamidbenzol Schm. 140°

Zahlreiche, lohnversprechende Arbeiten laden zum weiteren Ausbau der vorgetragenen Lehre ein, welche, weil sie drohende Widersprüche hinweg räumte, um so schärfer begründet erscheint. Von weiteren besonderen Schlussfolgerungen für diesmal absehend, kann ich indessen nicht unterlassen, noch einige wenige der allgemeinen Regeln für die Benzolkörper, welche sich aus meiner Arbeit ergeben, kurz zu resumiren.

1. Bei den disubstituirten Benzolen (Phenolen) ist die sog. Metastellung (früher 1 3 angenommen) 1 2 wie bei den Benzolcarbonsäuren; die früher sog. Orthostellung (1 2) wird zur Parastellung 1 4, die früher 1 4 angenommene Stellung zu 1 3.

2. Die einfachen Parakörper besitzen stets die höchsten Schmelzpunkte, sind wohl auch gewöhnlich am schwersten flüchtig, die Metakörper in der Regel am leichtesten schmelzbar und flüchtig.

3. Zwischen den Schmelzpunkten correspondirender Verbindungen lassen sich gewisse Regelmässigkeiten nicht verkennen z. B. Bromverbindungen schmelzen entsprechend höher als Chlorverbindungen u. s. f.

4. Bei Eintritt mehrerer substituierender Theile in den Benzolkern, finden dem Gleichgewichtszustande entsprechende Oppositionen häufiger statt als Juxtapositionen, namentlich wenn die Substitute negativ sind.

5. Substituierende Oxygruppen (OH, CO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>)

## 98 Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

verhalten sich bei Einnahme eines H-Platzes im Benzol im Ganzen anders wie die sauerstofffreien Gruppen und Atome (Cl, Br, I, CN, CH<sub>3</sub>). CH<sub>3</sub> verhält sich H am ähnlichsten.

6. Abspaltungen von CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> finden im Allgemeinen nicht so leicht und ganz besonders dann statt, wenn der vorherige Gleichgewichtszustand im Molekül vorrückt ist.

7. Eine Nitrogruppe schiebt die andere derart, dass sich ganz allgemein die abwechselnden Stellungen (Mediopositionen) 1 3 5 (2 4 6) herstellen. Ein Totranitrophenol ist aus diesem Grunde noch unbekannt.

8. Die Nitrogruppe schiebt die CO<sub>2</sub>H-Gruppierung mehr als OH.

9. Die Gruppen OH (auch Cl, Br) und SO<sub>3</sub>H haben das grösste Bestreben, zu einander in die Orthostellung 1 3<sup>1)</sup> zu treten, ebenso wie CO<sub>2</sub>H und SO<sub>3</sub>H (letzteres ist bereits länger bekannt).

10. Für die Chinonkörper ergibt sich eine neue Auffassungsweise.

11. Dass die Stellungen 1 2 und 1 6, sowie auch 1 3 und 1 5 keinen nachweisbaren Unterschied im Benzolkern besitzen, findet aufs Neue Bestätigung.

Kekulé's Fundamentaltheorie der aromatischen Körper erscheint auch nach den neuesten Erfahrungen wieder in hellem Lichte.

Frankfurt a. M. 11. März 1873.

---

<sup>1)</sup> Die bekanntlich leichte Verwandlung der Phenolmetasulfonsäure in Orthosäure 1 3 (früher Parasäure genannt) steht damit im Zusammenhang. Phenolparasulfonsäure ist noch gar nicht bekannt. Wenn nun Parachlorphenolmetasulfonsäure (Petersen und Baehr-Predari), der Phenolmetasulfonsäure in ihrem ganzen Verhalten sonst durchaus ähnlich, einen solchen leichten Uebergang in Orthosäure nicht zeigt, so hat dieses wohl seinen Grund darin, dass Cl in der vierten Stelle das Verbleiben von SO<sub>3</sub> bei H in der zweiten begünstigt.

## Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf aromatische Nitrile;

von

A. Weddige.

Von der Annahme ausgehend, dass Kaliumsulfhydrat analog dem Kalihydrat auf Nitrile unter Bildung der den Sauerstoffsäuren entsprechenden Thiosäuren einwirken würde, erhitzte ich reines Cyanbenzyl,  $C_6H_5OH_2CN$ , welches aus Chlorbenzyl und Cyankalium dargestellt war mit einem Ueberschuss von in Alkohol gelöstem Kaliumsulfhydrat mehrere Tage im Wasserbad am Rückflusskühler, und erwartete auf diese Weise das Kalisalz des Dithioalphaltolylsäure  $C_6H_5CH_2CSSK$  zu erhalten. Nachdem die Entwicklung von Ammoniak beendet war, wurde der Alkohol abdestillirt, und die in der Retorte zurückbleibende bräunliche krystallinische Masse, zur Lösung der gebildeten Kalisalzes der neuen Säure, und zur Abscheidung des etwa unzersetzt gebliebenen Cyanbenzyls mit Wasser behandelt. Die grösste Menge des erhaltenen Products zeigte sich jedoch in Wasser unlöslich, und blieb auch beim Erwärmen der Flüssigkeit unverändert. Die ganze Krystallmasse wurde daher mit kaltem Wasser gewaschen, mit Hilfe der Bunsen'schen Pumpe von einer geringen Menge anhängenden Oels befreit, und das so gereinigte Product unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man den Körper in wohl ausgebildeten blendendweissen Krystallen.

Eine qualitative Untersuchung zeigte, dass die Substanz stickstoffhaltig, jedoch schwefelfrei war. Nach Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung besitzt sie die Zusammensetzung des Alphaltolylsäureamids  $C_6H_5CH_2CONH_2$ .

I. 0,2245 Substanz gaben 0,5795 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

II. 0,2025 Substanz gaben 0,529 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

# 100 Weddige: Einwirkung von Kaliumsulfhydrat etc.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C 71,1	70,6	71,1
H 6,6	6,6	6,8

Da über das Amid nur eine kurze Notiz von Strecker (Ann. Chem. Pharm. 113, 68) vorliegt, so theile ich einiges über seine Eigenschaften mit. Das Amid ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, von heissem wird es jedoch gelöst, und krystallisirt daraus in dünnen glänzenden Täfelchen. Alkohol löst dasselbe auch in der Kälte leicht, und wird es aus einer heissgesättigten Lösung in prachtvollen, oft  $\frac{1}{3}$  Zoll grossen Krystallen von ausgezeichnetem Perlmutterglanz erhalten. Aether löst dasselbe sehr schwer. Das Amid schmilzt bei 154—155° und siedet unzersetzt zwischen 181—184°. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge wurde eine Säure erhalten, welche genau den Schmelzpunkt der Alphetoluylsäure 76—77° besass.

Aus der von dem Alphetoluylsäuresamid abfiltrirten Lösung erhielt ich nach Zusatz von Salzsäure kleine Mengen einer schwefelhaltigen Säure, über die ich nach ausführlicher Untersuchung berichten werde.

Um zu erfahren, ob Kaliumsulfhydrat in derselben Weise auf andere Nitrile wirke, wurde Benzotrinitril mit einer alkoholischen Lösung desselben behandelt und ergab Benzamid, welches an seiner Krystallform, dem Schmelzpunkt und der Ueberführung in Benzoesäure erkannt wurde.

Auf Nitrile der Fettsäure-Reihe wurden die Versuche nicht ausgedehnt. Voraussichtlich wird jedoch Kaliumsulfhydrat in gleicher Weise auf dieselben einwirken.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

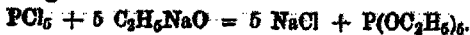
## Ueber die Einwirkung einiger Chloride auf Natriumalkoholat;

von

A. Geuther und F. Brochhoff.

### I. Phosphorpentachlorid u. Natriumalkoholat.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Natriumalkoholat konnte möglicherweise unter Bildung von Natriumchlorid und dem Aether der Perhydroxyphosphorsäure nach der Gleichung verlaufen:



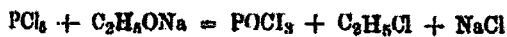
Die beiden Körper wurden nach diesem Verhältniss in der Weise auf einander einwirken gelassen, dass zu dem mit Hilfe von 5 Grm. Natrium in einer Retorte dargestellten ganz alkoholfreien Natriumalkoholat das in einem Kochfläschchen, dessen Hals mit dem Tubulus der Retorte durch Gummischlauch verbunden war, befindliche Phosphorpentachlorid allmählich fallen gelassen wurde. Die Einwirkung ist lebhaft und findet unter starker Wärmeentwicklung statt, dabei entweicht mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas von den Eigenschaften des Aethylchlorids. Nachdem alles Phosphorpentachlorid zugegeben worden war, wurde die Retorte mit aufgerichtetem Kühler verbunden und längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Darnach wurde der Kühler umgedreht und der Retorteninhalt im Oelbade einer allmählich steigenden Temperatur bis  $220^\circ$  ausgesetzt. Die Menge der überdestillirenden Flüssigkeit war nur gering, sie bestand aus einem unter  $100^\circ$  und einem über  $200^\circ$  übergelenden Theil. Die erste war gewöhnlicher Alkohol, die letztere bei  $215^\circ$  siedender Phosphorsäureäther:  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Der in der Retorte verbliebene Rückstand bestand aus unverändertem Natriumalkoholat und Natriumchlorid; Natriumphosphat konnte in seiner wässrigen Lösung nicht nachgewiesen werden, wohl

## 102 Geuther u. Brockhoff: Ueber die Einwirkung

aber ätherphosphorsaures Salz, denn als derselbe mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat im Platintiegel eingedampft und geschmolzen worden war, gab er beträchtliche Phosphorsäurereaction. Darnach verläuft die Einwirkung also nicht nach obiger, sondern offenbar nach folgender Gleichung:

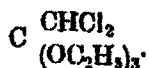


welche sich zusammensetzt aus den beiden:



## II. Perchloräthylen und Natriumalkoholat.

Die Einwirkung von Perchloräthylen auf alkoholhaltiges Natriumalkoholat ist vor längerer Zeit von dem Einen von uns und Fischer<sup>1)</sup> untersucht worden. Es entstehen dabei hauptsächlich ausser Natriumchlorid, ätherglyoxylsaures Natron und Dichloressigsäureäther und dann noch in geringerer Menge zwei ölförmige Körper von der Zusammensetzung:  $C_4H_5Cl_3O$  (Siedep.  $153^\circ$ ) und  $C_3H_{10}Cl_2O_2$  (Siedep.  $205^\circ$ ). Die Constitution der Letzteren war damals nicht klar geworden, sie können indess jetzt, seit der Eine von uns die Einwirkung von zweifach gechlortem Chloräthyl auf Natriumalkoholat studirt und dabei ausser Natriumchlorid und Essigäther auch die Bildung von Monochloräthoxyl-Aethylen und von dreibasischem Essigsäureäther nachgewiesen hat<sup>2)</sup>, gedeutet werden. Das erstere ist nämlich Trichlor-äthoxyl-Aethylen:  $C \begin{matrix} CCl_2 \\ | \\ Cl(OC_2H_5) \end{matrix}$ , das letztere dreibasischer Dichloressigsäureäther:



Obwohl beide Verbindungen, hauptsächlich die letztere, in verhältnissmässig nur sehr geringer Menge entstehen,

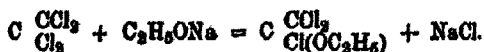
<sup>1)</sup> Jenner Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 1, 47 u. 167.

<sup>2)</sup> daselbst 6, 221.

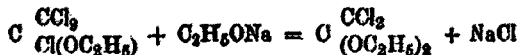


so sind sie doch von grosser Wichtigkeit für das Verständnis des ganzen Hergangs und der Entstehung der übrigen Producte, welche aus ihnen auf einfache Weise hervorgehen.

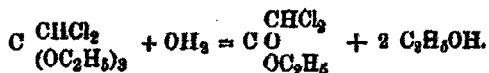
Das Trichlor-äthoxyl-Aethylen ist das einfachste Umsetzungsproduct des Perochloräthylens, es entsteht durch Auswechselung von 1 Mgt. Chlor gegen 1 Mgt. Aethoxyl nach der Gleichung:



Der dreibasische Dichloressigsäureäther, welcher nicht mehr ein Abkömmling des Aethylens, sondern des Aethans ist, kann aus dem Trichlor-äthoxyl-Aethylen durch Natriumalkoholat nur unter Mitwirkung von Alkohol entstehen und zwar in der Art, dass als Zwischenglied der Reaction erst Dichlor-diäthoxyl-Aethylen gebildet wird, welches aber sofort unter Aufnahme von 1 Mgt. Alkohol den dreibasischen Aether erzeugt:



Der einbasische Dichloressigsäureäther geht aus dem dreibasischen Aether durch die Einwirkung von Wasser hervor, welches theils hygroskopischen Ursprungs sein kann, der Hauptsache nach aber entsteht bei der Bildung brauner harzartiger Säuren, welche in nicht unbedeutlicher Menge stets mit erzeugt werden<sup>1)</sup>:

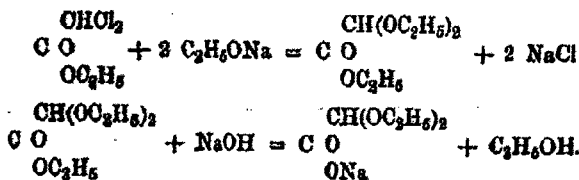


Dieser Aether liefert durch Umsetzung mit Natriumalkoholat zunächst Diäthylglyoxylsäureäther, welche Verbindung bei der Einwirkung von durch Wasser entstehen-

<sup>1)</sup> Vergl. Fischer und Gauthier, *Jenauer Zeitschr.* 1, 49 und Schreiber daselbst 5, 374.

# 104 Geuther u. Brockhoff: Ueber die Einwirkung

des Natriumhydroxyd in Alkohol und Diäthylglyoxylsaures Natron überführt wird:



Wenn sich so in einfacher Aufeinanderfolge die verschiedenen Producte aus dem Trichlor-äthoxyl-Aethylen durch dauernde Einwirkung von Natriumalkoholat, Alkohol und Wasser ergeben, so leuchtet ein, muss von diesem Product eine um so grössere Menge gebildet werden, je verhältnissmässig kürzer die Einwirkung des Natriumalkohlats auf das Perchloräthylen dauert und je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Umsetzung erfolgt. Das ist, wie unsere Versuche gezeigt haben, auch in der That der Fall. Wenn man 1 Mgt. Perchloräthylen mit 1 Mgt. alkoholischem Natriumalkoholat im Wasserbade am umgekehrten Kühler eine Stunde lang erhitzt, so hat sich die Zersetzung vollendet, freilich nicht in der Art, dass man nun an Stelle des Perchloräthylens die entsprechende Menge Trichlor-äthoxyl-Aethylen gebildet fände, denn es bleibt immer eine beträchtliche Menge Perchloräthylen unzersetzt und wird dafür Trichlor-äthoxyl-Aethylen weiter verändert, aber doch so, dass von nun an kein Perchloräthylen mehr umgesetzt wird. Die braun gewordene Flüssigkeit, in welcher sich viel Kochsalz abgeschieden hat, wird mit Wasser verdünnt, die hellbraune wässrige Lösung von der dunkelbraunen Oelschicht getrennt, letztere über Calciumchlorid getrocknet und rectificirt. Das unter 130° Destillirende, hauptsächlich aus unverändertem Perchloräthylen bestehend, wird immer von Neuem der gleichen Einwirkung ausgesetzt und das über 130° Destillirende weiter rectificirt. Es besteht aus Perchloräthylen, aus Trichlor-äthoxyl-Aethylen, und wenig über 160° Siedendem. Als auf diese Weise 60 Grm. Perchloräthylen verarbeitet wurden, bis davon nichts unzersetzt mehr vorhanden war,

wurden erhalten 15 Grm. Trichlor-äthoxyl-Aethylen und etwa 1 Grm. Höhersiedendes, d. h. der Hauptsache nach dreibasischer Dichloressigsäureäther. Von gewöhnlichem Dichloressigsäureäther, der den gleichen Siedepunkt wie das Trichlor-äthoxyl-Aethylen besitzt, war kaum etwas entstanden, da das erhaltene Product nach dem häufigen Schütteln und Stehenlassen mit conc. wässrigem Ammoniak kaum eine Volumverminderung erlitt. Das so gereinigte Product stellt, wie auch eine neue Analyse bestätigte, das reine bei 152—153° uncorr. siedende Trichlor-äthoxyl-Aethylen dar.

Der Grund, weshalb nur  $\frac{1}{4}$  dieser Verbindung aus dem angewandten Perchloräthylen gebildet wird, liegt offenbar zum Theil darin, dass dieselbe ebenso leicht, wie das letztere, von Natriumalkoholat weiter verändert wird. Deshalb entsteht eine geringe Menge von dreibasischem Dichloressigsäureäther und, wie die Untersuchung der in Wasser löslichen Natriumsalze gelehrt hat, eine grössere Menge desjenigen der Aetherglyoxylsäure. Von den 80 Grm. Perchloräthylen wurden 12,7 Grm. des Salzes erhalten, als die wässrige Lösung mit Kohlensäure übersättigt nach dem Eindampfen zur Trockne mit absol. Alkohol ausgezogen und das darin Gelöste durch mehrmalig erneutes Auflösen und Abfiltriren des ungelöst Bleibenden gereinigt worden war. Gefunden wurden 19,0 p.C. Natriumoxyd, während sich für das ätherglyoxylsaure Natron 18,2 p.C. berechnen.

Wie leicht in der That das Trichlor-äthoxyl-Aethylen sich in ätherglyoxylsaures Natron durch alkoholisches Natriumalkoholat verwandeln lässt, zeigen folgende Versuche, welche eigentlich unternommen worden sind, um es in den dreibasischen Dichloressigsäureäther nach der Gleichung:



überzuführen.

3,4 Grm. desselben wurden mit aus 0,5 Grm. Natrium dargestelltem überschüssigen Alkohol enthaltendem Alkoholat in ein Rohr eingeschlossen. Nach kurzer Zeit trat

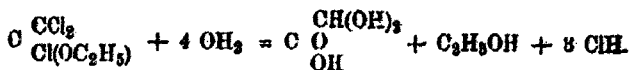
schon bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung von Natriumchlorid ein. Das Rohr wurde darauf während etwa vier Stunden im Wasserbade erhitzt und darauf nach dem Erkalten geöffnet. Es war kein Druck vorhanden. Durch Zusatz von Wasser wurde Oel abgeschieden, dessen Menge nach dem Trocknen 1,3 Grm. betrug und bei etwa 150° destillirte. Beim Schütteln mit conc. wässrigem Ammoniak verschwand nur wenig davon, es war also nur wenig vom einbasischen Aether der Dichloressigsäure entstanden, deren Ammoniumsalz in geringer Menge nach dem Verdunsten des Ammoniaks concentrisch strahlig krystallisirt und an der Luft schnell zerfliessend zurückblieb. Die natriumhaltige wässrige Lösung lieferte nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit absol. Alkohol 0,7 Grm. gelblich gefärbtes zerfliessendes Salz, dessen Natriumoxydgehalt zu 18,6 p.C. gefunden wurde, also ätherglyoxylsaures Salz war, welches 18,2 p.C. verlangt.

Darnach wurden 6,2 Grm. Trichlor-äthoxyl-Aethylen mit 2 Grm. d. h. der berechneten Menge absol. Alkohol vermischt und zu der berechneten Menge alkoholfreiem Natriumalkoholat fliessen gelassen, welches sich in einem Kochfläschchen befand, das am umgekehrten Kübler befestigt war, dessen oberes Ende mittelst eines Glasrohres unter einer etwa 250 Mm. hohen Quecksilbersäule endigte. Nachdem ebenfalls vier Stunden im Wasserbade erhitzt worden war, wurde wie im vorigen Versuch verfahren. Es wurden erhalten 4,2 Grm. Oel, das durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak nur eine geringe Volumverminderung zeigte und bei 150—160° siedete, also unverändertes Trichlor-äthoxyl-Aethylen war und aus der wässrigen Lösung 1,1 Grm. zerfliessliches in absol. Alkohol leicht lösliches ätherglyoxylsaures Natron.

Diese Versuche zeigen zugleich, dass man zu grösseren Mengen von dreibasischem Dichloressigsäureäther auf diese Weise nicht gelangen kann. Ob die Bildung dieser Verbindung reichlicher eintritt, wenn man umgekehrt verfährt und das alkoholische Natriumalkoholat in absol. Alkohol

gelöst zu überschüssigem Trichlor-äthoxyl-Aethylen treten lässt, muss der Versuch noch entscheiden.

Ganz in Uebereinstimmung mit dieser Zersetzung des Trichlor-äthoxyl-Aethylens steht diejenige, welche es durch Wasser bei 180° erleidet. Dieselbe ist von dem Einen von uns schon früher studirt worden<sup>1)</sup>, so dass an sie hier nur erinnert zu werden braucht, es verwandelt sich dabei nämlich in Glyoxylsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff nach der Gleichung:



Auf das Perchloräthylen haben wir schliesslich auch noch das alkoholfreie Natriumalkoholat einwirken lassen. Dabei entstehen dieselben Producte aber in geringerer Menge, gleichzeitig tritt ein mit blauer Flamme brennendes Gas auf, das nicht näher untersucht wurde und viel brauner Farbstoff; das bei weitem meiste Perchloräthylen bleibt unverändert.

### III. Perchloräthan und Natriumalkoholat.

Es wurden angewandt auf 1 Mgt. Perchloräthan 6 Mgt. alkoholfreies Natriumalkoholat. Das Erstere wurde vor dem Zufügen zu Letzterem in wasserfreiem Aether gelöst. Da ein Versuch, bei welchem diese Körper im verschlossenen Rohr zusammenkamen, gezeigt hatte, dass bei 50° noch keine Einwirkung statt hat, bei 100° aber nach einstündiger Digestion die Röhre zersprengt wird, so wurde das Natriumalkoholat in einem Retörtchen bereitet, dieses sodann mit einem umgekehrtem Kühler verbunden, dessen offenes Ende mit einem Glasrohr verschlossen war, das in einem Cylinder unter einer Quecksilbersäule von 250 Mm. Höhe sich öffnete und die ätherische Lösung von Perchloräthan zugegeben. Es wurde im Oelbad langsam bis 100° erhitzt und da die Temperatur während einer Stunde erhalten. Der Aether destillirte meist fort und

<sup>1)</sup> Jonaer Zeitschr. 1, 189.

## 108 Geuther u. Brockhoff: Ueber die Einwirkung

sammelte sich über dem Quecksilber; ausser einer Bräunung der Masse war von Einwirkung nichts bemerkbar. Als nun die Hitze allmählich gesteigert wurde, traten bei etwa  $118^{\circ}$  auf einmal starke Dämpfe auf und fand die lebhafteste Entwicklung eines mit nicht leuchtender Flamme brennbaren Gases statt. Die letztere verminderte sich bald und hörte, als die Temperatur bis  $140^{\circ}$  gestiegen war, ganz auf. Der Inhalt der Retorte wurde nun abdestillirt. Das Destillat bestand zum Theil aus Aether und Alkohol, die durch Waschen mit Wasser entfernt wurden, während ein schwereres Oel zurückblieb, das nach dem Entwässern bei der Destillation unter  $130^{\circ}$  ganz übergegangen war. Die fractionirte Destillation zeigte, dass der grösste Theil bei  $122^{\circ}$  siedete, also Perchloräthylen war, wie auch die Analyse zeigte, während der geringere Theil einen höheren Siedepunkt besass und an feuchter Luft sich in Krystalle von Oxalsäure und Chlorwasserstoffgas zerlegte, sich also wie Trichloräthoxyläthylen verhielt.

Bei einem zweiten ebenso angestellten Versuch begann die Einwirkung unter Gasentwicklung schon bei  $106^{\circ}$  und bei einem dritten Versuch schon bei  $110^{\circ}$ . Als beim zweiten Versuch sogleich während der lebhaften Einwirkung abdestillirt wurde, ging Anfangs gleichfalls Flüssigkeit, später aber ein krystallinisch erstarrender Körper über. Der letztere hat das Ansehen und den Geruch des Perchloräthans. Er war auch in Alkohol schwer löslich und zeigte, nachdem er damit gehörig abgewaschen und über Schwefelsäure wieder völlig getrocknet worden war, den Schmelzpunkt  $179^{\circ}$  1).

---

1) Der Schmelzpunkt des Perchloräthans wird von Regnault zu  $180^{\circ}$  angegeben, welche Zahl in die Lehrbücher allgemein übergegangen ist. Wäre die letztere Zahl richtig, so hätten die oben erwähnten Krystalle nicht Perchloräthan sein können. Als indessen mit reinem, wiederholt mit Alkohol gewaschenem und darauf über Schwefelsäure getrocknetem Perchloräthan eine Schmelzpunktbestimmung vorgenommen wurde, ergab dieselbe den gleichen Schmelzpunkt  $179^{\circ}$ . Der von

Die überdestillirte Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und von Neuem rectificirt. Die Hauptmenge ging zwischen 120 und 130° über, war also Perchloräthylen. Beim dritten Versuch wurde am umgekehrten Kühler bis 180° die Retorte im Oelbade heiss werden gelassen. Als bei dieser Temperatur von Neuem Gasentwicklung eintrat, wurde destillirt. Das Destillat war wieder vollkommen flüssig und bestand wieder zum grössten Theil aus Perchloräthylen und wenig Höhsiedendem. Als die im ersten und dritten Versuch erhaltenen über 180° siedenden Mengen vereinigt der fractionirten Destillation unterworfen wurden, zeigte es sich, dass dieselben aus Perchloräthylen, aus Trichlor-äthoxyl-Aethylen und dem dreibasischen Aether der Dichloressigsäure bestanden, also Veränderungsproducte waren, welche aus dem in grösserer Menge gebildeten Perchloräthylen hervorgegangen waren.

Die bei diesen drei Versuchen erhaltenen braunen Retortenrückstände, welche zum grössten Theil augenscheinlich noch aus unverändertem Natriumalkoholat bestanden, wurden mit Wasser behandelt. Dabei blieb ein dunkelbrauner in Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether unlöslicher harzartiger Körper zurück, während eine braune stark alkalische Lösung entstand. Aus dieser schied sich, nach dem vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure, ebenfalls ein brauner Körper aus. Im Filtrat davon konnte etwas Oxalsäure nachgewiesen werden, dasselbe wurde mit Natriumcarbonat übersättigt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit Alkohol vollständig ausgezogen. Dieser Auszug enthält ausser einer geringen Menge von Natriumchlorid zwei Natriumsalze, ein in der Luft zerfliessliches und in absolutem Alkohol sehr leicht lösliches, welches in grösserer Menge vorhanden ist und ein darin schwerer lösliches Salz. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Na-

---

Begault gefundene niedrigere Schmelzpunkt hat wahrscheinlich seinen Grund in einer ihm noch angehangenen kleinen Menge von dreifach gechlortem Aethylenchlorid.

## 110 Geuther u. Brockhoff: Ueber die Einwirkung

triumchlorids wiederholt in der kleinsten Menge absoluten Alkohols gelöst und dann mit einer geringeren, als zur Lösung nothwendigen Menge desselben in der Kälte digerirt. Das zurückgebliebene Salz wurde auf seinen Natriumgehalt untersucht. Es enthielt nach Berücksichtigung einer kleinen Menge Natriumchlorids: 36,2 p.C. Natriumoxyd. Darnach konnte es nicht wohl etwas anderes als noch etwas verunreinigtes Natriumacetat sein, welches 37,8 p.C. Natriumoxyd verlangt. Es wurde nochmals mit neuem absol. Alkohol digerirt und der Rückstand wieder analysirt. Es ergab jetzt 37,2 p.C. Natriumoxyd und zeigte alle Reactionen des Natriumacetats. Das in Alkohol leicht lösliche Salz, obwohl seine völlige Reindarstellung d. h. Befreiung von dem vorigen nicht wohl möglich war, wurde doch auf seinen Natriumoxydgehalt untersucht. Gefunden wurde, unter Berücksichtigung einer geringen Natriumchloridmenge: 23,4 p.C. Natriumoxyd, so dass es wahrscheinlich ist, das Salz sei mit Natriumacetat verunreinigtes Natriumsalz der Aetherglyoxylsäure gewesen, welches 18,2 p.C. Natriumoxyd verlangt, womit seine übrigen Eigenschaften auch übereinstimmen. Dasselbe würde dann das nothwendige dritte Product ausser Trichloräthoxyl-Aethylen und dem dreibasischen Aether der Dichloressigsäure sein, welches bei der weiteren Einwirkung von zuerst gebildetem Perchloräthylen auf noch vorhandenes Natriumalkoholat hätte entstehen müssen. Das gleichzeitig mitentstandene Natriumacetat dagegen ist offenbar ein unmittelbares Product der Einwirkung von Perchloräthan auf Natriumalkoholat neben Perchloräthylen. Die 2 Mgt. Chlor, welche von Ersterem weggehen müssen um das Letztere übrig zu lassen, wirken auf Natriumalkoholat oxydirend und Essigsäure bildend, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Hierdurch würde ausser der Bildung von Perchloräthylen das Auftreten eines mit nicht leuchtender Flamme brennenden Gases (Aethan) und das von Alkohol erklärt.



Die Bildung der beiden braunen harzartigen Producte aber, von welchen jedenfalls das eine saurer Natur ist, kann einestheils von der directen Einwirkung des Perchloräthans auf Natriumalkoholat herkommen, da unter dem Einfluss oxydirender Wirkung, wie schon unter dem Einfluss der Luft, das Natriumalkoholat gebräunt wird, andertheils von der Einwirkung des Perchloräthylens auf Natriumalkoholat, wobei sich gleichfalls stets braune Nebenproducte bilden. Beide, das in Alkalien Unlösliche sowohl, als das darin Lösliche, sind nach genügender Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachherigem Waschen mit Wasser nach dem Trocknen bei  $125^{\circ}$  analysirt worden. Das erstere hat ergeben: 67,1 p.C. Kohlenstoff und 4,7 p.C. Wasserstoff, das Andere 66,5 bis 67,7 p.C. Kohlenstoff und 5,5 bis 6,1 p.C. Wasserstoff.

#### IV. Trichlor-Aethylenchlorid und Natriumalkoholat.

Die zu den Versuchen verwandte Verbindung  $C_2HCl_3$  war durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid im hellen Tageslicht erhalten und war nach vielen Rectificationen zwischen  $152$  und  $155^{\circ}$  übergegangen. Die reine Verbindung siedet nach Regnault bei  $153,5^{\circ}$ .

Zuerst wurden die beiden Verbindungen in Röhren auf einander einwirken gelassen. Zu 5 Mgt. alkoholfreiem Natriumalkoholat wurde 1 Mgt. Trichloräthylenchlorid, mit dem gleichen Volum wasserfreien Aethers vermischt, gefügt. Sofort trat unter ziemlicher Wärmeentwicklung die Einwirkung und Abscheidung von Natriumchlorid ein. Die Röhren wurden nach dem Erkalten zugeschmolzen und längere Zeit erst auf  $100^{\circ}$ , sodann auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur trat bald Explosion ein. Die Leichtigkeit, mit welcher die Einwirkung schon in der Kälte vor sich gegangen war, legte es nahe, dass das Trichloräthylenchlorid durch Natriumalkoholat in gleicher Weise zunächst zersetzt werde, wie durch alkoholisches Kali, nämlich in Perchloräthylon unter Bildung von Natriumchlorid und Alkohol, was ein Versuch, der in einem Re-

törtchen vorgenommen wurde, durchaus bestätigte. Dabei wurden 85 Grm. Trichloräthylenchlorid angewandt und ohne Aetherzusatz auf das alkoholfreie Natriumalkoholat wirken gelassen. Es wurden erhalten an Alkohol und Perchloräthylen: 84 Grm. anstatt 86 Grm. und daraus wurden nach dem Vermischen mit Wasser gewonnen 22 Grm. Perchloräthylen anstatt der sich berechnenden 28 Grm. Dass alkoholhaltiges Natriumalkoholat in gleicher Weise wirken würde, war natürlich und wurde durch den Versuch bestätigt. Ein Theil des gebildeten Perchloräthylens wird dabei weiter zersetzt, was den Verlust daran erklärt. Ist das angewandte Trichloräthylenchlorid perchloräthanhaltig, so ist ausser ätherglyoxylsaurem Salz auch essigsäures im Rückstand neben unverändertem Natriumalkoholat enthalten.

#### V. Dichloräthylenchlorid und Natriumalkoholat.

Das zu den Versuchen verwandte Dichloräthylenchlorid war aus Aethylenchlorid in ähnlicher Weise wie das Trichloräthylenchlorid erhalten und durch wiederholte Rectificationen gereinigt. Verwandt wurde zunächst ein zwischen 188 und 196° überdestillirendes Product und so viel Natriumalkoholat, dass alles Chlor gegen Aethoxyl hätte ausgetauscht werden können. Das Dichloräthylenchlorid wurde langsam zu dem alkoholhaltigen Alkoholat, das sich in einem aufgerichteten mit einem Kühler und der Quecksilbersäule verbundenen Retörtchen befand, fliessen gelassen. Die Einwirkung ist sehr lebhaft unter reichlicher Abscheidung von Natriumchlorid. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die Retorte noch eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt und der Inhalt dann, zuletzt im Wasserstoffgasstrom, abdestillirt. Das alkoholhaltige Destillat schied auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das nach dem Trocknen von 121 bis 126° vollständig überging. Die grösste zwischen 124 und 125° destillirende Partie wurde analysirt.

I. 0,3719 Grm. Substanz lieferten 0,1032 Grm. Wasser, entspr. 0,01148 Grm. = 4,3 p.C. Wasserstoff und 0,3287 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,08965 Grm. = 33,0 p.C. Kohlenstoff.

0,3977 Grm. Substanz gaben 0,6346 Grm. Silberchlorid, entspr. 0,157 Grm. = 59,7 p.C. Chlor.

Daraus berechnet sich nahezu die Formel des Dichlor-äthoxyl-Aethylens:  $C_4H_5Cl_2O = C \begin{matrix} CHCl \\ Cl(OC_2H_5) \end{matrix}$ , welche verlangt: 34,0 p.C. Kohlenstoff, 4,3 p.C. Wasserstoff und 50,4 p.C. Chlor.

Der um 1 p.C. geringere Kohlenstoffgehalt und der um ca. 2 p.C. erhöhte Chlorgehalt, welchen die Substanz im Vergleich zum Dichlor-äthoxyl-Aethylen ergab, hatte wahrscheinlich seinen Grund darin, dass dem angewandten Dichloräthylenchlorid noch etwas höher siedendes Trichloräthylenchlorid beigemischt war, welches die Veranlassung zur Bildung von bei 122° siedendem Perchloräthylen gegeben haben musste. Und in der That entspricht die gefundene Zusammensetzung fast genau einem Gemenge von 95 p.C. Dichloräthylen und 5 p.C. Perchloräthylen, welches verlangt: 33,0 p.C. Kohlenstoff, 4,1 Wasserstoff und 52,2 p.C. Chlor. Das spec. Gewicht der Substanz wurde bei 12° zu 1,16 gefunden.

Es wurde deshalb das angewandte Dichloräthylenchlorid sammt den von 130 bis 133° destillirenden Portionen nochmals der Reinigung unterworfen und nach vielfachen Rectificationen ein von 132,5° bis 133,5° destillirendes Product erhalten, dessen corr. Siedepunkt 135°,1 war. Dasselbe ergab bei der Analyse 14,7 Kohlenstoff, 1,5 p.C. Wasserstoff und 84,4 Chlor, war also die reine Verbindung  $C_2H_2Cl_4$ , denn diese verlangt: 14,3 p.C. Kohlenstoff, 1,2 p.C. Wasserstoff und 84,5 p.C. Chlor. Mit diesem Product wurde auf gleiche Weise verfahren wie mit dem zuerst angewandten. Das erhaltene Dichlor-äthoxyl-Aethylen, dessen Menge auch hier, wie bei anderen Versuchen, den dritten Theil des Gewichts der angewandten Verbindung betrug, destillirte zwischen 124 und 127° über mit Ausnahme einer geringen Menge Höhersiedendem, welches

## 114 Geuther u. Brockhoff: Ueber die Einwirkung

sich leicht entfernen liess und, wie weiter unten gezeigt wird, ein Product der weiteren Einwirkung auf das Dichlor-äthoxyl-Aethylen ist. Unter 124° Siedendes, also Perchloräthylen, war nicht vorhanden, sondern die Verbindung rein, wie die folgende damit ausgeführte Analyse zeigte:

II. 0,1832 Grm. desselben lieferten 0,0729 Grm. Wasser, entspr. 0,0081 Grm. = 4,4 p.C. Wasserstoff und 0,2256 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,08168 Grm. = 33,3 p.C. Kohlenstoff.

0,2106 Grm. Substanz gaben 0,4272 Grm. Argentichlorid, entspr. 0,1057 Grm. = 50,2 p.C. Chlor.

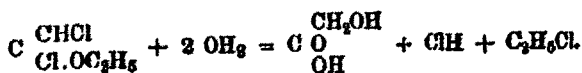
Ber.	Gef.	
	I	II
C <sub>4</sub> = 34,0	33,0	33,6
H <sub>6</sub> = 4,3	4,2	4,4
Cl <sub>2</sub> = 50,4	52,7	50,2
O = 11,3	—	—
<u>100,0</u>		

Der Siedepunkt dieses Dichlor-äthoxyl-Aethylens liegt bei 128,2° (corr.), sein spec. Gewicht ist bei + 10° zu 1,08 gefunden worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem hintonnach scharfem Geruch, welche mit Wasser ohne Veränderung gewaschen werden kann. Wird dasselbe aber in schlecht schliessenden Gefässen aufbewahrt, so erleidet es jedenfalls unter Mitwirkung von Feuchtigkeit eine Zersetzung; es wird von Chlorwasserstoffbildung rauchend und giebt beim Erwärmen leicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, Chloräthyl, aus. Wird es mit überschüssigem Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und auf 180° erhitzt, so verschwindet es allmählich. Beim Öffnen des Rohres entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl) und die Flüssigkeit enthält viel Chlorwasserstoff. Nach dem Eindampfen bleibt ein saurer Syrup zurück. Derselbe wurde in Wasser gelöst, mit Calciumhydroxyd übersättigt und der überschüssige Kalk mit Kohlensäure entfernt. Es wurde ein in kaltem Wasser nicht leicht lösliches, in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz vom Aussehen des glycolsäuren Kalks erhalten.

Dasselbe wurde, nachdem es eine Nacht über Schwefelsäure gestanden hatte, analysirt.

0,914 Grm. desselben verloren beim Erhitzen auf 125° 0,0894 Grm. Wasser, entspr. 21,8 p.C. und hinterliessen nach dem Verbrennen und Glühen 0,0722 Grm. Calciumoxyd = 23,0 p.C.

Der glycolsäure Kalk verlangt: 22,1 p.C. Wasser und 23,0 p.C. Calciumoxyd. Demnach war also die durch Einwirkung des Wassers aus dem Dichlor-äthoxyl-Aethylen bei 180° gebildete Säure Glycolsäure, entstanden nach der Gleichung:



Durch überschüssiges alkoholisches Natriumalkoholat wird das Dichlor-äthoxyl-Aethylen in das Natriumsalz der Aetherglycolsäure verwandelt, es verhält sich also ganz analog wie das Trichlor-äthoxyl-Aethylen, welches dabei in das Natriumsalz der Aethoxylsäure übergeht. Als Zwischenglied tritt dabei auch, wie es scheint, etwas Monochloressigsäureäther auf, welcher wahrscheinlich in der geringen Menge mit entstehendem Höhsiedenden enthalten ist und vorzüglich gebildet wird, wenn man eine etwas höhere Temperatur als 100° bei der Umsetzung des Dichloräthylenchlorids mit dem Natriumalkoholat anwendet. Wird das über 128° siedende Oel nämlich mit conc. Ammoniak geschüttelt, so verschwindet ein grosser Theil davon und es bleiben nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure harte, an der Luft langsam feucht werdende Krystalle übrig, welche mit Natronlauge übergossen nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen damit Ammoniak entwickeln, also ein Amid und, wie es den Anschein hat, das der Monochloressigsäure sind.

Das Natriumsalz der Aetherglycolsäure ist bei dem überschüssigen Natriumalkoholat und dem gebildeten Natriumchlorid enthalten, mag man bei der Einwirkung Dichlor-äthoxyl-Aethylen oder Dichloräthylenchlorid angewandt haben. Es wird nach dem Versetzen mit Wasser,

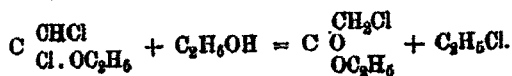
Sättigen mit Kohlensäure und Filtriren oder schwachem Uebersättigen mit Salzsäure, Filtriren und Wiederübersättigen mit Natriumcarbonat, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit absol. Alkohol von Letzterem gelöst, und bleibt nach dem Abdestilliren desselben als eine zerfliessliche meist etwas bräunlich gefärbte amorphe Masse übrig, die von einem geringen Kochsalzgehalt durch nochmaliges Auflösen in absol. Alkohol fast vollständig befreit wird. Das aus Dichlor-äthoxyl-Aethylen und Natriumalkoholat erhaltene Salz wurde nach dem Trocknen bei 105° im Platintiegel verbrannt und gab unter Berücksichtigung des geringen Gehalts an Natriumchlorid 24,4 p.C. Natriumoxyd. Das aus Dichloräthylenchlorid bei der Darstellung von Dichlor-äthoxyl-Aethylen mitentstandene Salz ergab: 24,0 p.C. Natriumoxyd. Das ätherglycolsäure Natron verlangt 24,6 p.C. Natriumoxyd.

Wirkt auf das Dichlor-äthoxyl-Aethylen nicht überschüssiges Natriumalkoholat, sondern eine viel geringere Menge, als zur Umsetzung der ganzen Menge nöthig ist, so wird ebenfalls Aetherglycolsäure gebildet, daneben entsteht aber noch Aethylchlorid, Chlorwasserstoff und Monochloressigsäureäther. Es zeigt dies der folgende Versuch, welcher mit von der ersten Darstellung herstammender Substanzangestellt wurde, vornehmlich um zu sehen, ob durch eine Behandlung mit einer geringen Menge von Natriumalkoholat die in ihr enthaltene geringe Menge von Perochloräthylen nicht zuerst verändert und sie also davon befreit werden könnte. 3,2 Grm. dieses Dichlor-äthoxyl-Aethylens wurden mit aus 0,05 Grm. Natrium bereiteten Natriumalkoholats eine halbe Stunde lang am aufgerichteten Kühler mit Quecksilbervorlage im Wasserbade erhitzt. Dabei fand Natriumchloridausscheidung statt, während sich gleichzeitig ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, Aethylchlorid, entwickelte. Der Rückstand im Kölbchen raucht beim Oeffnen durch vorhandenes Chlorwasserstoffgas und reagirt natürlich sauer. Wasser schied daraus 2 Grm. Oel ab, welches von 137 bis 145° überdestillirte (der corr. Siedepunkt des Monochloressigsäureäthers liegt bei 149°,5).

Diese wurden nun mit überschüssigem alkoholischem Natriumalkoholat in ein Rohr eingeschlossen. Es fand sofort Umsetzung unter Erwärmung und Abscheidung von viel Kochsalz statt. Das Rohr wurde darauf bis zur völligen Umsetzung im Wasserbade längere Zeit erhitzt und der Inhalt nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Es schied sich erst nach längerer Zeit nur ein Tropfen Oel ab. Die wässrige Lösung wurde mit Kohlensäure übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Lösliche, welches eine Spur Natriumchlorid enthielt, analysirt.

0,4677 Grm. des bei 105° getrockneten amorphen Salzes im Platintiegel verbrannt gaben 0,1946 Grm. weissen geschmolzenen Rückstand, welcher 0,0067 Natriumchlorid, also 0,1879 Grm. Natriumcarbonat enthielt. Das Letztere entspricht 0,1099 Grm. = 24,0 p.C. Natriumoxyd, während das ätherglycolsäure Natriumsalz: 24,6 p.C. Natriumoxyd verlangt.

Dies eben angeführte Verhalten des Dichlor-äthoxyl-Aethylens, sowie das zu Wasser, zeigt, dass die Bildung von einbasischem Monochloressigsäureäther aus demselben noch auf andere Weise, als durch die erst entstehende Verbindung des dreibasischen Aethers, wie das für das Trichlor-äthoxyl-Aethylen oben S. 103 entwickelt wurde, hervorgehen kann, nämlich auch so, dass unter Austritt von Aethylchlorid unter Aufnahme von Alkohol sich direct einbasischer Monochloressigsäureäther erzeugt.



## VI. Monochloräthylenchlorid und Natriumalkoholat.

Das Monochloräthylenchlorid wirkt auf überschüssiges Natriumalkoholat, alkoholisches, und alkoholfreies unter Wärmeentwicklung der Hauptsache nach in der Weise, dass Dichloräthylen:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  gebildet wird, also so, wie eine alkoholische Kalilösung; gleichzeitig entsteht aber immer ausser Natriumchlorid eine kleine Menge des Natriumsalzes einer Kohlenstoffsäure, nämlich der Essig-

säure. Dasselbe wird nach dem Uebersättigen des in Wasser gelösten Rückstandes mit Salzsäure, Filtriren und Wiederuebersättigen mit Natriumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol als ein in absolutem Alkohol nicht sehr leicht lösliches an der Luft beständiges Salz von den Eigenschaften des Natriumacetats erhalten. Seine Analyse ergab 37,7 p.C. Natriumoxyd: das Natriumacetat verlangt: 37,8 p.C. — 14 Grm. Monochloräthylenchlorid lieferten nur 0,7 Grm. Salz.

Wie das Dichloräthylen seinerseits auf das Natriumalkoholat einwirkt, was nur in verschlossenen Röhren geschehen kann, werden weitere Versuche zeigen.

### VII. Perchlormethan und Natriumalkoholat.

Es wurde 1 Mgt. Kohlenstofftetrachlorid, mit dem doppelten Volum wasserfreien Aethers verdünnt, zu 4 Mgt. in einem Retörtchen befindlichen alkoholfreien Natriumalkoholat gegeben, das Retörtchen mit umgekehrtem Kühler verbunden, eine Quecksilbersäule wie oben vorgelegt und im Wasserbade während etwa 4 Stunden bis zum Sieden des Gemisches erwärmt. Der Retorteninhalte färbte sich dabei allmählich braun, ohne dass eine Gasentwicklung zu bemerken gewesen wäre. Hierauf wurde aus dem Wasserbade abdestillirt; es ging mit dem Aether etwas Alkohol und noch etwas unverändertes Perchlormethan über, ein über 75° siedender Theil war in dem Destillat nicht enthalten. Der in der Retorte verbliebene Rückstand wurde mit Aether versetzt und darauf mit Wasser geschüttelt, der Aether abgegossen, entwässert und rectificirt, er enthielt nichts Höhersiedendes. Die wässrige Lösung wurde von einem unlöslichen amorphen Körper getrennt. Derselbe wurde mit Salz digerirt und dann durch oftmaliges Decantiren mit reinem Wasser ausgewaschen. Von der salzsäuren Lösung blieb nach dem Verdunsten nur eine Spur von Natriumchlorid übrig. Das braune unlösliche Product wurde bei 125 bis 130° getrocknet und analysirt. Es



war chlorfrei, hinterliess beim Verbrennen keine Asche und ergab: 68,0 p.C. Kohlenstoff und 7,2 p.C. Wasserstoff.

Das braune stark alkalische Filtrat liess beim Uebersättigen mit Salzsäure eine geringe Menge eines braunen harzigen, in Alkalien und Alkohol löslichen Körper fallen, der durch Decantation ausgewaschen, bei 125 bis 130° getrocknet analysirt wurde. Erhalten wurden: 60,8 p.C. Kohlenstoff und 6,2 p.C. Wasserstoff. Es war gleichfalls chlorfrei und hinterliess beim Verbrennen keine Asche<sup>4)</sup>.

Ausser diesen beiden Körpern, über deren Natur sich wenig sagen lässt, war noch eine grössere Menge von Kohlensäure entstanden, welche beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Rückstandes entwich und eine Spur Oxalsäure. Der vierbasische Kohlensäureäther, dessen Bildung hätte erwartet werden können, entsteht also auf diese Weise nicht.

---

## Ueber die chemische Constitution der elementaren Moleküle;

von

H. Kolbe.

Es mag Manchem sonderbar klingen, von der Constitution der Moleküle der Elemente reden zu hören, da wir gewohnt sind, das Molekül eines Elementes meist aus zwei Atomen desselben zusammengesetzt anzusehen.

---

<sup>4)</sup> Berthelot hat bei der Einwirkung von alkalischer Kalilösung auf Perchloräthan eine braune Substanz erhalten, welche nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure im leeren Raum getrocknet ergab: 52,2 p.C. Kohlenstoff, 4,8 p.C. Wasserstoff, 12,2 p.C. Chlor und 6,8 p.C. Asche, also unrein und offenbar noch kaliumchloridhaltig war. Ann. Chem. Pharm. 109, 121.

Allenfalls beim Kohlenstoff lassen, wie es scheint, einige Chemiker eine Ausnahme gelten, einige von denen nämlich, welche benachbarte, ringförmig an einander gereiht gedachte Kohlenstoffatome (nach Art des Benzolkörpers) mit je zwei Affinitäten verbunden annehmen. Wer diese Art der Bindung und Verkettung statuirt, für den ist sogar die Existenz einer unabsehbaren Menge von Kohlenstoffmolekülen möglich.

Ich selbst kann die Hypothese der ringförmigen Verkettung der Kohlenstoffatome auch im Benzol nicht acceptiren und erachte dieselbe nach wie vor, wem schon als geistreiche Idee, so doch als eine Verirrung auf dem Felde unserer chemischen Speculationen, als eine Hypothese, welche, wie ich schon einmal gesagt zu haben vermeine, nicht gefunden, sondern erfunden ist.

Demungeachtet bin ich der Meinung, dass bei einer Reihe von Elementen mehr als zwei Atome sich zu einem Molekül vereinigen können, dass wir von ein und demselben Elemente Agglomerate verschiedener Moleküle kennen, und dass so vielleicht der Di- resp. Polymorphismus mancher Elemente einfache Erklärung findet.

Die von Berzelius aufgestellte, auf seine elektrochemische Theorie fussende und seiner Zeit ziemlich allgemein getheilte Vorstellung, dass nur heterogene Elemente sich vereinigen können, dass aber Atome ein und desselben Elements keine Affinität zu einander haben, ist fallen gelassen worden, seitdem man erkannt hat, dass die isolirten Elemente nicht, wie man früher annahm, aus Agglomeraten ihrer Atome bestehen, sondern dass sie Agglomerate von Molekülen sind. Die Festigkeit, womit häufig ein elementares Molekül die dasselbe zusammensetzenden Atome verbunden enthält, beweist, dass in gradem Gegensatz zu der früheren Vorstellung, die Affinität der Atome desselben Elementes zu einander sogar sehr gross sein kann.

Wir stellen uns vor, dass beim Wasserstoffatom die chemische Affinität dieses Elementes in einem Punkte, dem chemischen Pole, concentrirt ist, und erklären uns die Wahrnehmung, dass das Wasserstoffatom von den Ele-

menten, deren Atome ebenfalls affinmonopolar (einwerthig) sind, immer nur ein Atom chemisch binden kann, durch die Annahme, dass, wenn zwei solche monovalente Atome mit ihren chemischen Polen sich einander nähern, diese sich chemisch anziehen und dass dabei die ihnen inne wohnenden chemischen Affinitäten sich neutralisiren, wodurch dann eine gesättigte Verbindung, ein Molekül, entsteht.

Dasselbe gilt von den Atomen di- und mehrpolarer Elemente. Molekulare, gesättigte Verbindungen des mit zwei chemischen Polen ausgestatteten Sauerstoffs entstehen, wenn seine beiden Affinitäten mit einem zweiten ebenso beschaffenen Sauerstoffatom, oder mit zwei monopolaren Wasserstoffatomen neutralisirt sind.

In gleicher Weise denken wir uns das Molekül des dreiwerthigen Stickstoffs durch Anziehung zweier Stickstoffatome mit ihren drei, das des vierwerthigen Kohlenstoffs durch Anziehung zweier Kohlenstoffatome mit ihren vier Affinitätspolen zu Stande gekommen.

Es ist eine sonderbarer Weise von vielen Chemikern getheilte, beinahe zu einem chemischen Dogma gewordene Ansicht, dass jedes Element nur einen einzigen Grad der Sättigungscapacität besitze, dass der Stickstoff nur als dreiwerthiges, der Kohlenstoff nur als vierwerthiges, das Jod immer nur als einwerthiges Element in ihren Verbindungen fungiren. Wenn ich diese Ansicht sonderbar nenne, so geschieht es darum, weil sie rein willkürlich ist, und in dem Maasse der thatsächlichen Begründung entbehrt, dass vielmehr die schlagendsten Argumente grade gegen sie sprechen.

Dass der Kohlenstoff nicht bloss vierwerthig ist, sondern auch mit zwei Valenzen in ein Molekül eintritt, beweist unwiderleglich die Existenz des Kohlenoxyds. Dass der von Vielen als bloss zweiwerthiges Element angesehene Schwefel auch als vierwerthiges und sogar als sechswerthiges Element in zahlreichen Verbindungen fungirt, lehren, wenn nicht schon die schweflige Säure und die Schwefelsäure davon Zeugniß gäben, die Triäthylsulfinverbin-

Jungen, die Zusammensetzung des Diäthylsulfons:  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$

der Aethylschwefelsäure:  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{SO}_2)\text{OH}$  und zahlreicher anderer Schwefelverbindungen.

Man hat dieselben freilich anders zu deuten versucht, aber dabei zu den verschrobensten Hypothesen gegriffen, denen man es ansieht, dass die Noth sie erfunden hat. Ich erinnere hier an die Ausrede, das Triäthylsulfoxidhydrat sei eine molekulare Verbindung, zusammengesetzt aus einem Molekül einfach Schwefeläthyl und einem Molekül Aethylalkohol, eine Erklärung, welche allenfalls formal befriedigen kann, aber die Hauptsache unerklärt lässt, nämlich wie es kommt, dass die molekulare Verbindung von Schwefeläthyl und Alkohol mit so überaus kräftigen basischen Eigenschaften ausgestattet ist.

Ich erinnere ferner an die wunderbare Interpretation der chemischen Constitution der Ueberjodsäure, von der man, um die Monovalenz des Jods aufrecht zu erhalten, sich vorstellt, dass darin die einzelnen Sauerstoffatome mit je einer Affinität an einander gekettet seien, wie das Schema:  $\text{J}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  ausdrücken soll. — Es hätte der Entdeckung des essigsauren Jods, so wie der dreibasischen Ueberjodsäure von Rammelsberg kaum bedurft, diese Noth-Hypothese zu widerlegen, und um darzuthun, dass das Jod, mag es dem Wasserstoff, dem Natrium und überhaupt den Metallen gegenüber immer als einwerthiges Element auftreten, doch anderen Elementen, und insbesondere dem Sauerstoff, mit drei, fünf und gar sieben Valenzen das Gleichgewicht hält.

Aus obigen Gründen habe ich die Annahme der Univalenz der Elemente als eine chemische Verirrung bezeichnet, und von Anfang an, d. h. seit der Zeit, wo Frankland's Entdeckungen der Organometalle die Vorstellung von den verschiedenen Stufen der Sättigungscapazität vieler Elemente wach rief, und den Begriff der chemischen Valenz der elementaren Atome wie ihrer ungesättigten Verbindungen klärte, bis auf den heutigen

Tag an der Ansicht festgehalten, dass, wennschon jedes Element eine bestimmte höchste Sättigungsapacität besitzt (vergl. Handwörterb. der Chemie 6, 806; Artikel: Radikale), bei dem nämlichen Elemente auch geringere Sättigungsstufen vorkommen, mit andern Worten, dass ein und dasselbe Element mit verschiedenen Valenzen chemische Verbindungen eingehen kann.

Die Lehre von der Polyvalenz der Elemente wie der zusammengesetzten Radikale birgt in ihrem Schoosse manche interessante Fragen, deren Untersuchung noch wichtige Thatsachen ans Licht zu bringen verspricht.

Eine derselben, die ich hier anregen will, ist die in der Ueberschrift dieses Aufsatzes ausgesprochene Frage nach der chemischen Constitution der elementaren Moleküle. — Wenn die Moleküle heterogener und homogener Elemente dadurch entstehen, dass deren Atome mit der gleichen Zahl von einander anziehenden Affinitäts Polen sich verbinden, so kann begreiflicher Weise ein Atom des Kohlenstoffs, in welchem alle vier chemischen Pole in Function sind, nicht mit einem Atom des dipolar wirkenden (zweiwerthigen) Kohlenstoffs eine gesättigte Verbindung, ein Molekül bilden, und eben so wenig kann der fünfwerthige Phosphor durch ein Atom des dreiwerthigen Elements gesättigt werden.

Wohl aber ist es denkbar, ja fast wahrscheinlich, dass zwei Atome des fünfwerthigen Phosphors einerseits und zwei Atome des dreiwerthigen Phosphors andererseits chemisch sich verbinden und neutralisiren, und dass so zwei verschiedene Phosphormoleküle entstehen mit abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Hier drängt sich unwillkürlich die Vermuthung auf, dass von den bekannteren beiden Modificationen des Phosphors, der leicht entzündliche farblose Phosphor aus Molekülen des dreiwerthigen, und der rothe sog. amorphe Phosphor aus Molekülen des fünfwerthigen Elements bestehen möchte, obschon dabei Manches vorerst noch unerklärt bleibt, z. B. die Rückverwandlung des rothen

Phosphors durch erhöhte Temperatur in die leicht entzündliche Modification, und ferner, warum der drei- und fünfwerthige Stickstoff nicht auch zwei verschiedene Moleküle bilden.

Wer wird hierbei nicht weiter erinnert an die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs, des Schwefels und anderer Elemente? Vielleicht wird schon bald in den chemischen Experimentalvorlesungen gelehrt werden, dass der Graphit aus Molekülen des zweiwerthigen Kohlenstoffs:  $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$ , die amorphe Kohle aus Molekülen des vierwerthigen Kohlenstoffs  $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C}$  besteht, und dass das Molekül des Diamants aus drei Kohlenstoffatomen zusammengesetzt, nämlich eine gesättigte Verbindung ist, bestehend aus einem Atom des vierwerthigen und zwei Atomen des zweiwerthigen Kohlenstoffs:  $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C} \left\{ \overset{\overset{C}{\parallel}}{C} \right.$ .

Wenn wir auf diesem Wege weiter gehen, und der Möglichkeit gedenken, dass innerhalb dieses letzten Moleküls Substitutionen sich vollziehen, so stellt sich uns mit Annahme der Substituierung eines jener beiden zweiwerthigen Kohlenstoffatome durch zwei Atome Wasserstoff das Acetylen:  $\overset{\overset{C}{\parallel}}{C} \left\{ \overset{\overset{C}{\parallel}}{H_2} \right.$  als gesättigte Verbindung dar von ein Atom vierwerthigem Kohlenstoff mit ein Atom zweiwerthiger Kohle und zwei Atomen Wasserstoff etc.

Wie vom Kohlenstoff sind auch beim Schwefel drei jenen Kohlenstoffmolekülen correspondirende Schwefelmoleküle denkbar, eins aus zwei Atomen des zweiwerthigen Schwefels, das zweite aus zwei Atomen des vierwerthigen Schwefels, und das dritte aus drei Schwefelatomen bestehend, im Sinne der Formel:  $\overset{\overset{S}{\parallel}}{S} \left\{ \overset{\overset{S}{\parallel}}{S} \right.$ . Dieses letztere Schwefelmolekül möchte in dem festen Schwefel enthalten sein, welcher sich beim Zusammenkommen von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff niederschlägt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Im Jahre 1854 habe ich eben diese Annahme bekämpft und sie sonderbar genannt (Ann. Chem. Pharm. 90, 48). Man wird mir wohl

Wenn ausserdem das Atom des sechswerthigen Schwefels fähig ist, mit einem andern gleichen Schwefelatom sich zu verbinden, und dann weiter auch noch mit Atomen geringerwerthigen Schwefels Moleküle zu bilden, so müssten ausser den bekannten Modificationen des Schwefels noch mehrere andere existiren von den sich in den Formeln:

$\text{VI VI VI II VI}$   
 $\text{S.S, S.S}_2, \text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right\}$  ausdrückenden Zusammensetzungen.

Damit im Zusammenhange steht eine Hypothese über die Constitution des so eigenthümlich zusammengesetzten Chlorschwefels, welche ich hier noch kurz aussprechen will. Dieselbe würde mit der 1858 von Carius begründeten Ansicht zusammenfallen, (Ann. Chem. Pharm. 106, 332 ff.), wenn Carius, was ich nicht weiss, die Annahme eines vierwerthigen Schwefels neben dem zweiwerthigen statuirt. — Wenn die empirische Formel:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  dem Molekulargewicht des Chlorschwefels entspricht, so kann man sich diesen als gesättigte Verbindung des vierwerthigen Schwefelatoms mit ein Atom zweiwerthigem Schwefel und zwei Atomen

Chlor denken, also nach der Formel:  $\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$  zusammengesetzt, und durch Austausch eines zweiwerthigen Schwefelatoms in dem Schwefelmolekül  $\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right\}$  gegen zwei Chloratome entstanden.

Das Verhalten dieses Chlorschwefels gegen Wasser, Alkalien, Alkohol etc.<sup>1)</sup> beweist, dass darin ein Atom vierwerthiger Schwefel neben einem Atom zweiwerthigem Schwefel enthalten ist.

Schliesslich möge hier noch die Frage in Ueberlegung gezogen werden, wie wir uns die Beziehungen des Ozons

---

schwerlich einen Vorwurf daraus machen, dass ich jetzt nach 19 Jahren, der Wucht der Thatsachen nachgebend, meine Ansicht über jenen Punkt eben so geändert habe, wie ich gern bekenne, dass die in meiner damaligen Kritik der Williamson'schen Wasser—ff.Theorie vertheidigten Anschauungen zum Theil sich als irrig erwiesen haben.

<sup>1)</sup> Carius, Ann. Chem. Pharm. 106, 333 ff.

zum gewöhnlichen Sauerstoff zu denken haben. Wenn das Ozon in seinem Molekül drei Sauerstoffatome enthält, wie gegenwärtig angenommen wird, so giebt die Verkettungshypothese, wonach die drei Atome einen Ring bilden, in welchem je zwei durch je eine Affinität mit einander verbunden sein sollen, eine bei oberflächlicher Betrachtung einigermassen befriedigende Erklärung. Untersucht man jedoch, zu welchen Consequenzen jene Hypothese führt, so wird man leicht gewahr, dass sie auf schwachen Füßen steht; denn es ist absolut nicht einzusehen, weshalb nur drei Atome in ringförmiger Verkettung sich zu einem Molekül Ozon sollen gestalten können, weshalb nicht noch andere existiren, welche im Moleküle vier, fünf oder x Atome Sauerstoff enthalten.

Ich unterfange mich nicht, in diesem Augenblicke über die chemische Constitution des Ozons eine andere Hypothese aufzustellen, als eine solche, wozu das tatsächliche Material erst noch herbeigeschafft werden muss. Doch will ich nicht unterlassen auszusprechen, welches Material ich hier im Sinne habe. Es handelt sich nämlich um die Frage, ob, wie wir bis jetzt annehmen, der Sauerstoff durchaus nur zweiwerthig ist, ob es nicht auch einen vierwerthigen oder einen einwerthigen Sauerstoff giebt. Zu ersterer Vermuthung leitet uns die Aehnlichkeit, welche der Sauerstoff mit dem Schwefel hat, zu letzterer die Wahrnehmung, dass das dem Sauerstoff gleichfalls in vielen Verbindungen sich ähnlich verhaltende Fluor sowohl als zweiwerthiges wie als einwerthiges Element fungirt. Es scheint mir demnach wohl der Mühe werth zu sein, zu untersuchen, ob der Sauerstoff nicht auch als vierwerthiges oder als einwerthiges Element chemische Verbindungen eingehen kann, und dann weiter, ob wir das aus drei Atomen Sauerstoff bestehende Ozon nach der Formel:  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\left\{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\right\}$  oder nach der Formel:  $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\left\{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\right\}$  zusammengesetzt betrachten dürfen.



## Bemerkungen über den Maxit und Leadhillit aus Sardinien;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Durch gefällige Uebersendung eines Separatabdruckes machte mich kürzlich Herr Professor Dr. G. Leonhard in Heidelberg auf eine „Note sur un nouveau gisement de Leadhillite par M. E. Bertrand“ aufmerksam, die mir bis dahin unbekannt geblieben war, die ich aber bald darauf im Bulletin de la societe chimique de Paris 1873 19, No. 1. S. 17 fand.

In der ersten Hälfte seiner Mittheilung berichtet Herr Bertrand, dass er in der Umgegend von Iglesias auf Sardinien den Leadhillit aufgefunden habe; jedoch ohne Angabe der näheren Umstände, ich vermüthe deshalb nur, in den oberen Sohlen der dortigen Bleiglanzgänge. Da aus diesen das Bleisulphat (Anglesit) und das Bleicarbonat (Cerussit) schon länger bekannt sind, so kann das nichts desto weniger interessante Vorkommen von Bleisulphocarbonat (Leadhillit) nicht überraschen. Die von Hr. Bertrand nachgewiesene, fast völlige Uebereinstimmung dieses Leadhillit in chemischer und physikalischer Beziehung mit dem von Leadhills in Schottland und besonders mit der von Berzelius und Stromeyer für dieses Mineral daraus abgeleiteten Formel:  $3 \text{PbO} \cdot \text{CO}_2 + \text{PbO} \cdot \text{SO}_3$  ist bemerkenswerth. Um so auffallender bleibt aber unter diesen Umständen, dass Hr. Bertrand das Volumgewicht des sardinischen Minerale bei  $14^\circ$  [C?] zu 6,60 ungefähr bestimmt hat, während sich für das schottische immer nur 6,286 bis 6,495 angegeben findet. Diesen Widerspruch sucht Hr. Bertrand durch den Umstand zu erklären, dass das sardinische Mineral veränderte, mehr oder minder opake Stellen zeige, welche in der Hitze decrepitiren und etwas Wasser enthalten, während es sonst durchsichtig, ohne Wasser und nicht decre-

pitirend sei. Die vollkommen durchsichtigen Stellen wählte er zur chemischen und optischen Analyse, die veränderten zur Bestimmung des Volumgewichts.

Eine Ansicht über die Art und Weise der Veränderung hat Hr. Bertrand nirgends bestimmt ausgesprochen; es scheint jedoch aus mehreren Stellen der „Note“ hervorzugehen, dass er sich das Mineral durch Wasseraufnahme verändert vorstellt. Dadurch kann aber eine Substanz mit ungefähr 81 p.C. von dem schweren Bleioxyd, nicht schwerer, sondern nur, wenn auch kaum merklich, leichter werden (z. B. Anhydrit 2,8—3 und Gyps mit ca. 21 p.C.  $H_2O = 2,2$  bis 2,4). Danach scheinen mir zur Erklärung dieses abweichenden Volumgewichtes allein zwei Fälle möglich zu sein:

1., entweder ist die opake, also optisch nicht untersuchte Substanz kein Leadhillit, sondern ähnlich wie in Schottland ein dazwischen gewachsenes rhomboëdrisches Bleisulphocarbonat (Susannit), dass bekanntlich das höhere Volumgewicht 6,55 hat, also nahezu dasjenige des sardinischen trüben Minerals, oder

2., ist das Letztere ein Gemenge von Leadhillit mit Maxit (Bleihydrosulphocarbonat), dessen Volumgewicht ich zu 6,874<sup>1)</sup> ermittelt habe.

Bei dieser zweiten Annahme erklärt sich nicht nur das abweichende Volumgewicht, sondern auch der geringe Wassergehalt und das Decrepetiren, welches der Maxit, wie ich erwähnt habe, in hohem Maasse zeigt.

Bei dem beschränkten Materiale, was Hrn. Bertrand für die Untersuchungen zur Disposition gestanden zu haben scheint, hätte er, wie ich es bei meinen Untersuchungen des Maxit aus dem nämlichen Grunde zu thun gezwungen gewesen war, an demselben Stücke zuerst die optischen, dann die andern physikalischen und schliesslich die chemischen Eigenschaften ermitteln sollen.

Unter diesen Umständen musste es mich wohl über-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 5, 470 (1872), und Leonhard und Geinitz, Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1872. S. 407 u. 508 ff.

raschen, dass Hr. Bertrand in der zweiten Hälfte seiner Mittheilung die erste zum Ausgangspunkte eines Versuches wählt, es wahrscheinlich zu machen, der Maxit von Sardinien sei keine zur Selbstständigkeit berechnigte Mineral-species, sondern nur ein veränderter Leadhillit.

Nachdem man im sardinischen Bleierzdistricte Anglesit, Cerussit und Maxit kannte, war die Auffindung des Leadhillit, ich möchte sagen, fast nur noch eine Frage der Zeit und des Suchens, aber doch in keiner Weise ein allgemeiner, irgendwie zwingender Grund, die Selbstständigkeit eines Minerals in Zweifel zu stellen, das nach allen Beziehungen mit Ausnahme der Krystallform<sup>2)</sup> und des Brechungsvermögens bekannt ist und als Art anerkannt werden muss. Um einen Vergleich zu gebrauchen: der Gyps, der so häufig durch Umwandlung (Wasseraufnahme) aus Anhydrit entstanden ist, aber nicht immer zu sein braucht, hörte doch mit der Auffindung dieses Letzteren nicht als selbständige Art auf. Ich gebrauche absichtlich diesen Vergleich, weil ich ihn schon früher heranzog, um in Bezug auf manche Eigenschaften den Maxit dem Leadhillit gegenüber zu charakterisiren, ohne aber dadurch irgendwie einräumen zu wollen, der wasserhaltige Maxit müsse aus dem wasserfreien Leadhillit lediglich durch Aufnahme von Wasser entstanden sein. Denn, wenn der Maxit keine ursprüngliche Bildung wäre — was ja immerhin möglich sein könnte, obwohl es mir unwahrscheinlich ist — sondern aus dem Leadhillit durch Umwandlung sich gebildet hätte, so wäre nicht nur eine Aufnahme von Wasser von Seiten des Leadhillit nöthig gewesen, sondern auch, wie ich nachher mit Zahlen belegen werde, eine Aufnahme von Bleioxyd und Schwefelsäure, sowie eine Abgabe von Kohlensäure.

Die speciellen Gründe, die Hr. Bertrand zu seiner Beweisführung heranzieht, will ich kurz wiederholen und zugleich erörtern.

<sup>2)</sup> Das Krystallsystem ist optisch als rhombisch zu ermitteln gewesen.

Sein erster Grund ist die grosse Uebereinstimmung der physikalischen und vor Allem der optischen Eigenschaften des Leadhillit und Maxit mit Ausnahme des Volumgewichtes, was ich schon in meinen früheren Arbeiten hervorgehoben hatte. Dass beide Mineralien negativ doppelbrechend sind, einen kleinen, nahezu gleichen Winkel der optischen Axen haben, und dass dieser für rothes Licht kleiner ist als für blaues ( $\rho < \nu$ ) kann bei so nahe sich stehenden Bleisalzen nicht befremden, da andere Bleiverbindungen ebenfalls negativ sind (z. B. Cerussit, Bleizucker),  $\rho < \nu$  haben (z. B. Bleizucker, Anglesit) und kleine Axenwinkel besitzen (z. B. Cerussit). Hervorzuheben ist hierbei aber noch der Umstand, dass man ein sicheres Urtheil über die Identität der Axenwinkel, auf die es doch allein ankommt, nicht hat, da man nur die scheinbaren kennt und bei Unbekanntschaft der Brechungsexponenten, die ja verschieden sein können, die wahren nicht berechnen kann. Nahezu die gleiche Härte, vollkommene Durchsichtigkeit und Farblosigkeit, den diamantartigen Fettglanz auf den Bruch- und diamantartigen Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen ersten Ranges besitzen ferner ebenfalls andere Bleisalze.

Der zweite Grund, das oben erörterte Volumgewicht des sardinischen und schottischen Leadhillit sowie des Maxit, kann nach dem Gesagten gar nicht in das Gewicht fallen, weil die Bestimmung der Schwere des sardinischen Leadhillit ganz zweifelhaft genannt werden muss. Dazu kommt noch, dass das Volumgewicht des sardinischen Leadhillit = 6,60 dem des schottischen, im Mittel = 6,95 immer noch etwas näher steht, als demjenigen des Maxit = 6,87.

Dass der wasserhaltige Maxit so viel schwerer als der wasserfreie Leadhillit ist, liegt nach dem oben Gesagten nicht am Wasser, sondern einmal wohl in den anderen molekularen Zuständen, ferner in dem höheren Gehalte an Schwefelsäure und Bleioxyd, sowie drittens in der geringeren Menge an Kohlensäure.

Den dritten Grund sucht Hr. Bertrand in der che-

mischen Zusammensetzung beider Mineralien, die er für wenig verschieden hält. Zum Belege für diese Ansicht stellt er die Analysen des

Maxit = 81,912 PbO 8,082 CO<sub>2</sub> 8,140<sup>1)</sup> SO<sub>3</sub> 1,866 H<sub>2</sub>O = 100  
 u. d. Leadhillit = 80,800 „ 11,950 „ 7,250 „ — „ = 100  
 zusammen. Die Differenz beider beträgt mithin

PbO + 1,112 %  
 CO<sub>2</sub> — 3,868 „  
 SO<sub>3</sub> + 0,890 „  
 H<sub>2</sub>O + 1,866 „

und ist für Analysen, die durch einfaches Molekularverhältniss und durch Controle bis auf kleine Abweichungen in der zweiten oder gar erst dritten Decimalstelle als zuverlässig sich erweisen<sup>2)</sup>, nach meinem Dafürhalten so bedeutend, dass von einer wenig verschiedenen Zusammensetzung in keiner Weise gesprochen werden kann. Die ohemische Verschiedenheit fällt bei procentiger Gewichtsangabe noch nicht einmal so auf als bei einer Angabe des Molekularverhältnisses der beiden Mineralien an den 3 resp. 4 Stoffen, da deren Molekulargewichte so sehr verschieden sind.

Es enthält der

Maxit 18 Mol. PbO, 9 Mol. CO<sub>2</sub>, 5 Mol. SO<sub>3</sub>, 5 Mol. H<sub>2</sub>O; der  
 Leadhillit 4 „ „ 3 „ „ 1 „ „ —

oder auf gleiche Anzahl von Bleioxydmolekülen gebracht:

Maxit 36 Mol. PbO 18 Mol. CO<sub>2</sub>, 10 Mol. SO<sub>3</sub>, 10 Mol. H<sub>2</sub>O;  
 Leadhillit 36 „ „ 27 „ „ 9 „ „ — , also die  
 Differenz ± 0 „ „ -9 „ „ +1 „ „ +10 „ „ für den Maxit.

Hätte Hr. Bertrand diese so eben von mir geltend gemachten Punkte erwogen und in meinen früheren Mittheilungen über den Maxit nicht übersehen, dass dieses

<sup>1)</sup> Hr. Bertrand giebt irrthümlich 8,114 p.C. an.

		Differenz	
		kleinste	grösste
<sup>2)</sup> z. B. Maxit:			
I. gefunden	81,912 PbO, 8,082 CO <sub>2</sub> , 8,140 SO <sub>3</sub> , 1,866 H <sub>2</sub> O	} 0,001	} 0,028
II. berechnet	81,913 „ 8,081 „ 8,163 „ 1,833 „		
Leadhillit:			
III. gefunden	80,74 PbO, 12,12 „ 7,14 „ —	} 0,080	} 0,170
IV. berechnet	80,80 „ 11,95 „ 7,75 „ —		

Mineral in allen Theilen ganz wasserklar und durchsichtig ist, so dass jede, nicht an der Oberfläche zerkratzte Lamelle zu den optischen Untersuchungen brauchbar gewesen ist, so wäre, glaube ich, er gewiss niemals, selbst ohne Kenntniss des Maxit mit eigenen Augen, zu der Ansicht gelangt, dass der Maxit vielleicht ein Leadhillit sein könne, der noch mehr durch Wasseraufnahme verändert sei als der mehr oder weniger opake von Sardinien, den er zur Bestimmung des Volumgewichts genommen hat; denn in diesem Falle müsste der Maxit ganz undurchsichtig sein, was erst, ähnlich wie beim Gypse, unter starker Decrepitirung und Austritt von allem Wasser bei etwa 280°, also bei seiner Zersetzung eintritt.

## Ein technischer Beitrag zur deutschen Münzfrage;<sup>1)</sup>

von

Dr. Clemens Winkler.

Heute, wo die deutsche Tricolore von den Flaggenmasten aller Zonen weht, wo im gesammten deutschen Vaterlande mit demselben Gewichte gewogen, mit demselben Maasse gemessen wird, soll sich, als weiteres äusserliches Zeichen nationaler Einheit, die Reform des Münzgesetzes vollziehen und an die Stelle der jetzigen vielgestaltigen klingenden Ausgleichsmittel eine neue allgemeine deutsche Reichsmünze treten.

Obwohl der Entwurf zu diesem neuen Münzgesetze bereits in gründlicher Bearbeitung vorliegt, so ist doch bis zum eigentlichen Vollzuge der Reform noch ein beträchtlicher Schritt, und die Aufgabe des deutschen Reichstages, diese hochwichtige, in alle Verhältnisse tief

<sup>1)</sup> Als Separatabdruck aus No. 15 der Deutschen Industrie-Zeitung vom Verfasser mitgetheilt.

eingreifende Frage einer glücklichen, allgemein befriedigenden Lösung entgegenzuführen, darf sicher keine leichte genannt werden.

Während über die Einführung der reinen Goldwährung und die Annahme der Mark als Rechnungseinheit wohl kaum noch ein Zweifel herrschen dürfte, hat es den Anschein, als ob hinsichtlich der kleinern Scheidemünze die Meinungen erheblich auseinander gingen, und zwar erstreckt sich diese Meinungsverschiedenheit weniger auf das festzustellende Theilungssystem als auf die Art des Materials, aus welchem diese Scheidemünze zu prägen sein würde. Einestheils erachtet man es für unzumässig, die künftigen Zehn- und Fünfpennigstücke aus der jetzt gebräuchlichen Scheidemünzlegirung (22,2 p.C. Silber und 87,8 p.C. Kupfer) herzustellen, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass der heutige Groschen schon nach kurzem Umlauf die Schminke verliert und ein mehr oder minder unehrenhaftes Aussehen annimmt; andertheils zeigt sich wenig Neigung, auf den Vorschlag, dem starkversetzten Silber eine Nickellegirung zu substituiren, einzugehen, denn die belgische Münze, welche in diesem Falle als Muster dienen würde, lässt nicht allein hinsichtlich ihres äussern Ansehens, sondern besonders ihrer Grösse, ihres Gewichts, überhaupt ihrer Massigkeit halber viel zu wünschen übrig.

Die Frage über die Ausprägung einer deutschen Reichs-scheidemünze spielt also ganz entschieden auf das technische Gebiet über und bei solcher Sachlage dürfte es wohl verstatet sein, dass sich Stimmen aus der Technik erheben, um, weit entfernt davon, maassgebend sein zu wollen, wenigstens ihre individuelle Meinung über diesen Gegenstand darzulegen.

Die Anforderungen, welche man an ein Metall stellt, welches Münzzwecken dienen soll, sind Glanz, angenehme und charakteristische Farbe, Klang, möglichsie Unveränderlichkeit an der Luft, Zähigkeit bei hinlänglicher Härte und ein einer praktischen Münzgrösse entsprechender Werth, der indessen bei Scheidemünze nur ein annähernder

zu sein braucht. Alle diese Eigenschaften findet man in seltener Weise vereinigt im Aluminium, diesem Metall, welches, nachdem es einen Triumphzug durch die halbe Welt gehalten, nur zu bald einer unverdienten Vergessenheit anheimfallen sollte. Die deutsche Münzfrage ist ganz geeignet, es dieser Vergessenheit zu entreissen, denn jedenfalls sind die Eigenthümlichkeiten des Aluminium beachtenswerth genug, um in Erwägung gezogen zu werden, wenn es sich um die Ausprägung einer neuen Scheidemünze handelt. Es sei deshalb gestattet, ein kurzes Bild von der Entwicklungsgeschichte und dem Stande der Aluminiumindustrie zu geben, die Eigenthümlichkeiten des merkwürdigen Metalls auf's Neue zu kennzeichnen und speciell auf seine Verwendungsfähigkeit zu Münzwecken hinzuweisen.

Nachdem H. Davy im Anfang dieses Jahrhunderts durch seine überraschenden Experimente mit der Volta'schen Säule den Nachweis von der Existenz eigenthümlicher metallischer Radicale in den seit Alters bekannten Alkalien und Erden geliefert hatte und man allmählich dahin gelangt war, Kalium, Natrium, Barium, Calcium etc. zu isoliren, versuchte Wöhler im Jahr 1827, auch das bisher ungekannte Radical der Thonerde abzuscheiden und erhielt dasselbe in Gestalt eines grauen Pulvers, welches unter dem Polirstahl lebhaften Metallglanz annahm. Später (1845) gelang es Wöhler, das Aluminium in Gestalt weisser, ductiler Metallkugeln darzustellen, deren Eigenschaften schon damals beachtenswerth erschienen, die aber erst zur rechten Kenntniss und Würdigung gelangten, als H. St. Claire Deville die Darstellung des Aluminium in etwas grösserem Maassstab und zwar mit dem glücklichsten Erfolge versuchte. Es geschah dies im Jahr 1854. Schon aus der ersten Notiz, welche Deville damals über seinen Versuch gab, kann man ersehen, welche Erwartungen er an eine dereinstige Aluminiumindustrie knüpfte, denn er sagt darin<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 38, 279 und diss. Journ. 61, 386.



„Ein Metall, welches weiss und unveränderlich wie Silber ist, sich an der Luft nicht schwärzt, schmelzbar, hämmerbar, ductil und zähe ist, und welches ausserdem die vorzügliche Eigenschaft besitzt, leichter zu sein als Glas, würde offenbar sehr grosse Dienste thun, wenn man es leicht gewinnen könnte. Bedenkt man ferner, dass dieses Metall in beträchtlichen Mengen vorkommt, dass der Thon sein Erz ist, so muss man wünschen, dass es in Anwendung gebracht würde.“

Durchdrungen von diesem Wunsche und besetzt von der Ueberzeugung, dass es ihm gelingen werde, der Technik ein neues ausgezeichnetes Metall zuzuführen, setzte Deville seine Versuche mit dem regsten Eifer fort. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Aluminium für manche militärische Zwecke, namentlich zur Herstellung von Kürassen, eignen werde, welche, bei gleicher Widerstandsfähigkeit gegen Geschosse, nur den dritten Theil des Gewichts der Stahlpanzer besitzen würden, gab Veranlassung, dass ihm Napoleon III. einen unbeschränkten Credit eröffnete, welcher ihm die Anstellung von Grossversuchen ermöglichen sollte, und so sehen wir schon im Jahr 1855 die erste Aluminiumfabrik in Javelle bei Paris entstehen, in welcher Deville mit dem mässigen Kostenaufwand von 36,000 Fros. seine schönen Arbeiten über die Erzeugung von Natrium und Aluminium im grossen Massstab zur Durchführung brachte. Die im nämlichen Jahr zu Paris abgehaltene Industrieausstellung führte dem Publikum den ersten 1' langen, 1" breiten und  $\frac{1}{2}$ " starken Barren des interessanten Metalls vor Augen und die hervorragenden Eigenschaften desselben, namentlich seine auffallende Leichtigkeit, erregten allgemeines Erstaunen. Die Kunde von dem wunderbaren „Silber aus Lehm“ drang in alle civilisirten Länder der Erde und ward allenthalben mit regster Theilnahme aufgenommen, man gab sich der gewissen Hoffnung hin, dass der anfängliche exorbitante Preis des Aluminiums beträchtlich sinken müsse, sobald es nur erst gelungen sei, die noch vorhandenen technischen Schwierigkeiten der Darstellung abzumindern,

und in der That schien jene Hoffnung sich rascher zu erfüllen, als man erwarten konnte, denn binnen Kurzem machte die Aluminiumfabrikation solche Fortschritte, dass der Preis des neuen Metalls von 3000 auf 800 Frs. pro Klgm. herabsank.

Inzwischen hatte sich eine Gesellschaft gebildet, welche, auf Veranlassung Deville's, zu Nanterre, zwei Stunden von Paris entfernt, eine Natrium- und Aluminiumfabrik errichtete. Es war dieselbe das erste private Etablissement dieser Art, stand unter der Leitung von Paul Morin und wurde später nach Salyndres in die Fabrik von Merle & Co. verlegt, während die mechanische Bearbeitung des in ihr erzeugten Aluminium nach wie vor zu Nanterre ausgeführt wurde.

Die Beobachtung H. Rose's, dass Kryolith ein vortreffliches Material zur Erzeugung von Aluminium sei, sowie ferner das bald darauf folgende Bekanntwerden eines mächtigen Kryolithlagers in Grönland gaben Veranlassung zur Entstehung einer zweiten Aluminiumfabrik, welche von William Martin zu Amfreville-la-Mit-voie bei Rouen gegründet und der Leitung der Gebrüder Charles und Alexandre Tissier übergeben wurde. Diese Fabrik suchte das Aluminium durch Reduction von Kryolith mittelst Natrium zu gewinnen, prosperirte aber nicht und musste wieder eingehen.

Auch in England entstanden Aluminiumfabriken. Die eine, ebenfalls mit Kryolith arbeitend, richtete Gerhard in Battersea bei London ein, eine andere wurde zu Washington bei Newcastle-on-Tyne von den Gebrüdern Bell gegründet.

Durch diese Fabriken, welche sämmtlich bereits im Jahr 1859 existirten, wäre nuu Gelegenheit zur Massenproduction von Aluminium gegeben gewesen und dennoch trat eine solche nicht ein. Salyndres erzeugte 60, Amfreville 80 K. monatlich und wie viel oder wie wenig die englischen Fabriken lieferten, ist wohl nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen. Der Grund dieser geringen Production war einzig der schwache Begeh, die beschränkte Ver-

wendung des neuen Metalls, dessen Darstellungsweise mit so bedeutenden Kosten verknüpft ist, dass der niedrigste Engros-Preis, zu dem es je verkauft wurde, immer noch 100 Fros. pro Kilo betrug. Im Durchschnitt stand der Preis des Aluminium während der langen Reihe von Jahren, die inzwischen verflossen ist, auf 120 bis 150 Fros. pro Klgm. oder 16 bis 20 Thlr. pro Pfd. und in dieser Höhe hat er sich bis auf den heutigen Tag erhalten. Unter solchen Umständen kann von einer Massenverwendung des Aluminium, so sehr eine solche zu wünschen wäre, nicht die Rede sein. R. Wagner sagt (Technolog. Studien auf der Ausstellung zu Paris 1867, S. 55) sehr richtig:

„Eine grosse technische Bedeutung hat das Aluminium immer noch nicht; eine wirklich bedeutende Rolle steht ihm nur dann bevor, wenn es gelungen sein wird, es hüttenmännisch „auf der Aluminiumhütte“ aus Thon auszuschmelzen und dadurch das überaus interessante Metall in den Kreis der gemeinen Industriemetalle einzuführen.“

Die Möglichkeit solch' einer hüttenmännischen Gewinnung, eines unserm Eisenhüttenbetrieb entsprechenden Aluminiumhüttenbetriebes, liegt aber noch im weiten Felde und ist möglicher-, ja wahrscheinlicher Weise einer sehr späten Zukunft vorbehalten. Das zahllose Heer von Versuchen, welche seit nahezu zwei Decennien zur Erreichung dieses Zweckes durchgeführt wurden, hat durchweg negative Resultate ergeben und nur ausnahmsweise noch wagt sich Jemand an das Problem, dessen Lösung einstmals ebenso fieberhaft wie erfolglos nachgestrebt wurde. Man hat sich nachgerade mit dem Gedanken vertraut gemacht, dass die Hoffnungen, welche man anfänglich hinsichtlich der Entwicklung der Aluminiumindustrie hegte, überschwängliche oder doch verfrühte gewesen sind und dass das Aluminium wohl noch lange das bleiben wird, was es bis jetzt gewesen: Ein chemisches Educt, auf dessen Darstellung bereits alle wissenschaftliche Kraft verwendet worden ist, welche unserm Zeitalter zu Gebote steht.

So betrübend diese Erkenntniss im Allgemeinen ist, so wichtig erscheint sie, wenn es sich um eine etwaige Verwendung des Aluminium als Scheidemünzmetall handeln sollte, denn in ihr liegt eine Gewährleistung dafür, dass eine wesentliche Vervollkommnung der bestehenden Aluminiumgewinnungsmethode und mithin ein beträchtliches Schwanken des Aluminiumpreises auf lange Zeit hinaus nicht zu erwarten ist.

Die Eigenschaften des Aluminiums lassen dasselbe als ganz geeignet für Münzzwecke erscheinen. Seine Farbe, ein angenehmes bläuliches Weiss, ist so charakteristisch, dass man es selbst bei ungenügender Beleuchtung weder mit Silber, noch mit Zinn, oder mit Zink, oder sonst einem andern weissen Metall verwechseln kann. Und wo das Auge nicht zur Unterscheidung hinreicht, da bewirkt dieselbe sofort das Gefühl. Das auffallend geringe Eigengewicht des Aluminium lässt es ganz von selbst aus allen andern Metallen heraus erkennen, denn das Aluminium ist ungefähr dreimal leichter als Kupfer, viermal leichter als Silber und sieben- bis achtmal leichter als Gold.

Hinsichtlich des Klanges übertrifft das Aluminium wohl alle andern Metalle. Man hat ihn demjenigen des Krystallglases verglichen und die Tischglocken und Becher, welche man aus Aluminium gefertigt hat, besitzen einen überaus schönen, hellen, lieblichen Ton. Dies veranlasste Deville zu einem Versuche, das Aluminium als Glockenmetall einzuführen und im Jahre 1868 übersendete er der Royal Institution zu London eine Glocke von 55 Cm. Durchmesser, welche sich durch einen prächtigen Klang auszeichnete, und die, trotz ihrer nicht unbeträchtlichen Grösse, nicht mehr als 44 Pfund wog.

Die Härte des Aluminiums entspricht annähernd der des Feinsilbers, lässt sich aber schon durch höchst geringe Beimengung anderer Metalle ganz beträchtlich erhöhen. Seine Dehnbarkeit ist eine vollkommene; es lässt sich, ohne Kantenrisse zu bekommen, mit Leichtigkeit zu Blech von beliebiger Stärke auswalzen, ja sogar, gleich Gold und Silber, in Blattform bringen; dabei bleibt es so ge-

schmeidig, dass man selbst dünnes Blech vielmal hin und her biegen kann, ohne dass es bricht. Ueberhaupt zeigt es sich höchst bearbeitungsfähig und lässt sich vortrefflich feilen, abdrehen, drücken, ciseliren und prägen. Die Pariser Ausstellung 1867 führte es in allen Gestaltungen vor Augen und zeigte recht deutlich die vortrefflichen Eigenschaften des originellen Metalls. Man fand es daselbst vertreten in Form von Löffeln, Gabeln, Bechern, Altarkelchen, prachtvoll ciselirten Tassen und Kannen, als Bracelets, Busennadeln, Brochen, Hemdknöpfe, Medaillons, Brillengestelle, Dosen und Schalen, als Einlage der Chatoullen, als Leuchter, als Fassung für Operngläser und Nivellirinstrumente, als Statuetten etc., und der Eindruck, welchen diese Gegenstände machten, war, abgesehen von der allerdings theilweise künstlerischen Ausführung, durchweg ein angenehmer, dem Auge wohlthuender.

Auch über das Prägen des Aluminium liegen befriedigende Erfahrungen vor. Schon im Jahre 1855 erregte eine daraus gefertigte Medaille Aufsehen, welche Deville dem ursprünglichen Entdecker des Aluminium, dem grossen deutschen Chemiker F. Wöhler zum Geschenke machte. Dieselbe besass die Grösse eines Zweithalerstücks und lieferte durch ihr scharfes Gepräge eine Vorstellung von der ausserordentlichen Geschmeidigkeit des neuen Metalls. Inzwischen sind Denkmünzen, Preismedaillen, Rechenpfennige, Spielmarken in Menge ausgeprägt und mit Beifall aufgenommen worden.

Was aber das Aluminium als ganz besonders geeignet zu Münzzwecken erscheinen lässt, das ist ausser Farbe, Klang und Leichtigkeit seine Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse, seine Unveränderlichkeit. Während Silber, Silberlegirungen und Neusilber in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, z. B. durch Leuchtgas und die Ausdünstung der Aborte, in kurzer Zeit schwarz und unscheinbar werden, behält das Aluminium seinen Glanz unverändert bei. Nicht minder indifferent verhält es sich gegen den Einfluss der Luft, ja, man kann es der Glüh-

hitze aussetzen, ohne dass es sich wesentlich oxydirt und selbst beim Schmelzen, welches bei ungefähr 700° erfolgt, schützt es ein hauchartiger Ueberzug von Thonerde vor der Oxydation. Die feinsten Aluminiumgewichte zeigen sich nach jahrelangem Gebrauch unverändert und Aluminiumblech von verschiedener Stärke, welches ca. 7 Jahre lang der Atmosphäre des Laboratorium ausgesetzt war, hat nicht im Mindesten an Glanz eingebüsst. Im Jahre 1868, zu einer Zeit, wo Aluminiumschmuck auch in Deutschland in Aufnahme gekommen war, kaufte ich eine Broche in Form einer Bandschleife, welche mit polirten Stahlknöpfen besetzt und durch eine Umschlingung mit vergoldetem Tomback zusammengehalten war. Heute, nachdem diese Broche jahrelang unbenutzt gelegen hat, zeigen sich die Stahlknöpfe vom Rost zerfressen, der vergoldete Tomback ist schwarz geworden und nur das Aluminium hat seine Farbe und seinen Glanz unverändert beibehalten.

Aus Alledem lässt sich der Schluss ziehen, dass das Aluminium besser als irgend ein Metall zur Ausprägung von Scheidemünzen geeignet sein würde, dass es wenigstens verdient, bei den bevorstehenden Berathungen des deutschen Reichstags über das neue Münzgesetz in Betracht gezogen zu werden. Ist auch sein Werth nicht durch die Seltenheit seines Erzes, des Thone, bedingt, so ist er doch factisch vorhanden, weil die Abscheidung des Metalls aus diesem Erze mit beträchtlichen und durch langjährige Erfahrung genau festgestellten Kosten verknüpft ist, die sich voraussichtlich noch lange Zeit auf derselben Höhe erhalten werden. Die Fabrikation des Aluminiums nach der jetzigen, einzig erfolgreichen Methode aber ist ein überwundener Standpunkt und könnte ebenso gut von der Reichsregierung in die Hand genommen werden, wie dies zum Theil mit dem Bergbau auf Silber und andere Metalle geschieht.

Am zweckmässigsten würde es sein, die Scheidemünzen aus reinem Aluminium zu prägen, weil dies auf eine geeignete Münzgrösse führen würde. Um hierüber eine Vor-

stellung zu erhalten, wolle man sich vergegenwärtigen, dass ein preussischer Silbergroschen 2,12 Grm. wiegt. Nimmt man den Werth von 1 Kilogramm geprägtem Aluminium (etwas hoch) zu 100 Mark an, so würde ein Zehnpfennigstück gerade 1 Grm., ein Fünfpfennigstück 0,5 Grm. wiegen. Das spezifische Gewicht der zu den jetzigen Silbergroschen verwendeten Kupfer-Silberlegirung verhält sich aber zu dem des Aluminiums wie 9,87 zu 2,07, letzteres ist mithin ungefähr  $3\frac{1}{2}$  mal so leicht, als erstere. Demgemäss würde das Volumenverhältniss des jetzigen Groschens zu dem des künftigen Zehnpfennigstückes 2,12:3,5 sein, oder letzteres würde ungefähr  $\frac{1}{2}$  mal grösser ausfallen, als der preussische Silbergroschen. Bei alledem aber würde sein Gewicht nur die Hälfte von dem der jetzigen Silberscheidemünzen betragen.

Diese Leichtigkeit würde, abgesehen von der grössern Bequemlichkeit, noch den Vortheil haben, dass ein Verwechsell der Aluminiummünze mit gleichzeitig coursirendem Silbergeld ganz unmöglich wäre und dass ferner Betrügereien durch galvanisch vergoldete Scheidemünzstücken sofort wahrgenommen werden müssten, was im Hinblick auf die einzuführende Goldwährung nicht ohne Belang sein dürfte.

Eine weitere Frage wäre die, ob die vortrefflichen Eigenschaften des Aluminiums es nicht als Versatzmittel für Silber, an Stelle des Kupfers, geeignet erscheinen liessen. Man darf annehmen, dass Mark- und Halbmarkstücke weit schöner und unveränderlicher ausfallen müssten, wenn man sie aus einer Silber-Aluminiumlegirung, anstatt aus der jetzt üblichen Silber-Kupferlegirung herstellte. Indessen lässt sich diese Frage nicht ohne Weiteres beantworten, weil über die Aluminiumlegirungen im Allgemeinen, besonders aber über das Verhalten des Aluminium zum Silber noch zu viel Unklarheit herrscht.

Jedenfalls wäre es erfreulich, wenn die bevorstehende Münzreform Anlass gäbe, dass dem mit so hervorragenden Eigenschaften ausgestatteten Aluminium, diesem Kinde

## 142 Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure.

deutscher Wissenschaft, auf's Neue die Aufmerksamkeit geschenkt würde, die es verdient, und deren es während der letzten Jahre viel zu wenig gewürdigt worden ist.

---

## Elektrolyse der Citracon- und Mesaconsäure.

von

Dr. G. Aarland.

### II. Elektrolyse der Citraconsäure.

In einer früher veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine concentrirte Lösung von itaconsaurem Kali, Allylen entsteht. In gleicher Weise habe ich den Versuch mit citraconsaurem Kali ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Es wurden nur die Gase, welche sich am positiven Pole entwickelten, ins Bereich der Untersuchung gezogen. Beim Einleiten des Gases in die mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllten Woulf'schen Flaschen, erhielt ich sogleich einen bedeutenden weissen Niederschlag. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, und, nachdem eine grössere Menge davon vorhanden, gereinigt. Dies geschah in der Weise, dass ich den Allylsilberniederschlag, welcher sich, theils schon während der Dauer der Elektrolyse, theils auch wegen seines feuchten Zustandes, bedeutend geschwärzt hatte, mittelst Salzsäure zersetzte, und das entwichene Allylen wiederum in ammoniakalische Silberlösung leitete. Dieses nun vollständig reine, schneeweisse Product,

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 6, 256 ff.



Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure. 143

welches aus feinen mikroskopischen Nadeln bestand, wurde mittelst der Bunsen'schen Saugpumpe rasch filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und dann so viel als möglich vom Wasser befreit. Hierauf brachte ich das Allylsilber unter einen Exsiccator, welcher dem Tageslicht nicht ausgesetzt war, und liess es darunter bis zur völligen Trockene. Ich habe dieser Art zu trocknen den Vorzug gegeben, weil ich fand, dass beim raschen Trocknen, bei 60—70° der Niederschlag sich stets schwärzte, während er auf die angegebene Weise schön weiss blieb. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,178 Subst.	gaben 0,174 AgCl	oder 0,1809 Ag	entspr. 78,57 p.C. Ag
0,645 "	" " 0,627 "	" " 0,472 "	" " 73,16 "
0,168 "	" " 0,169 CO <sub>2</sub>	" " 0,046 C	und
	0,046 H <sub>2</sub> O	" " 0,005 H	entspr. 24,47 p.C. C.
			und 2,66 p.C. H.

Die Formel C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Ag (Allylsilber) verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C <sub>3</sub>	86	24,49	24,47 — —
H <sub>3</sub>	9	2,04	2,66 — —
Ag	119	73,47	— 73,57 73,16
	147	100,00	

Die elektrolysirte Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure angesäuert, der Destillation unterworfen wurde, lieferte eine Säure, deren Bleisalz, wie bei der Itaconsäure ausserordentlich gering war. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,280 Subst.	gaben 0,214 PbSO <sub>4</sub>	oder 0,1544 Pb	entspr. 63,48 p.C. Pb
0,105 "	" " 0,067 CO <sub>2</sub>	" " 0,0189 C	und
	0,017 H <sup>o</sup>	" " 0,002 H	entspr. 17,48 p.C. C
			und 1,90 p.C. H

Für die Verbindung (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Pb (acrylsaures Blei) berechnen sich die Zahlen:

		Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub>	— 72	20,63	17,48 —
H <sub>3</sub>	— 6	1,72	1,90 —
O <sub>4</sub>	— 64	18,34	— —
Pb	— 207	59,31	— 63,48.

## 144 Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure grosse Neigung hat, basische Salze zu bilden, wird, wie bei der Itaconsäure schon erwähnt, auch diesmal die Ursache gewesen sein, weshalb ich bei der Analyse so ungenaue Zahlen erhalten habe.

Der nicht leicht zu verkennende Geruch der Acrylsäure, welchen ich deutlich habe wahrnehmen können, lässt mich jedoch nicht im Mindesten an der Identität der beiden Säuren zweifeln.

Nachdem die Acrylsäure vollständig abdestillirt war, erhielt ich durch wiederholtes Extrahiren des Rückstandes mit Aether eine sehr kleine Quantität einer Säure, deren Analyse ich aus Mangel an reiner Substanz nicht ausführen konnte. Ich musste mich daher darauf beschränken, die Reactionen derselben gegen Eisenoxyd vorzunehmen. Dieselben zeigten am besten Uebereinstimmung mit der Mesaconsäure resp. dem neutralen Ammoniaksalze derselben. Das Resultat der Elektrolyse der Citraconsäure<sup>1)</sup>, bei welcher ich einen bei 200,5° schmelzenden Körper in ziemlicher Quantität erhielt, welcher sich als reine Mesaconsäure erwies, macht es sehr wahrscheinlich, dass ich auch hier Mesaconsäure vor mir hatte.

### Elektrolyse der Mesaconsäure.

Circa 150 Grm. Mesaconsäure wurden nach Swart's Methode<sup>2)</sup> dargestellt, und, nachdem der Schmelzpunkt (200,5°) richtig befunden worden war, als Kalisalz in concentrirter Lösung elektrolysirt. Apparat genau wie bei der Itaconsäure. Es resultirte wiederum ein Allylen, welches von der Silberlösung absorbirt wurde. Von dem reinen Körper wurden folgende Silberbestimmungen ausgeführt.

0,483	Subst.	gaben	0,472	AgCl	oder	0,355	Ag	entspr.	73,40	p.C.	Ag
0,473	"	"	0,463	"	"	0,348	"	"	73,57	"	"

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 4, 376. 1871.

<sup>2)</sup> Chem. Jahrbuch 19, 406. 1868.

Die Formel  $C_3H_3Ag$  (Allylsilber) verlangt:

		Berechnet	Gefunden
$C_3$	36	—	—
$H_3$	3	—	—
Ag	108	78,47	73,40 79,57
	<u>147</u>		

In der früher veröffentlichten Abhandlung „Elektrolyse der Itaconsäure“<sup>1)</sup> sagte ich, dass beim Durchleiten des Allylgases durch ammoniakalische Silberlösung gegen Ende des Versuchs ein schwacher Niederschlag darin entstanden sei, und stellte die Vermuthung auf, dass ein Theil der Itaconsäure durch den elektrischen Strom in Mesaconsäure umgewandelt wäre, welche bei ihrer nunmehrigen Zersetzung den Niederschlag erzeugt hätte. Mesaconsäure habe ich damals im Rückstande ganz genau nachweisen können und da jetzt der Versuch bestätigt, dass bei der Elektrolyse der Mesaconsäure ein durch Silber fällbares Allylen auftritt, so glaube ich, dass die Entstehung des damals erhaltenen Allylsilbers vollständig erklärt ist. Die nach Beendigung des Versuchs zurückgebliebene Flüssigkeit liess nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure bei der Destillation wiederum den Geruch nach Acrylsäure deutlich erkennen, leider jedoch war hier die Menge ihres Bleisalzes so gering, dass ich weder eine Blei-, noch eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung davon auszuführen vermochte. In gleicher Weise erging es mir mit dem Aetherextracte. Eine Probe dieser jetzt erhaltenen Säure, im Capillarröhrchen erhitzt, schmolz bei 160—163°. Dieser Schmelzpunkt, sowie die Reactionen gegen Eisenchlorid lassen auf Itaconsäure schliessen. Eine reine Reaction konnte ich nicht erhalten, weil jedenfalls noch Spuren nicht elektrolysirter Mesaconsäure durch den Aether mit ausgezogen worden waren, und den sichern Nachweis durch Eisenchlorid beeinflussten.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 6, 266.

## 146 Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure.

Die Resultate der Elektrolyse der drei Säuren: Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure zusammengefasst, sind demnach folgende:

I. Itaconsaures Kali zerfällt durch den elektrischen Strom gradeauf in Allylen und Kohlensäure. Das Allylen wurde nicht von Silberlösung absorhirt, wohl aber vollständig von Brom. Im Rückstande lassen sich mit Sicherheit Acrylsäure und Mesaconsäure nachweisen.

II. Citraconsaures Kali liefert bei der Elektrolyse ein Allylen mit einem gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffatom und Kohlensäure. Die weitere Untersuchung ergab mit ziemlicher Gewissheit Acrylsäure und Mesaconsäure.

III. Mesaconsaures Kali, auf gleiche Weise behandelt, giebt Allylen, welches durch Silberlösung gefällt wird, und Kohlen Silber. Die andern Nebenproducte sind vermuthlich Acrylsäure und Itaconsäure.

Welche von den sechs von Carstajen<sup>1)</sup> aufgestellten Formeln diesen drei Allylen zukommen, lässt sich bis jetzt noch nicht entscheiden. Jedenfalls ist aber das Allylen aus der Itaconsäure weder identisch mit dem bisher bekannten, aus Brompropylen dargestellten, noch mit denen aus der Citraconsäure und Mesaconsäure erhaltenen.

Das Allylensilber, welches ich aus den beiden letztgenannten Säuren bekommen habe, war ausserdem nicht hinreichend, um weitere Versuche damit vornehmen zu können.

Im hiesigen Laboratorium werden Versuche in dieser Richtung angestellt, wodurch es hoffentlich gelingen wird, einige Kenntniss über die chemische Constitution der isomeren Allylene zu erlangen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

---

<sup>1)</sup> Dies Journ. 4, 419 (1871).

## Ueber eine mechanische Trennung zusammenkrystallisirter Körper;

von

Prof. Dr. K. Haushofer.

Wenn man ein Gemenge verschiedener zusammenkrystallisirter Körper mechanisch soweit zerkleinern könnte, dass die einzelnen Theilchen verschiedene Substanz repräsentirten, so wäre es bei Körpern, deren Gemengtheile wesentliche Unterschiede im spec. Gewichte zeigen, leicht, sie durch Schlämmen zu zerlegen und selbst in dem Falle, dass nur ein kleiner Theil des Pulvers soweit zerkleinert wäre, wie angenommen ist, müssten die Producte des Schlämmens Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nach einer a priori bestimmbaren Richtung hin zeigen.

Auf diesen Gedanken gründen sich die Versuche, welche zunächst mit einem Siderit von Lobenstein vorgenommen wurden. Die Analyse dieses Minerals, welches dem Ansehen nach frei von fremden Beimengungen war, vollkommene Individualisation und Spaltbarkeit zeigte, ergab:

76,84 kohlen-saures Eisenoxydul  
20,75 kohlen-saure Magnesia  
0,81 kohlen-saure Kalkerde  
1,69 kohlen-saures Manganoxydul,

somit eine Zusammensetzung, welche sich einerseits für den vorliegenden Zweck vorzüglich eignen musste, andererseits aber auf eine ziemlich einfache Constitutionsformel führt, da das Eisenoxydulcarbonat gegen die Summe der übrigen Carbonate sich genau verhält wie 7:3. — Eine grössere Menge davon — etwa 200 Grm. — wurde fein gepulvert, durch ein Tuch gebeutelt, das Feinste mit etwa  $\frac{1}{4}$  Lit. ausgekochten destillirten Wassers aufgeschlämmt und durch Absitzenlassen und Abgiessen des noch suspendirten Theiles in 6 Sedimente getrennt. Diese wurden

alle zugleich bei 110° getrocknet, gewogen, in Schwefelsäure gelöst und auf ihren Gehalt an Eisenoxydul titrirt. Die mit aller möglichen Sorgfalt ausgeführte Operation ergab nicht die geringste Verschiedenheit im Resultat; Nr. 1 entführte genau soviel von der stark verdünnten Chamäleonlösung wie Nr. 6 und alle zwischenliegenden. Die Folgerung liegt nahe, dass man es mit einer homogenen Substanz, einer geschlossenen chemischen Verbindung zu thun hatte.

Dieses negative Resultat hielt mich nicht ab, weitere Versuche anzustellen. Ein sogenannter Ankerit von Eisenerz in Steyermark (aus dem rhein. Mineraliencomptoir von weil. Dr. Krantz in Bonn) — ebenfalls rein und gut spaltbar — gab bei der Analyse folgende Resultate:

75,01 kohlen saure Kalkerde  
 4,18 kohlen saures Eisenoxydul  
 11,11 kohlen saure Magnesia,

welche Zusammensetzung weder einem normalen Ankerit, noch überhaupt einer einfachen Formel entspricht. Die durch den gleichen Abschlämmungsprocess gewonnenen fünf Sedimente wurden gelöst und titrirt und enthielten

I. 4,16 Eisenoxydulcarbonat  
 II. 4,16                    "  
 III. 4,10                   "  
 IV. 4,08                   "  
 V. 4,04                    "

zeigten also einen successive abnehmenden Gehalt an Eisenoxydulcarbonat, woraus ohne Zweifel geschlossen werden darf, dass dasselbe wenigstens zum Theil mechanisch beigemischt war und vermöge seines höheren specifischen Gewichtes in den ersten Sedimenten in grösserer Menge niederfiel als in den späteren. In den ersten zwei Absätzen zeigt sich kein wesentlicher Unterschied. Es ist zur Erklärung dieser Thatsache wohl der Umstand ausreichend, dass die ersten Sedimente sich sehr rasch absetzen und in den wenigen Secunden ihrer Bildung die immerhin noch geringen Unterschiede des spec. Gewichtes kaum zu einer Trennung genügen, überdiess die ersten

Sedimente auch das Größte enthalten und deshalb nicht zur Separation geeignet sein können.

Es ist überhaupt einleuchtend, dass die Pulverisirung voraussichtlich nur kleine Unterschiede zu Stande kommen lassen wird. Allein sie scheinen mir, besonders wenn sie insgesamt oder wenigstens der Uebersahl nach in gleichem Sinne sprechen, als ein vollgültiges Resultat angesehen werden zu dürfen.

Bei dieser Gelegenheit muss darauf hingewiesen werden, dass die aus Bischof's Lehrbuch der chemischen Geologie in andere Lehr- und Handbücher übergegangene Angabe über die Trennbarkeit der isomorphen Carbonate des Calciums und Magnesiums, besonders der sogenannten unfertigen Dolomite durch verdünnte Essigsäure neuer experimenteller Belege bedarf. Es ist mir wenigstens in dem vorliegenden Falle nicht gelungen, eine Trennung des Calciumcarbonates von den übrigen Carbonaten des Ankerites zu bewerkstelligen, obwohl das erstere aller Wahrscheinlichkeit nach selbständig vorhanden war und obwohl sehr verdünnte Essigsäure ohne Erwärmung angewendet wurde. Es löste sich bei der Einwirkung derselben zwar im Verhältniss mehr Kalkerde als von den übrigen Basen, allein es löste sich Eisenoxydul und Manganoxydul ebenfalls und zwar in Mengen, welche kein bestimmtes Mengungsverhältniss angaben. 2 Grm. Ankerit, in verdünnter Essigsäure gelöst, hinterliessen 1,1020 Rückstand; dieser bestand aus

0,0170 Eisenoxydul-	}	1,5 p.C.
0,1777 Manganoxydul-		carbonat oder: 16,1 "
0,9073 Kalkerde-		82,3 "

während die in Lösung gegangene Menge von 0,8980 Grm. aus

0,0087 Eisenoxydul-	}	0,96 p.C.
0,0690 Manganoxydul-		carbonat oder: 7,01 "
0,8263 Kalkerde-		92,01 "

bestand. Mag nun auch das Magnesiumcarbonat im Dolomit sich anders verhalten, so ist es jedenfalls wünschens-

## 150 Haushofer: Ueber eine mechanische Trennung

werth, dass, ehe man der angegebenen Scheidung der Carbonate durch Essigsäure die Geltung eines Lehrsatzes einräumt, genaue Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die Dauer der Einwirkung, auf den Concentrationsgrad und die relative Menge der Essigsäure angestellt werden.

Der krystallisirte wasserhelle Dolomit von Traversella, welcher nach meiner Analyse aus

58,85	kohlensaurer Kalkerde
36,98	kohlensaurer Magnesia
8,49	kohlensaurem Eisenoxydul
0,30	kohlensaurem Manganoxydul

besteht und sich auf die Formel des normalen Dolomit beziehen lässt, konnte durch Schlümmen nicht zerlegt werden. Sechs Sedimente, welche auf dem vorgezeichneten Wege erhalten worden waren, zeigten sowohl bei der Titirung als bei einer controlirenden Analyse nur solche Unterschiede in der Zusammensetzung, welche auf Rechnung der analytischen Fehlerquellen zu stellen sind und keine stetige Ab- oder Zunahme erkennen lassen.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen und in gleicher Absicht prüfte ich das Verhalten des Staffelit von Limburg im Nassauischen. Dieses merkwürdige Mineral, welches neuestens von Petersen analysirt wurde, löst sich in verdünnter Salz- oder Salpetersäure schon bei mässiger Erwärmung vollständig auf und zwar unter einer bis zuletzt gleichbleibenden Entwicklung von Kohlensäure. Ich fand seine Zusammensetzung:

92,76	Calciumphosphat und Fluorcalcium
7,19	Calciumcarbonat, wenig Wasser und Spuren von Chlor.

Es wurde nach der angegebenen Methode durch Schlümmen in sechs Sedimente getheilt, diese zugleich bei 110° getrocknet und je 1 Grm. in verdünnter Salzsäure bei ca. 50° gelöst. Aus den klaren Lösungen wurde sämmtlicher phosphorsaurer Kalk durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, bis nahe zum Kochen erwärmt, rasch filtrirt und mit heissem Wasser



nachgewaschen. Der phosphorsaure Kalk wurde getrocknet, geglüht und gewogen, im Filtrat wurde der Controle wegen in I., II. und VI. der Kalk als oxalsaures Salz gefällt und als schwefelsaurer gewogen. Die analytischen Resultate waren:

Sediment	Calciumphosphat	Calciumcarbonat	Summa
I.	99,18	6,72	99,90
II.	92,87	7,09	99,96
III.	92,67	—	—
IV.	92,35	—	—
V.	92,15	—	—
VI.	92,10	7,78	99,88

Die Unterschiede sind wohl nur sehr gering, allein doch grösser, als dass sie in die Grenzen der analytischen Fehler fallen könnten, und zudem wieder in einer ununterbrochenen Progression, welche der Voraussetzung, dass der specifisch schwerere phosphorsaure Kalk sich in den ersten Sedimenten mehrt, in den letzteren vermindert, vollkommen entspricht und es wahrscheinlich macht, dass das Mineral ein Gemenge ist. Die Mischung muss jedoch eine äusserst innige sein; denn das Calciumcarbonat wird durch Essigsäure auch aus dem feinsten Pulver nicht ausgezogen. Die Moleküle desselben scheinen von den Molekülen des Phosphates vollständig umschlossen und dadurch vor der Einwirkung der Säure geschützt zu sein. Ich vermute aus dem spec. Gewichte des Minerals (= 3,16) annehmen zu können, dass das Calciumcarbonat in der Modification Arragonit in dem Minerale enthalten ist. Dafür scheint auch das ausserordentlich heftige Decrepitiren und Verstauben desselben vor dem Löthrohre zu sprechen, welches durch die Ausdehnung des Arragonit bei seiner Umwandlung in Calcit bedingt sein mag. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt die Substanz etwa wie Thoneisengranat.

Durch anhaltendes aber nicht zu starkes Glühen konnte ein grosser Theil der Kohlensäure ausgetrieben werden; dann reagirte die Substanz alkalisch und Kalk-

## 152 Haushofer: Trennung zusammenkrystallis. Körper.

erde wurde durch Wasser ausgezogen. Das abfiltrirte Mineralpulver wurde noch einmal geglüht und wieder konnte Calciumoxyd durch Wasser ausgezogen werden und so ein drittes Mal. Die Mengen des ausgezogenen Kalkes wurden jedoch successive kleiner und betrug zusammen etwa nur zwei Drittheile des Calciumcarbonates, welches die Analyse ergeben hatte. Es ist bei dem Glühen des Pulvers wohl kaum zu vermeiden, dass der kaustisch werdende Kalk mit dem Phosphat kleine Mengen von basischem Salz bildet und dann natürlich in Wasser unlöslich wird. — Auch dieses Verhalten des Minerals lässt sich dahin deuten, dass der Staffelit ein Gemenge sei, wofür übrigens das äussere Ansehen und das Verhalten gegen Säuren durchaus keinen Anhaltspunkt giebt.

Ich will noch bemerken, dass die Analyse der Sedimente in möglichst gleichartiger Weise durchgeführt wurde, dass durch die Anwendung von gleichen Mengen Lösungsmittel, Ammoniak, Waschwasser, durch gleiche Zeitdauer des Glühens etc. eine sichere Basis des Vergleiches angestrebt worden war.

Wenn auch die Resultate der vorliegenden Untersuchung die berührten Fragen nicht vollständig abschliessen, so geht aus denselben doch mit Sicherheit hervor — was allerdings weder neu noch unwahrscheinlich war — dass es krystallisirte Gemenge isomorpher und heteromorpher Körper giebt, und dass solche, deren Zusammensetzung einfache stöchiometrische Verhältnisse zeigen, mit Wahrscheinlichkeit für geschlossene chemische Verbindungen angesehen werden können.

---

## Ueber den Basalt und Hydrotachylyt von Rossdorf bei Darmstadt.

Zweite Mittheilung <sup>1)</sup>

von

Theodor Petersen.

Eine im Herbst vorigen Jahres in Gesellschaft des Herrn Bergrath Stein von Wiesbaden und des Herrn Steinbruchbesitzers Alefeld von Ober-Ramstadt ausgeführte Excursion nach dem Rossberge bei Darmstadt gab mir Gelegenheit, neues Material von dem früher von mir beschriebenen Hydrotachylyt zu sammeln und mehrere neue Beobachtungen an jenem merkwürdigen Basaltrücken zu machen, womit, nachdem unterdessen auch einige einschlägige Analysen ausgeführt wurden, um so weniger von mir zurückgehalten werden darf, als sich inzwischen auch Rosenbusch<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand geäußert hat. Wir verdanken demselben schätzenswerthe Beiträge zur Kenntniss des Rossberg-Basaltes und Hydrotachylytes. Unaufschiebbar organisch-chemische Arbeiten sind die Veranlassung, dass vorliegende kleine, meine früheren Mittheilungen ergänzende Arbeit während mehrerer Monate zurückgelegt werden musste. Ich fasse mich so kurz wie möglich, da, wie ich vernehme, auch Möhl den Rossberg-Basalt eingehender zu behandeln gedenkt. Eine kleine Stunde nördlich von der Eisenbahnstation Ober-Ramstadt erhebt sich unser Berg aus dem Rothliegenden. Ueber dessen breiten Rücken in östlicher Richtung voranschreitend, gelangt man bald zu einem Basaltaufschluss, wo das Gestein im höchsten Grade zersetzt und mit oft ganz weissem Osteolith in Adern reichlich erfüllt ist.

<sup>1)</sup> Erste Mittheilung s. 106, 73 ff. dieses Journals.

<sup>2)</sup> N. Jahrb. f. Min. 1872. 614.

Ich verzeichnete bereits früher den hohen Phosphorsäuregehalt des Rosdorfer Basaltes, offenbar von eingemengtem Apatit herrührend. Für die von mir aufgestellte Ansicht, dass die sog. Osteolithe ebensowohl Apatit-reichem Basalt wie die nassauischen Phosphorite Apatit-reichem Diabas entstammen, kann man keine schönere Belegstelle sehen, um so mehr, als das zersetzte Gestein den grössten Theil seiner Phosphorsäure verloren hat. Ich fand in einer weissen, bei 100° getrockneten Probe dieses Osteolithes, von dem neuerdings mehrere hundert Centner zu technischen Zwecken ausgebeutet wurden, 34,7 p.C.  $P_2O_5$ , entsprechend 75,7 p.C. Calciumorthophosphat.

Weiter östlich enthält das weniger zersetzte Gestein, reichlich eingestreut, in bunten Farben schillernden Olivin.

In dem grossen Steinbruch an der Nordseite des Berges ist der Basalt verhältnissmässig am frischesten, hier auch in 1—1½ Fuss dicken Säulen abge sondert, deren Köpfe bienrosig zu Tage treten. In dieser Gegend wird der Hydrotachylyt gefunden. Ebenfalls fand ich daselbst auf derselben Excursion einen schön bouteille-grünen, sehr pelluciden, leicht zerspringenden knolligen Glaseinschluss von Härte 5—6 (Hydrotachylyt ca. 3), namentlich einen solchen, ca. 2 Zoll im Durchmesser besitzenden, ellipsoidischen von 2,524 Vol. Gew. inmitten ganz frischer Gesteinsbruchstücke oberer Lage, welcher wohl dem Tachylyt zugerechnet werden darf, doch nicht sonderlich leicht schmelzbar ist und von Salzsäure schwierig zerlegt wird. Er schleift sich sehr gut (Hydrotachylyt zerspringt dabei leicht), ist ganz homogen und frei von Ausscheidungen. Mit Hydrotachylyt zusammen habe ich ihn nicht beobachtet. Die Analyse desselben, welche die Verschiedenheit beider Substanzen sehr deutlich zeigt, stelle ich unmittelbar neben einige Analysen ächter Tachylyte von anderen Fundorten und Beobachtern, auch neben diejenige des Hydrotachylytes.

	Tachylite			Tachyliti-	Hydro-
	Bobenhaußen	Sababurg	Säebühl	sohes Glas	tachylit
	Möhl	Möhl	Schnedermann	Rosaberg	Rosberg
Spec. Gew.	2,686	2,757	2,578	2,524	2,180
Kieselsäure	51,08	54,93	55,74	66,42	47,52
Titansäure	1,24	0,28	—	0,91	1,13
Thonerde	16,98	19,96	12,40	19,07	17,35
Eisenoxyd	4,27	3,68	19,16	3,66	4,36
Eisenoxydul	7,33	6,48			3,05
Manganoxydul	0,31	0,06	0,19	Spur	0,26
Magnesia	2,07	2,16	5,92	1,90	4,07
Kalk	8,12	6,27	7,28	1,19	1,85
Natron	6,12	3,14	3,88	6,09	2,38
Kali	3,63	0,73	0,60	7,36	4,63
Phosphorsäure	0,05	0,04	—	—	—
Chlor	} Spur	Spur	—	—	—
Fluor			—	—	—
Wasser	0,78	2,16	2,73	0,73	12,90
	101,88	99,29	101,80	100,13	99,50

Tachylitische Gläser von verschiedenen Gesteinen müssen natürlich auch eine verschiedene Zusammensetzung zeigen. Der hier vorliegende Glasfluss stellt einen Uebergang von Tachylit zu Obsidian vor und hat seine Helligkeit und Pellucidität offenbar der geringen Menge von Eisen und dem Reichthum an Alkalien zu verdanken. Auffallend ist der hohe Kieselsäuregehalt (der Basalt selbst führt nur ca. 40 p.C.  $\text{SiO}_2$ ), welcher sofort zu der Annahme drängt, dass ein, vor Beendigung der Mischung innerhalb der erst später zu krystallinischem Basalte erstarrten Lava ausgeworfenes Kieselsäure-reiches Gesteinsglas vorliegt. An derselben Stelle beobachtete ich ferner grössere und kleinere Einschlüsse zersetzter Tachylit-substanz, undurchsichtig, weiss bis gelblich oder grünlich, stellenweise zerfressen, auch wohl bräunliche tachylitische Kerne führend. Sie enthält viel hygroskopisches Wasser. Die Analyse derselben ergab nach dem Trocknen bei  $110^\circ$ :

Kieselsäure	62,43
(einschl. ein wenig TiO <sub>2</sub> )	
Thonerde	17,12
Eisenoxyd	1,82
(einschl. ein wenig FeO)	
Manganoxydul	Spur
Magnesia	0,66
Kalk	0,30
Natron	6,19
Kali	7,95
Wasser	2,81
	99,30

Mit den tachylitischen Einschlüssen kommen, wie schon früher von mir hervorgehoben, zeolithische Bildungen häufig zusammen vor. Ich habe von mitgebrachtem Hydrotachylt eine neue Wasserbestimmung ausgeführt und (nach vorhergegangenem Trocknen bei 110°) ebensoviel wie früher gefunden, muss daher an der Eigenthümlichkeit dieses Minerals beziehungsweise glasig amorphes Gesteines festhalten. Mit Palagonit hat der Hydrotachylt nichts zu thun.

In meiner ersten Abhandlung wurde, allerdings nicht klar genug, gesagt, der Hydrotachylt verdanke seine Bestandtheile vorzugsweise der Feldspath- und Olivin-Substanz des Basaltes. In diesem Punkte bin ich ganz der Ansicht von Rosenbusch und halte diese Substanz durchaus nicht für eine richtige Neubildung, sondern einfach für später veränderten Gesteinsfluss. Rosenbusch verbreitet sich in seiner Arbeit weiter über die Gemengtheile des Rossdorfer Basaltes, in welcher Beziehung mir nun auch Einiges als Ergänzung meiner ersten Abhandlung vorzutragen obliegt. So schreibt mir Sandberger im Anschluss an seine früher citirte Mittheilung<sup>1)</sup> schon am 19. Nov. vorigen Jahres das Folgende:

„Ich bin auch heute noch<sup>2)</sup> für die Schliffe derselben Ansicht, den Apatit ausgenommen, dessen kleine spiessige

<sup>1)</sup> Dies Journ. 106, 79.

<sup>2)</sup> Mit den früheren Worten war nur gesagt, was ich sicher bestimmen konnte, nicht aber, dass keine anderen Mineralien mehr in dem Gemenge vorhanden seien.

Krystalle ich ohne entsprechende kleine Sechsecke, die ich damals nicht fand, zu bestimmen nicht wagte. Neuerdings hat nun Rosenbusch in dem Gestein Nephelin angegeben und mit vollem Rechte. Obwohl es mir auch heute noch sowenig als früher gelungen ist, an 3 Schliften des Gesteins Krystall-Umriss desselben zu sehen, so lösen doch die Stückchen von grosskörnigen Ausscheidungen, welche Sie mir zur Untersuchung geschickt haben, jeden Zweifel. Aus denselben habe ich Nephelin mit seinem charakteristischen Fettglanze in erbsengrossen, nur theilweise bereits in opaken strahligen Mesotyp übergehenden Körnern isolirt, welche alle chemischen Eigenschaften des Mineralen zeigen. Das Gelatiniren des feinkörnigen Gesteins würde für sich allein jedenfalls nicht für Nephelin beweisen, da dasselbe reichlich Chrysolith enthält, also schon deshalb gelatiniren muss. Auch der Apatit durchspickt in 2 Mm. langen Nadeln Augit, Titanmagneteisen und Nephelin dieses Gemenges und konnte ebenfalls isolirt werden. Mit den von Rosenbusch als Hauyn und Melilith interpretirten Mineralien des Gemenges ist es mir gegangen, wie ihm mit dem in meinen Schliffen allerdings seltenen, aber äusserst deutlich gestreiften und ganz in normaler Weise polarisirenden triklinischen Feldspath. Ich habe sie nicht gefunden, bin aber weit entfernt, zu behaupten, dass sie in seinen Schliffen nicht existiren, häufig sind sie gewiss nicht. In einem eben angefertigten Schliff des Gesteins von der Nordseite des Berges ist Nosean nicht selten; er erscheint ganz in derselben Weise wie im Nephelinit des Katzenbuckels. Ich möchte das Mineral daher nicht zum Hauyn stellen, da ich diesen Namen nur für hellblaue durchsichtige Körner gebrauche.“

Möhl, welcher sich mit den hessischen Basalten fortwährend beschäftigt, theilte mir neuerlich mit, dass er in dem Schliff von Rossberger Basalt ebenfalls deutlichen Plagioklas, aber spärlich, wie Leucit, ferner Melilith, Glimmer und Hauyn beobachtet, dass letzterer aber stellenweise ganz fehle.

Bezüglich der von Rosenbusch beredeten, in meiner früheren Zusammenstellung aufgeführten 46,86 Procent Feldspathsubstanzen (Annäherungswerth) brauche ich nach meiner Bemerkung im vorigen Jahrgang dieses Journals (6, 218) höchstens noch hinzuzufügen, dass jene Feldspathsubstanzen sich nunmehr in Nephelin, einen Plagioklas, Leucit, Melilith und Hauyn oder Nosean auflösen lassen.

Der Basalt des Rossberges ist nach dem, was bis jetzt darüber bekannt geworden, durch seine Gesteinsmischung, nämlich Augit, Olivin, Nephelin, Titanmagneteisen, Apatit, einen plagioklastischen Feldspath, Leucit, Glimmer, Melilith, Hauyn oder Nosean, sowie Calciumcarbonat (letztere zurücktretend oder nur stellenweise) nicht minder interessant wie durch seine Einschlüsse (namentlich obsidianartigen Tachylyt und Hydrotachylyt) und Zersetzungsprodukte (namentlich Osteolith und Zeolithe).

Frankfurt a. M., 28. März 1873.

## Ueber die Monochloritamalsäure;

von

T. Morawski,

Assistent an der technischen Hochschule zu Graz.

Durch Behandlung von citraconsaurem Barium mit Unterchlorigsäurehydrat in verdünnter Lösung erhielt Carius<sup>1)</sup> ein Salz, dessen Säure er als Monochlorcitramalsäure beschrieb.

Späterhin studirte Wilm<sup>2)</sup> das Verhalten der Itaconsäure bei genannter Reaction; es gelang ihm jedoch nicht, ein entsprechendes Additionsproduct mit Unterchlorigsäurehydrat zu erhalten; dass dieses sich aber vorübergehend gebildet hatte, geht unzweifelhaft hervor aus der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 126, 205 u. f.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 141, 28 u. f.



von Wilm beobachteten Entstehung einer Säure, welche mit Citraweinsäure die gleiche Zusammensetzung hat, aber der Verschiedenheit der Eigenschaften wegen von Wilm als Itaweinsäure bezeichnet wurde.

Herr Professor Gottlieb forderte mich nun auf, das Verhalten von Itaconsäure zu untersuchen, wenn sie nach jener Methode behandelt wird, welche ihn von der Citraconsäure ebenfalls zur Monochlorcitramalsäure führte; im Verlaufe dieser Untersuchung erfreute ich mich vieler Rathschläge, welche mir Herr Professor Gottlieb gütigst ertheilte, wofür ihm zu danken ich angenehm verpflichtet bin.

Eine grössere Menge von Itaconsäure konnte leicht gewonnen werden nach der von Wilm benützten Methode unter Anwendung verschlossener Gefässe, in welchen eine wässrige Lösung von Citraconsäure anhaltend über  $110^{\circ}$  erhitzt wurde.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren war es möglich, die Itaconsäure von unverändert gebliebener Citraconsäure zu trennen und vollkommen rein zu erhalten. Diese Itaconsäure wurde mit kohlensaurem Natron abgesättigt und anhaltend der Einwirkung des Chlors ausgesetzt; die Lösung des itaconsauren Natrons nahm reichlich davon auf und es wurde mit dem Einleiten des Chlors so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit von einem Ueberschuss desselben grünlichgelb gefärbt war.

Hierauf wurde Salzsäure zugesetzt und in einer Retorte im Wasserbad erhitzt; dabei destillirte mit viel Wasser eine kleine Menge eines Oeles über, dessen Dampf auf die heftigste Weise auf die Nasenschleimhäute einwirkt; ich musste die Untersuchung dieses Oeles verschieben, bis ich, nach vielfach wiederholter Vornahme obiger Operationen, über eine hinreichende Menge dieses Nebenproductes verfüge.

Der Inhalt der Retorte wurde nun zur Trockne eingedampft und dann mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine braune syrupöse Flüssigkeit zurück, welche stark sauer reagirt; selbst nach

mehreren Wochen erfolgte aber noch immer keine Krystallisation.

Eine kleine Menge dieser zähen Flüssigkeit wurde nochmals in Aether gelöst und der Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen; dabei traten nach kurzer Zeit Krystalle auf.

Wurden nun diese mit dem oben erhaltenen Syrup zusammengebracht, so erstarrte dieser fast augenblicklich zu einer Krystallmasse, welche dann abgepresst werden konnte.

Durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich schliesslich farblose Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, stark sauren Geschmack zeigen und ein, von dem der Monochlorcitramalsäure ganz verschiedenes Aeusseres darbieten. Während die Monochlorcitramalsäure leicht in grossen Prismen erhalten werden kann, bildet diese Säure, wie ich sie erhielt, stets nur kleine Krystalle, welche wegen ihrer Undeutlichkeit für krystallographische Beschreibung nicht geeignet sind.

Ueberdies zeigt diese Säure ein anderes Verhalten als die Monochlorcitramalsäure gegen essigsäuren Baryt, mit welchem Reagens in ganz concentrirter Lösung kein krystallinischer Niederschlag entsteht, während er sich bei Monochlorcitramalsäure sehr leicht bildet und durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet.

Diese Säure muss deshalb von der Monochlorcitramalsäure unterschieden werden und kann, um an ihre Entstehung zu erinnern, als Monochloritamalsäure bezeichnet werden.

Ihre Zusammensetzung geht aus den folgenden analytischen Daten hervor:

- I. 0,5495 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrome verbrannt: 0,6600 Grm. Kohlensäure und 0,1960 Grm. Wasser.
- II. 0,4025 Grm. gaben nach dem Glühen mit Kalk: 0,3210 Grm. Chlorsilber und 0,0015 Grm. Silber.

100 Theile enthalten somit:

	I.	II.	Ber. nach der Formel $C_5H_7ClO_6$
Kohlenstoff	32,78	—	32,87
Wasserstoff	3,94	—	3,94
Chlor	—	19,52	19,45
Sauerstoff	—	—	48,94
			100,00.

Mit dieser reinen Säure versuchte ich nun Salze zu bereiten; hierbei stellte sich als Hinderniss die bedeutende Zerleglichkeit der Säure heraus. Wenn dieselbe mit kohlen-saurem Baryt gesättigt wurde, konnte man genau den Neutralisationspunkt erreichen; wurde aber diese neutrale Flüssigkeit zum Krystallisiren gestellt, so trat bald wieder saure Reaction ein, welche vom Zerfall der Monochloritamalsäure im Salze herrühren musste; dabei konnte in der Lösung auch Chlor nachgewiesen werden, was früher nicht der Fall war.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Säure bei Gegenwart von Basen zerlegt, war auch Ursache, dass Wilm dieselbe nicht rein erhielt. Beim Eindampfen der von Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreiten Lösung des sauren Natronsalzes erfolgte die Bildung von Itaweinsäure, welche durch einen Zusatz von überschüssiger Salzsäure hätte verhindert werden können, wie es tatsächlich geschah in dem von mir angewendeten Darstellungsverfahren.

Da von der Benützung von Salzen, um sich Aufklärung zu verschaffen über Molekulargewicht und Basicität, nicht die Rede sein kann, so versuchte ich, über Vorschlag des Herrn Professor Gottlieb, durch ein Titrirverfahren, bei welchem sehr verdünnte Maassflüssigkeiten benützt wurden, zu denselben zu gelangen.

Von der Verlässlichkeit so erhaltener Resultate versicherte ich mich durch die genaue Beobachtung der mit kohlen-saurem Baryt neutralisirten Lösung von Monochloritamalsäure; es zeigte sich, dass die Zersetzung überhaupt erst nach längerer Zeit wahrnehmbar wird und dass sie um so rascher erfolgt, je concentrirter die Lösung ist.

## 162 Morawski: Ueber die Monochloritamalsäure.

In so verdünnten Lösungen, wie sie zu den Titirungen verwendet wurden, konnte selbst einen Tag nach Beendigung des Versuches keine Zersetzung wahrgenommen werden.

Ausgegangen wurde bei diesen Versuchen von  $\frac{1}{100}$  Normaloxalsäure; mit dieser Maassflüssigkeit wurde der Titer eines sehr verdünnten Barytwassers bestimmt, wobei Lakmустinctur als Indicator diente, welche nach Professor Gottlieb's Vorschrift angefertigt war.

Es wurden 0,202 Grm. reine Monochloritamalsäure in 100 Cc. Wasser gelöst und von dieser Lösung immer weniger verwendet, als nothwendig war, um 20 Cc. Barytwasser abzusättigen.

20 Cc. Barytwasser brauchten dann, im Mittel dreier Versuche: einerseits 43,88 Cc.  $\frac{1}{100}$  Oxalsäure, welche 0,059408 Grm. Barium sättigen und andererseits 30 Cc. der Monochloritamalsäurelösung mehr 10,90 Cc. der  $\frac{1}{100}$  Oxalsäure.

30 Cc. der Säurelösung entsprechen somit 0,04447 Grm. Barium; daraus berechnet sich das Molekulargewicht der Monochloritamalsäure zu 186,5, während es theoretisch 182,5 beträgt.

Als neutrales Bariumsalz würde die im Versuch benutzte Menge von Monochloritamalsäure 0,04548 Grm. Barium erfordern, was mit der gefundenen Menge, 0,04447 Grm. Barium ganz wohl übereinstimmt.

Ein Mittel, mit noch grösserer Sicherheit über die Basicität der Säure Aufschluss zu erhalten, dürfte in der Darstellung eines Aethyläthers der Monochloritamalsäure geboten sein, welche wahrscheinlich ausführbar ist; über einen diesbezüglichen Versuch hoffe ich demnächst Mittheilung machen zu können.

---

## Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts;

von

**Ernst Schulze.**

Es ist bekannt, dass in der Schafwolle ein eigenthümliches Fett enthalten ist, welches sich durch Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahiren lässt und beim Verdunsten des Lösungsmittels als eine grünlichgelbe oder dunkelgelbe, schon unter 50° schmelzende Masse zurückbleibt. Der quantitative Gehalt der rohen Wolle an Fett ist sehr wechselnd; er schwankt zwischen 7 und 60 p.C. Das Wollvlies grobwolliger Schafe enthält 7—12 p.C. Fett; im Vlies feinwolliger Schafe beträgt der Fettgehalt in der Regel 20—30 p.C. und kann ausnahmsweise bis zu 60 p.C. ansteigen<sup>1)</sup>.

Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung des Wollfetts sind bis jetzt sehr lückenhaft gewesen. Die ersten Angaben darüber sind von Chevreul<sup>2)</sup> gemacht worden. Derselbe glaubte im Wollfett zwei verschiedene Fettsubstanzen unterscheiden zu können. Die eine, in Weingeist sehr schwer lösliche, bezeichnet er als Stearinerin und giebt an, dass dieselbe bei 60° schmelze und durch Kochen mit wässriger Kalilauge nicht verseift werde; die zweite, in Weingeist leicht lösliche Fettsubstanz, welche er Elaierin nennt, soll bei 15° schmelzen und verseifbar sein; was für Producte aber bei der Verseifung erhalten werden, wird von ihm nicht angegeben.

---

<sup>1)</sup> Vgl. Henneberg, landw. Jahresber. pro 1887/88, S. 466 ff. — Man unterscheidet ein schwerflüssiges und ein leichtflüssiges, mehr ölartiges Wollfett. Das letztere findet sich in Form kleiner Fetttröpfchen, welche an den Wollhaaren hängen. Das schwerflüssige Wollfett ist mehr pechartig und findet sich meist im Wollvlies in erhärteten Klümpchen. Das leichtflüssige Wollfett kommt besonders bei den Landschafen und den Elektorals vor, das schwerflüssige bei den Negretti's (Rohde, das Wollhaar, S. 25).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 14, 783. Gmelin, Chemie, 7, 1312.

Später haben Ulbricht und Reich<sup>1)</sup> über Wollfett gearbeitet. Dieselben bestätigten die von Chevreul gemachte Angabe, dass das Wollfett durch Kochen mit Kalilauge nur zum Theil verseift wird. Der verseifbare Antheil betrug bei verschiedenen, von ihnen untersuchten Wollfett-Sorten 18,8—46,4 p.C. Aus der gebildeten Seife schieden sie die Fettsäuren ab und versuchten dieselben nach der von Heintz angegebenen Methode zu trennen. Es gelang ihnen nur die Reindarstellung von Stearinsäure. Ausserdem constatirten sie das Vorhandensein von Oelsäure. Weitere Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Wollfettes brachte eine Arbeit von F. Hartmann<sup>2)</sup>. Derselbe wies zunächst nach, dass das Wollfett kein Glycerin enthält und suchte sodann zu ermitteln, was für ein Alkohol im Wollfett vorkommt. Er kochte Wollfett mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Diese Lösung wurde mit Chlorbarium versetzt, um die Fettsäuren auszufällen. Aus dem Filtrat von den ausgeschiedenen Barytseifen schied sich eine krystallinische Substanz aus, welche die Reactionen des Cholesterins<sup>3)</sup> gab. Dieselbe wich jedoch in

<sup>1)</sup> Preuss. Ann. der Landw. Monatsbl. 49, 122. Wilda, landw. Centralbl. 1867, 1, 434.

<sup>2)</sup> F. Hartmann, über den Fettschweiss der Schafwolle, Inauguraldissertation. Göttingen, 1868.

<sup>3)</sup> Bekanntlich giebt Cholesterin folgende Reactionen:

- 1) Dampft man eine Spur Cholesterin mit einem Tropfen conc. Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockne ab, so erhält man einen gelben Fleck, welcher beim Uebergiessen mit Ammoniak eine gelbrothe Färbung annimmt.
- 2) Eine Probe Cholesterin wird auf einem Tiegeldeckel mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockne verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nehmen eine violettrothe, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung an.
- 3) Eine Probe Cholesterin wird mit etwas conc. Schwefelsäure zerrieben, dann Chloroform zugefügt. Es entsteht eine blutroth gefärbte Lösung, welche auf Zusatz von conc. Salpetersäure

ihren äusseren Eigenschaften sehr vom Cholesterin ab und schmolz schon bei 112° (während Cholesterin nach Strecker und Hoppe-Seyler bei 145° schmilzt).

Eine zweite Krystallisation, welche aus der Mutterlauge erhalten wurde, lieferte eine Substanz, welche schon bei 91° schmolz und welche 79,29 p.C. C und 11,15 p.C. H enthielt, in ihrer Zusammensetzung also vom Cholesterin sehr bedeutend abwich.

Hartmann hielt diese Substanzen für Gemenge von Cholesterin mit noch unzersetzten Aethern des Cholesterins. Als er die zuletzt beschriebenen Krystalle mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr erhitze, resultirte eine Substanz, welche die Reactionen des Cholesterins sehr intensiv gab und bei 137° schmolz. Die Menge derselben scheint zur Elementaranalyse nicht hingereicht zu haben.

Obwohl die Reindarstellung von Cholesterin nicht geglückt war, so glaubte Hartmann doch aus seinen Untersuchungen schliessen zu müssen, dass das Wollfett aus Verbindungen von Cholesterin mit Fettsäuren und mit Oelsäure besteht. Er wies ferner nach, dass neben festen Fettsäuren auch flüchtige Fettsäuren im Wollfett vorkommen; die Trennung der einzelnen Säuren wurde jedoch nicht versucht.

Als ich die Untersuchung des Wollfettes begann, war die Methode, welche ich zur Zerlegung desselben anzuwenden hatte, durch die Versuche Hartmann's schon vorgezeichnet. Nachdem ich constatirt hatte, dass auch das mir zu Gebote stehende Wollfett, welches aus sog. rauher Wolle (der Wolle von Landschafen)

---

violett, blau, dann farblos wird. Eine ähnliche Farbenveränderung zeigt die Lösung beim Ausgiessen in eine Schale.

Nach Salkowski (Arch. d. Physiol. 6, 207) kann man diese sehr charakteristische und empfindliche Reaction auch in der Weise anstellen, dass man das Cholesterin in Chloroform löst, dann Schwefelsäure hinzufügt und durchschüttelt.

durch Extraction mit Aether dargestellt war<sup>1)</sup>, durch Kochen mit Kalilauge nur theilweise verseift werden könne und kein Glycerin enthalte, erhitzte ich dasselbe etwa 20 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge in einem verschlossenen Gefäss (einer Steingutfflasche, wie sie zur Versendung von Mineralwässern benutzt werden) auf 100°. Die so entstandene, in der Wärme klare Lösung gab ich in eine Schale, liess den Alkohol verdunsten, rührte den Rückstand mit Wasser an und schüttelte in einem Glasylinder mit Aether. Die wässrige Schicht, welche sich nach mehrstündigem Stehen von der ätherischen klar geschieden hatte, enthielt die Säuren des Wollfetts als Kali-Seifen; die mit den Säuren in Verbindung gewesenen Alkohole waren in der ätherischen Schicht zu suchen. Letztere liess beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte, fettartige Substanz zurück. Eine sehr concentrirte Lösung derselben in heissem Aether erstarrte beim Erkalten zu einem Gemenge von nadelförmigen Krystallen. In heissem Weingeist löste sich die Substanz leicht; beim Erkalten schied sich ein Gemenge von krystallinischen Blättchen und weissen Flocken aus der Lösung aus.

Dieses Gemenge schien aus Cholesterin und einem andern, aus Weingeist unkrystallinisch sich ausscheidenden Körper zu bestehen. Es gelang mir, daraus durch fractionirte Krystallisation aus Aether-Weingeist (1 Th. Aether auf 3—4 Th. Weingeist) reines Cholesterin abzuscheiden. Löst man nämlich in dem genannten Lösungsmittel und lässt die Lösung verdunsten, so scheidet sich zuerst vorzugsweise das Cholesterin aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist liess sich dasselbe von der flockigen Substanz vollkommen befreien.

Die so erhaltenen Cholesterin-Krystalle besaßen genau das gleiche Ansehen, wie das aus Gallensteinen

<sup>1)</sup> Dasselbe gehörte zur Gattung des leichtflüssigen, ölarartigen Wollfetts. Der quantitative Fettgehalt der betr. Wolle betrug 7—9 p.C.



## Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts. 167

oder Gehirn dargestellte Cholesterin, zeigten die sämtlichen früher beschriebenen Cholesterin-Reactionen, schmolzen bei  $144,5^{\circ}$  zu einer farblosen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2185 Grm., durch Schmelzen entwässert, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6675 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2318 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$		gefunden
C	812	83,87	83,35
H	44	11,83	11,80
O	16	4,80	4,85
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	872	100,00	100,00.

Die Quantität des so erhaltenen Cholesterins war jedoch gering im Vergleich zu der angewendeten Wollfett-Menge. Meine Versuche gaben daher noch keine Entscheidung darüber, ob das Cholesterin nur eine in geringer Menge vorhandene Beimischung des Wollfetts ist und in demselben nur in freiem Zustande sich findet, oder ob es — wie Hartmann vermuthete — in Form zusammengesetzter Aether einen Hauptbestandtheil des Wollfetts ausmacht.

Bei Fortsetzung der Untersuchung zerlegte ich das Wollfett zunächst durch Behandlung mit Weingeist in die beiden Theile, welche schon Chevreul in demselben unterschieden hat, von denen der eine in dem genannten Lösungsmittel leicht löslich, der andere darin sehr schwer löslich ist. Ich kochte zu diesem Zwecke das Wollfett wiederholt mit Weingeist aus, liess die Lösungen erkalten und goss sie von dem ungelöst gebliebenen Antheil ab. Etwa 10—15 p.C. des Wollfetts gingen auf solche Weise in Lösung. Der Rückstand, welcher die Hauptmasse des Wollfetts bildet, giebt an kochenden Weingeist noch geringe Mengen Substanz ab; dieselbe scheidet sich beim Erkalten in weissen Flocken aus.

Offenbar musste das etwa vorhandene freie Cholesterin in dem in Weingeist löslichen Theile sich finden; die zusammengesetzten Aether des Cholesterins dagegen waren vorzugsweise in dem in Weingeist schwer löslichen

## 168 Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetta.

Theile zu suchen. Denn nach den Angaben von Berthelot<sup>1)</sup> ist von den Verbindungen des Cholesterins mit den Fettsäuren nur der Essigsäure-Cholesterin-Aether in Weingeist leicht löslich; Buttersäure-Cholesterin-Aether löst sich schwer in Weingeist und die Verbindungen mit festen Fettsäuren sind selbst in kochendem Weingeist sehr wenig löslich.

Jeder der so erhaltenen Wollfett-Theile wurde in der früher beschriebenen Weise mit alkoholischer Kalilauge zerlegt. Der in Weingeist lösliche Theil lieferte viel Cholesterin, daneben wenig von der aus weingeistiger Lösung in Flocken sich ausscheidenden Substanz. Das so dargestellte Cholesterin konnte durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist leicht völlig rein erhalten werden. Die reinen Krystalle schmolzen bei 145° und erstarrten krystallinisch.

0,224 Grm., durch Schmelzen entwässert, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6885 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2417 Grm. H<sub>2</sub>O.

	berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O	gefunden
C	812	83,87
H	44	11,89
O	16	4,30
	972	100,00
		100,00.

0,2860 Grm. der wasserhaltigen Krystalle verloren beim Schmelzen 0,0120 Grm. = 5,1 p.C. H<sub>2</sub>O. Die Formel C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O + H<sub>2</sub>O verlangt 4,62 p.C. H<sub>2</sub>O.<sup>2)</sup>

Ohne Zweifel ist das Cholesterin in dem in Weingeist löslichen Theile des Wollfetta zum grossen Theile in

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 56, 60. — Gmelin, Chemie, 7, 2097.

<sup>2)</sup> Da die neben dem Cholesterin im Wollfett vorkommende, aus Weingeist in weissen Flocken sich ausscheidende Substanz mit Cholesterin isomer ist, wie aus den weiter folgenden Mittheilungen hervorgeht, so liegt auf der Hand, dass die Uebereinstimmung der gefundenen Zusammensetzung mit der Formel des Cholesterins für sich allein keine Garantie für die Reinheit der zur Analyse verwendeten Substanz geben kann. Wohl aber wird die Reinheit dadurch bewiesen, dass die betr. Substanz aus Weingeist in den Formen des Cholesterins ohne Beimengung von Flocken krystallisirte und den Schmelzpunkt des Cholesterins besass.

freiem Zustande vorhanden. Denn es gelang mir, direct Cholesterin-Krystalle zu erhalten, indem ich diesen Theil in Aether-Weingeist löste und die Lösung verdunsten liess. Die Menge der so dargestellten Krystalle war allerdings nur gering. Offenbar hinderten die beigemengten Substanzen das Cholesterin am Krystallisiren. Eine dieser Beimengungen ist ölsaures Kali, welches im Wollschweiss enthalten ist und in das durch Extraction der rohen Wolle mit Aether dargestellte Fett in geringer Menge eingeht.<sup>1)</sup> Da das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren im Wollfett von Hartmann nachgewiesen wurde, so ist zu vermuthen, dass auch Essigsäure-Cholesterin-Aether (vielleicht auch Buttersäure-Cholesterin-Aether) in dem löslichen Theile des Wollfette sich findet.

Vorausgesetzt, dass alles Wollfett ebenso zusammengesetzt ist, wie die von mir untersuchte Partie, so würde der in Weingeist lösliche Theil desselben ein bequemes Material zur Darstellung grösserer Mengen von Cholesterin sein.

Der zweite, in Weingeist unlösliche, Theil des Wollfette lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben Kali-Seifen eine Masse, aus welcher sich durch Krystallisation aus Aether-Weingeist kein Cholesterin mehr gewinnen liess. Die gelöste Substanz schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in weissen flockigen oder gallertartigen Massen aus, gemengt allerdings mit einzelnen krystallinischen Blättchen, welche das Ansehen von Cholesterin besaßen. Ebenso wenig, wie die Abscheidung von Cholesterin, gelang auf diesem Wege die Reindarstellung der anderen Substanz. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren<sup>2)</sup> gab dieselbe stets noch stark die Reactionen des Cholesterins. Ich musste daher vermuthen, dass den so erhaltenen Producten noch Cholesterin in bedeutender Menge beigemischt sei, welches jedoch durch die unkrystallinische Substanz verhindert werde, sich aus

<sup>1)</sup> Vgl. dies Journ. 108, 184.

<sup>2)</sup> Der Kürze halber möge dieser Ausdruck gestattet sein.

## 170 Schulzo: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

der Lösung in Weingeist oder Aether-Weingeist in seinen gewöhnlichen Formen auszuscheiden.

Auch durch andere Lösungsmittel liess sich eine Trennung des Cholesterins von der zweiten Substanz nicht erreichen. Bei den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen wurde beobachtet, dass die zweite Substanz sich aus Aceton in Krystallen ausschied.

Bei der Elementaranalyse der bei diesen Versuchen erhaltenen Gemenge von Cholesterin und dem anderen Körper wurden folgende Zahlen erhalten:

- a. Rohes Gemenge.
- b. Mehrere Male aus Alkohol, dann noch einmal aus Aceton umkrystallisirt.
- c. Aus b durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton erhalten.

	a		b	c
	1.	2.		
C	81,27	81,53	83,07	84,09
H	11,58	11,98	11,88	11,89

Die mit c bezeichnete Substanz besass also die Zusammensetzung des Cholesterins; die Zusammensetzung von b weicht von letzterer nur wenig ab. Es war daraus zu schliessen, dass die aus Weingeist in Flocken sich ausscheidende Substanz mit dem Cholesterin isomer ist. In dem rohen Gemenge musste ausserdem noch eine kohlenstoffärmere Substanz enthalten sein, deren Menge jedoch nicht bedeutend sein konnte, da sich dieselbe durch Umkrystallisiren leicht entfernen liess.

Eine Trennung des Cholesterins von der anderen Substanz gelang schliesslich auf folgendem Wege: Ich führte das Gemenge in Benzoësäure-Aether über, indem ich dasselbe mit der vierfachen Menge Benzoësäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 200° erhitzte.<sup>1)</sup>

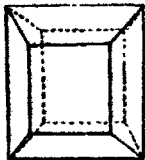
---

<sup>1)</sup> Bei dem ersten Versuche wurde etwa 12 Stunden lang erhitzt. Die Ausbeute war in diesem Falle keine vollständige; etwa  $\frac{1}{4}$  von dem angewendeten Gemenge der Alkohole war unverbunden geblieben. Bei den späteren Darstellungen wurde das Erhitzen 30 Stunden lang fort-

Nach beendigtem Erhitzen wurde der Inhalt des Bohrs zur Entfernung der überschüssigen Benzoësäure mit einer conc. wässrigen Lösung von kohlensaurem Kalium zerrieben, dann in einem Glascylinder mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde von der wässrigen getrennt, der Aether abdestillirt. Der Rückstand wurde mit kleinen Mengen von Weingeist ausgekocht, um den unverbunden gebliebenen Theil des Cholesterins u. s. w. zu entfernen. Die gebildeten Benzoësäure-Aether blieben als ein schwach bräunlich gefärbtes Krystallpulver zurück.

In Alkohol sind dieselben sehr schwer löslich; in Aether lösten sie sich ziemlich leicht. Die in der Kälte gesättigte ätherische Lösung wurde über Schwefelsäure der langsamen Verdunstung überlassen. Es schieden sich zwei verschiedene Arten von Krystallen aus. Die einen waren kleine, dicke, rechteckige Tafeln; die anderen bildeten ein weisses, lockeres, aus sehr feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Letzteres liess sich von den tafelförmigen Krystallen leicht abshlämmen. Jede der so getrennten Substanzen wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Die in Tafeln krystallisirende Substanz erwies sich als Benzoësäure-Cholesterin-Aether =  $C_{20}H_{43}.O.C_7H_5O$  (eine schon von Berthelot dargestellte Verbindung).<sup>1)</sup> Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Aether leicht vollständig reinigen. Er krystallisirt bei langsamer Ausscheidung aus der ätherischen Lösung in schönen, stark glänzenden, kleinen Tafeln, welche in der Regel die in der nebenstehenden Figur angegebene Form besitzen. Bei rascher Ausscheidung aus Aether wird er in glänzenden, rechteckigen Blättchen erhalten, wie schon von Berthelot angegeben worden ist. Bei der



gesetzt. Die Ausbeute an Benzoësäure-Aethern war dann eine ziemlich vollständige.

<sup>1)</sup> a. a. O. Berthelot giebt an, dass die Verbindung bei 125–130° schmelze. Sowohl das von mir in oben beschriebener Weise erhaltene Product, als auch der zum Vergleich aus reinem Cholesterin dargestellte Benzoësäure-Aether schmolzen bei 150–151°.

Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge lieferte er neben benzoösaurem Kalium reines Cholesterin, welches aus Weingeist ohne jede Beimischung von flockiger Substanz krystallisirte und den richtigen Schmelzpunkt besass.

Die Quantität von Benzoösäure-Cholesterin-Aether, welche aus dem rohen Gemenge der Aether-Arten abgetrennt werden konnte, war etwas grösser, als die Menge des zweiten, in feinen Nadeln krystallisirenden Aethers. Mindestens die Hälfte des Aether-Gemenges bestand also aus dem Cholesterin-Aether.

Es ist dadurch bewiesen, dass auch der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts bedeutende Mengen von Cholesterin enthält; dasselbe kann darin nur in Form von zusammengesetzten Aethern enthalten sein.

Der zweite in feinen Nadeln krystallisirende Benzoösäure-Aether wurde umkrystallisirt, bis keine Spur von den tafelförmigen Krystallen des Cholesterin-Aethers mehr in ihm zu bemerken war und dann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler zerlegt. Er lieferte so neben benzoösaurem Kalium den zweiten, aus Weingeist in unkrystallinischen Massen sich ausscheidenden Alkohol. Dieser Alkohol ist, wie schon die früher mitgetheilten Zahlen erwarten liessen und wie durch die im Folgenden mitgetheilten Analysen bestätigt wird, isomer mit dem Cholesterin; es kömmt ihm also die Formel  $C_{25}H_{43}.OH$  zu und er ist als Isocholesterin zu bezeichnen.

Das Isocholesterin scheidet sich aus Weingeist und aus absolutem Alkohol in gallertartigen Massen oder, wenn die Lösung verdünnt ist, in weissen Flocken aus. Eine concentrirte Lösung in heissem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, aus welcher beim Umkehren des Gefässes keine Flüssigkeit ausfliesst. Aus Aether oder Aceton krystallisirt es dagegen in feinen, durchsichtigen Nadeln, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, lockere, glänzende Masse bilden.

Die aus Aceton erhaltenen Isocholesterin-Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

- 1) 0,1540 Grm., durch Schmelzen von hygroskop. Feuchtigkeit befreit, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4720 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1658 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,1600 Grm. gaben 0,5160 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1815 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$		gefunden	
			1.	2.
C	812	83,97	83,59	83,77
H	44	11,83	11,96	12,00
O	16	4,30	4,45	4,23
	872	100,00	100,00	100,00

Wenn man eine geringe Menge Isocholesterin mit einigen Tropfen conc. Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockne verdampft, so bleibt, wie beim Cholesterin, ein gelber Fleck, welcher beim Uebergiessen mit Ammoniak eine gelbrothe Färbung annimmt. Das Isocholesterin giebt dagegen nicht die früher beschriebenen Reactionen des Cholesterins mit Chloroform und Schwefelsäure und mit Eisenchlorid.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Isocholesterins sind denen des Cholesterins sehr ähnlich. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether. Auch in heissem Eisessig ist es leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine lose Verbindung des Isocholesterins mit Essigsäure in weissen Flocken aus, welche beim Schmelzen die Essigsäure verliert.

Das Isocholesterin schmilzt bei  $137\text{--}188^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer spröden, glasigen, durchsichtigen Masse erstarrt. Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin besitzen einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, als ihn jeder der beiden Alkohole für sich zeigt. Ein von mir dargestelltes Gemisch schmolz z. B. schon etwas unter  $130^\circ$  und erstarrte zu einer unkrystallinischen, glasigen Masse.

Der Benzoësäure-Isocholesterin-Aether, dessen Darstellung schon angegeben wurde, löst sich sehr schwer

## 174 Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

in Alkohol, leichter in heissem Aceton, noch leichter in Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich als weisses Krystalpulver aus, welches unter dem Mikroskop als auf feinen Nadeln zusammengesetzt erscheint. Aus Aceton krystallisirt er in glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Er ist nach der Formel  $C_{26}H_{43} \cdot O \cdot C_7H_5O$  zusammengesetzt und also isomer mit dem Benzoësäure-Cholesterin-Aether, wie die folgenden Zahlen beweisen:

0,1886 Grm. der mehrmals aus Aceton umkrystallisirten und bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5685 Grm.  $CO_2$  und 0,1740 Grm.  $H_2O$ .

	berechnet für $C_{33}H_{49}O_2$		gefunden
C	896	83,19	82,98
H	49	10,09	10,59
O	32	6,72	6,51
	476	100,00	100,00.

Zur Bestätigung der obigen Formel kann noch dienen, dass 3,00 Grm. des Aethers bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge 2,98 Grm. Isocholesterin gaben, während die berechnete Menge 2,35 Grm. beträgt.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $190-191^{\circ}$ .

Zur Darstellung von Essigsäure-Isocholesterin-Aether wurde Isocholesterin mit Chloracetyl am Rückflusskühler erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung vorüber war, die Flüssigkeit dann in ein Rohr eingeschlossen und noch einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Der nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls zurückbleibende, schon unter  $100^{\circ}$  schmelzende Aether löste sich sehr leicht in Alkohol, war aber aus dieser Lösung nicht krystallisirt zu erhalten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied er sich in weissen, unkrystallinischen Massen aus.

Stearinsäure-Isocholesterin-Aether wurde nach der von Berthelot für Darstellung der entsprechenden Cholesterin-Verbindung angegebenen Methode durch Erhitzen von Isocholesterin mit Stearinsäure im zugeschmolzenen Rohr auf  $200^{\circ}$  u. s. w. dargestellt. Das erhaltene Product schmolz bei  $72^{\circ}$  und schied sich aus der ätheri-



sehen Lösung als weisses, aus feinen Krystallnadeln bestehendes Pulver aus. In Alkohol löste sich dasselbe selbst beim Kochen sehr wenig; die gelöste Substanz schied sich beim Erkalten der Lösung in weissen, unkrystallinischen Flocken aus.

Phosphorsuperchlorid wirkt bei gelinder Erwärmung leicht auf Isocholesterin ein und verwandelt es in eine bräunliche, leicht schmelzende Masse. Dieselbe wurde zur Entfernung des überschüssigen Phosphorsuperchlorids und des gebildeten Phosphoroxychlorids in Wasser eingetragen. Das zurückbleibende Isocholesterinchlorid löst sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in gelben, harzartigen Massen aus.

0,2790 Grm., über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben nach der Methode von Carins 0,1080 Grm. AgCl

	berechnet für $C_{70}H_{103}Cl$		gefunden
O	812	78,89	—
H	48	11,02	—
Cl	85,5	9,09	9,58
	840,5	100,00	

Aus den im Vorigen mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts zusammengesetzte Aether des Cholesterins und des Isocholesterins enthält. Mit einer genaueren Untersuchung der daraus abgeschiedenen Säuren bin ich beschäftigt; doch kann man nach den früher ausgeführten Untersuchungen wohl schon annehmen, dass es Glieder der Fettsäure-Reihe und Oelsäure sind. Der in Weingeist lösliche Wollfett-Theil enthält freies Cholesterin, daneben vermuthlich auch freies Isocholesterin in geringer Menge und vielleicht Aether-Verbindungen der beiden Alkohole mit Essigsäure und Buttersäure.

Neben dem Cholesterin und dem Isocholesterin scheint, wie schon früher erwähnt ist, noch ein kohlenstoffärmerer

Alkohol im Wollfett vorzukommen. Denn das rohe Gemenge der Alkohole, wie es durch Zerlegung des Wollfette mit alkoholischer Kalilauge erhalten wurde, besass nach den früher mitgetheilten Analysen einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt, als er einem Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin zukommen würde. In dem von mir untersuchten Wollfett konnte jedoch von diesem kohlenstoffärmeren Alkohol nur eine geringe Menge erhalten sein. Denn es gelang, denselben aus dem rohen Gemenge durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig zu entfernen. Ferner konnte ich aus dem in der früher beschriebenen Weise dargestellten Gemenge der Benzoësäure-Aether ausser Benzoësäure-Cholesterin-Aether und Benzoësäure-Isocholesterin-Aether kein Product isoliren. Aus den letzten Mutterlaugen schieden sich allerdings einzelne krystallinische Blättchen aus, welche weder Benzoësäure-Cholesterin-Aether noch Benzoësäure-Isocholesterin-Aether zu sein schienen; doch war die Menge derselben zu gering, als dass ich den Versuch machen konnte, dieselben in reinem Zustande zu gewinnen.<sup>1)</sup> Es liegt auf der Hand, dass eine auch in etwas grösserer Menge vorhandene dritte Aether-Art dann der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie in Weingeist löslich war; dieselbe würde dann zugleich mit dem unverbunden gebliebenen Theile des Cholesterins und Isocholesterins aus dem Gemenge der Benzoësäure-Aether durch das Ausziehen mit Weingeist entfernt worden sein.

---

<sup>1)</sup> Auch schien der Benzoësäure-Isocholesterin-Aether, nachdem er durch Abschlämmen u. s. w. vom Benzoësäure-Cholesterin-Aether getrennt war, noch kein absolut reines Product zu sein. Wenigstens erhielt ich beim Umkrystallisiren des aus demselben gewonnenen Isocholesterins aus Aceton aus den letzten Mutterlaugen Krystalle, welche zwar das Aussehen des Isocholesterins hatten, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt besaßen; es schien denselben also noch eine andere Substanz in vermuthlich sehr geringer Menge beigemischt zu sein. Um den Benzoësäure-Isocholesterin-Aether zu reinigen, ist es am zweckmässigsten, denselben noch einige Male aus Aceton umzu-krystallisiren.

## Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts. 177

Die Mengenverhältnisse, in denen Cholesterin und Isocholesterin im Wollfett vorkommen, sowie die Elementarzusammensetzung des letzteren stimmen, wie noch bemerkt werden muss, nicht mit der Annahme überein, dass der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts nur aus zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins besteht.

Denn bei Zerlegung dieses Wollfett-Theils erhielt ich auf 125 Grm. des rohen Gemenges der Alkohole ungefähr 250 Grm. Säuren. Nehmen wir aber z. B. an, dass der unlösliche Theil des Wollfetts aus gleichen Aequivalenten von Stearinsäure-Cholesterin-Aether, Oelsäure-Cholesterin-Aether und den entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen besteht, so müssten 100 Th. desselben 58,8 Th. Cholesterin + Isocholesterin und 44,7 Th. Stearinsäure + Oelsäure geben.

Die Verbindungen des Cholesterins und Isocholesterins mit den Fettsäuren enthalten ferner sämmtlich mehr als 81 p.C. C; der Stearinsäure-Aether z. B. enthält 82,8 p.C. C. Ebenso hoch ist ungefähr der Kohlenstoffgehalt des Oelsäure-Aethers. Viel niedriger ist aber der Kohlenstoffgehalt des Wollfetts. Eine Fettprobe, welche aus dergleichen Wolle dargestellt war, wie das zu meiner Untersuchung verwendete Wollfett, besass folgende Zusammensetzung (im Mittel aus zwei gut stimmenden Analysen):

C	77,84
H	11,72
O	10,44
	<hr/>
	100,00.

Analysen, welche früher im Laboratorium der Versuchstation zu Weende ausgeführt wurden, ergaben für das Fett aus der Wolle von Landschafen einen Gehalt von 76,53—77,28 p.C. C und 11,66—11,92 p.C. H.<sup>1)</sup> Nach

<sup>1)</sup> Vgl. Henneberg, Neue Beiträge zur Begründung einer rationalen Fütterung der Wiederkäuer, S. 268. — Es ist zu bemerken, dass die obigen Analysen sich auf Fett beziehen, welches durch Extraction von roher Wolle mit Aether dargestellt war und welchem daher vermuthlich ölsäure Alkalien in geringer Menge beigemischt waren.

## 178 Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

einer von Hartmann mitgetheilten Analyse enthielt das Fett, welches aus der mit Wasser gewaschenen Wolle von Rambouillet-Merino-Schafen durch Extraction mit Aether dargestellt war, 80,6 p.C. C und 12,0 p.C. H.

Es ist kaum denkbar, dass die etwa vorhandene, geringe Menge eines kohlenstoffärmeren Alkohols zur Bindung dieses grossen Ueberschusses von Säuren hinreicht, und es scheint daher fast, als ob der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts ein Gemenge sei von freien Fettsäuren und zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins. Doch würde bei dieser Annahme auffallend erscheinen müssen, dass diese freien Säuren nicht durch Weingeist gelöst werden können. Die Aufklärung darüber muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

---

Neben dem Wollfett bildet sich bekanntlich in der rohen Wolle der sog. Wollschweisse, in welchem beträchtliche Mengen von Kaliseifen enthalten sind. Um die Entstehung dieser Seifen zu erklären, pflegt man anzunehmen, dass das Sekret der Schweissdrüsen kohlen-saures Kalium enthält und in Folge dieses Gehalts auf das Wollfett verseifend einwirkt.<sup>1)</sup>

Mit dieser Hypothese würde in Einklang stehen, dass ein Theil des Cholesterins (und vielleicht auch des Isocholesterins) im Wollfett in freiem Zustande vorhanden ist. Man würde anzunehmen haben, dass dieser Theil bei der durch Einwirkung des Schweisses erfolgten partiellen Verseifung des Wollfetts aus seinen Verbindungen mit den Säuren abgeschieden ist.

Zürich, landw. Laboratorium des Polytechnikums,  
im März 1873.

---

<sup>1)</sup> Vgl. dies. Journ. 108, 208.

## Ueber die Zusammensetzung des Knorpels vom Haifisch;

von

P. Petersen und F. Soxhlet.

Das Skelett der Knorpeltische ist unseres Wissens bislang noch nicht Gegenstand von chemischen Untersuchungen gewesen. Wir benutzten deshalb eine sich uns darbietende Gelegenheit, die Analyse des Knorpels eines in frischem Zustande hierher gelangten Haifisches, — nach Bestimmungen des Herrn Prof. Leuckart *Scymnus borealis* — auszuführen.

Der von allen anhängenden Geweben befreite, aus dem Fleisch herauspräparirte Knorpel bildete eine elastische Masse, welche dem Eindringen des Wassers kaum grössere Schwierigkeiten entgegengesetzte wie mässig feste Butter. Dünne Schnitte waren fast durchsichtig, Schnitte von mehreren Millimetern Dicke noch durchscheinend. Bei beginnendem Trocknen bedeckten sich die Schnitte mit würfelförmigen grossen Krystallen. In dem Maasse, wie die Austrocknung fortschritt, nahm die Krystallbildung zu, so dass schliesslich die auf ein Minimum zusammengeschrumpfte Masse mit dicken Krusten von Krystallen umhüllt erschien.

100 Th. des frischen Knorpels hinterliessen beim Austrocknen 25,8 Th. trockne Masse und diese enthielt 68,89 p.C. unverbrenliche Bestandtheile.

Hiernach berechnet sich für den frischen Knorpel folgender Gehalt:

Organische Stoffe	8,03 p.C.
Anorganische Stoffe	17,77 „
Wasser	74,20 „

Der trockne Knorpel enthielt 4,80 p.C. Stickstoff, oder in 100 Th. der organischen Substanz desselben 15,4 p.C. Nach diesem Stickstoffgehalt gehört die orga-

nische Substanz zweifelsohne der Eiweissgruppe an. Ob sie mit dem Chondrin des gewöhnlichen Knorpels identisch ist, haben wir nicht untersucht.

In Bezug auf das qualitative Verhältniss zwischen organischer und anorganischer Substanz, wie in dem Mischungsverhältniss der Bestandtheile dieser letzteren findet in dem Fischknorpel und dem Knorpel anderer Thiere die grösste Verschiedenheit statt. In der Trockensubstanz des gewöhnlichen Knorpels fanden Fromherz und Gugert 3,402 p.C. Asche, während nach Obigem der trockne Haifisch-Knorpel 68,89 p.C. Asche gab.

Die weitere Analyse der Asche führte zu folgendem Resultate:

Chlornatrium	94,24
Natron	0,79
Kali	1,64
Kalk	0,40
Magnesia	0,05
Eisenoxyd	0,27
Phosphorsäure	1,08
Schwefelsäure	1,88
	<hr/>
	100,30.

Fügt man den gefundenen Kochsalzgehalt in die Zusammensetzung der frischen Substanz ein, so ergibt sich für diese:

Organische Substanz	3,03 p.C.
Kochsalz	16,69 „
Sonstige anorganische Substanz	1,08 „
Wasser	74,20 „

Das Vorkommen eines in so hohem Grade kochsalzhaltigen Gewebes ist physiologisch höchst interessant, um so mehr, da das den Knorpel umgebende Fleisch verhältnissmässig salzarm ist. Das frische Fleisch enthält nur 1,16 p.C. unverbrennliche Bestandtheile. Es muss daher offenbar im Knorpel entweder das Kochsalz in einer chemischen Verbindung mit den Bestandtheilen des Gewebes enthalten sein, oder es müssen im Knorpel Attractionskräfte herrschen, welche einem Ausgleich

v. Meyer: Ueber die Quellengase des Inselbads etc. 181  
der salzreichen Knorpelflüssigkeit mit der salzarmen  
Fleischflüssigkeit auf dem Wege der Diffusion entgegen-  
wirken.

Landw.-physiol. Institut der Universität Leipzig,  
im April 1873.

---

## Ueber die Quellengase des Inselbads (bei Paderborn) und deren Verwendung zur Inhalation;

von

Dr. E. v. Meyer.

Die vor einiger Zeit<sup>1)</sup> von mir gemachten Mittheilungen über das zur Inhalation gebrauchte Gas des Inselbads (bei Paderborn) hatten die Aufmerksamkeit der dortigen Badedirection erregt. Dieselbe machte mich auf einen Irrthum aufmerksam, welchem sie selbst längere Zeit hindurch anheimgefallen war, und welcher mich zu einer falschen Schlussfolgerung geführt hatte. Das Gasometer, welches ich mit reinem Quellengas gefüllt glaubte, enthält nämlich dasselbe mit einem erheblichen Quantum atmosphärischer Luft vermischt.

Obwohl Herr Prof. Carius schon vor mehreren Jahren die vollständige Nutzlosigkeit des Gasometers constatirt hatte, wurde dasselbe dennoch beibehalten, um mit seiner Hülfe die Luft des Inhalationsraums an Stickstoff zu bereichern. Carius hatte nämlich, wie mir nachträglich mitgetheilt wurde, die folgende Zusammensetzung des Gasometerinhalts gefunden:

CO <sub>2</sub>	1,38
O	18,12
N	80,50

---

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 6, 360 ff.

## 182 v. Meyer: Ueber die Quellengase des Inselbads

Die von mir gefundenen Werthe nähern sich diesen Zahlen; nur die von mir erhaltenen Kohlensäuremengen sind durchweg grösser, die Stickstoffmengen kleiner, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	I.	II.	III.	IV. <sup>1)</sup>
CO <sub>2</sub>	2,34	2,54	2,85	2,69
O	19,21	18,98	18,98	19,31
N	78,45	78,54	78,17	78,00

Wenn schon aus dieser approximativen Uebereinstimmung geschlossen werden durfte, dass die Verhältnisse sich seit den Untersuchungen von Carius (1865) nicht wesentlich verändert hatten, so wurde doch eine eingehende Prüfung der Quellengase an Ort und Stelle gewünscht. Da ich mich zu derselben bereit erklärte, Prof. Carius aber durch Krankheit an Ausführung derselben verhindert war, so traf die Administration des Bades alle Vorbereitungen, um mir die Aufsammlung der Gase zu erleichtern.

Dieselbe hat mich durch ihr liebenswürdiges Entgegenkommen zu aufrichtigstem Danke verpflichtet, welcher an dieser Stelle ihr sowohl, wie dem frühern Administrator, Herrn Becker, welcher mich freundlichst unterstützte, ausgesprochen sei.

Zu der Anstellung einer Versuchsreihe über Veränderung der Luft während der Dauer einer Inhalation war ich um so lieber bereit, als mir schien, dass die zuverlässige Aufsammlung der Luftproben, welche ich Dr. Feddersen verdankte, bezweifelt werde.

Was zunächst die mit den Quellen austretenden Gase betrifft, so war deren Aufsammlung mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft. Die zum Abschmelzen eingerichteten Röhren waren mit dem bez. Quellwasser gefüllt, welches sodann durch das entströmende Gas verdrängt wurde. Von den beiden Quellen, deren Gase in Frage kamen, war nur die eine sogen. Hauptquelle sorgfältig gefasst, wäh-

---

<sup>1)</sup> Die unter IV aufgeführten Zahlen sind das Resultat einer Analyse, zu welcher ich das Material selbst aufgesammelt hatte.



rend die Badequelle in ein grösseres Bassin mündet, an dessen Oberfläche die mächtigen Gasblasen derselben austraten und aufgefangen wurden.

Zwei Analysen des aus der Badequelle stammenden Gases ergaben folgende Zahlen:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
a.					
Angew. Vol. (feucht)	160,55	14,5	752,5	17,2	103,37
N. Abs. der CO <sub>2</sub> (trock.)	146,5	12,9	747,9	21,1	101,70
Angew. Vol. (feucht)	159,1	13,9	747,4	353,8	57,93
N. Zulass. v. H (feucht)	227,05	13,4	746,2	285,8	97,16
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	206,45	13,3	745,8	306,5	84,24
b.					
Angew. Vol. (feucht)	86,2	12,1	745,2	86,2	53,53
N. Abs. der CO <sub>2</sub> (trock.)	84,2	12,6	744,5	89,2	52,74
Angew. Vol. H (feucht)	98,75	13,1	745,5	415,0	30,09
N. Zul. d. Gases (feucht)	144,15	13,0	745,6	368,5	50,35
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	134,6	12,9	745,4	378,0	45,80

Die procentische Zusammensetzung des Gases war danach:

	a.	b.
CO <sub>2</sub>	1,61	1,48
O	7,93	7,38
N	91,06	91,14
	100,00	100,00

Die Hauptquelle, deren Gase hauptsächlich zur Inhalation dienen, ist sorgfältig gefasst, und so konnten die mit derselben austretenden Gase direct im Quellwasser aufgefangen werden. Die Temperatur desselben betrug nach meiner Messung, wie auch Carius gefunden, 17,5—18,0° (Lufttemperatur 7,5°). Die an der Oberfläche der Quelle austretende Gasmenge war unbedeutend, so dass geraume Zeit verstrich, ehe die etwa 80 Cc. fassende Röhre gefüllt war.

Wie die Analyse zeigte, enthielt das Gas mehr Kohlensäure, dagegen fast die gleiche Menge Sauerstoff,

# 184 v. Meyer: Ueber die Quellengase des Inselbads

wie das mit der Badequelle entströmte. Der geringere Kohlensäuregehalt des letzteren dürfte wohl dadurch zu erklären sein, dass dasselbe die etwa 8 Fuss hohe Schicht kalten Wassers zu durchstreichen hatte, ehe es aufgefangen wurde.

## Analyse des Gases aus der Hauptquelle:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	214,0	9,5	748,6	5,2	151,90
N.Abs.d.CO <sub>2</sub> (trocken)	205,9	9,8	750,5	18,3	146,53
a.					
Angew. Vol. (feucht)	147,05	10,2	750,7	863,6	58,56
Nach Zul. v. H (feucht)	200,15	10,8	750,8	309,2	88,18
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	179,75	11,1	750,9	329,1	71,17
b.					
Angew. Vol. (feucht)	142,0	11,5	750,0	367,1	50,90
Nach Zul. v. H (feucht)	216,25	11,3	750,0	292,2	93,00
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	196,95	11,2	749,9	310,0	81,96

## Zusammensetzung des Gases:

	a.		b.
CO <sub>2</sub>	—	3,53	—
O	7,21	—	7,36
N	89,28	—	89,11

Vergleicht man mit diesen Resultaten die von Carius erhaltenen Zahlen:

	Hauptquelle	Badequelle
CO <sub>2</sub>	2,90	2,95
O	6,74	6,95
N	90,36	90,10

so erkennt man, dass keine wesentliche Aenderung im Lauf der Jahre erfolgt ist.

Somit waren also auch die Bedingungen während der Inhalation die nämlichen, wie die, unter welchen Carius die Luft des Inhalationssalons sammelte. Die Temperatur des Raumes war bei Beginn der eine Stunde lang währenden Inhalation 7,5°, am Schluss derselben war sie auf 11° gestiegen, da das in reicher Menge über die in der

Mitte des Zimmers aufgeführte Gradirwand strömende warme Quellwasser seinen Wärmeüberschuss zum Theil abgeben musste. Mit mir befand sich nur Herr Becker im Raum. Dreimal wurden je zwei Luftproben gesammelt, von denen die eine (a) in einer Entfernung von etwa 2 Meter, die andere (b) circa 0,9 Meter von der Gradirwand entfernt geschöpft wurden (beide ungefähr in der Kopfhöhe der Inhalirenden). Die Proben wurden in Röhren, welche durch oft wiederholtes Saugen mit der umgebenden Luft gefüllt waren, eingeschmolzen.

I. Luftprobe, 20 Minuten nach Beginn der Inhalation an Stelle (a) gesammelt:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	164,7	9,5	748,6	9,0	116,30
N. Abs. der CO <sub>2</sub> (trock.)	162,6	9,5	750,5	11,3	116,18
<i>α.</i>					
Angew. Vol. (feucht)	98,89	12,0	748,2	409,0	31,18
Nach Zul. v. H (feucht)	156,8	12,3	748,3	349,0	58,31
N. Verpuffung (feucht)	115,65	11,7	748,3	390,2	38,57
<i>β.</i>					
Angew. H (feucht)	145,75	11,2	750,7	363,0	52,90
N. Zul. d. Luft (feucht)	240,45	11,2	750,6	268,5	109,07
N. Verpuffung (feucht)	184,05	11,2	750,2	924,9	73,45

Die Luft bestand also in 100 Theilen aus:

	<i>α.</i>		<i>β.</i>
CO <sub>2</sub>	—	0,12	—
O	21,11	—	21,09
N	78,77	—	78,79

II. Luft, 23 Minuten nach Beginn der Inhalation an Stelle (b) gesammelt:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	118,3	12,4	744,7	40,3	76,50
N. Abs. d. CO <sub>2</sub> (trocken)	114,4	10,7	746,4	36,1	78,20
Angew. Vol. (feucht)	139,7	12,6	744,7	370,0	48,46
Nach Zul. v. H (feucht)	210,4	12,7	744,3	299,6	87,22
N. Verpuffung (feucht)	156,8	12,7	744,3	353,9	56,86

# 186 v. Meyer: Ueber die Quellengase des Inselbads

## Zusammensetzung der Luft:

CO <sub>2</sub>	0,38
O	20,81
N	78,81
	100,00

### III. Probe, 40 Minuten nach Beginn an Stelle (a) geschöpft:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	151,3	11,5	748,9	8,1	105,80
N. Abs. d. CO <sub>2</sub> (trock.)	149,4	11,0	747,6	11,0	105,79
Angew. Vol. (feucht)	152,95	11,9	748,3	356,9	55,84
Nach Zul. v. H (feucht)	233,05	11,8	748,2	271,2	106,50
N. Verpuffung (feucht)	132,05	11,8	748,3	327,7	71,60

### IV. 44 Minuten nach Beginn an Stelle (b) aufgefangene Probe:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	201,9	11,8	747,0	25,5	137,65
N. Abs. d. CO <sub>2</sub> (trocken)	196,8	11,6	747,6	19,1	137,56
Angew. Vol. (feucht)	183,6	11,4	747,8	343,7	61,89
Nach Zul. v. H (feucht)	260,3	11,4	748,1	247,2	122,66
N. Verpuffung (feucht)	202,5	11,7	748,4	305,4	84,03

Die Zusammensetzung beider Proben III. und IV. ist nach den Analysen folgende:

	III.	IV.
CO <sub>2</sub>	Spur	0,07
O	20,85	20,81
N	79,15	79,12
	100,00	100,00.

Die 56 Minuten nach Beginn an Stelle (a) geschöpfte Probe V., und die 4 Minuten nach dieser gesammelte VI. ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

V.	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.- Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	152,25	14,5	752,5	72,5	96,54
N. Abs. d. CO <sub>2</sub> (trocken)	149,6	12,9	747,9	75,0	96,15
α.					
Angew. Vol. (feucht)	121,9	12,3	745,2	399,3	40,21
N. Zul. v. H (feucht)	189,75	12,6	745,1	320,2	75,10
NachVerpuffg. (feucht)	142,7	12,5	745,1	367,8	50,01
β.					
Angew. Vol. (feucht)	116,15	12,6	745,1	393,7	37,81
N. Zul. v. H (feucht)	185,75	12,8	745,2	323,2	72,93
NachVerpuffg. (feucht)	141,0	12,8	745,0	368,3	49,26
VI.					
Angew. Vol. (feucht)	218,9	12,6	745,0	9,0	151,73
N. Abs. d. CO <sub>2</sub> (trock.)	214,2	10,7	746,4	13,6	151,05
α.					
Angew. Vol. (feucht)	167,2	11,2	746,6	344,1	63,06
Nach Zul. v. H (feucht)	237,05	11,6	747,0	273,5	105,95
NachVerpuffg. (feucht)	172,65	11,9	747,0	338,0	65,94
β.					
Angew. Vol. (feucht)	159,8	12,0	747,0	350,1	59,16
Nach Zul. v. H (feucht)	238,25	11,9	746,9	269,0	100,73
NachVerpuffg. (feucht)	173,75	11,8	746,7	328,8	69,84

Die zwei Proben V. und VI. hatten demnach folgende Zusammensetzung:

	V.		VI.	
	α.	β.	α.	β.
CO <sub>2</sub>	—	0,40	—	0,44
O	20,72	—	20,74	—
N	78,83	—	78,82	—

Schliesslich habe ich 70 Minuten nach Beginn der Inhalation noch eine Probe ganz nahe der Gradirwand gesammelt, weil sich nach Carius eine unter denselben Umständen geschöpfte Luft in ihrer Zusammensetzung am weitesten von der atmosphärischen Luft entfernte.

# 188 v. Meyer: Ueber die Quellengase des Inselbads

Die Analyse dieser Probe lieferte folgende Zahlen:

VII.	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.- Säule üb. d. Wanne.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	216,7	11,2	748,7	18,8	150,92
N. Abz. d. CO <sub>2</sub> (trock.)	218,2	10,8	745,1	17,1	149,31
α.					
Angew. Vol. (feucht)	150,8	11,2	744,9	355,9	54,92
N. Zul. von H (feucht)	212,1	11,3	743,8	294,1	99,56
N. Verpuffung (feucht)	152,75	11,4	743,4	354,0	55,62
β.					
Angew. H (feucht)	119,9	11,5	743,3	386,7	39,87
N. Zul. d. Luft (feucht)	219,3	11,3	743,9	285,9	94,85
N. Verpuffung (feucht)	162,2	11,5	744,5	343,5	60,84

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung, das Carius'sche Resultat ist zur Vergleichung aufgeführt:

	α.		β.	Nach Carius
CO <sub>2</sub>	—	1,06	—	0,86
O	20,38	—	20,46	18,48
N	78,56	—	78,48	80,67

Aus den Analysen der von mir zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Punkten geschöpften Luftproben geht hervor, dass durch das Einströmen der Quellengase die Zusammensetzung der Luft nicht wesentlich verändert wird. Für die theilweise so beträchtlichen Abweichungen, welche Carius in verschiedenen Versuchen gefunden, vermag ich keine Erklärung zu finden.

Eine Zusammenstellung, in welcher das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff<sup>1)</sup> in 100 Theilen aufgeführt ist, zeigt noch deutlicher die Annäherung der Inhalationsluft an die normale atmosphärische (20,96 O und 79,04 N).

<sup>1)</sup> Von den Kohlensäuremengen kann um so eher abgesehen werden, als deren Bestimmung bei sehr geringen Quantitäten bekanntlich unsicher ist.

Sauerstoff			Stickstoff						
I. a.	21,12	—	β.	21,12	a. 78,87	—	β.	78,88	
II.	—	20,88	—	—	—	79,12	—	—	
III.	—	20,85	—	—	—	79,15	—	—	
IV.	—	20,82	—	—	—	79,18	—	—	
V. a.	20,79	—	β.	20,87	a.	79,21	—	β.	79,13
VI. a.	20,83	—	β.	20,78	a.	79,17	—	β.	79,22
VII. a.	20,59	—	β.	20,68	a.	79,41	—	β.	79,32

Erwägt man die Grösse des Inhalationsraums, welcher etwa 5400 Cubikfuss fasst, und andererseits die im Vergleich mit diesem Rauminhalt sehr geringe Menge der Quellgase, welche zur Verfügung stehen, so erscheint das Resultat der Luftanalysen als ein vollständig naturgemässes. Die Gesamtmenge der frei ausströmenden Gase wird auf etwa 100 Cubikfuss während einer Stunde geschätzt. Würden diese von der Zusammensetzung des Quellgases in einen hermetisch verschlossenen Raum von der Grösse des Inhalationszimmers gepresst, so würde der Sauerstoffgehalt nur auf 20,72 p.C. herabgedrückt werden. Obwohl gut schliessende Doppelfenster in dem Raume angebracht sind, so ist doch anzunehmen, dass eine wenn auch geringe Ventilation stattfindet, welche für Zufuhr frischer Luft sorgt.

Dass eine gewisse Stagnation der Zimmerluft vorhanden ist, erkennt man aus der Analyse der nahe bei der Gradirwand geschöpften Probe (VII). Der relativ starke Kohlensäuregehalt zeigt den Einfluss des herabströmenden Quellwassers, welches nach Carius in einem Liter 56,3 Cc. CO<sub>2</sub> enthält. Das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff ist nicht wesentlich alterirt.

Ob nun die durch die Inhalation auf dem Inselbad erzielten und beobachteten Heilwirkungen anderen Ursachen, etwa dem Einathmen sehr feuchter, schwach salzhaltiger Luft zuzuschreiben seien, darüber müssen weitere ärztliche Forschungen Aufschluss geben.

Während die Quellen und namentlich die mit ihnen ausströmenden Gase in Fragen der Inhalation ein vorwie-

gend medicinisches Interesse beanspruchten, sind dieselben auch geologisch höchst merkwürdig. G. Bischof<sup>1)</sup> hat die eigenthümlichen Quellenverhältnisse am westlichen Abhange des Teutoburger Waldes eingehend untersucht und für die meisten, zum Theil sehr auffallenden Erscheinungen annehmbare Erklärungen gegeben. So ist nach ihm kein Zweifel, dass die mit vielen Quellen, wie denen des Inselbads, austretenden Gase ursprünglich atmosphärischer Luft angehörten, welche in dem stark zerklüfteten Kreidemergel niedergehend und in Berührung mit kohlenstoffhaltigem, theils bituminösem Kalk ihren Sauerstoff zum grössten Theil eingebüsst hat. Die Kohlensäure, das Oxydationsproduct, erscheint theils im Quellwasser gelöst, zum geringen Theile im freien Gase.

Höchst beachtenswerth zur weiteren Aufklärung dieses Vorgangs ist die von Bischof constatirte Regelmässigkeit, dass die wärmern, also aus grössern Tiefen kommenden Quellen nicht nur mehr salzige Bestandtheile, sondern auch bedeutendere Gasmengen mit sich führen.

Ob die Zusammensetzung dieser Emanationen sich im Laufe der Jahre konstant erhalten hat, wie aus den Analysen von Carius und den meinigen hervorzugehen scheint, ist eine Frage, zu deren Entscheidung während dieser Zeit mehr Beobachtungen hätten angestellt werden müssen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

---

<sup>1)</sup> N. Jahrb. d. Phys. u. Chem. v. Schweigger-Seidel 8, 249.



## Analyse der Carls-Quelle zu Bad Helmstedt;

von

R. Fresenius.

### A. Lage und Geschichte des Brunnens.<sup>1)</sup>

Die Carlsquelle, oder, wie sie früher meistens genannt wurde, der Gesundbrunnen, liegt etwa 40 Minuten nordöstlich von Helmstedt, in der Mitte eines an Wiesen reichen Thales. Der dasselbe erfüllende Moorboden ist durch künstliche Entwässerung fruchtbar gemacht worden. In etwas grösserer Tiefe findet sich eine Sandlage, welche auf eischüssigem Letten ruht. Auf den benachbarten waldigen Anhöhen treten Quadersandsteine zu Tag, auf den Aeckern trifft man häufig auf thonigen Eisenstein, in den östlich sich erhebenden Bergen finden sich Steinkohlenflötze.

Die frühesten Nachrichten über den Gesundbrunnen stammen aus der Mitte des 18. Jahrhunderts, und namentlich machte Joh. Gottlob Krüger, Professor der Medicin und Philosophie an der vormaligen Julius-Karls-Universität in Helmstedt auf den dintenhaften Geschmack des Wassers und die reichliche Ockermenge aufmerksam, welche dasselbe absetzt.

1755 zog die Quelle die Aufmerksamkeit eines Kaufmanns aus Helmstedt, eines Herrn Habicht, auf sich, so dass derselbe den Herrn Physicus Dr. Chr. H. Th. v. Hagen in Helmstedt veranlasste, eine Untersuchung des Wassers vorzunehmen. Die Resultate derselben sind niedergelegt im 46. Stücke der Braunschweig'schen Anzeigen vom

---

<sup>1)</sup> Die betreffenden Mittheilungen sind zum Theile dem Werke: „Der Gesundbrunnen und das Bad bei Helmstedt, von G. J. A. Lichtenstein, Doctor der Medicin, Physicus und Brunnenarzt in Helmstedt“ entnommen, welches 1818 in der Fleckeisen'schen Buchhandlung in Helmstedt erschienen ist.

7. Juli 1755. Die Quelle hatte damals ein natürliches Bassin von fast 4 Fuss Durchmesser. Herzog Karl von Braunschweig veranlasste eine bessere Fassung derselben. Die Quelle wurde 7 Fuss tief aufgeräumt und mit breiten Steinen gefasst in Gestalt eines Brunnens, aus dem das Wasser durch 2 Röhren in ein kleines Behältnis abfloss. Wilde Wasser wurden abgeleitet, der Brunnen erhielt eine Bedachung, auch wurde eine Allee von Helmstedt nach dem Brunnen angelegt.

Diese Arbeiten waren noch nicht beendet, als schon viele Kranke ankamen, um das Wasser zu trinken. Die äusserliche Anwendung war damals sehr beschränkt, auch boten den Kurgästen nur Zelte einen Aufenthalt während des Tages. Die Quelle erhielt zu jener Zeit den Namen Carlsbrunnen.

Die durch den Gebrauch des Wassers erzielten Heilerfolge finden sich in verschiedenen Schriften von Hagen, Krüger, Heister und Fabricius niedergelegt, von denen die Hagen's: „Gründliche Beschreibung des Helmstedter Gesundbrunnens, nebst einem Unterrichte, wie derselbe zu gebrauchen“ die umfassendste ist.

1756 wurde das erste Badhaus errichtet, und da die Bäder einen sehr günstigen Erfolg hatten, steigerte sich der Begehrt danach. — 1757 veröffentlichte Krüger eine neue Schrift „Fortsetzung der Nachrichten von den vortrefflichen Wirkungen des Helmstedter Gesundbrunnens.“

Als aber der siebenjährige Krieg ausbrach, die Hannoveraner am 26. Juli 1757 bei Hastenbeck geschlagen wurden und die Franzosen in Folge dessen in das Herzogthum Braunschweig einfielen, wurde das BADELEBEN an dem Gesundbrunnen gänzlich gestört, so dass 6 Sommer hindurch fast keine Kurgäste mehr dahin kamen.

Der Umstand, dass von den Freunden des Brunnens Heister und Krüger gestorben waren, dass Hagen nach Braunschweig übersiedelte und Fabricius zu beschäftigt war, wirkte ebenfalls sehr nachtheilig, so dass der Brunnen eine längere Zeit hindurch fast in Vergessenheit gerieth.

Der Anfang einer zweiten blühenden Periode datirt aus dem Jahre 1795. Herr Gericke, der den Brunnen erworben hatte, baute damals ein neues Wohnhaus (das jetzige Wirthschaftsgebäude) an der Quelle, liess den Brunnen 11 Fuss tief mit Quadersteinen fassen und bedeckte ihn mit einer Kuppel. Da aber die Kureinrichtungen dem Andrang der Gäste schon 10 Jahre später nicht mehr genügten, erbaute Herr Borchardt, in dessen Besitz die Quelle mittlerweile übergegangen war, 1806 und 1807 ein neues grösseres Badhaus.

Im Jahre 1818 erschien alsdann die Schrift Lichtenstein's, welche ich oben als Quelle der hier mitgetheilten topographischen und geschichtlichen Mittheilungen bereits angeführt habe.

Sie enthält sehr vollständige Mittheilungen über die Quelle und das Bad und bespricht auch die physikalischen und chemischen Verhältnisse des Wassers in einer dem damaligen Standpunkte der Wissenschaft ganz entsprechenden Weise. Seit dieser Schrift ist, so weit mir bekannt, Weiteres über die Quelle nicht veröffentlicht worden.

Dieselbe ist gegenwärtig im Besitze des Herrn F. W. Schöttler zu Braunschweig; das stille waldumkränzte Wiesenthal hat noch denselben Charakter wie 1818, doch schmücken jetzt mehrere Villen die Abdachung der nach Norden ansteigenden bewaldeten Anhöhe. Dem Wunsche des Herrn Schöttler gerne entsprechend, habe ich eine ganz umfassende Untersuchung des Carlsbrunnenwassers vorgenommen und theile die erhaltenen Resultate nachstehend mit, und zwar mit dem Bemerkten, dass die Beobachtungen an der Quelle von meinem Sohne und Mitarbeiter, Dr. Heinrich Fresenius, angestellt worden sind, der in meinem Auftrage die Arbeiten an der Quelle vornahm und auch die Füllung des zur Analyse bestimmten Wassers überwachte.

### B. Physikalische Verhältnisse.

Die Quelle kommt in einem viereckigen 2,51 Meter tiefen Schachte zu Tage. Der quadratische Querschnitt

desselben hat 1,08 Meter Länge jeder Seite. Ueber dem gemauerten Schachte liegt eine ihn abschliessende vier-eckige Holzrahme, die ein den Brunnen bedeckendes Holz-dach trägt.

In der Steinfassung, und zwar in der nach Süden ge-richteten Seite derselben, befindet sich ein Einschnitt, der dem Wasser freien Abfluss gestattet.

Das Wasser erscheint im Quellschachte in Folge der darin suspendirten Ockerflöckchen etwas trübe und — da Gasblasen in demselben nicht aufsteigen — voll-kommen ruhig. An den Schachtwandungen findet sich Ocker in reichlicher Menge abgesetzt. Im Trinkglase erscheint das Wasser hell, fast ganz klar und nur in Folge der ersten Einwirkung des atmosphärischen Sauer-stoffs auf das gelöste kohlen-saure Eisenoxydul etwas opa-lisirend. An den Glaswandungen setzen sich erst bei längerem Stehen wenige Gasbläschen an.

Der Geschmack des Wassers ist milde eisenartig. Einen Geruch zeigt dasselbe, wenn man es mit einem Wasserglase schöpft, nicht, schüttelt man aber das Wasser in halbgefüllter Flasche, so riecht es ganz schwach nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur des Wassers betrug am 11. October 1872 bei 12° R. oder 15° C. Lufttemperatur 8,8° R. oder 11,0° C. Sie wurde bestimmt, indem das Thermometer direct in den Brunnen-schacht eingesenkt wurde. Die Ab-lesung erfolgte an dem ganz eingesenkten Instrumente bei fast wagrechter Lage desselben.

Was die Menge des Wassers betrifft, welches die Quelle liefert, so füllte sich am genannten Tage ein Ge-fäss von 4,2 Liter Inhalt in 24, — 23 und 23, somit im Mittel in 23,3 Secunden.

Die Quelle liefert demnach:

In einer Minute	10,81 Liter.
In einer Stunde	684,60 „
In 24 Stunden	15566,40 „

Das specifische Gewicht des Wassers fand ich bei 20° C. gleich 1,0000381.

C. Chemisches Verhalten.

Wie schon oben erwähnt, verändert sich das Wasser des Carlsbrunnens unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft sehr bald. Es wird opalisirend, überdeckt sich im Laufe von Stunden mit einem dünnen schillernden Häutchen, setzt dabei mehr und mehr ockergelben Niederschlag ab, und schliesslich geht bei fortdauernder Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes der ganze Gehalt an gelöstem kohlensaurem Eisenoxydul in sich absetzende unlösliche Eisenoxydverbindungen, namentlich in Eisenoxydhydrat, über. Beim Erwärmen tritt diese Erscheinung rascher und beim Kochen sofort ein.

Zu Reagentien zeigt das der Quelle frisch entnommene Wasser folgendes Verhalten:

Lakmus- und Curcumapapier zeigen beim Eintauchen in das Wasser keine Farbenveränderung.

Salzsäure veranlasst kein Aufbrausen.

Chlorbarium erzeugt in dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Wasser nach einiger Zeit Trübung und nach längerer Zeit sehr geringen Niederschlag.

Ammoniak veranlasst gelbliche Färbung und Trübung.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser eine deutliche Trübung und bei längerem Stehen geringen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt erst nach einiger Zeit eine ganz schwache Trübung.

Ferridecyankalium liefert in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sofort intensiv blaue Färbung.

Gerbsäurelösung färbt anfangs violett, allmählich schwarz.

Gallussäure färbt allmählich tief blauviolett.

Versetzt man das Wasser mit Jodkalium, dünnem Stärkekloister und reiner verdünnter Schwefelsäure, so tritt eine Bläuung durch Jodamylbildung nicht ein. Salpetrigsaure Salze sind somit nicht zugegen.

Die qualitative Analyse des Wassers, nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 13. Aufl. § 211 ff.,

## 196 Fresenius: Analyse d. Carlsquelle zu Bad Helmstedt.

angegebenen Methode ausgeführt, liess bei Verwendung von etwa 60 Liter Wasser folgende Bestandtheile erkennen:

Basen	Säuren und Halogene
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Ammon	Phosphorsäure
Kalk	Kieselsäure
(Strontian)	Salpetersäure
Baryt	Chlor
Magnesia	(Schwefelwasserstoff)
Thonerde	
Eisenoxydul	
Manganoxydul	

### Indifferente Bestandtheile

(Stickgas)

Harzartige organische Substanz

Humusartige organische Substanz.

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt. — In dem abgesetzten Ocker liessen sich noch ausserdem geringe Spuren von Kupferoxyd nachweisen.

Die quantitative Analyse wurde mit Wasser vorgenommen, welches zur Beseitigung bereits suspendirter Ockerflockchen an der Quelle rasch filtrirt worden war. Das filtrirte Wasser wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium transportirt und, wo es erforderlich war, der ganze Inhalt der Flasche, d. h. Wasser sammt Niederschlag, zur Untersuchung verwendet. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle vorbereitet. Die Methode der Analyse war die in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Aufl. § 206 ff. beschriebene. Alle irgend wichtigeren Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

Ich gebe im Folgenden nur die Zusammenstellung der Resultate, indem ich in Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse auf meine Broschüre über die Carlsquelle verweise, welche in C. W. Kneidel's Verlag in Wiesbaden 1873 erschienen ist.

# Fresenius: Analyse d. Carlsquelle zu Bad Helmstedt. 197

Die Carlsquelle zu Bad Helmstedt enthält:

a. Die kohlensauen Salze als einfache Carbonate berechnet:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Chlornatrium	0,028189 p. M.
salpetersaures Natron	0,008126 "
"    Ammon	0,000598 "
"    Kali	0,011244 "
schwefelsaures Kali	0,004740 "
schwefelsauren Kalk	0,017350 "
basisch phosphorsauren Kalk	0,000679 "
phosphorsaure Thonerde	0,000021 "
schwefelsauren Baryt (mit Spuren von Strontian)	0,000143 "
kohlensauren Kalk	0,006650 "
kohlensaure Magnesia	0,007440 "
kohlensaures Eisenoxydul	0,018558 "
"    Manganoxydul	0,000251 "
Kieselsäure	0,009183 "
harzartige organische Substanz	0,000389 "
humusartige organische Substanz	0,008451 "
Summe der festen Bestandtheile	0,110002 p. M.
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,013956 "
Kohlensäure, völlig freie	0,083968 "
Schwefelwasserstoff, Spuren	— "
Stickgas, geringe Menge	— "
Summe aller Bestandtheile	0,207928 p. M.

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Chlornatrium	0,028189 p. M.
salpetersaures Natron	0,008126 "
"    Ammon	0,000598 "
"    Kali	0,011244 "
schwefelsaures Kali	0,004740 "
schwefelsauren Kalk	0,017350 "
basisch phosphorsauren Kalk	0,000679 "
phosphorsaure Thonerde	0,000021 "
schwefelsauren Baryt (mit Spuren von Strontian)	0,000143 "
doppelt kohlensauren Kalk	0,009576 "
"    kohlensaure Magnesia	0,011887 "
Latus	0,084998 "

# 198 Fresenius: Analyse d. Carlsquelle zu Bad Helmstedt.

	In 1000 Gewichtstheilen.
Transport	0,084998 p. M.
doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,025590 "
" " Manganoxydul	0,000347 "
Kieselsture	0,009183 "
harzartige organische Substanz	0,000889 "
humusartige organische Substanz	0,008451 "
Summe der festen Bestandtheile	0,123958 p. M.
Kohlensäure, völlig freie	0,088968 "
Schwefelwasserstoff, Spuren	— "
Stickgas, geringe Menge	— "
Summe aller Bestandtheile	0,207926 p. M.

Auf Volumina berechnet, beträgt die freie und halbgebundene Kohlensäure bei Quellentemperatur (11° C.) und Normalbarometerstand in 1000 Cc. Wasser 51,655 Cc.

Die völlig freie Kohlensäure 44,328 Cc.

## D. Charakter der Carlsquelle.

Die Carlsquelle verdankt ihre Wirkung einmal ihrem Gehalte an gelöstem kohlensaurem Eisenoxydul, sodann aber offenbar auch dem Umstande, dass die darin weiter gelösten festen Substanzen in ganz ungewöhnlich geringer Menge vorhanden sind und — wie sich aus der oben gegebenen Zusammenstellung ergibt — im Liter nur 0,091 Grm. betragen. Rechnet man auch den Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul noch hinzu und setzt somit die Summe der im Liter gelösten festen Bestandtheile gleich 0,110 Grm., so beträgt diese Menge immerhin noch lange nicht so viel als die Summe der festen Bestandtheile in den Wassern, welche durch ihre Reinheit ausgezeichnet sind. So enthält z. B.

die eine Quelle von Pfäfers im Liter	0,332 Grm.
" andere " " " " "	0,282 "
" Marienquelle in Marienbad	0,135 "
" Quelle zu Wildbad	0,467 "
" " " Schlangenbad	0,338 "
" " " Gastein	0,338 "

Uebertroffen wird in Betreff der geringen Menge gelöster Bestandtheile die Carlsquelle, so weit mir bekannt,



## Fresenius: Analyse d. Carlsquelle zu Bad Helmstedt. 199

in der That nur von einer der Quellen in Spaa, genannt Groisbeck, welche im Liter noch weniger feste Bestandtheile, nämlich nur 0,075 Grm. enthält.

Was die Menge des gelösten kohlensauren Eisenoxyduls anbetrifft, so erreicht dieselbe bei Weitem nicht die Quantitäten, welche sich in den starken Eisensäuerlingen finden; denn während die im Liter enthaltene Menge an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul beträgt:

im Stahlbrunnen zu Schwalbach	0,083770 Grm.
in der Trinkquelle zu Pymont	0,077073 „
„ „ „ „ Driburg	0,074408 „
„ „ Badequelle zu Pymont	0,074381 „
„ dem Weinbrunnen zu Schwalbach	0,057801 „
enthält die Carlsquelle nur	0,025590 „

Sie nähert sich somit in dem Eisengehalt der Antoniusquelle von Antogast mit 0,033400 Grm.

und übertrifft noch etwas die Quelle in Oppenau mit	0,023200 „
sowie die Prosperschachtsquelle in Rippoldsau mit	0,017200 „

Eine weitere Eigenthümlichkeit der Carlsquelle besteht darin, dass dieselbe eine relativ sehr kleine Menge freier Kohlensäure enthält, während die meisten anderen Eisenwasser damit mehr oder weniger gesättigt sind.

Fasst man dies Alles zusammen, so kann man sagen, die Carlsquelle — eine Eisenquelle von mittlerem Eisengehalte — ist dadurch ausgezeichnet, dass sie die Wirkung des gelösten kohlensauren Eisenoxyduls so rein und unbeeinflusst durch die Wirkung freier Kohlensäure oder gelöster Salze der Alkalien und alkalischen Erden bietet, wie dies bei keiner anderen Eisenquelle der Fall ist.

## Ueber Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Albuminate;

von

Prof. J. Seegen und Dr. J. Nowak.

(Aus Pflüger's Archiv für Physiologie, Bd. 7.)

Die Frage, ob man berechtigt sei, eine bestimmte Ziffer für den Stickstoffgehalt des Fleisches den Ernährungsversuchen mit Fleisch zu Grunde zu legen, ist von Einem von uns (S.) zuerst angeregt worden, und die seit jener Zeit von verschiedenen Forschern dieser Frage gewidmete Aufmerksamkeit beweist, dass die fundamentale Bedeutung derselben auch gewürdigt wurde.

Die meisten dieser Forscher (Schenk<sup>1)</sup>, Huppert<sup>2)</sup>, Petersen<sup>3)</sup>) berücksichtigten bei dem Studium dieser Frage den Einfluss, welchen die Thiergattung, der Wasser-, der Fettgehalt, das Bindegewebe auf den Stickstoffgehalt des Fleisches haben, und kamen auch schon von diesen Gesichtspunkten zu dem Resultate, dass der Stickstoffgehalt des Fleisches bedingt sei durch diese Einflüsse und in nicht unbeträchtlichen Grössen schwanke.

Diese wichtige Frage war auch hier Gegenstand der Forschung geworden, und zwar hatte sich zuerst Dr. Toldt bei Gelegenheit eines von ihm ausgeführten Ernährungsversuches und später, von jedem solchen Versuche unabhängig, der Eine von uns (N.) mit Lösung dieser Frage beschäftigt. Im Vordergrund der Untersuchung stand die Erledigung der Cardinalfrage, ob die für die Stickstoffbestimmung angewendete Will-Varrentrapp'sche Me-

---

<sup>1)</sup> Schenk, Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissenschaften 1870.

<sup>2)</sup> Huppert, Ueber den Stickstoffgehalt des Fleisches. Zeitschr. f. Biologie, 7, 3tes Heft.

<sup>3)</sup> Petersen, Ueber die Schwankungen etc. Zeitschr. f. Biologie, 7, 2tes Heft.

thode auch genüge, um den gesammten Stickstoffgehalt des Fleisches nachzuweisen.

Die eingehendsten Versuche führten zu dem Resultate<sup>1)</sup>, dass die Verbrennung mit Natronkalk stets weniger Stickstoff liefere als die Verbrennung mit Kupferoxyd. Die Ergebnisse der nach den zwei Methoden angestellten Analysen differiren von 0,7—0,8 p.C. beim Hundefleisch, und von 2,7—3 p.C. beim Pferdefleisch.

Der Einfluss der Bestimmungsmethode auf das Ergebnis der Analyse wurde seitdem auch von Petersen und Märker geprüft. Petersen machte acht vergleichende Rindfleischanalysen, vier mit Natronkalk und vier nach der Methode von Dumas. Die auf gasvolumetrischem Wege ermittelten Zahlen fielen in drei Fällen um ein Geringes 0,2—0,3 p.C. für trockene Substanz höher aus als die durch die Natronkalkverbrennung erhaltenen.

Dr. Petersen bemerkt, „dieses Resultat kann nicht auffallend sein, da die Methode von Dumas bekanntlich in der Regel zu hohe Resultate giebt. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden ist aber, namentlich auf frisches Fleisch bezogen, so unbedeutend, dass er überhaupt nicht ins Gewicht fällt. Es wäre also höchst überflüssig gewesen, die Brauchbarkeit der Methode von Will und Varrentrapp zur Fleischanalyse noch weiteren Prüfungen zu unterziehen.“

Petersen wurde, wie er mittheilt, zu seinen vergleichenden Analysen durch eine vorläufige Mittheilung über die Verschiedenheit der Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden veranlasst. Wir dürfen annehmen, dass, wenn er die Arbeit in extenso gekannt hätte, er es nicht so überflüssig gefunden haben würde, die Methode noch weiteren Prüfungen zu unterziehen, ehe er sein entschiedenes Votum über die Brauchbarkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode für die Stickstoffbestimmung im Fleische abgab.

---

<sup>1)</sup> Nowak, Ueber den Stickstoff des Fleisches. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Bd. 64.

Der Ausspruch, die Natronkalkbestimmung genüge nicht, um den vollen Stickstoffgehalt des Fleisches zu ermitteln, stützt sich auf die Ergebnisse einer ernsten Arbeit, bei welcher keine jener Cautelen ausser Acht gelassen wurde, die für eine Frage von solcher Bedeutung, wie es die Vergleichung zweier sonst gleich ausgezeichnete Untersuchungsmethoden ist, maassgebend sein könnte.

Es war dem Untersuchenden natürlich nicht unbekannt, dass die gasvolumetrische Methode, wie sie meist ausgeführt wird, ein Stickstoffplus liefert, welches von dem Stickstoff der in der Röhre zurückgebliebenen atmosphärischen Luft stammt. Um diesen Fehler zu vermeiden, begnügte man sich nicht, die atmosphärische Luft durch die verhältnissmässig kleine Kohlensäuremenge verdrängen zu wollen, welche man aus einem Theile des in der Verbrennungsröhre befindlichen kohlensauren Natrons entwickelt, man liess vielmehr durch viele Stunden, ehe die Verbrennung begonnen wurde, Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr streichen. Vorversuche wurden ausgeführt, um die Fehlergrenze bei dieser so modificirten Kupferoxydverbrennung zu ermitteln, und das Resultat derselben war, dass die zurückgebliebene atmosphärische Luft eine so minimale Menge beträgt, dass der sich aus derselben entwickelnde Stickstoff das Ergebniss der Analyse kaum um einige Hundertstel eines Procentes modificirt.

Nachdem die Fehlergrenzen der Methode sichergestellt waren, wurden vergleichende Analysen nach beiden Methoden mit chemisch reinen und in ihrer Zusammensetzung genau gekannten Producten thierischen Stoffumsatzes ausgeführt. Es wurden Harnsäure und Kynurensäure gewählt, und es stellte sich heraus, dass die beiden Methoden für Harnsäure ganz übereinstimmende Resultate liefern, dass dagegen für Kynurensäure das Resultat der Analysen sehr verschieden ausfällt, je nach der angewendeten Methode, dass die Kupferoxydbestimmung 5,43—5,41 p.C. Stickstoff lieferte, während die Natronkalkverbrennung nur 3,2—3,7 p.C. Stickstoff ergab.

Erst nach diesen Vorarbeiten wurden die vergleichenden Fleischanalysen begonnen, welche zu dem oben erwähnten Resultate führten, dass nämlich die Elementaranalyse 0,7—3 p.C. mehr Stickstoff lieferte als die Natronkalkverbrennung. Und gerade beim Rindfleisch war die Differenz in dem Ergebnisse der beiden Methoden eine sehr bedeutende. Die Will-Varrentrapp'sche Methode ergab als Stickstoffgehalt in der trockenen Substanz 12,1—12,4 und die Kupferoxydverbrennung desselben Fleisches gab 15,10—15,11 p.C.

Herr Dr. Petersen wird es gewiss nicht ungerechtfertigt finden, wenn wir unsern durch 38 Elementaranalysen gestützten Ausspruch nicht erschüttert glauben durch das Resultat seiner vier Analysen, bei denen überdies die genauere Darlegung der Methode nicht angegeben ist; und wie viel gerade bei Beurtheilung vergleichender Untersuchungen auf die Kenntniss der Details der Ausführung ankommt, brauchen wir nicht weiter auseinander zu setzen.

Märker in Halle hat, gleichfalls veranlasst durch den Ausspruch, dass die Natronkalkverbrennung nicht genüge, um den Stickstoffgehalt des Fleisches zu ermitteln, vergleichende Analysen nach beiden Methoden ausgeführt. Leider ist uns über das Ergebniss dieser Untersuchungen keine ausführliche mit Ziffern belegte Mittheilung bekannt. Märker hat seinen Bericht, und wie es scheint ohne Ziffernbelege der agriculturochemischen Section der Naturforscherversammlung, in Leipzig gemacht. Nach dem uns vorliegenden Referate<sup>1)</sup> hat Märker schwefelsaures Ammoniak untersucht und nach beiden Methoden gleiche Resultate erhalten. „Bei kohlenstoffhaltigen und stickstoffreichen Körpern (Kleber) erhält man beim Verbrennen mit Natronkalk und nachherigem Titriren der vorgelegten  $\text{SO}_2$  zu niedrige Resultate, und mit noch ungünstigern Verhältnissen hat man es bei der Bestimmung des Fleisches zu thun.“

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 46.

Die Durchführung einer vergleichenden Analyse, angestellt mit schwefelsaurem Ammoniak, erscheint uns für die Entscheidung der vorliegenden Frage ganz ungenügend, weil darüber, dass Ammoniaksalze durch Erhitzen mit Alkalien eine vollständige Zerlegung erfahren, kein Zweifel besteht. Bezüglich jener Substanzen, über welche in Bezug auf die Wirksamkeit der beiden Methoden eine Meinungsdivergenz besteht, giebt Märker selbst zu, dass beim Verbrennen mit Natronkalk nicht aller Stickstoff der organischen Substanz durch Neutralisation mit Säuren bestimmbar wird.

Wir haben uns enthalten, über den Grund der Differenz in den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden eine bestimmte Meinung auszusprechen, weil wir die Frage, ob nicht durch bestimmte Modificationen des Verfahrens die Verbrennung mit Natronkalk zutreffende Resultate gäbe, als eine noch nicht gelöste ansehen.

Märker bezieht das geringere Resultat der Natronkalkanalyse darauf, dass nicht aller Stickstoff in Form von Ammoniak, sondern in Form von anilinartigen Producten zum Vorschein komme und diese sich der Titrirung entziehen. Wenn man statt Schwefelsäure Platinchloridlösung vorlege, bekäme man Resultate, die mit denen der Dumas'schen Methode übereinstimmen.

Wir gestehen, dass uns diese Erklärung höchst befremdet und dass wir eigentlich annehmen müssen, der Referent habe Märker's Ansicht nicht richtig wiedergegeben. Es ist wohl unzweifelhaft, dass Anilin dasselbe Sättigungsvermögen besitzt wie Ammoniak, ein Aequivalent Anilin sättigt nicht mehr und nicht weniger wie das Ammoniak ein Aequivalent Säure. Es ist also für die Berechnung des Stickstoffgehaltes ganz gleichgültig, ob die dieser Berechnung zu Grunde gelegte Menge der neutralisirten Säure durch Anilin oder durch Ammoniak neutralisirt wurde. Es verhält sich mit der Säure nicht anders als es sich mit dem Platin verhält, wo auch die äquivalente Menge Ammoniak und Anilin mit Platinchlorid Doppelsalze bilden und es gleichgültig ist, wenn man aus

dem durch Glühen gewonnenen Platin die Stickstoffmenge berechnet, ob Anilin oder Ammoniak zum Ausgangspunkte der Berechnung genommen wird.

Wenn Märker bei Vorlage von Platinchlorid zu ändern und zu höhern Stickstoffzahlen gelangte als bei der Vorlage von  $\text{SO}_2$ , so hat dies, wie wir uns aus eigenen Beobachtungen überzeugten, darin seinen Grund, dass bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Körper ein Theil des Platinchlorids durch die in die Salzsäure übergehenden und durch Filtriren nicht zu entfernenden Destillationsproducte zersetzt wird. Wenn alles durch Glühen des Niederschlages gewonnene Platin auf Ammoniumplatinchlorid bezogen wird, bekommt man zwar höhere Stickstoffziffern, aber sie sind vollkommen irrig, weil sie auf falschen Voraussetzungen beruhen.

Wir haben in dem von uns zu Verbrennungen benutzten Zucker kaum Spuren von Stickstoff nachweisen können. Wenn wir Zucker allein mit Natronkalk verbrannten, wurde durch die vorgelegte Salzsäure so viel Platinchlorid zersetzt, dass aus dem geglühten Platinrückstand ein Stickstoffgehalt von 0,7 p.C. angezeigt worden wäre, wenn diese Zersetzung durch übergegangenes Ammoniak veranlasst worden wäre.

Im Gegensatze zu diesen Zweifeln über die Bedeutung der Methode für die Analyse gewisser stickstoffhaltiger Substanzen, haben Ritthausen und Kreuzler die höchst interessante Thatsache mitgetheilt, dass zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Leucin die Will-Varrentrapp'sche Methode nicht ausreicht. Reinstes Leucin, mit der etwa 120fachen Menge Natronkalk behandelt, gab nur 7,9 p.C. Stickstoff, während dasselbe 10,68 p.C. enthält. Es schliesst sich diese Beobachtung an die von Strecker, dass für Guanidin die sonst so vortreffliche Methode nicht genüge, da nicht aller Stickstoff in Form von Ammoniak zur Erscheinung kommt.

Ritthausen und Kreuzler<sup>1)</sup> fanden, dass sie im

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 3, 310.

Stande seien, allen Stickstoff des Leucins durch Verbrennung mit Natronkalk zu erhalten, wenn sie dem Gemenge von Leucin und Natronkalk Rohrzucker zusetzten.

Das Ergebniss der Untersuchung in Bezug auf den Werth der beiden Bestimmungsmethoden für die Analyse des Fleisches, die Erfahrung, dass manche aus der Zersetzung der Eiweisskörper hervorgehende Substanzen sich den beiden Untersuchungsmethoden gegenüber dem Fleische analog verhielten, dass speciell beim Leucin, also bei einem der nächsten Derivate der Eiweisskörper durch Verbrennung mit Natronkalk nicht sein ganzer Stickstoffgehalt nachgewiesen werden könne, legten die Erwägung nahe, zu untersuchen, wie sich die Eiweisskörper überhaupt den beiden Stickstoffbestimmungsmethoden gegenüber verhielten.

Diese breitere Untersuchungsbasis hatte einen doppelten Zweck, es sollte erstens dadurch festgestellt werden, ob Fleisch in seinem Verhalten gegen diese Methoden eine Ausnahme bilde, oder ob es als Glied einer gleichartigen Reihe von Verbindungen sich eben nur diesen analog verhalte; es sollte zweitens dadurch die praktisch wichtige Frage gelöst werden, ob für Ernährungsversuche mit andern eiweisshaltigen Verbindungen die für diese Körper durch Verbrennung mit Natronkalk gefundenen Stickstoffwerthe als Basis für die Einnahme bei Stoffwechselrechnungen verwendet werden können.

Wir haben uns daher entschlossen, unsere Untersuchung auf die wichtigsten im Thier- und im Pflanzenkörper vorkommenden Eiweissstoffe auszudehnen.

Die Untersuchungsobjecte waren: Serumalbumin, Casein, Blutfibrin, Muskelsyntonin, Kleber aus Weizenmehl und Legumin aus Linsenmehl dargestellt.

Da es uns nicht um Feststellung des absoluten Stickstoffgehaltes zu thun war, sondern nur um das Verhältniss in dem Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungsmethoden, so war es nicht von Werth, die angewendeten Eiweissstoffe chemisch rein darzustellen. Das Serumalbumin, Blutfibrin, Muskelsyntonin und Kleber II wurden von uns



dargestellt, Kleber I und Casein waren gekaufte Präparate, das Legumin war im Laboratorium des Herrn Prof. Hlasiwetz dargestellt.

Wir wollten zuerst nur die beiden auch beim Fleische angewendeten Methoden in ihren Resultaten vergleichen. Aber die Mittheilung von Ritthausen und Kreusler, dass Zucker die Natronkalkverbrennung so wesentlich beeinflusse, und die von uns gemachte Erfahrung, die mit dieser Thatsache übereinstimmte, dass nämlich der sehr amyllumreiche Kleber, durch Verbrennung mit Natronkalk eben so viel Stickstoff lieferte, als die mit dieser Substanz vorgenommene Elementaranalyse ergab, bestimmte uns, die Wirkung, welche Zucker auf die Verbrennung übt, mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Die Analysen wurden in derselben Weise und mit denselben Cautelen ausgeführt, die bei den Fleischuntersuchungen ausführlich erörtert sind <sup>1)</sup>.

Ehe wir an die Analyse der Albuminate gingen, wollten wir nochmals einen in seiner Zusammensetzung genau gekannten Körper in seinem Verhalten zu den zwei Bestimmungsmethoden prüfen, und wir wählten dazu das Kreatin.

Die Analysen ergaben:

#### I. Mit Natronkalk.

Substanz 242 Mg.

Stickstoff in Form von Ammoniak 788 Mg. = 32,5 p.C. N.

#### II. Kupferoxydverbrennung

Substanz 193,6 Mg.

Gasmenge 37,84 Cc., t. 15,93, h. 733.

Corr. Gasmenge 33,87 = 425,6 Mg. = 31,9 p.C. N.

Das Stickstoffplus liegt bei dieser Untersuchung auf Seite der Natronkalkbestimmung. Es widerlegt schon dieses Ergebniss die Annahme, dass die gasvolumetrische Bestimmung stets ein zu hohes Resultat liefere. Es ist auch ganz erklärlich, dass mit der Modification, mit welcher wir die Dumas'sche Methode ausführen, dieselbe

<sup>1)</sup> a. a. O.

leicht ein kleines Stickstoffdeficit liefert. Es wird nämlich durch die mehrstündige Kohlensäuredurchströmung vor der Verbrennung die atmosphärische Luft nahezu vollständig verdrängt, während der aus der Verbrennung hervorgehende und in der Röhre befindliche Stickstoff nur durch die Kohlensäure verdrängt wird, welche zum Schlusse der Operation aus dem Reste des kohlensauren Natrons entwickelt wird. Es ist nun denkbar, dass diese Verdrängung durch die verhältnissmässig viel kleinere Kohlensäuremenge keine ganz vollständige ist und dass eine kleine Menge des aus der Verbrennung hervorgegangenen Stickstoffes in der Röhre zurückbleibt.

Wir haben nach dem Versuche mit Kreatin und nachdem wir die genannten Albuminate untersucht hatten, auch nochmals einige vergleichende Fleischanalysen gemacht, die den Zweck haben sollten, zu prüfen, wie die Beimengung von Rohrzucker die Fleischanalysen mit Natronkalk beeinflusst.

Wir lassen nun das Ergebniss aller Analysen in nachstehender Tabelle folgen:

### Albumin.

#### a. Natronkalkverbrennung.

Ohne Zucker.			Mit Zucker.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Zucker in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,625	74,2	11,87	0,1964	0,870	25,2	12,83
0,599	70,0	11,68	0,2052	1,400	26,6	12,96
0,3076	36,4	11,83	0,230	3,040	31,8	13,80

#### b. Kupferoxydverbrennung.

Substanz	Corrigirte Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,297	38,11	45,37	15,28
0,322	38,92	48,90	15,18
0,300	37,15	45,69	15,23

## Casein.

a. Natronkalkverbrennung.			b. Kupferoxydverbrennung.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Corrigirte Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
Fettreiches Casein.						
0,531	602	11,84	0,401	41,82	52,26	13,08
0,535	644	12,03	0,407	41,97	52,74	12,95
Entfettetes Casein.						
0,491	172	12,26	0,499	57,75	72,56	14,50

## Kleber.

## Kleber I, sehr amyllumreich.

a. Natronkalkverbrennung.			b. Kupferoxydverbrennung.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Corrigirte Gasmenge	Stickstoff in Grm.	Stickstoff p.C.
0,438	196	4,47	0,896	30,3	38,07	4,23
0,420	182	4,33				

## Kleber II, Spuren von Amylum.

a. Natronkalkverbrennung.			b. Kupferoxydverbrennung.			
Ohne Zucker.						
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Zucker in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,254	336	13,2	0,260	2,60	364	14
0,270	359	13,3	0,3345	2,40	541	14,03

b. Kupferoxydverbrennung.			
Substanz in Grm.	Corr. Gasmenge in Cc.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
280	30,4	38,19	14,63
452	53,38	64,07	14,61

## Fibrin.

a. Natronkalkverbrennung.			b. Kupferoxydverbrennung.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Corr. Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,366	565,6	15,4	0,418	59,14	67,97	16,23
0,711	106,4	15,0	0,209	26,83	33,71	16,10

## Muskelsyntonin.

a. Natronkalkverbrennung.			b. Kupferoxydverbrennung.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Corr. Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,409	630	15,40	0,306	41,07	51,60	16,86
0,403	616	15,28	0,410	56,43	70,92	16,82

## Legumin.

0,303	434	14,3	0,3017	39,94	50,07	16,59
0,420	596	42,2	0,400	52,99	66,44	16,61

# 210 Saegen und Nowak: Ueber Bestimmung des

## Fleisch I.

Natronkalkverbrennung ohne Zucker.			Natronkalkverbrennung mit Zucker.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Zucker in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,8808	429	11,27	0,200	2,400	25,8	12,8
0,3528	268	11,41	0,2044	2,780	26,0	12,74

### Kupferoxydverbrennung.

Substanz in Grm.	Corr. Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,520	54,64	68,65	13,20
0,496	51,85	65,00	13,17

## Fleisch II.

Natronkalkverbrennung ohne Zucker.			Natronkalkverbrennung mit Zucker.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Zucker in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,504	69,00	12,3	0,198	3,000	27,06	13,7
0,445	58,48	12,0	0,200	3,000	27,20	13,6

### Kupferoxydverbrennung.

Substanz in Grm.	Corr. Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,499	55,62	69,89	14,00
0,3982	44,69	56,15	14,10

## Fleisch III.

Natronkalkverbrennung ohne Zucker.			Natronkalkverbrennung mit Zucker.			
Substanz in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.	Substanz in Grm.	Zucker in Grm.	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,500	58,26	11,65	0,300	3,000	39,09	13,08
0,500	59,78	11,98	0,250	2,500	32,75	13,11

### Kupferoxydverbrennung.

Substanz in Grm.	Corr. Gasmenge	Stickstoff in Mg.	Stickstoff p.C.
0,498	56,92	70,77	14,20
0,502	62,70	78,81	14,14

Die Resultate unserer Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Analyse der sämtlichen Albuminate giebt, je nachdem sie nach der einen oder nach der andern

Methode ausgeführt wird, einen verschiedenen Stickstoffgehalt, und zwar erhält man stets weniger Stickstoff, wenn derselbe durch Verbrennung mit Natronkalk in Form von Ammoniak gewonnen wird, als man erhält, wenn der Stickstoff in Gasform durch Kupferoxydverbrennung entwickelt wird. Die Differenz in dem Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden ist nicht für alle von uns untersuchten Eiweisskörper dieselbe, sie ist am grössten beim Albumin, und beträgt 3,4—3,5 p.C., also mehr als 20 p.C. des Gesammtstickstoffgehaltes, sie ist am geringsten beim Fibrin, nämlich nur 0,7—1,1 p.C. Bei den meisten Eiweisskörpern beträgt sie ungefähr 1,5 p.C., etwa 10 p.C. des gesammten Stickstoffgehaltes. Bei den von uns untersuchten Fleischproben lieferte die Natronkalkverbrennung nur 1,7—2,6 p.C. weniger Stickstoff, als die Kupferoxydbestimmung, was ungefähr 12—18 p.C. des Stickstoffgehaltes des trockenen Fleisches gleich kommt.

Die früher gewonnene Erfahrung, dass man nicht im Stande sei, den Gesammtstickstoff des Fleisches in Form von Ammoniak zu entwickeln, ist also keine vereinzelt Thatsache. Das Fleisch verhält sich darin, wie es seiner Zusammensetzung entspricht, den Eiweisskörpern analog. Es steht in Bezug auf die Grösse des Ausfalles im Stickstoffgehalte bei Natronkalkverbrennung dem Albumin am nächsten, ohne dasselbe ganz zu erreichen. Immer ist der Ausfall bedeutender, als er für Fibrin oder Muskelsyntonin ist.

Wir haben es unterlassen, uns eine Theorie über die Ursache der Differenz in dem Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden zu bilden. Es liegt nahe, daraus Schlüsse auf die Constitution der Eiweisskörper ziehen zu wollen, da es doch sehr denkbar ist, dass die verschiedene Lagerung der Stickstoffatome es bedinge, dass bei den einzelnen Eiweisskörpern eine grössere oder geringere Menge des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak zur Ausscheidung gelange, während eine gewisse Stickstoffmenge bei allen Albuminaten durch die einfache Natron-

kalkverbrennung nicht in Ammoniak übergeführt werden kann. O. Nasse<sup>1)</sup> hat dieser Seite der Frage eine eingehende Untersuchung gewidmet und es versucht, aus der Einwirkung von Barythydrat auf die Eiweisskörper, speciell aus dem Verhältniss zwischen der bei dieser Einwirkung sich rasch entwickelnden Stickstoffmenge und der spätern nur in langen Zeiträumen sich entwickelnden Stickstoffmenge Anschauungen über das Lagerungsverhältniss der Stickstoffatomcomplexe zu abstrahiren. Wir wollen es unterlassen zu erörtern, ob die gewonnenen Thatsachen schon eine solide Unterlage für weitgehende Schlüsse bieten. In jedem Fall ist die dadurch gewonnene Anregung zu weitem Untersuchungen von Bedeutung und hoffentlich auch fruchtbringend. Bedauern müssen wir, dass O. Nasse die Verbrennung mit Natronkalk für genügend erachtet hat, um die wirklichen Stickstoffwerthe der Eiweisskörper zu ermitteln. Die niedern Stickstoffwerthe, die er für die meisten Eiweisskörper gefunden hat und die so beträchtlich von dem durch andere Analytiker auf anderem Wege gefundenen abweichen, hätten ihm sagen müssen, dass Märker's Ansicht, die Will-Varrentrapp'sche Methode gäbe bei Eiweisskörpern dieselben Resultate wie die Kupferoxydbestimmung, nicht richtig sein könne. Für uns sind die von Nasse durch Natronkalkverbrennung erhaltenen Stickstoffzahlen von Werth, da sie für jene Eiweisskörper, die auch wir untersucht haben, mit den von uns Gefundenen nahezu übereinstimmen und immer kleiner sind, als die von uns durch Kupferoxydverbrennung erhaltenen Werthe. Wenn berücksichtigt wird, dass Nasse die von ihm untersuchten Eiweisskörper mit grosser Sorgfalt und möglichst rein darstellte, sind die kleinen von ihm gefundenen Stickstoffzahlen eine eclatante Bestätigung unserer Erfahrung, dass ein beträchtlicher Theil des Stickstoffgehaltes der Eiweisskörper durch einfache Natronkalkverbrennung nicht zur Entwicklung gelangt.

<sup>1)</sup> O. Nasse, Studien über die Eiweisskörper. -- Pflüger's Archiv, Bd. 6.

2. Die Natronkalkverbrennung liefert stets eine grössere Stickstoffmenge, wenn der zu analysirenden Substanz reichlich Zucker zugesetzt wird. Schon Fresenius <sup>1)</sup> macht auf den Vortheil der Zuckerbeimengung für das Gelingen der Analyse aufmerksam. Ritthausen und Kreuzler <sup>2)</sup> haben ziffermässig nachgewiesen, dass durch Zuckerbeimengung das Resultat der Analyse geändert wird. Unsere Versuche lehrten uns, dass eine mässige Zuckerbeimengung auf das Ergebniss der Analyse keinen wesentlichen Einfluss ausübt. Man muss vom Zucker mindestens die 10fache Menge des Substanzgewichtes nehmen, um eine dem wahren Stickstoffgehalte annähernde Stickstoffmenge in Form von Ammoniak zu erhalten. Nach unsern Erfahrungen wird aber selbst bei einer noch grössern (der 12—16fachen) Zuckerbeimengung der volle durch Kupferoxydverbrennung erhaltene Stickstoffwerth nicht gewonnen. Die Natronkalkverbrennung mit Zucker kann also auch nicht dazu dienen, den wirklichen Stickstoffgehalt der Albuminate zu ermitteln.

Die Zuckerbeimengung in grosser Menge hat aber noch das Unangenehme, dass dadurch die Verbrennung eine sehr mühselige wird; sie dauert 4—5 Stunden und es bedarf der höchsten Temperatur, um etwa 3 Grm. Zucker vollständig zu verbrennen.

3. Wenn es sich um die wahre Ermittlung des Stickstoffgehaltes der Albuminate handelt, muss man den Stickstoff als Gas gewinnen. Alle auf anderem Wege ermittelten Werthe dürfen nicht als der wirkliche Stickstoffgehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden.

---

<sup>1)</sup> Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse.

<sup>2)</sup> a. a. O.

Ueber neue Schwefelsalze;<sup>1)</sup>

von

R. Schneider.

(Aus Pogg. Ann. 149, 625 ff.)

## Kaliumpalladium-Sulfopalladat.

In meiner letzten Abhandlung habe ich ein Schwefelsalz beschrieben, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel  $K_2Pd_3S_4$  ausgedrückt ist. Mit Rücksicht auf die Bildung und das Verhalten dieser Verbindung habe ich als rationellen Ausdruck für die Zusammensetzung derselben die Formel



vorgeschlagen.

Wie bereits früher angegeben wurde, zeigt diese Verbindung ein eigenthümliches Verhalten gegen Salzsäure: sie verliert, mit dieser (oder einer anderen verdünnten Mineral-)Säure übergossen, schnell ihre schöne stahlblaue Farbe, wird dunkel stahlgrau und giebt allmählich ihren ganzen Kaliumgehalt an die Säure ab, ohne dass eine bemerkenswerthe Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff stattfindet. Der dabei erhaltene salzsaure Auszug enthält — abgesehen von einer sehr geringen Menge Schwefelsäure — nur Chlorkalium und ist von Palladium völlig frei.

Ich habe zur Aufklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens einige Versuche angestellt und theile im Folgenden kurz mit, was dieselben ergeben haben.

Da jene Verbindung bei der Behandlung mit Salzsäure das Kalium leicht abgiebt, ohne dass Schwefelwasserstoff (oder Wasserstoff) entwickelt wird, — da ferner bei dieser Reaction eine Säure des Schwefels in

<sup>1)</sup> Fortsetzung der [2] S. 103—120 abgedruckten Abhandlung.



erheblicher Menge nicht entsteht, — da endlich der mit Salzsäure erschöpfte Rückstand, wie die mikroskopische Betrachtung und die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff anweisen, mechanisch beigemengten Schwefel nicht enthält, so lag die Vermuthung nahe, dass die Einwirkung der Salzsäure im Sinne der folgenden Zeichen verlaufen möge:



Danach würde nur ein einfacher Austausch des Kaliums gegen Wasserstoff stattfinden.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurden 3,345 Grm. der völlig trockenen und zu feinem Pulver zerriebenen Kalium-Verbindung etwa 12 Stunden mit verdünnter Salzsäure unter steter Ergänzung des verdampfenden Wassers digerirt, darauf über ein gewogenes Filtrum filtrirt und der Rückstand vollständig ausgewaschen.<sup>1)</sup>

Das Gewicht dieses Rückstandes betrug, nachdem derselbe zunächst im Wasserbade, dann bei 120° im Luftbade getrocknet war, 2,979 Grm. oder 88,967 p.C. der angewandten Substanz.

Der obigen Zersetzungsgleichung würde ein Rückstand von nur 85,54 p.C. entsprechen; es konnte daher diese Gleichung als ein für den ganzen Verlauf der Reaction zutreffender Ausdruck nicht bezeichnet werden.

Der Umstand, dass die angewandte Substanz nach der Behandlung mit Salzsäure nur einen Gewichtsverlust von 0,366 Grm. zeigte, während ihr nachweislich 0,491 Grm. Kalium entzogen waren, liess deutlich erkennen, dass — abgesehen von dem nicht unwahrscheinlichen Eintritt von Wasserstoff für Kalium — noch eine andere Substanz hinzugegetreten sein musste. Diese aber konnte kaum eine andere sein als Sauerstoff.

<sup>1)</sup> Aus der Lösung wurden erhalten 1,095 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,491 Grm. = 14,68 p.C. Kalium, was mit den früheren Bestimmungen (Bd. 3, 113) und mit der Formel  $K_2Pd_2S_4$ , die 14,78 p.C. Kalium verlangt, hinreichend übereinstimmt.

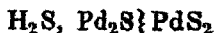
In der That weist das Verhalten des nach der Einwirkung der Salzsäure hinterbliebenen, zunächst im Wasserbade, darauf bei 120° im Luftbade getrockneten Rückstandes aus, dass derselbe nicht zwar Wasserstoff, wohl aber Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Wird derselbe nämlich in einem langsamen Strome von trockener Kohlensäure vorsichtig erhitzt, so geräth er gegen 300° in eine eigenthümliche, einem schwachen Sprühen ähnliche Bewegung; in diesem Zeitpunkte bekleidet sich die innere Wand der Röhre mit einem starken Beschlage von Schwefel, während zugleich eine nicht ganz unbedeutende Menge von Schwefelsäure auftritt, die den Apparat verlassend, starke Nebelbildung verursacht. Wasser tritt hierbei, wenn die Substanz nicht vor dem Erhitzen längere Zeit an der Luft gelegen hatte, nur in Spuren auf; das Auftreten desselben pflegt dann von der Bildung kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff begleitet zu sein.

Die Menge des bei dieser Zersetzung freiwerdenden Schwefels (einschliesslich des in der Form von Schwefelsäure austretenden) beträgt nahezu  $\frac{1}{4}$  vom Gesamtgehalte. Es ergibt sich dies mit einfacher Consequenz aus dem Umstande, dass der nach dem Erhitzen hinterbleibende Rest, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Zusammensetzung des Einfach-Schwefelpalladiums besitzt.

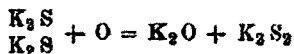
Die hier besprochenen Zersetzungs-Erscheinungen dürfen, wie ich glaube, in folgender Weise gedeutet werden.

Es bleibt in hohem Maasse wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Kaliumpalladium-Sulfopalladat zunächst wirklich eine Ersetzung des Kaliums durch Wasserstoff stattfindet, so dass die Verbindung

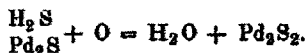


entsteht. Die damit bezeichnete Phase der Reaction wird indess schnell durchschritten und zwar allem Anschein nach in der Art, dass zunächst der Wasserstoff aus der Atmosphäre Sauerstoff aufnimmt und dass in dem Maasse, wie diese Oxydation fortschreitet, das an den Wasserstoff gebunden gedachte Schwefelatom auf das

Halb-Schwefelpalladium übertragen wird. Die Reaction würde dann ähnlich aufzufassen sein wie etwa die Umwandlung des Einfach-Schwefelkaliums in Zweifach-Schwefelkalium an der Atmosphäre:



und



In Folge dieser Umsetzung würde demnach einerseits Wasser entstehen, das beim späteren Trocknen des Rückstandes entweicht, andererseits eine nach der Formel  $\begin{array}{l} \text{PdS} \\ \text{PdS} \end{array} \} \text{PdS}_2$  zusammengesetzte Verbindung von Einfach- mit Zweifach-Schwefelpalladium, deren nähere Bestandtheile wohl nur lose aneinander gebunden zu denken sind.

Zeigte das Zweifach-Schwefelpalladium, so lange es dem Kaliumpalladium-Sulfopalladat als näherer Bestandtheil angehörte, bei gewöhnlicher wie auch bei höherer Temperatur einen bemerkenswerthen Grad von Beständigkeit, so hat es mit dem Zerfall jenes Sulfosalzes diese Beständigkeit fast gänzlich eingebüsst. Nur lose an Einfach-Schwefelpalladium gebunden, verhält es sich ähnlich wie im freien Zustande: es nimmt, namentlich wenn es feucht bei Wasserbadwärme der Luft ausgesetzt wird, Sauerstoff auf und es ahmt also in dieser Beziehung das Verhalten des fein vertheilten Zweifach-Schwefelplatin<sup>1)</sup> treu nach; ausserdem verliert es schon bei mässigem Erhitzen die Hälfte seines Schwefels, während das Kaliumpalladium-Sulfopalladat bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt werden kann, ohne Schwefel abzugeben.

Demgemäss verhält sich der Zersetzungs-Rückstand  $\begin{array}{l} \text{PdS} \\ \text{PdS} \end{array} \} \text{PdS}_2$ : er nimmt beim Trocknen an der Luft durch Vermittlung des Zweifach-Schwefelpalladiums Sauerstoff auf und er enthält in Folge dessen Schwefelsäure. (Wird

<sup>1)</sup> S. Gmelin's Handbuch, 3, 730.

das Trocknen unter Kohlensäure bewirkt, so entsteht keine Schwefelsäure oder es entstehen höchstens Spuren davon.) Setzt man nun diesen Rückstand einer stärkeren Hitze aus, so verliert das Zweifach-Schwefelpalladium das eine seiner beiden Schwefelatome, wobei der Theil des Schwefels, der bereits eine Oxydation erfahren hatte, als Schwefelsäure entweicht.

Es ist einleuchtend, dass der unter diesen Umständen hinterbleibende Rest die Zusammensetzung des Einfach-Schwefelpalladiums haben muss.

0,404 Grm. desselben, durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,310 Grm. Palladium und 0,680 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet nach Pd S.	Gefunden:
Pd	76,91 p.C.	76,78 p.C.
S	23,09 ..	23,11 ..
	<hr/>	
	100 ..	

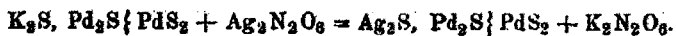
Das auf diese Weise erhaltene Einfach-Schwefelpalladium ist ein aus schwarzgrauen, matt glänzenden Krystallfragmenten von unregelmässiger Begränzung bestehendes Pulver. Dasselbe wird selbst von kochendem Königswasser nur träge angegriffen.

Es kann unter Luftabschluss bis zur dunklen Rothgluth erhitzt werden, ohne zu schmelzen und ohne einen Verlust an Schwefel zu erfahren; der hellen Rothgluth einer Gebläselampe ausgesetzt, giebt es aber sofort Schwefel ab, schmelzendes Halb-Schwefelpalladium hinterlassend.

#### Silberpalladium-Sulfopalladat.

Fügt man zu 1 Mol. in Wasser vertheilten Kaliumpalladium-Sulfopalladats unter Umrühren eine verdünnte wässrige Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silberoxyd, so verändert das blaue Sulfosalz sofort seine Farbe in Weissgrau und es verschwindet allmählich das Silber vollständig aus der Lösung. Diese enthält schliesslich nur Salpeter und zwar eine dem angewandten salpetersauren Silberoxyd nahezu äquivalente Menge.

Es konnte hiernach scheinen, als wenn bei dieser Reaction nur ein einfacher Austausch des Kaliums gegen Silber stattfände, etwa im Sinne der Zeichen:



Dies ist indess nicht der Fall, denn den weissgrauen glänzenden Krystallblättern, in die sich die ursprüngliche Verbindung anscheinend ganz verwandelt zeigt, sind — wie die mikroskopische Betrachtung deutlich erkennen lässt — graue schwach glänzende Blättchen, ausserdem aber zahlreiche, unregelmässig begränzte Partikelchen von matter Oberfläche und silberweisser Farbe beigemischt. Diese letzteren sind metallisches Silber. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 lässt sich dasselbe den blättrigen Krystallen, die dabei nicht angegriffen werden, entziehen; die Menge desselben beträgt beinahe eben so viel wie die in den blättrigen Krystallen gebunden enthaltene.

Die Reaction nimmt also unter den gegebenen Bedingungen keinen glatten Verlauf; dies beweist besonders die partielle Reduction des Silbers, als deren Träger das Halb-Schwefelpalladium anzusehen sein dürfte.

Lässt man dagegen anstatt einer neutralen eine verdünnte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd auf Kalumpalladium-Sulfopalladat einwirken, so wird kein Silber (oder es werden höchstens Spuren davon) reducirt und die Reaction verläuft wesentlich im Sinne der obigen Zersetzungsgleichung.

Doch muss bemerkt werden, dass die hierbei entstehende Silberverbindung nach dem völligen Auswaschen mit Wasser etwas Ammoniak (vielleicht unter der Form eines basischen Silbersalzes?) hartnäckig zurückhält. Sowohl dies Ammoniak, als auch das etwa in Spuren beigemengte Silber kann indess durch kurze Behandlung der Masse mit kalter Salpetersäure leicht entfernt werden.

Aus 1 Grm. Kalumpalladium-Sulfopalladat wurden auf diese Weise — und zwar unter Anwendung eines Ueberschusses von salpetersaurem Silberoxyd — 1,264 Grm. der Silberverbindung erhalten. Nach der obigen Gleichung hätten 1,2618 Grm. erhalten werden sollen.

## 220 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

0,503 Grm. dieser Silberverbindung (bei 120° getrocknet) gaben bei der Analyse 0,702 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,218 Grm. Chlorsilber und 0,239 Grm. metall. Palladium.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel  $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}_4$  in ziemlich guter Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Ag}_2 = 216$	32,54 p.C.	31,87
$\text{Pd}_3 = 319,8$	48,18 ..	47,51
$\text{S}_4 = 128$	19,28 ..	19,16
663,8	100,00 ..	98,54.

Dass der Verbindung die rationale Formel



zukommt, kann nach ihrer Bildung nicht zweifelhaft sein. Dieselbe bildet weissgraue, metallglänzende hexagonale Krystallblätter — wahre Pseudomorphosen nach der Kaliumverbindung, aus der sie entstanden sind.

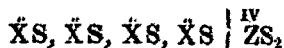
Sie ist ausgezeichnet durch einen hohen Grad chemischer Beständigkeit. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unveränderlich, wird sie von Wasser, Ammoniak, Kali, sowie auch von Salzsäure selbst beim Sieden mit diesen Flüssigkeiten nicht angegriffen. Nachdem sie bei Luftabschluss stark erhitzt worden ist — wobei, selbst wenn man mässige Glühhitze anwendet, kein Schwefel ausscheidet — wird sie selbst von kochender Salpetersäure und von kochendem Königswasser nur unvollkommen zersetzt: der Angriff trifft hauptsächlich nur das Schwefelsilber, während Palladium bloss in geringer Menge gelöst wird.

Bei freiem Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt, nimmt die Verbindung unter Erblinden der Krystallblättchen Sauerstoff auf, ohne dass schweflige Säure in erheblicher Menge entweicht; dem Rückstande wird durch Wasser viel schwefelsaures Silberoxyd, aber kein Palladium entzogen.

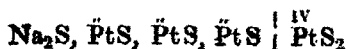
Im Wasserstoffstrome bis zum Glühen erhitzt, giebt sie unter Auftreten von Schwefelwasserstoff einen Theil des Schwefels leicht, einen anderen nur äusserst schwierig und langsam ab. Dem Reductions-Rückstande entzieht

kochende Salpetersäure alles Silber und einen Theil des Palladiums, unter Hinterlassung eines grauen krystallinischen Pulvers, das wesentlich aus Halb-Schwefelpalladium besteht.

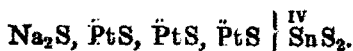
In früheren Nummern habe ich mehrere Sulfosalze beschrieben, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Schema



unterordnen lassen. Dazu gehören unter anderen auch die nach den beiden folgenden Formeln zusammengesetzten Verbindungen



und



Zu diesen stehen in nächster Beziehung zwei andere, die sich von jenen nur dadurch unterscheiden, dass sie gar kein Schwefelnatrium, sondern an der Stelle desselben eine äquivalente Menge von Einfach-Schwefelplatin enthalten. Von diesen beiden letzteren Verbindungen soll hier zunächst die Rede sein.

#### Tetraplatin-Sulfostannat.

Es ist bei einer früheren Gelegenheit angegeben worden, dass, wenn man die stark verdünnte Lösung von 1 Mol. Platinchlorid mit der Lösung von 3 Mol. Zinnchlorür reducirt und zu der dunkelbraun gewordenen Flüssigkeit Ammoniak im geringen Ueberschuss setzt, ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, der nach dem Trocknen eine der empirischen Formel  $Pt_2Sn_6O_{10}$  nahe entsprechende Zusammensetzung zeigt. Ich habe diese Verbindung als zinnsaures Zinnoxydul-Platinoxydul bezeichnet.

Werden 4 Theile dieser Verbindung mit 6 Theilen Soda und etwa 8 Theilen Schwefel zusammengeschmolzen, so entsteht nicht, wie man erwarten sollte, als Hauptproduct

Natriumplatin-Sulfostannat ( $\text{Na}_2\text{S}$ , 3 PtS }  $\text{SnS}_2$ ), sondern eine in kleinen schwarzgrauen Nadeln krystallisirende Verbindung, die gar kein Natrium, sondern nur Platin, Zinn und Schwefel als wesentliche Bestandtheile enthält. Neben dieser entsteht jedoch stets etwas Natriumplatin-Sulfostannat, das durch fortgesetztes sorgfältiges Schlämmen von dem schwarzgrauen Krystallpulver getrennt werden muss.

Versuche, bei der Darstellung der hier in Rede stehenden Verbindung das zinnsaure Zinnoxidul-Platinoxidul durch entsprechende Quantitäten von Platinschwamm und Zinnsäure oder von Platinschwamm und Zinnsulfid zu ersetzen, haben, obschon die Verhältnisse vielfach variirt wurden, keine befriedigenden Resultate ergeben.

Bei der Analyse des durch Schlämmen sorgfältig gereinigten schwarzgrauen Krystallpulvers wurden folgende Resultate erhalten:

0,746 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,907 Grm. schwefelsauren Barvt. 0,101 Grm. Zinnsäure und 0,536 Grm. Platin.

Diesen Zahlen entspricht, wie aus Folgendem ersichtlich ist, die empirische Formel  $\text{Pt}_4\text{SnS}_6$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{Pt}_4 = 789,6$	71,81 p.C.	71,85
$\text{Sn} = 118$	10,73 „	10,64
$\text{S}_6 = 192$	17,46 „	18,75
1099,6	100,00 „	99,24.

Da nun die fragliche Verbindung unter ähnlichen Bedingungen entsteht wie das Natriumplatin-Sulfostannat von der Formel



so glaube ich, dass für dieselbe auch auf eine analoge Constitution geschlossen und dass daher ihre Zusammensetzung im Sinne der Zeichen



aufgefasst werden darf.



Dass in derselben als Sulfosäure wirklich Zweifach-Schwefelzinn und nicht Zweifach-Schwefelplatin fungirt, kann kaum zweifelhaft erscheinen. Abgesehen davon, dass das Zinn an der Bildung von Sulfosalzen überhaupt nur unter der Form des Zweifach-Schwefelzinns theilzunehmen pflegt, scheint mir für ein Sulfostannat besonders der Umstand zu sprechen, dass die oben erwähnte Schmelze bei der Behandlung mit Wasser eine Lösung giebt, die — wie die gelbe Farbe des durch Salzsäure darin bewirkten Niederschlages beweist — Zweifach-Schwefelzinn in reichlicher Menge, aber kein Zweifach-Schwefelplatin enthält. Es ist nun nicht einzusehen, weshalb das Zinn in die beim Erkalten der Schmelze auskrystallisirende graue Verbindung in einer anderen Form übergehen sollte als in derjenigen, in der es nachweislich im löslichen Theile der Schmelze und zwar in bedeutender Menge enthalten ist.

Hiernach dürfte die gewählte Bezeichnung *Tetraplatin-Sulfostannat* gerechtfertigt erscheinen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind folgende: Schwarzgraues Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als ein gleichmässiges Aggregat kleiner glänzender Nadeln erscheint. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur durchaus unveränderlich, wird es bei starkem und anhaltendem Erhitzen unter Luftzutritt vollständig zersetzt: es entweicht schweflige Säure, als Rückstand hinterbleibt ein schwarzgraues Pulver, das seinem Verhalten nach als ein Gemenge von metallischem Platin und zinnsaurem Platinoxydul anzusehen sein dürfte. Dasselbe giebt nämlich an kochendes Königswasser leicht eine erhebliche Menge Platin ab unter Hinterlassung eines vollkommen gleichmässigen, samtschwarzen Pulvers, dem durch kochendes Königswasser nur langsam Platin entzogen wird. Dieses schwarze Pulver, welches Platin, Zinn und Sauerstoff als wesentliche Bestandtheile enthält, wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Wasserbildung leicht zu einem Gemenge von Platin und Zinn reducirt. Die Zusammensetzung desselben ist übrigens je nach der längeren oder

kürzeren Einwirkung des Königswassers erheblichen Schwankungen unterworfen.

Gegen Säuren verhält sich das Tetraplatin-Sulfostannat äusserst beständig: es wird weder von Salzsäure noch von Salpetersäure bei Siedhitze angegriffen und selbst kochendes Königswasser wirkt nur sehr träge zersetzend darauf ein.

#### Tetraplatin-Sulfoplatinat.

Nach einer Angabe von Vauquelin<sup>1)</sup> soll, wenn man gleiche Theile Platinsalmiak, Schwefel und Soda zusammenschmilzt und der erkalteten Schmelze durch Wasser das Schwefelnatrium entzieht, als Rückstand *Einfach-Schwefelplatin* in feinen, schwarzen, glänzenden Nadeln erhalten werden. Diese Angabe ist in alle Lehrbücher der Chemie übergegangen und es ist die Richtigkeit derselben, soviel ich weiss, niemals und von keiner Seite in Zweifel gezogen worden.

Es muss dies um so mehr befremden, als Vauquelin's eigene Ermittlungen über die Zusammensetzung des fraglichen Präparates sich mit der Formel des Einfach-Schwefelplatins durchaus nicht in Einklang befinden. Er fand nämlich, dass das Präparat beim Glühen an der Luft 16,5 p.C. Schwefel verlor, während im Einfach-Schwefelplatin nur 13,9 p.C. Schwefel enthalten sind.

Es schien unter diesen Umständen geboten, die Angabe Vauquelin's einer Revision zu unterwerfen.

Verfährt man genau nach der Vorschrift von Vauquelin, so erhält man in der That ein aus zarten, dunkelstahlgrauen Nadelchen bestehendes Krystallpulver, in dem unter dem Mikroskop fremdartige Beimengungen nicht zu bemerken sind.

- 1) 0,462 Grm. dieses Präparates (bei 110 bis 120° unter Kohlensäure getrocknet) verloren beim Glühen an der Luft, unter Ausstossung von schwefliger Säure, zuletzt auch von Schwefelsäure, 0,075 Grm. (= 16,2 p.C.) Schwefel; der Rückstand (0,387 Grm.) war reines Platin von schwammiger Beschaffenheit.

<sup>1)</sup> Ann. ch. phys. 5, 260; auch Schweigg. Journ. 20, 394.

Da bei Anwendung gleicher Theile von Platinsalmiak, Schwefel und Soda die Masse nur ziemlich schwer schmilzt, so wurden bei einem zweiten Versuche auf 1 Theil Platinsalmiak  $1\frac{1}{2}$  Theile Schwefel und  $1\frac{1}{2}$  Theile Soda angewandt und die Masse 8 bis 10 Minuten bei heller Rothgluth geschmolzen. Nach der Behandlung der Schmelze mit Wasser wurden wiederum dieselben grauen Nadeln erhalten. Diese wurden, um eine Spur hartnäckig zurückgehaltenen Natrons wegzunehmen, zunächst mit etwas salzsaurem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen.

- 2) 0,870 Grm. der nach dieser Methode erhaltenen Kryställchen (bei 110 bis 120° im Kohlensäurestrome getrocknet) verloren beim Glühen an der Luft 0,142 Grm. (= 16,16 p.C.) Schwefel.
- 3) 0,477 Grm. (derselben Bereitung wie bei 2), mit Kali und Salpeter geschmolzen, geben 0,569 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,899 Grm. Platin.

Diese Zahlen stimmen mit den von Vauquelin erhaltenen ziemlich gut überein; aber dieselben führen nicht zu der Formel des Einfach-Schwefelplatins. Das durch dieselben ausgedrückte relative Atomverhältniss von Platin zu Schwefel ist nämlich sehr nahe = 5 : 6 und die Verbindung könnte demnach als *Sechsfünftel-Schwefelplatin* bezeichnet werden. Dieselbe lässt sich aber auch — ganz analog dem vorhin besprochenen Tetraplatin-Sulfostannat — als ein Schwefelsalz auffassen, das sich dem allgemeinen Schema



unterordnet. Demnach würde sich ihre Formel folgendermassen gestalten:

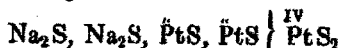


und sie könnte als *Tetraplatin-Sulfoplatinat* bezeichnet werden.

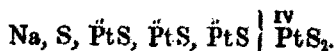
Zur besseren Uebersicht und Vergleichung stelle ich die dieser Formel entsprechenden Zahlen mit den von mir und von Vauquelin beobachteten Werthen und zugleich mit den der Formel des Einfach-Schwefelplatins entsprechenden im Folgenden zusammen.

Berechnet:		Gefunden			Vauquelin Ber.	
		I.	II.	III.	fand:	nach PtS.
5 Pt = 987	83,72 p.C.	83,8	83,84	83,65	83,5	86,1
6 S = 192	16,28 „	16,2	16,16	16,35	16,5	13,9
	1179 100,00 „					

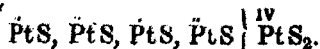
Die Bildung der in Rede stehenden Verbindung unter den angedeuteten Verhältnissen erklärt sich wohl daraus, dass, indem das Chlor des Platinsalmiaks auf einen Theil des Natriums übertragen wird, eine Verarmung der Schmelze an Schwefelnatrium eintritt. Man erinnert sich aus früher Mitgetheiltem<sup>1)</sup>, dass wenn reines Platin (als Schwamm) mit einem Ueberschuss von Soda und Schwefel (im Verhältniss von 1:6:6) zusammengeschmolzen wird, die rothe Natrium-Verbindung



entsteht. Werden auf 1 Theil Platin nur 2 Theile Soda und 2 Theile Schwefel angewandt, so bildet sich, wie gleichfalls früher<sup>2)</sup> angegeben wurde, neben jener rothen Verbindung stets eine erhebliche Menge von Natriumplatin-Sulfoplatinat der Formel



In dem vorliegenden Falle, wo aus angedeuteten Gründen die Menge des entstehenden Schwefelnatriums eine weit beschränktere ist, kommt es weder zur Bildung jener rothen Verbindung, noch zu der des Natriumplatin-Sulfoplatinats: es tritt an die Stelle des Schwefelnatriums Einfach-Schwefelplatin und so entsteht die Na-freie Verbindung



Die Eigenschaften des Tetraplatin-Sulfoplatinats sind folgende:

Kleine, dunkel stahlgraue, lebhaft metallglänzende Nadelchen, deren Form — soweit die mikroskopische Betrachtung dies zu beurtheilen gestattet — dem rhombischen Systeme anzugehören scheint.

Im trockenen Zustande an trockner Luft aufbewahrt, hält sich die Verbindung unverändert. Wird dieselbe aber im feuchten Zustande bei Wasserbadwärme an der Luft

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 2, 155 ff.

<sup>2)</sup> Dies Journ. [2] 2, 147.

getrocknet, so nimmt sie Sauerstoff auf und enthält dann freie Schwefelsäure. Sie muss daher entweder im Vacuum über Schwefelsäure oder durch Erwärmen im Kohlensäureströme getrocknet werden.

Bei Luftabschluss (unter Kohlensäure) bis zur Temperatur der beginnenden Rothgluth erhitzt, verliert die Verbindung  $\frac{1}{3}$  ihres Schwefelgehaltes und der Rückstand zeigt die Zusammensetzung des Einfach-Schwefelplatin.

0,420 Grm. eines solchen Rückstandes hinterliessen nach starkem Erhitzen an der Luft 0,361 Grm. Platin.

Pt S enthält :	Gefunden :
86,1 p.C. Pt	85,95 p.C.

Bei freiem Luftzutritt stark erhitzt, erfährt die Verbindung leicht vollständige Zersetzung: es hinterbleibt reines Platin von schwammiger Beschaffenheit, während der Schwefel theils als schweflige Säure, theils als Schwefelsäure entweicht. Die Bildung der Schwefelsäure kann nicht befremden, da, sobald ein Theil des Platins reducirt ist, dasselbe die Verbindung der schwefligen Säure mit dem atmosphärischen Sauerstoff durch Contactwirkung vermittelt.

Wasserstoffgas wirkt in der Kälte und bei mässigem Erwärmen nicht auf die Verbindung ein (Einfach-Schwefelplatin kommt nach Böttger schon bei  $19^{\circ}$  im Ströme von Wasserstoffgas zum Glühen und wird dabei reducirt). Bei stärkerem Erhitzen tritt zunächst etwas freier Schwefel auf, dann erfolgt unter Bildung von Schwefelwasserstoff vollständige Reduction.

Bei der Behandlung mit Säuren zeigt die Verbindung einen ungewöhnlich hohen Grad von Beständigkeit, denn sie wird von kochender Salzsäure und Salpetersäure fast gar nicht und selbst von kochendem Königswasser nur sehr träge angegriffen.

Durch schmelzenden Salpeter dagegen wird sie leicht und vollständig zersetzt.

## Vergleichende Alkoholbestimmungen;

von

Dr. A. Kraft <sup>1)</sup>,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchstation zu Wiesbaden.

Bei der Beurtheilung der Güte, des Handelswerthes, der Weine hat man bisher sein Augenmerk vorzugsweise auch auf den Alkoholgehalt gelenkt.

Unzweifelhaft hat, wenn die Gärung regelmässig verläuft, die Reife der Trauben, also auch die Concentration, der Zuckergehalt des Mostes auf die Güte des zu erzielenden Weines einen höchst bedeutenden Einfluss, und da der Alkoholgehalt des vergohrenen Mostes seinem ursprünglichen Zuckergehalte entspricht, so ist bei der Beurtheilung der Weine die Kenntniss ihres Alkoholgehaltes jedenfalls von grosser Wichtigkeit.

Um den Alkoholgehalt des Weins zu bestimmen, ist bis jetzt eine grosse Anzahl von Methoden in Anwendung gekommen, von welchen ich die gebräuchlichsten einer genauen, vergleichenden Untersuchung unterworfen habe, deren Resultate ich mir hier mitzutheilen erlaube.

Die bisher zur Bestimmung des Alkoholgehalts angewandten Methoden beruhen vorzugsweise auf den physikalischen Eigenschaften des Alkohols, auf dem spec. Gewicht, der Dampfspannung etc. der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser.

Von diesen Bestimmungsmethoden unterwarf ich folgende einer vergleichenden Prüfung:

1. Die vaporimetrische Probe.
2. Die Destillationsprobe.

Die Bestimmung des Alkoholgehalts des Destillats wurde ausgeführt:

---

<sup>1)</sup> Vom Verfasser als Separatabdruck aus Fresenius' Zeitschrift für anal. Chemie mitgetheilt.

## Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen. 229

a. mit Kappeller's Alkoholometer. Das Alkoholometer, nach Angaben des Hrn. Prof. Dr. Neubauer vom Mechanikus Heinr. Kappeller jun. in Wien (V. Kettenbrück G. No. 9) verfertigt, besteht aus 3 Spindeln:

von 0 bis 7 (Vol. p.C. bei 12° R.)

„ 5 „ 15

und „ 12 „ 20,

eingetheilt in Zehntelprocente. Ausserdem ist eine Orientirungsspindel (von 0 bis 30) beigegeben.

b. mit dem Pyknometer.

c. mit Mohr's Wage.

### 3. Die saccharometrische Probe von Balling.

Von diesen wurde die vaporimetrische Probe nur direct in reinen Mischungen von Alkohol und destillirtem Wasser vorgenommen, deren Gehalt vorher mit Kappeller's Alkoholometer bestimmt war.

Mit denselben Alkoholmischungen wurde ferner die Destillationsprobe vorgenommen, unter Anwendung von den drei oben genannten Instrumenten. Kappeller's Alkoholometer, Pyknometer und Mohr's Wage zur Bestimmung des Alkoholgehalts des Destillats.

Ausserdem wurde eine Anzahl Weine der Destillationsprobe unterworfen und als Parallele hierzu auch saccharometrisch untersucht.

### a. Bestimmung des Alkoholgehalts reiner Alkoholmischungen

Die zur Prüfung bereiteten Mischungen von Alkohol und destillirtem Wasser enthielten, gemessen mit Kappeller's Alkoholometer, bei 12° R. (15° C.).

1. — 5,20 Vol. p.C.
2. — 8,00 „ „
3. — 9,65 „ „
4. — 14,75 „ „
5. — 18,00 „ „

## 230 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

### *a. Bestimmung des Alkoholgehalts direct mit dem Vaporimeter.*

In jenen 5 Mischungen wurden die Bestimmungen zuerst direct mit dem Vaporimeter vorgenommen. Dieses Instrument beruht bekanntlich auf dem Unterschiede in der Dampfspannung der verschiedenen Mischungen des Alkohols mit Wasser bei 100° C. Die betreffende Alkoholmischung wird in einem kleinen Glasgefässe über Quecksilber abgeschlossen und mittelst Wasserdampfs auf 100° C. erhitzt. Die in Dampfform übergelende Flüssigkeit übt einen Druck auf das Quecksilber aus, welches in Folge hiervon in einer mit dem Gefässe luftdicht verbundenen Glasröhre, je nach dem grösseren oder geringeren Alkoholgehalt der Mischung, mehr oder weniger in die Höhe steigt. An dem Steigrohr ist auf jeder Seite eine Scala angebracht, auf welcher man direct die Volum- oder Gewichtsprocente Alkohol ablesen kann; der Nullpunkt repräsentirt die Spannkraft des destillirten Wassers, der Punkt 100 die des absoluten Alkohols.

Das Vaporimeter, welches ich zu diesen Bestimmungen anwandte, war nicht direct von Dr. H. Geissler bezogen und besass eine vollständig falsche Scala. A. Salomon<sup>1)</sup> machte dieselbe Erfahrung mit einem aus Bonn bezogenen Apparat. Zum Beweise, wie nothwendig es ist, ein solches Instrument vor dem Ankauf einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen, gebe ich hier die Anzeigen des betreffenden Vaporimeters an, und zwar I. vor und II. nach seiner Revision durch Dr. Geissler, verglichen mit dem Alkoholometer von Kappeller.

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Oenologie 1, 374.



a.		b.	c.		
Volumprocente Alkohol in einer Mischung von Alkohol m. destillirtem Wasser mittelst Kappeller's Alkoholometer bei 12° R. (15° C.) bestimmt.		Vaporimeter. I.	Vaporimeter. II.	Differenz zwischen a und b.	Differenz zwischen a und c.
1.	5,20	5,90	5,25	0,70	0,05
2.	8,00	9,15	8,15	1,15	0,15
3.	9,85	10,95	9,85	1,30	0,20
4.	14,75	16,55	14,85	1,80	0,10
5.	18,00	20,60	18,18	2,60	0,18

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass ein genau construirtes Vaporimeter ziemlich befriedigende Resultate giebt. Die Differenzen von 0,1 bis 0,2 p.C. rühren höchst wahrscheinlich daher, dass die betreffende Alkoholmischung mehr oder weniger Luft aufgelöst enthält, weshalb man auch nach jedem Versuche, wenn der Apparat kalt geworden ist, eine kleine Luftblase über der wieder zur Flüssigkeit verdichteten Mischung beobachten kann.

Soll das Vaporimeter zur Bestimmung des Alkohols im Wein angewandt werden, so muss dieser vorher, behufs Entfernung der Kohlensäure, mit etwas gelöschtem Kalk geschüttelt werden.

*β. Bestimmung des Alkoholgehalts durch Destillation und Prüfung des Destillats mit Kappeller's Alkoholometer, dem Pychnometer und Mohr's Wage.*

Dieselben Alkoholmischungen wurden weiter der Destillationsprobe unterworfen.

Je 150 Cc. einer Alkoholmischung wurden gewogen und destillirt. Das Destillat wurde in einem tarirten Kölbchen aufgefangen, das bis zur Marke, welche am Hals angebracht war, ca. 100 Cc. fasste, also zwei Drittel der angewandten Flüssigkeit.

Nach beendigter Destillation, sobald das vorgeschlagene Kölbchen bis zur Marke mit dem Destillat gefüllt war, wurde das absolute Gewicht des letzteren bestimmt.

## 232 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

Die Destillation wurde in einer Glasretorte vorgenommen, hinreichend weit, um ein Ueberschäumen zu verhüten. Die Retorte war etwas aufwärts gerichtet (aus demselben Grund) und luftdicht durch einen Kautschukschlauch mit einem gläsernen Kühlapparat (Schlangengeröhre) verbunden.

Der Alkoholgehalt des Destillats wurde zuerst mit Kappeller's Alkoholometer bestimmt (Volumprocente bei 12° R.). Hierauf wurde das spec. Gewicht des Destillats mit dem Pyknometer und mit Mohr's Wage bei 14° R. bestimmt, nach der Tabelle von Meissner<sup>1)</sup> die entsprechenden Volumprocente aufgesucht und die beiden letzten Bestimmungen nach Gay-Lussac's Tabelle<sup>2)</sup> auf 12° R. redacirt.

Der Alkoholgehalt der Mischung wurde aus dem des Destillats nach der Formel

$$G : g = a : x \text{ oder } x = \frac{g \cdot a}{G}$$

gefunden, wobei G das absolute Gewicht der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit, g das absolute Gewicht des Destillats und a den Alkoholgehalt des letzteren bedeutet.

Ich theile nun die einzelnen Bestimmungen mit.

### Erste Alkoholmischung.

5,2 Vol. p.C. nach Kappeller's Alkoholometer bei 12° R.

Die 150 Co., welche der Destillation unterworfen wurden, wogen:

148,4662 Grm. = G.

Das Destillat wog:

99,6126 Grm. = g.

Das Destillat enthielt:

nach Kappeller's Alkoholometer: 7,85 Vol.-p.C. bei 12° R.

<sup>1)</sup> Balling, Gährungs-Chemie, 3. Aufl., Bd. I, p. 134 u. 135.

<sup>2)</sup> Muspratt's Technologie von Stohmann, unter „Alkohol“.

Daher ist der Alkoholgehalt der Mischung:

$$\frac{99,6126 \cdot 7,85}{148,4662} = 5,26 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

- a. nach dem Pyknometer: 0,9888 bei  $14^{\circ}$  R., entsprechend 8 Vol.-p.C. bei  $14^{\circ}$  R. = 7,75 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R.

Mithin beträgt der Alkoholgehalt der Mischung:

$$\frac{99,6126 \cdot 7,75}{148,4662} = 5,19 \text{ Vol.-p.C. bei } 10^{\circ} \text{ R.}$$

- b. nach Mohr's Wage: 0,9890, entsprechend 7,847 Vol.-p.C. bei  $14^{\circ}$  R. = 7,597 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R.

Hiernach enthält die Mischung:

$$\frac{99,6126 \cdot 7,597}{148,4662} = 5,09 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

#### Zweite Alkoholmischung.

8,0 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R. nach Kappeller's Alkoholometer.

$$G = 148,0632 \text{ Grm.}$$

$$g = 98,8720 \text{ „}$$

Das Destillat enthielt

nach Kappeller's Alkoholometer: 12 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R.

Mithin ist der Alkoholgehalt der Mischung:

$$\frac{98,8720 \cdot 12}{148,0632} = 8,01 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war

- a. nach dem Pyknometer: 0,9882, entsprechend 12,27 Vol.-p.C. bei  $14^{\circ}$  R. = 11,906 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R.

Daher enthält die Mischung:

$$\frac{98,8720 \cdot 11,906}{148,0632} = 7,95 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

- b. nach Mohr's Wage: 0,9882, entsprechend 12,27 Vol.-p.C. bei  $14^{\circ}$  R. = 11,906 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R.

Also beträgt der Alkoholgehalt der Mischung wie vorher:

$$7,95 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

## 234 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

### Dritte Alkoholmischung.

9,65 Vol.-p.C. bei 12° R. nach Kappeller's Alkoholometer.

$$G = 147,6480 \text{ Grm.}$$

$$g = 99,5343 \text{ „}$$

Das Destillat enthielt

nach Kappeller's Alkoholometer: 14,25 Vol.-p.C. bei 12° R.

Hiernach enthielt die Mischung

$$\frac{99,5343 \cdot 14,25}{147,648} = 9,606 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9806, entsprechend 14,8 Vol.-p.C. bei 14° R. = 14,4 Vol.-p.C. bei 12° R.

Daher enthält die Mischung:

$$\frac{99,5343 \cdot 14,4}{147,648} = 9,70 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9805, entsprechend 14,9 Vol.-p.C. bei 14° R. = 14,5 Vol.-p.C. bei 12° R.

Mithin ist der Gehalt der Mischung an Alkohol:

$$\frac{99,5343 \cdot 14,5}{147,648} = 9,77 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

### Vierte Alkoholmischung.

14,75 Vol.-p.C. bei 12° R. nach Kappeller's Alkoholometer.

$$G = 146,6412 \text{ Grm.}$$

$$g = 97,5710 \text{ „}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9730, entsprechend 22,8 Vol.-p.C. bei 14° R. = 22,09 Vol.-p.C. bei 12° R.

Mithin beträgt der Gehalt der Mischung:

$$\frac{97,571 \cdot 22,09}{146,6412} = 14,69 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9730, entsprechend 22,8 Vol.-p.C. bei 14° R. = 22,09 Vol.-p.C. bei 12° R.

Also ist der Alkoholgehalt der Mischung wie vorher:

$$14,69 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

Fünfte Alkoholmischung.

18,0 Vol.-p.C. bei 12° R. nach Kappeller's Alkoholometer.

$$G = 145,9688 \text{ Grm.}$$

$$g = 96,9120 \text{ ,,}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9671, entsprechend 28,1 Vol.-p.C. bei 14° R. = 27,19 Vol.-p.C. bei 12° R.

Also enthält die Mischung:

$$\frac{96,912 \cdot 27,19}{145,9688} = 18,05 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9673, entsprechend 27,91 Vol.-p.C. bei 14° R. = 27,01 Vol.-p.C. bei 12° R.

Hiernach enthält die Mischung:

$$\frac{96,912 \cdot 27,01}{145,9688} = 17,93 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

Der besseren Uebersicht wegen stelle ich die Resultate in einer Tabelle zusammen.

Bestimmung.	Volum-Procente Alkohol bei 12° R.				Differenz zwischen a und b.	Differenz zwischen a und c.	Differenz zwischen a und d.
	Directe Kappeller's Alkoholometer.	Destillations-Probe.					
		b. Kapp.'s Alkoholometer.	c. Pykno- meter.	d. Mohr's Wage.			
1.	5,20	5,26	5,19	5,09	0,06	0,01	0,11
2.	8,00	8,01	7,95	7,95	0,01	0,05	0,05
3.	9,65	9,61	9,70	9,77	0,04	0,05	0,12
4.	14,75	—	14,69	14,69	—	0,06	0,06
5.	18,00	—	18,05	17,93	—	0,05	0,07

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass das Alkoholometer von Kappeller in Wien, nach den Angaben des Herrn Professor Dr. Neubauer in Wiesbaden verfertigt, ein Instrument ist, welches es ermöglicht, den Alkoholgehalt rasch und auf's Genaueste zu bestimmen, ohne spezifische Gewichtsbestimmung durch Wägung, da es ja Resultate giebt, die denen durch Wägung erhaltenen fast gleich sind.

Indessen darf ich nicht unerwähnt lassen, dass die Bestimmungen mit diesem Instrument auf's Sorgfältigste ausgeführt werden müssen, wenn man genaue Resultate erhalten will, da seine Empfindlichkeit eine sehr hohe ist.

Die zwei Hauptpunkte, welche man dabei zu beobachten hat, sind:

1. Die zu untersuchende Flüssigkeit muss ganz genau auf die Temperatur von 12° R. (15° C.) gebracht werden, welche auf dem an dem Alkoholometer angebrachten Thermometer abzulesen ist; denn die geringste Temperaturschwankung macht sich an der höchst feinen Scala des Instruments bemerklich.

2. Der aus der Flüssigkeit ragende Theil der Spindel muss auf's Sorgfältigste trocken gehalten werden, da der geringste Hauch von Feuchtigkeit mitunter schon ein Einsinken bis zu  $\frac{1}{10}$  p.C. verursacht.

Dass sich dieses Alkoholometer auch zur Bestimmung des Alkohols im Wein vorzüglich eignet, natürlich vorausgesetzt, dass der Wein mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln der Destillation unterworfen wird, werden die folgenden Untersuchungen beweisen.

#### b. Bestimmung des Alkoholgehalts von Weinen.

##### 1. *Die Destillationsprobe mit Anwendung von Kappeller's Alkoholometer, Pyknometer und Mohr's Wage.*

Eine abgewogene Menge des zuvor durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreiten Weines wurde der Destillation unterworfen. Diese wurde unter Zusatz von etwas Kreide vorgenommen, um die Essigsäure vollständig zu entfernen, welche auf das spec. Gewicht des Destillats verändernd einwirken würde, und das Destillat wurde nochmals unter abermaligem Zusatz von wenig Kreide rectificirt.

Was etwaiges Uberschäumen der zu destillirenden Flüssigkeit anbelangt, so ist bei der Destillation von Weinen, namentlich auch wegen des Zusatzes der Kreide, welche immer ein Stossen verursacht, weit mehr Vorsicht

nöthig, als bei der Destillation von reinen Alkoholmischungen, und muss im Anfang mit dem Erhitzen sehr langsam vorgeschritten werden.

Das doppelt rectificirte Destillat wurde in einem tarirten Kölbchen aufgefangen und gewogen. Hierauf wurde sein Alkoholgehalt mittelst der drei oben genannten Instrumente bestimmt und der Alkoholgehalt des Weines nach der früher mitgetheilten Formel:

$$x = \frac{g \cdot a}{G}$$

berechnet.

Ich gehe nun zur Mittheilung der Resultate über.

1. Schloss Johannisberger 1871r.

$$G = 150,0870 \text{ Grm.}$$

$$g = 88,2688 \text{ „}$$

Der Alkoholgehalt des Destillats beträgt nach Kappeller's Alkoholometer: 11,7 Vol.-p.C. bei 12° R.

Mithin ist der Alkoholgehalt des Weines:

$$\frac{88,2688 \cdot 11,7}{150,0870} = 6,88 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats ist

a. nach dem Pyknometer: 0,9884, entsprechend 12,09 Vol.-p.C. bei 14° R. = 11,78 Vol.-p.C. bei 12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{88,2688 \cdot 11,78}{150,087} = 6,89 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage. 0,9885, entsprechend 12 Vol.-p.C. bei 14° R. = 11,65 Vol.-p.C. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{88,2688 \cdot 11,65}{150,087} = 6,85 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

2. Neudorfer 1870r.

$$G = 148,7926 \text{ Grm.}$$

$$g = 79,3040 \text{ „}$$

### 238 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

Der Alkoholgehalt des Destillats war  
nach Kappeller's Alkoholometer: 17,9 Vol.-p.C. bei  
12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{79,304 \cdot 17,9}{148,7926} = 9,54 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats betrug:

a. nach dem Pyknometer: 0,9771, entsprechend 18,57  
Vol.-p.C. bei 14° R. = 17,91 Vol.-p.C. bei 12° R.

Daher ist der Gehalt des Weins:

$$\frac{79,304 \cdot 17,91}{148,7926} = 9,54 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9771, entsprechend 18,57 Vol.-p.C.  
bei 14° R. = 17,91 Vol.-p.C. bei 12° R.

Mithin enthält der Wein wie vorher:

$$9,54 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

### 3. Binger 1868r.

$$G = 148,5526 \text{ Grm.}$$

$$g = 86,9774 \text{ „}$$

Das Destillat enthält  
nach Kappeller's Alkoholometer: 18,5 Vol.-p.C.  
bei 12° R.

Das spec. Gewicht des Destillats ist:

a. nach dem Pyknometer: 0,9763, entsprechend 19,5  
Vol.-p.C. bei 14° R. = 18,77 Vol.-p.C. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{86,9774 \cdot 18,77}{148,5526} = 10,98 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9765, entsprechend 19,3 Vol.-p.C.  
bei 14° R.

Daher enthält der Wein:

$$\frac{86,9774 \cdot 18,58}{148,5526} = 10,81 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$



4. St. Hippolyte (Elsass) 1870r.

$$G = 99,333 \text{ Grm.}^1)$$

$$g = 99,322 \text{ „}$$

Der Gehalt des Destillats an Alkohol war nach Kappeller's Alkoholometer: 9,7 Vol.-p.C. bei 12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{99,322 \cdot 9,7}{99,333} = 9,69 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9860, entsprechend 10 Vol.-p.C. bei 14° R. = 9,75 Vol.-p.C. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,322 \cdot 9,75}{99,333} = 9,74 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

b nach Mohr's Wage: 0,9862, entsprechend 9,85 Vol.-p.C. bei 14° R. = 9,6 Vol.-p.C. bei 12° R.

Mithin ist der Gehalt des Weins:

$$\frac{99,322 \cdot 9,6}{99,333} = 9,59 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

5. Assmannshäuser Domaine 1870r.

$$G = 99,6752 \text{ Grm.}$$

$$g = 99,1914 \text{ „}$$

Das Destillat enthält nach Kappeller's Alkoholometer: 10,2 Vol.-p.C. bei 12° R.

Der Wein enthält daher:

$$\frac{99,1914 \cdot 10,2}{99,6752} = 10,15 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^\circ \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats ist:

a. nach dem Pyknometer: 0,9854, entsprechend 10,46 Vol.-p.C. bei 14° R. = 10,21 Vol.-p.C. bei 12° R.

---

<sup>1)</sup> Bei No. 4 und 5 wurden nur 100 Cc. Wein destillirt, das Destillat auf dasselbe Volum gebracht (durch Wasserzusatz) und gewogen.

## 240 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

Mithin beträgt der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,1914 \cdot 10,21}{99,6752} = 10,15 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9855, entsprechend 10,38 Vol.-p.C. bei  $14^{\circ}$  R. = 10,13 Vol.-p.C. bei  $12^{\circ}$  R.

Daher ist der Gehalt des Weins:

$$\frac{99,1914 \cdot 10,13}{99,6752} = 10,08 \text{ Vol.-p.C. bei } 12^{\circ} \text{ R.}$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate nochmals zusammengestellt.

Standort der Weine.	Volumprocente bei $12^{\circ}$ R.			Differenz zwischen a und b.	Differenz zwischen a und c.
	a. Alkoholometer.	b. Pyknometer.	c. Mohr's Wage.		
1. Schloss Johannisberger 1871r (weiss).	6,88	6,89	6,85	0,01	0,03
2. Neudorfer 1870r (weiss).	9,54	9,54	9,54	—	—
3. Binger 1868r (weiss).	10,83	10,98	10,81	0,15	0,02
4. St. Hippolyte (Elsaas) 1870r (roth).	9,89	9,74	9,59	0,05	0,10
5. Assmannshäuser Do- maine 1870r (roth).	10,15	10,15	10,08	—	0,07

Man ersieht auch aus dieser Tabelle, dass, wie schon oben bei den Bestimmungen in reinen Alkoholmischungen bemerkt, das Alkoholometer, bei der Destillationsprobe angewandt, die spec. Gewichtsbestimmung durch Wägung vollständig ersetzt.

Es bleibt mir jetzt noch übrig, die saccharometrische Probe von Balling zu besprechen. Diese Methode erfordert zwar weniger Zeit und Geübtheit als die Destillationsprobe, ist aber dafür auch, wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, höchst unzuverlässig und ungenau, wenn man die Saccharometerspindeln direct zur Bestimmung anwendet.

## 2. Die saccharometrische Weinprobe.

Die sogenannte saccharometrische Weinprobe von Balling<sup>1)</sup> besteht bekanntlich darin, dass man aus der Attenuationsdifferenz, d. h. der Differenz der Saccharometeranzeigen der gegohrenen und der durch Kochen von Alkohol befreiten Flüssigkeit, den Alkoholgehalt nach der Formel

$$A = (n - m) c$$

berechnet, wobei A den Alkoholgehalt, n die Saccharometeranzeige der gekochten Flüssigkeit, m die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit und c den Alkoholfactor für die Attenuationsdifferenz bedeutet.

Der durch Schütteln möglichst entkohlensäuerte Wein wurde mit dem Saccharometer geprüft und so der Werth m gefunden. Hierauf wurde eine abgewogene Menge des Weins bis auf ein Drittel eingekocht und dann durch Zusatz von destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Dieser durch Kochen von Alkohol befreite Wein wurde ebenfalls mit dem Saccharometer geprüft und so der Werth n erhalten.

Mittelst der Differenz  $n - m$  (Attenuationsdifferenz) wurde nun zuerst die ursprüngliche Concentration des Mostes, aus dem der Wein entstanden,  $= p$ , mit Benutzung von Balling's Tabelle<sup>2)</sup> annähernd bestimmt. Man findet den Werth von p nach der Gleichung:

$$p = \left( \frac{n - m}{q - 1} \right) + n,$$

wobei q den sogenannten Attenuationsquotienten bedeutet. Da der Werth von q noch nicht bekannt ist, so nimmt man dafür einen mittleren Werth 1,221 an, entsprechend einer Concentration des Mostes von 16 p.C. Saccharometeranzeige. Hat man mit Zuhülfenahme dieses Attenuationsquotienten den Werth von p annähernd bestimmt, so sucht man in der Tabelle den entsprechenden Werth für

<sup>1)</sup> Balling, *Bereitung des Weines*, 3. Aufl. S. 115 ff.

<sup>2)</sup> Balling, *Bereitung des Weines*, 3. Aufl., letzte Seite.

## 242 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

den Alkoholfactor  $c$  (mit Vernachlässigung der Decimalen unter 0,5), und findet nun den Alkoholgehalt des Weins nach der Formel:

$$A = (n - m) c$$

in Gewichtsprocenten bei  $14^{\circ}$  R.

Die fünf vorher der Destillationsprobe unterworfenen Weine wurden saccharometrisch untersucht und die gefundenen Gewichtsprocente mit den durch Destillation und Pyknometerwägung bei  $14^{\circ}$  R. gefundenen verglichen. Die hierzu benutzten Instrumente waren:

1. Für die positiven Saccharometerprocente

ein Saccharometer nach Balling, verfertigt von Heinrich Kappeller jun. in Wien, bestehend aus 4 Spindeln, eingetheilt in Zehntelprocente (Gewichtsprocente bei  $14^{\circ}$  R.):

von 0 bis 11 p.C.

„ 10 „ 20 „

„ 19 „ 31 „

und „ 28 „ 40 „

und einer Orientirungsspindel von 2 bis 38 p.C., eingetheilt in halbe Procente.

2. Für die negativen Saccharometerprocente

ein Saccharometer nach Brix, verfertigt von Ch. F. Geissler in Berlin, für Gewichtsprocente bei  $14^{\circ}$  R., eingetheilt in Zehntelprocente.

Es folgen nun die Resultate.

1. Schloss Johannisberger 1871r.

Die gegohrene Flüssigkeit hatte eine Saccharometeranzeige

$$m = 1,00,$$

die gekochte eine Saccharometeranzeige

$$n = 3,65.$$

Demnach ist die Attenuationsdifferenz

$$n - m = 3,65 - 1,00 = 2,65.$$

Hieraus findet man die annähernde Concentration des Mostes, aus dem der Wein entstanden, indem man  $q = 1,221$  setzt, nach der oben mitgetheilten Gleichung:

$$p = \left( \frac{n-m}{q-1} \right) + n$$

$$p = \frac{2,65}{0,221} + 3,65 = 15,55.$$

Diesem beiläufigen Werth von  $p$  entspricht nach Balling's Tabelle ein Alcoholfactor

$$c = 2,4560$$

und der Alkoholgehalt des Weins ergibt sich nun nach der Gleichung:

$$A = (n-m) c$$

$$A = 2,65 \cdot 2,4560 = 6,50 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden (s. o.) 150,087 Grm. der Destillation unterworfen. Das absolute Gewicht des Destillats war 88,2688 Grm., sein spec. Gewicht 0,9834, entsprechend einem Alkoholgehalt von 9,6 Gew.-Proc. bei  $14^{\circ}$  R. (nach Meissner's Tabelle). Daher ist der Gehalt des Weins an Alkohol:

$$\frac{88,2688}{150,087} \cdot 9,6 = 5,64 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

## 2. Neudorfer 1870r.

Die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit war

$$m = -1,125,$$

die der gekochten

$$n = 2,675;$$

also ist die Attenuationsdifferenz:

$$n - m = 2,675 - (-1,125) = 3,800.$$

Hieraus berechnet sich der annähernde Werth von

$$p = \frac{3,8}{0,221} + 2,675 = 19,86.$$

Aus diesem beiläufigen Werth von  $p$  folgt der wahre Werth für

$$c = 2,4681,$$

wonach der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 3,8 \cdot 2,4681 = 9,37 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden bei der Destillationsprobe 148,7926 Grm. angewandt. Das Destillat hatte ein absolutes

## 244 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

Gewicht von 79,304 Grm. und ein spec. Gewicht von 0,9771, entsprechend 15,3 Gew.-Proc. Alkohol bei 14° R.

Hiernach berechnet sich der Alkoholgehalt des Weins auf

$$\frac{79,304 \cdot 15,3}{148,7926} = 8,15 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

### 3. Binger 1868r.

Die gegohrene Flüssigkeit hatte eine Saccharometeranzeige:

$$m = -1,93,$$

die gekochte:

$$n = 2,6.$$

Hiernach ist die Attenuationsdifferenz:

$$n - m = 2,6 - (-1,93) = 4,53.$$

Hieraus folgt der beiläufige Werth von

$$p = \frac{4,53}{0,221} + 2,6 = 23,00.$$

Also ist der Werth für

$$n = 2,4769$$

und der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 4,53 \cdot 2,4769 = 11,22 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden 148,5526 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das Destillat hatte ein absolutes Gewicht von 86,9774 Grm. und ein spec. Gewicht von 0,9763, entsprechend 16 Gew.-Proc. bei 14° R.

Hiernach ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{86,9774 \cdot 16}{148,5526} = 9,36 \text{ Gew.-p.C. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

### 4. St. Hippolyte (Elsass) 1870r.

Die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit war:

$$m = -1,14,$$

die der gekochten:

$$n = 2,95.$$

Die Attenuationsdifferenz betrug demnach:

$$n - m = 2,95 - (-1,14) = 4,09.$$

Daraus folgt der annähernde Werth von

$$p = \frac{4,09}{0,221} + 2,95 = 21,45.$$

Hiernach ist der Werth für

$$c = 2,4709$$

und der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 4,09 \cdot 2,4709 = 10,10 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

Von demselben Weine wurden 99,333 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das absolute Gewicht des Destillates war 99,322 Grm., sein spec. Gew. 0,9860, entsprechend 8 Gew.-Proc. Alkohol bei  $14^{\circ}$  R.

Hiernach ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,322 \cdot 8}{99,333} = 7,99 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

#### 5. Assmannshäuser Domaine 1870r.

Die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit war:

$$m = -0,59,$$

die der gekochten:

$$n = 3,60.$$

Also beträgt die Attenuationsdifferenz:

$$n - m = 3,60 - (-0,59) = 4,19.$$

Hieraus ergiebt sich der annähernde Werth von

$$p = \frac{4,19}{0,221} + 3,60 = 22,55.$$

Hiernach ist der Werth für

$$c = 2,4738$$

und der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 4,19 \cdot 2,4738 = 10,36 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden 99,6752 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das absolute Gewicht des Destillats war 99,1914, sein spec. Gewicht 0,9854, entsprechend 8,375 Gew.-Proc. bei  $14^{\circ}$  R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,1914 \cdot 8,375}{99,6752} = 8,33 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^{\circ} \text{ R.}$$

## 246 Kraft: Vergleichende Alkoholbestimmungen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate nochmals zusammengestellt:

Standort der Weine.	Gewichtsprocente bei 14° R.		Differenz zwischen a und b.
	a. Destillations- probe.	b. Saccharometer- probe.	
1. Schloß Johannisberger 1871r (weiss).	5,64	6,50	0,86
2. Neudorf 1870r (weiss).	8,15	9,37	1,22
3. Binger 1868r (weiss).	9,36	11,22	1,86
4. St. Hippolyte (Elsass) 1870r (roth).	7,99	10,10	2,11
5. Assmannshüuser Domaine 1870r (roth).	8,33	10,36	2,03

Diese Tabelle zeigt zur Genüge, wie unzuverlässig die Saccharometerbestimmung ist. Alle Bestimmungen sind direct mit dem Saccharometer vorgenommen, ausser No. 2. Bei dem letzteren Wein (Neudorf) wurden die specifischen Gewichte des frischen und gekochten Weins mit dem Pyknometer bestimmt und dann nach Balling's Tabelle<sup>1)</sup> auf Saccharometerprocente reducirt; aber auch in diesem Falle beträgt die Differenz 1,22 p.C.

A. Salomon<sup>2)</sup> hat die saccharometrische Probe ebenfalls mit der Destillationsprobe verglichen; er wandte bei allen seinen Versuchen die indirecte Methode, Reducirung der spec. Gewichte auf Saccharometerprocente, an und erhielt dennoch Differenzen bis zu 1,28 p.C.

Die Hauptquelle der Ungenauigkeit liegt ohne Zweifel in der Bestimmung von  $n$  durch Einkochen des Weins; namentlich hat die Ansicht A. Salomon's<sup>3)</sup>, dass die Extractivstoffe wohl beim Kochen eine nicht unbedeutende Veränderung erlitten, sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich.

<sup>1)</sup> Balling, Gährungs-Chemie, 3. Aufl., Bd. I. S. 126.

<sup>2)</sup> Annal. d. Oenologie, 1, 368 u. 369.

<sup>3)</sup> Annal. d. Oenologie, 1, 367.



In der That stimmten directe Extractbestimmungen nach Neubauer's Methode (Eindampfen des Weins im Wasserbad und Trocknen des Rückstandes bei 100° unter Anwendung eines trocknen Luftstroms), welche ich vornahm, nicht mit den entsprechenden Saccharometeranzeigen überein, und wenn ich die durch directe Extractwägung erhaltenen Procente an Stelle der durch Saccharometerprüfung erhaltenen in die Formel  $A = (n - m)c$  einführte, so kamen die Resultate (namentlich bei dem Neudorfer Wein, bei welchem der Werth  $m$  nicht direct mit dem Saccharometer sondern durch Beziehung des spec. Gewichts auf Saccharometerprocente, bestimmt war) den durch die Destillationsprobe erhaltenen weit näher. Die folgende Tabelle wird dies zeigen.

Standort der Weine.	Extract (n) durch Wägung.	m durch Saccha- rometer.	n - m	Gew.-Proc. Alkohol bei 14° R.		
				Destilla- tions- probe.	A=(n-m)c.	Diffe- renz.
Neudorfer 1870r (weiss).	2,2436	- 1,125	3,3686	8,15	8,29	0,14
Binger 1868r (weiss).	2,1010	- 1,93	4,0310	9,36	9,92	0,56
St. Hippolyte (Elsass) 1870r (roth).	2,2995	- 1,14	3,4385	7,99	8,44	0,45
Assmanns- häuser Do- maine 1870r (roth).	2,9102	- 0,59	3,5002	8,83	8,62	0,29

Man würde also wohl einigermaassen annehmbare Resultate mit der Formel  $A = (n - m)c$  erzielen, wenn man  $n$  durch Extractwägung und  $m$  durch Pyknometerwägung und Uebertragung des spec. Gewichts auf Saccharometerprocente bestimmte; dies würde aber weit mehr Zeit in Anspruch nehmen, als zur Destillationsprobe mit Alkoholometerprüfung erforderlich ist, und die Bestimmungen würden schwerlich den Grad der Genauigkeit erreichen, der durch diese erzielt wird.

## Ueber das Solanin;

von

O. Bach.

Vor kurzer Zeit wurde in meinem Laboratorium die Anfrage gestellt, ob die im Frühjahr stark keimenden Kartoffeln bei deren Genusse nicht der Gesundheit nachtheilig wirken könnten. Die gerade günstige Gelegenheit des Keimens benutzend, stellte ich zur Beantwortung dieser Frage Versuche über das in den Kartoffeln und deren Keimen enthaltene Solanin an, und theile ich die dabei gewonnenen Resultate in Nachstehendem mit.

Zunächst wurde eine grosse Partie von frischen Kartoffelkeimen dazu verwendet, um das darin enthaltene Solanin darzustellen. Dabei wurde der in den Lehrbüchern vorgeschriebene Weg, das Solanin durch Fällen mit Ammoniak aus seiner Lösung zu gewinnen, eingeschlagen. Die hierbei entgegretretende Schwierigkeit besteht darin, das Solanin in krystallinischem Zustande zu erhalten, da nur ein sehr geringer Theil aus alkoholischer Lösung krystallinisch erstarrt, während der bei weitem grössere Theil eine Gallerte bildet, welche noch dazu das Trennen der Krystalle von der Mutterlauge erschwert. Durch Wiederauflösen dieser Gallerte in wenig Säure, abermaliges Fällen mit Ammoniak, Lösen des ammoniakalischen Niederschlags in Alkohol und nachheriges freiwilliges Verdunstenlassen bei möglichst ganz gleicher Temperatur wurde eine grössere Partie krystallinisch erhalten. Die hierbei wieder gebildete Gallerte wurde wiederholt auf die eben angegebene Weise behandelt, bis ziemlich das ganze ursprünglich erhaltene Solanin krystallisirt worden war. Das auf diese Weise erhaltene Solanin bestand aus feinen seideglänzenden Nadeln von schwach bitterem und gleichzeitig etwas kratzendem Geschmack und schwach alkalischer Reaction. Beim Erhitzen auf Platinblech schmolzen die Krystalle, bei stärkerem

Erhitzen braunte sich die Masse und verbreitete einen dem verbrennenden Zucker ähnlichen Geruch. Die Krystalle waren in Wasser fast unlöslich, in ganz geringer Menge in Aether löslich, wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Alkohol. In mässig concentrirten Säuren ist das Solanin leicht löslich und bildet damit Salze, welche ebenso wie das Solanin selbst, beim Eindunsten gallertartig sich ausscheiden, und trotz der verschiedensten Versuche doch nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Sehr leicht wird es beim Behandeln mit verdünnten Säuren noch unter der Siedetemperatur in Zucker und das dem Solanin sehr ähnliche Alkaloid Solanidin zerlegt.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Solanin ohne Farbenbildung auf und nach ungefähr 24 Stunden scheiden sich graue Flocken aus. Was die charakteristischen Reactionen des Solanins betrifft, welche für gerichtlich-chemische Untersuchungen von einiger Bedeutung sein dürften, so findet man in verschiedenen Lehrbüchern <sup>1)</sup> angegeben, dass Solanin in concentrirter Salpetersäure farblos löslich sei, dass diese Lösung aber nach einiger Zeit eine blaue Farbe annehme. Verfasser konnte trotz der verschiedensten Versuche bezeichnete Reaction nicht erhalten, vielmehr erhielt er mit reinem Solanin eine farblose bei viel Solanin schwach gelb gefärbte Lösung, welche nach Verlauf von 10—12 Stunden farblose Flocken absetzte. Solanin aber, welches Solanidin enthielt, zeigte eine schwach grünliche Färbung, welche jedoch sehr bald wieder verschwand. Das von Dragendorff angegebene Verhalten gegen wässrige Jodlösung, welche es dunkelbraun färbt, fand Verf. bestätigt, doch leidet besagte Reaction an Empfindlichkeit. Helwig giebt an, dass man bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure aus Solanin und Solanidin eine vorübergehende röthliche Lösung erhalten kann, welche Färbung auf Zusatz von Alkohol deutlich hervortritt. Verf. prüfte diese Methode

---

<sup>1)</sup> Sonnenschein, Handbuch d. gerichtl. Chemie S. 195.  
v. Hasselt, Giffllehre S. 327.

und fand, dass Schwefelsäure und Alkohol die geeignetsten Reagentien zum Erkennen von Solanin und Soladinin sind. Die geringste Menge von Solanin lässt sich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Alkohol erkennen, womit es je nach der Menge eine schön rosenrothe bis kirschrothe Färbung zeigt. Am schönsten erhält man die Farbe, wenn man gleiche Volumina Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) und Alkohol zusammenmischt und in das noch warme Gemisch eine Spur Solanin bringt. Besagte Reaction, die sich durch die Haltbarkeit ihrer Farbe auszeichnet — dieselbe verblasst erst nach 5—6 Stunden —, hat noch den Vortheil, dass selbst grosse Mengen von Morphin die Schärfe der Farbe nicht beeinträchtigen, ein Umstand, der deshalb von Bedeutung ist, weil bei gerichtlichen Untersuchungen auf Alkaloide nach dem von Stas angegebenen Verfahren, Morphin und Solanin die einzigen Alkaloide sind, welche weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung in Aether übergehen. Das bisher angewandte Verfahren, darauf beruhend, dass durch Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure entstehendes Solanidin in Aether leicht löslich ist, während das sich gleichzeitig bildende salzsaure Morphin darin unlöslich ist, kann durch obige Reaction umgangen werden. Mit Schwefelsäure allein giebt Solanin eine orangefarbene Lösung, welche nach längerem Stehen in braun übergeht, nach ca. 24 Stunden aber unter Abscheidung von grauen Flocken entfärbt erscheint. Alle anderen bereits in den Lehrbüchern angegebenen Reactionen fand Verfasser bestätigt.

Was die giftigen Eigenschaften des Solanins anlangt, so machte schon Otto darauf aufmerksam, dass zur Tödtung eines Kaninchens 0,12 Grm. ausreichend seien; derselbe machte ausserdem die Bemerkung, dass Solanin giftig wirkte, als er Rindvieh mit einem Tranke aus gequetschten Kartoffelkeimen fütterte. Dem Verf. ist selbst ein Fall bekannt, wo Schweine, die mit gekeimten Kartoffeln längere Zeit gefüttert waren, starben. Müller theilt drei Fälle mit, wonach im Jahre 1840 in Ungarn

drei Leute nach dem Genusse eines Broies, der aus gekeimten Kartoffeln bereitet war, starben. Ebenso sind zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten Fälle bekannt, die sich auf die giftige Wirkung des Solanins zurückführen lassen. Bergmann ging sogar so weit, dass er im Solanin die Ursache der verschiedenen Krankheiten der Thiere, wie Rinderpest, Lungenseuche etc. suchen wollte. Doch wurden diese Vermuthungen durch directe Versuche widerlegt.<sup>1)</sup>

Schliesslich stellte Verf. verschiedene Versuche mit gekeimten Kartoffeln an, um zu erfahren, ob und wo das Solanin in den Kartoffeln selbst anzutreffen sei. Dabei gelangte er zu dem Resultate, dass in gekeimten Kartoffeln, sowohl roh als gekocht, Solanin nur in der Schale und da wo die Keime sitzen, bis zur Wurzel derselben, innerhalb der Knolle anzutreffen ist. In dem von gekochten Kartoffeln abgegossenen, sowohl gewöhnlichem als salzhaltigem Wasser konnte Verf. selbst nach Eindampfen sehr grosser Mengen nur Spuren von Solanin mittelst der oben angegebenen Reaction nachweisen, ebenso wenig wie in der Kartoffel selbst, mit Ausnahme der Stelle, wo der Keim in der Knolle sass, mehr wie Spuren zu finden waren. Selbst ein sechstündiges Kochen änderte nichts an dem eben geschilderten Verhalten. Das Solanin in der Schale war noch ganz sicher nachzuweisen. Ob das Solanin, wie von Einigen angenommen wird, auch in der Pflanze selbst verbreitet sei, und ob die frischen Kartoffeln schon Solanin enthalten, oder ob es sich erst während des Keimens bildet, darüber zu berichten behält sich Verfasser noch vor. —

Leipzig, Juni 1878.

---

<sup>1)</sup> v. Hasselt, Giftelehre S. 327 u. f.

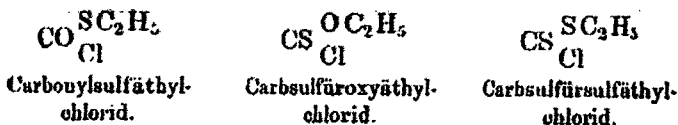
## Ueber geschwefelte Chlorkohlensäureäther;

von

F. Salomon.

Die Isomerien, welche bei den Schwefelkohlendensäure-äthern durch die verschiedene Lagerung des Schwefels bedingt sind, lassen sich auch bei allen übrigen Verbindungen vermuthen, welche sich von den Sulfocarbonsäuren herleiten.

So wären z. B. drei geschwefelte Chloride möglich, welche, dem Phosgenäther entsprechend, folgende Formeln erhalten würden:



In derselben Weise würde durch Ersetzung des Cl durch  $\text{NH}_2$  die Existenz von drei Amiden gegeben sein, die dem Urethan entsprechen müssten. Das eine derselben ist das Xanthogenamid, welchem jedenfalls die Formel  $\text{CS} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  beizulegen ist.

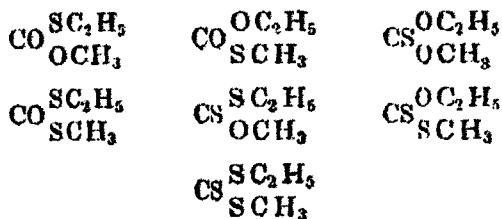
Eine zweite, der ersten von den obigen Formeln entsprechende Verbindung, habe ich weiter unten beschrieben.

Bei weitem bedeutender würde die Zahl der Isomeriefälle bei den Sulfocarbonsäure-Salzen werden müssen, wenn nicht die Neigung des Schwefels, sich mit dem Metallatome zu verbinden, die Anzahl der hier existenzfähigen Verbindungen bedeutend verminderte.

Alle bei den Salzen möglichen Isomeriefälle lassen sich aber an den Aethern nachweisen, wenn man zu den Aethyläthern<sup>1)</sup> die gemischten Aether hinzuzieht. Je nachdem dann der Schwefel an dem einen oder andern

<sup>1)</sup> Dies Journal [2] 6, 434.

Alkoholradicale lagert, sind ausser den bis jetzt bekannten 5 Aethern noch 2 möglich, wodurch folgende Reihe entstände:



In einer Untersuchung über die Kohlensäurederivate des Butyls hat E. Mylius<sup>1)</sup> zwei Verbindungen des Butyls beschrieben, welche den ersten beiden der angeführten Aether entsprechen. Die Existenzfähigkeit dieser Verbindungen unterliegt also nicht dem geringsten Zweifel.

Ich werde mir jedoch in nächster Zeit erlauben, über einige andere in dieser Richtung angestellte Versuche zu berichten.

Vorläufig habe ich geglaubt, mein Hauptinteresse auf die oben besprochenen Chloride richten zu müssen, da mit dem Besitz dieser Verbindungen das Mittel gegeben war, fast sämmtliche noch fehlende, von den Sulfo-carbonsäuren sich ableitenden Körper zu erhalten.

Die glatte Darstellungsmethode des Carbonyldisulfo-diäthyl durch Einleiten von Phosgen in Natriummercaptid liess vermuthen, dass durch Einleiten des genannten Gases in Mercaptan, ein dem Phosgenäther entsprechendes Zwischenproduct entstehen könne.

Die ersten Versuche, welche hierüber angestellt wurden, fielen wenig befriedigend aus, indem nur geringe Mengen eines stark zu Thränen reizenden Körpers entstanden.

In der Regel entwich das Phosgen schon bei gelindem Erwärmen aus dem Mercaptan, war also nur gelöst darin enthalten.

<sup>1)</sup> Ber Berl. chem. Ges. 6, 312.

## 254 Salomon: Ueber geschwefelte Chlorkohlensäureäther.

Ich liess daher in der Erwartung, dass die Einwirkung einer längeren Zeit bedürfe, das mit Phosgen gesättigte Mercaptan etwa einen Tag lang ruhig stehen und in der That trat schon nach einigen Stunden reichliche Salzsäureentwicklung auf, welche bis zum andern Tage fort dauerte.

Bei der später erfolgten Destillation erhielt ich dann bedeutende Mengen eines bei 136° siedenden Körpers, welcher dem Phosgenäther sehr ähnlich war, und dessen Darstellung man genau nach der bei dem letztgenannten Aether gebräuchlichen Methode ausführen kann.

Der neue Körper ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche die Augen stark zu Thränen reizt und einen schwach an Mercaptan erinnernden Geruch besitzt.

Siedepunkt 136°. Spec. Gew. 1,184 bei 16°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3956 Grm. Substanz gaben 0,4035 CO<sub>2</sub> = 0,1100 C.  
0,1971 H<sub>2</sub>O = 0,0152 H.

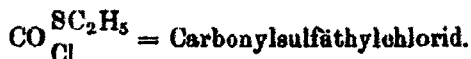
entspr. 28,54 p.C. C. 3,95 p.C. H.

Cl-bestimmung durch Verbrennung mit Kalk:

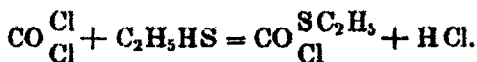
0,4180 Grm. Substanz gaben 0,4704 AgCl = 0,1164 Cl, entspr. 28, 18 p.C. Cl.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>3</sub> = 36	28,92	28,54
O = 16	12,85	—
S = 32	25,70	—
H <sub>6</sub> = 5	4,02	3,95
Cl = 35,5	28,51	28,18
	<hr/> 124,5	<hr/> 100,00

Diese Zahlen stimmen mit der Formel



Die Einwirkung des Phosgens ist demnach folgende:



Um mich jedoch zu überzeugen, dass die dargestellte Verbindung wirklich die angenommene Constitution besitze, stellte ich folgende Versuche an:



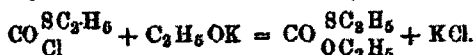
## Einwirkung von Kaliumalkoholat.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Carbonylsulfäthylchlorids nach und nach mit etwas weniger Kaliumalkoholat als der berechneten Menge entspricht, so erhält man nach dem Abscheiden mit Wasser einen Aether, dessen Siedepunkt bei 156° liegt.

Bei Behandlung mit weingeistiger Kalilösung giebt dieser Körper sofort kohlenstoffsaures Kali und Mercaptan, mit weingeistigem Ammoniak nach längerem Stehen Urethan und Mercaptan. Es war also unzweifelhaft, dass der fragliche Aether aus Carbonylsulfoxydiäthyl bestand.

Es ist wahrscheinlich, dass genau in gleicher Weise, wie der Kohlensäureäther durch Erhitzen von Phosgenäther mit Alkohol entsteht, das Carbonylsulfäthylchlorid bei der gleichen Behandlung Carbonyloxysulfodiäthyl liefert, jedoch habe ich diesen Versuch unterlassen, um so mehr, da das Kaliumalkoholat so leicht zu beschaffen ist.

Die Einwirkung des Kaliumalkoholats auf das Carbonylsulfäthylchlorid verläuft also folgendermaassen:



## Einwirkung auf Natriummercaptid.

Auch diese Reaction ging in der erwarteten Weise vor sich, sie wurde genau so angestellt, wie bei der analogen Darstellung des Carbonyloxysulfodiäthyl<sup>1)</sup> angegeben ist.

Das erhaltene Product besass einen bei 196° liegenden Siedepunkt, gab mit Kaliumalkoholat unter Erwärmen kohlenstoffsaures Kali und Mercaptan und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des Carbonyldisulfodiäthyls.

Die zur grösseren Sicherheit vorgenommene Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Dies Journal [2] 6, 435.

## 256 Salomon: Ueber geschwefelte Chlorkohlensäureäther.

0,2810 Grm. Substanz gaben 0,409  $\text{CO}_2 = 0,1115 \text{ C.}$   
 0,170  $\text{H}_2\text{O} = 0,0188 \text{ H.}$   
 = 89,6 p.C. C. 6,7 p.C. H.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_6 = 60$	40,00	39,6
$\text{O} = 16$	10,67	—
$\text{S}_2 = 64$	42,67	—
$\text{H}_{10} = 10$	6,66	6,7
	150	100,00.

Es ist also unzweifelhaft, dass die Wechselwirkung zwischen Carbonylsulfäthylchlorid und Natriummercaptid in der erwarteten Weise verläuft.

### Einwirkung von Ammoniak.

Lässt man Carbonylsulfäthylchlorid auf wässrige oder alkoholische Ammoniaklösung wirken, so resultirt ein krystallinischer schwefelfreier Körper, dessen Reinigung vom Salmiak mit grossen Schwierigkeiten verknüpft scheint und mit dessen Darstellung ich mich nicht weiter befasst habe.

Lässt man dagegen über das in einem Kolben befindliche Chlorid einen kräftigen Strom von Ammoniak streichen, so erstarrt die ganze Masse zu einem Magma von Krystallen, welches, mit Aether behandelt, unter Zurücklassung von Salmiak gelöst wird.

Der ätherische Auszug liefert dann, beim Verdunsten im luftleeren Raume, grosse blätterige Tafeln von glänzender Weisse.

In kaltem Wasser war der entstandene Körper unlöslich, in heissem Wasser aber, namentlich in Alkohol und Aether, war er leicht löslich.

Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle und sublimiren zum Theil unter Zersetzung (Schmelzpunkt über  $100^\circ$ ).

Bei Behandlung mit Kalilauge in der Wärme entwickelt sich Ammoniak und Mercaptan, bei längerem Stehen mit weingeistiger Ammoniaklösung entstehen Harnstoff und Mercaptan.

Die Analyse ergab:

0,1765 Grm. Substanz gaben  $0,2201 \text{ CO}_2 = 0,06003 \text{ C.}$

$0,1136 \text{ H}_2\text{O} = 0,0125 \text{ H.}$

entspr. 34,0 p.C. und 6,83 p.C. H.

S-Bestimmung nach Carius:

0,327 Grm. Substanz gaben  $0,715 \text{ BaSO}_4 = 0,0982 \text{ S} = 30,03 \text{ p.C. S.}$

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_3 = 36$	34,3	34,00
$\text{O} = 16$	15,3	—
$\text{S} = 32$	30,4	30,03
$\text{H} = 7$	6,7	6,83
$\text{N} = 14$	13,3	—
	<hr/>	
	105	100,0.

Die Entstehungsweise, die Producte der Einwirkung von Kali und Ammoniak, sowie die Analyse zeigen unzweifelhaft, dass der bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf das Carbonylsulfäthylchlorid entstandene Körper aus Carbonylsulfäthylamin besteht, also der Formel  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  entsprechend zusammengesetzt ist, und werde

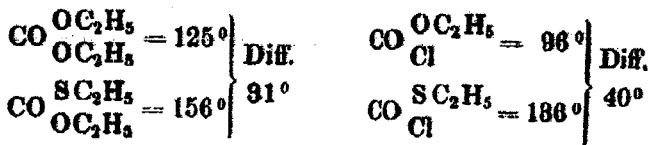
ich in einer andern Arbeit, welche die geschwefelten Carbamide speciell behandeln soll, darauf zurückkommen.

Das eben beschriebene Verhalten des Carbonylsulfäthylchlorids hat gezeigt, dass diesem Körper die beigelegte Formel zukommt.

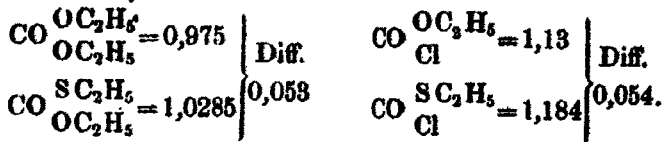
Vergleicht man nun ausserdem noch einige physikalische Eigenschaften dieser Verbindung mit denen des Phosgenäthers, so ist es erfreulich zu sehen, dass auch hier dieselben Gesetzmässigkeiten herrschen wie bei den Sulfocarbonsäureäthern, nur fällt es auf, dass, während die Differenz der Siedepunkte des Kohlensäureäthers und des Carbonyloxysulfodiäthyls die bekannte Unregelmässigkeit zeigt<sup>1)</sup>, hier sofort die gewöhnliche Differenz von  $40^\circ$  für den Eintritt von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs erfolgt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 6, 451

258 Berthelot: Ueber die ätherschwefelsauren Salze.



Auch die specifischen Gewichte zeigen eine Regelmässigkeit insofern, dass der Unterschied der spec. Gew. der beiden Aether eben so gross ist, als der Unterschied in den spec. Gew. der beiden Chloride.



Mit der weiteren Untersuchung der besprochenen Chloride bin ich noch beschäftigt und hoffe darüber in nächster Zeit Mittheilung machen zu können.

## Ueber die ätherschwefelsauren Salze;

von

**Berthelot.**

(Aus dem Bulletin de la Société Chimique de Paris, 1873, 19, 295.)

Man hat mich gebeten, die Resultate meiner Versuche über die Bildung der Aetherschwefelsäure zu veröffentlichen, da diese Versuche bezüglich der in letzterer Zeit gemachten therapeutischen Anwendung des ätherschwefelsauren Natrons einiges Interesse bieten mögen.

Ich habe diese methodische Untersuchung vor dreizehn Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Péan de Saint-Gilles gelegentlich meiner Arbeiten über die Aetherification begonnen. Sie wurde durch den Tod des Letzteren unterbrochen und nicht wieder aufgenommen. Ich hatte indessen im Laufe meiner wissenschaftlichen Laufbahn Gelegenheit, einige Beobachtungen zu machen, welche von Nutzen sein können (für wen und für was? D. Red.). Ich

erlaube mir dieselben unter folgenden Rubriken mitzutheilen:

- 1) Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol,
- 2) Einwirkung des Wassers auf die Aetherschwefelsäure und ihre Salze.

Ich ziehe daraus zugleich eine Nutzenanwendung für die Darstellung und Conservirung jener Salze.

#### I. Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol.

Die Producte dieser Einwirkung sind je nach der Temperatur sehr verschieden.

1) Werden Schwefelsäure und Alkohol, beide vorher gekältet, langsam und so vorsichtig gemischt, dass dabei keine Wärme frei und die Temperatur von 0° nicht überstiegen wird, so findet zuerst keine Reaction Statt; aber wenn die so gemischten Flüssigkeiten länger in Berührung bleiben, so entsteht nach und nach eine eigenthümliche Aetherschwefelsäure, deren Salze von denen der gewöhnlichen Aetherschwefelsäure verschieden sind, die aber bei Siedehitze in die letzteren übergehen.

Diese Säure wurde zuerst von L. Svanberg<sup>1)</sup>, später von Gerhardt und darauf von mir wieder erhalten. In neuerer Zeit ist ihre Existenz von Erlenmeyer, ich glaube mit Unrecht, bestritten; derselbe hat bei ihrer Darstellung nicht die nöthige Vorsicht beobachtet....

Die Anwesenheit der Salze dieser eigenthümlichen Aetherschwefelsäure, welche viel unbeständiger sind, als die der gewöhnlichen Säure, kann eine der Ursachen sein, dass die im Handel vorkommenden ätherschwefelsauren Salze freiwillig Zersetzung erleiden. Ich werde weiter unten sagen, wie sich das vermeiden lässt.

2) Werden concentrirte Schwefelsäure und absoluter Alkohol zu gleichen Volumen ohne besondere Vorsichtsmaassregeln gemischt, so erfolgt unter lebhafter Wärme-

---

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1848, 5, 622. (Deutsche Ausgabe.)

## 260 Berthelot: Ueber die ätherschwefelsauren Salze.

entwicklung die Bildung der gewöhnlichen Aetherschwefelsäure.

Die Menge derselben, welche sich auf diese Weise sofort bildet, wechselt nach der Art und Weise der Mischung, d. h. je nach dem Grade der lokalen Erhitzung und nach der relativen Menge der beiden Flüssigkeiten an der Berührungsstelle, und je nachdem die Säure zu dem Alkohol oder der Alkohol zu der Säure gegossen wird.

Als ich z. B. 1 Gewichtstheil concentrirte Schwefelsäure geradezu mit 5 Gewichtstheilen Alkohol mischte, fand ich, dass nach Verlauf einer Stunde 10 p.C. der Säure, nach 24 Stunden 26 p.C. derselben sich in Aetherschwefelsäure umgewandelt hatte.

Wurde dagegen vorsichtig<sup>1)</sup> 1 Gewichtstheil der Säure mit 2 Gewichtstheilen Alkohol gemischt, so war die Menge der gebildeten Aetherschwefelsäure nach einer Stunde nahezu gleich Null; nach 24 Stunden betrug sie kaum einige Procente, obwohl die im Vergleich mit dem vorigen Versuch verhältnissmässig grössere Menge Schwefelsäure der Vereinigung hätte günstig sein müssen.

Wie dem auch sei, die Vereinigung vollzieht sich unter dem Einfluss der Zeit, und erreicht eine Grenze, welche nicht überschritten werden kann, wie folgende Zahlen ausweisen:

Concentrirte Schwefelsäure und absoluter Alkohol ( $\text{SO}_4\text{H} + \frac{1}{2}\text{HO} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )<sup>2)</sup> liefern bei gewöhnlicher Temperatur, auf 100 Theile Schwefelsäure berechnet, folgende Mengen Aetherschwefelsäure:

Nach 40 Stunden 56,0

Nach 90 Stunden 59,0

Nach 147 Tagen 58,8.

Mehr als diese Procentmenge hat nicht gewonnen werden können.

---

<sup>1)</sup> „Vorsichtig“ heisst wohl „unter Vermeidung von Wärmeentwicklung“? D. Red.

<sup>2)</sup> Berthelot gebraucht noch die alten Atomgewichte: S = 16; C = 6; O = 8 ff.

Die Reaction wird durch geeignetes Erwärmen wesentlich beschleunigt. In der That genügt vierstündiges Erhitzen der Mischung auf  $100^{\circ}$ , um 56 p.C. Aetherschwefelsäure zu erhalten. Allzu lange darf indess das Erhitzen nicht fortgesetzt werden; denn nach zehnstündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  waren in der Mischung nur noch 42 p.C. Aetherschwefelsäure enthalten. — Dieser Rückgang wird durch langsame Bildung von gewöhnlichem Aether verursacht, wobei auf Kosten der Aetherschwefelsäure Schwefelsäure regenerirt wird.

3) Die Aetherbildung würde sehr reichlich sein, wenn man die Temperatur auf  $145^{\circ}$  erhöhte; bei 160 bis  $170^{\circ}$  würde sich durch eine tiefer eingreifende Zersetzung sogar Aethylen bilden, obschon auch bei diesen Temperaturen stets Aetherschwefelsäure erhalten bleibt<sup>1)</sup> in Folge eines gewissen Gleichgewichts zwischen der Säure, dem Aether, dem Aethylen, der freien Schwefelsäure, dem Alkohol und dem Wasser.<sup>2)</sup> Solche Verwickelungen bei der Darstellung der Aetherschwefelsäure sind zu vermeiden.

Man muss also, um sofortige Erzeugung der beständigeren Aetherschwefelsäure zu erzielen, die Mischung einige Augenblicke auf  $100^{\circ}$  erhitzen, aber sowohl höhere Temperatur, wie zu langes Erhitzen auf  $100^{\circ}$  vermeiden.

## II. Einwirkung des Wassers auf die Aetherschwefelsäure und ihre Salze.

Es bleibt mir übrig, den Einfluss des Wassers auf die Bildung der Aetherschwefelsäure und ihrer Salze zu besprechen.

Dieser Einfluss offenbart sich sofort in der Erfahrung, dass die Menge der Aetherschwefelsäure eine bestimmte Grenze, nämlich 59 p.C., nicht übersteigt, wenn gleiche Aequivalente concentrirter Schwefelsäure und Alkohol gemischt werden. Diese Begrenzung rührt wie bei der

<sup>1)</sup> Der Verfasser scheint nicht zu wissen, dass das Alles den Chemikern schon längst bekannt ist. (D. Red.).

<sup>2)</sup> Vgl. Ann. ch. phys. [4] 18, 136 (1869).

## 262 Berthelot: Ueber die ätherschwefelsauren Salze.

Bildung anderer Aetherverbindungen von der Gegenwart von Wasser her, welches sich jedesmal bei der Aetherisirung bildet. Das Wasser zerlegt die reine Aetherschwefelsäure, wie sich durch das Experiment darthun lässt, und die Zersetzung hört genau bei demselben Punkte auf wie die reciproke Vereinigung (à la même limite que la combinaison réciproque).

Genau so wie bei der Bildung anderer Aetherverbindungen stellt sich zwischen den vier Körpern: Alkohol, Schwefelsäure, Aetherschwefelsäure und Wasser, ein gewisses Gleichgewicht her. Nur ist die Grenze für dieselben Aequivalentverhältnisse nicht genau dieselbe, wahrscheinlich weil die zweibasischen organischen Säuren, welche man mit der Schwefelsäure vergleichen könnte, z. B. die Oxalsäure, Bornsteinsäure, Weinsäure, gleichzeitig zwei Verbindungen, einen neutralen Aether und eine Aethersäure, bilden, wovon ich mich überzeugt habe. In Folge dessen vermindert sich der Säuretiter bei den organischen Säuren, wenn man mit gleichen Aequivalenten operirt, um 86 p.C. des ursprünglichen Gehalts, während, wie ich mich überzeugt habe, die concentrirte Schwefelsäure mit Alkohol nur eine einzige Verbindung, eine Aethersäure, erzeugt ohne gleichzeitige Bildung von dem neutralen Aether der Schwefelsäure, welcher unter jenen Bedingungen nicht entsteht. Demnach vermindert sich der Säuretiter nur um 29,5 p.C.

Aber wenn auch die Grenze nicht dieselbe ist, so bleiben doch die allgemeinen Erscheinungen bei der Verbindung dieselben. Zwischen den vier Körpern: Säure, Alkohol, Aethersäure und Wasser stellt sich, ich wiederhole es, ein gewisses Gleichgewicht her. Die Verhältnisszahlen dieses Gleichgewichts scheinen nicht durch die Temperatur beeinflusst zu werden, wenigstens so lange nicht neue Verbindungen, wie gewöhnlicher Aether und ölbildendes Gas entstehen. In der That fand ich als Grenze der Reaction gleicher Aequivalente bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Wochen 59 p.C. Aetherschwefelsäure; anderseits erhielt ich 56 p.C. davon beim



Erhitzen auf 100° nach wenigen Stunden. Liess sich auch die absolute Gleichheit der Grenzwerte wegen der langsamen Bildung des gewöhnlichen Aethers nicht nachweisen, so weist doch die Analogie der von den organischen Säuren gebildeten Aether, ebenso wie jene Zahlen auf die Gleichheit der Grenzwerte hin.

Die Grenze des Gleichgewichts, d. h. das Mengenverhältniss der Aetherschwefelsäure hängt gleichmässig ab von dem Mengenverhältniss der vier Stoffe. Insbesondere zersetzt das Wasser bei längerer Berührung die Aetherschwefelsäure. Demgemäss erniedrigt ein Ueberschuss von Wasser die Grenze der Aetherificirung und verlangsamt auch die Vereinigung selbst, wie folgende Zahlen beweisen:

Zusammensetzung des Gemisches:



	40 Stunden	90 Stunden	20 Tage	147 Tage
1)	56,0	57,4	59,0	58,8
2)	13,2	21,2	41,2	54,8

Alkohol mit 25 p.C. Wasser lieferte nach einem Monat nur 8 p.C. Aetherschwefelsäure.

So hemmt die Gegenwart des Wassers die Vereinigung der Schwefelsäure mit Alkohol. Umgekehrt bewirkt Zusatz von Wasser zu bereits gebildeter Aetherschwefelsäure oder zu einem ätherschwefelsauren Salz Zersetzung unter Rückbildung von Alkohol und Säure; sie erfolgt in der Kälte langsam, schnell bei 100°, und ist in allen Fällen unausbleiblich wie bei allen andern Aethern, weil es sich um ein Gleichgewicht zwischen entgegengesetzten gleich nothwendigen Vorgängen (*entre des actions opposées, également necessaires*) handelt. Das sind die Hauptbedingungen für die Bereitung und das Aufbewahren der ätherschwefelsauren Salze.

Endlich ist zu beachten, dass die Zersetzung der Lösungen der ätherschwefelsauren Salze viel langsamer

---

<sup>1)</sup> Zu jenen Versuchen diente die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure, welche bekanntlich  $\frac{1}{2} HO$  mehr enthält.

erfolgt, als die der Aetherschwefelsäure selbst. Wegen dieser langsamen Zersetzung können die Lösungen der ätherschwefelsauren Salze zur Krystallisation eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen. Aber zu lange darf das Salz nicht in Lösung bleiben.

Die Zersetzung der gelösten ätherschwefelsauren Salze ist eigenthümlicher Art. Ein Mal begonnen, schreitet sie mehr und mehr fort, weil die gebildete Schwefelsäure eine äquivalente Menge der Basis an sich reisst und eine äquivalente Menge Aetherschwefelsäure frei macht, welche letztere viel rascher durch Wasser zersetzt wird, als die neutralen ätherschwefelsauren Salze. Jedes Aequivalent Aetherschwefelsäure, welches sich beim Eindampfen, wobei der Alkohol fortgeht, zersetzt, liefert zwei Aequivalente freier Schwefelsäure, welche durch Einwirkung auf gelöstes ätherschwefelsaures Salz wieder zwei Aequivalente Aetherschwefelsäure in Freiheit setzen. Diese zerlegen sich ihrerseits durch die Einwirkung des Wassers in vier Aequivalente freier Schwefelsäure, und so schreitet die einmal begonnene Reaction in geometrischer Progression rasch fort.

Dieser Process vollzieht sich ebensowohl beim Erhitzen der Lösungen der ätherschwefelsauren Salze, wie beim blossen Aufbewahren derselben, im letzteren Falle zwar viel langsamer, aber doch unausbleiblich.

Es empfiehlt sich deshalb, die Lösungen der ätherschwefelsauren Salze beim Verdampfen oder beim Aufbewahren neutral oder schwach alkalisch zu halten. Man erreicht das (bekanntlich! D. Red.) durch Zusatz von etwas neutralem oder saurem kohlen-sauren Salz, welches nachher beim Krystallisiren in der Mutterlauge bleibt. Die Anwesenheit des alkalischen Salzes verlangsamt die Zersetzung, ohne sie jedoch ganz zu verhindern.

Sind die neutralen krystallisirten ätherschwefelsauren Salze beständig? Ich weiss nicht, was geschähe, wenn die Krystalle wasserfrei, d. h. frei von Krystallwasser wären; aber das hat sich auf keine Weise bewerkstelligen lassen. Alle ätherschwefelsauren Salze enthalten

Krystallwasser<sup>1)</sup>, und alle erleiden nach kürzerer oder längerer Zeit Zersetzung, nach Wochen, Monaten, manchmal nach einigen Jahren, wovon ich Beispiele gesehen habe.

Die Veränderung der Krystalle nimmt immer denselben Verlauf: einige Krystalle fangen an zu verwittern, sie werden sauer, und die ganze Masse ist dann in kurzer Zeit zersetzt. Was die Natur der Producte betrifft, so wird die Zersetzung durch die Gegenwart der concentrirten Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure weiter beeinflusst. Doch will ich hierbei nicht verweilen.

Der Mechanismus dieser Zersetzung scheint mir von der chemischen Thätigkeit des Wassers abzuhängen. Er wird in Bewegung gesetzt durch eine wenn auch noch so geringe Abscheidung von Krystallwasser, welches durch Verwitterung frei wird.

So lange die Krystalle ihre chemische Natur und ihren festen Zustand unverändert besitzen, sind sie beständig. Aber die geringste Menge Krystallwasser, welches daraus durch Verwittern frei wird, greift die benachbarten Krystalle an; es macht daraus nach einiger Zeit Schwefelsäure frei und leitet so den Kreislauf successiver Zersetzungen ein, wie ich vorhin den Vorgang bei den Lösungen dargestellt habe.

Ich glaube nicht, dass dieser Zersetzungsprocess ganz zu verhüten ist, aber man kann ihn beträchtlich verlangsamten dadurch, dass man die von Mutterlauge ganz befreiten Krystalle an einem Orte von constanter Temperatur aufbewahrt.

---

<sup>1)</sup> Sollte Herrn Berthelot wirklich unbekannt sein, was jeder Anfänger weiss, durch dessen Hände einmal ätherschwefelsaure Verbindungen gegangen sind, dass das in Tafeln krystallisirende gewöhnliche Kalisalz kein Krystallwasser enthält, und dass verschiedene andere Salze, welche mit Wasser krystallisiren, dasselbe bei vorsichtigem Erhitzen abgeben, ohne sonst Veranlassung zu erleiden? So grosse Unerfahrenheit darf man einem Mitgliede der Pariser Akademie der Wissenschaften doch kaum zutrauen. (D. Red.)

---

## Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von

H. Kolbe.

Die Leser dieses Journals werden sich wundern, dass ich vorstehend eine Abhandlung in Uebersetzung zum Abdruck gebracht habe, welche, wenn sie nicht mit dem Namen Berthelot unterzeichnet wäre, man versucht sein würde, für die Erstlingsarbeit eines ungeübten und unerfahrenen jungen Chemikers zu halten. Diese Abhandlung ist im diesjährigen Aprilheft des Bulletin de la Société chimique de Paris ohne jegliche Bemerkung der Redaction veröffentlicht, woraus man folgern muss, dass Keiner aus dem zahlreichen Redactionscomité gegen Form und Inhalt derselben etwas einzuwenden gehabt hat.

Wenn ich es nun unternehme, dieselbe hier zu kritisiren, so werden diejenigen, welche die Chemie wie die Wissenschaft überhaupt als internationales Gemeingut ansehen, mir dazu gewiss das Recht nicht absprechen. Weit eher möchte mich ein Tadel von denen treffen, welche mit Wurtz die Chemie für eine französische Wissenschaft halten, und mir damit etwa die Befugniss absprechen könnten, jenes Elaborat von Berthelot mit einem andern als dem national-französischen Maassstab zu messen. Da ich diesen Standpunkt nicht theile, so darf ich mir wohl erlauben, die Aufmerksamkeit der Chemiker für einen Augenblick auf Berthelot's in Rede stehende Abhandlung über die ätherschwefelsauren Salze zu lenken, die ich möglichst wort- und inhaltgetreu ins Deutsche übertragen habe.

Diejenigen, welche mir etwa den Vorwurf machen wollen, es sei schlecht übersetzt, die Darstellung sei breit, ungeübt, und der geringe Gedankengang bewege sich unter häufigen Wiederholungen derselben Sätze im Kreise herum, bitte ich die Originalabhandlung zu studiren; sie werden dann finden, dass im Original die formale Be-

handlung des Gegenstandes noch breiter, mangelhafter und unklarer ist, als die deutsche Uebersetzung lautet.

Was den materiellen Inhalt der Abhandlung betrifft, so ist darin manches Neue und manches Wahre enthalten, nur ist das Neue nicht wahr und das Wahre nicht neu.

Neu, aber nicht wahr, ist u. A. die Behauptung, dass alle ätherschwefelsauren Salze Krystallwasser enthalten und nicht frei davon zu bekommen seien, mit welcher falschen Annahme die ganze Argumentation über die Ursache der freiwilligen Zersetzung aller ätherschwefelsauren Salze zusammenbricht.

Wahr, aber nicht neu, vielmehr dem chemischen Schüler schon aus den Lehr- und Handbüchern bekannt, ist das von Berthelot aufgefrischte und angeblich neu entdeckte Verhalten von Schwefelsäure zu Alkohol bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Mischungsverhältnissen, sowie u. A. auch die Erfahrung, dass die Alkalisalze der Aetherschwefelsäure und die der alkalischen Erden bedeutend an Beständigkeit gewinnen, wenn man dieselben schwach alkalisch hält.

Diese letztere Angabe habe ich schon im Jahre 1850 im Supplementbände des chemischen Handwörterbuchs, S. 52, gemacht, und Gerhardt führt sie wenige Jahre später in seinem *Traité de Chimie organique* 2, 293 als von mir herrührend auf. Wenn ich nicht irre, ist jene Thatsache zuerst von Bunsen aufgefunden, der aber Nichts darüber veröffentlicht hat, und als dessen Assistent im Jahre 1844 ich davon Kenntniss erhielt.

Was nun Berthelot's Mittheilungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol unter verschiedenen Bedingungen und über die der Bildung von Aetherschwefelsäure günstigsten Verhältnisse betrifft, so ist es wahrlich kaum glaublich, dass demselben die den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Millon unbekannt geblieben sei, welche derselbe im Jahre 1847 in den *Annales de Chimie et de Physique* [3] 19, 227 veröffentlicht hat, und welche im Wesentlichen von da in verschiedene grössere Lehr- und Handbücher übergegangen

ist. Besonders ausführlich finden sich die Resultate der Millon'schen Arbeit in Gerhardt's *Traité de Chimie organique* (1854) 2, 292 dargelegt.

Es kann bei der grossen Masse des zu beherrschenden Materials einem Chemiker leicht begegnen, dass er bei seinen Untersuchungen einmal eine wichtige, vor ihm von einem Andern festgestellte Thatsache übersieht, aber dass Berthelot von Millon's Arbeit über die Aetherschwefelsäure, deren Ergebnisse, wie schon gesagt, längst in die chemischen Lehrbücher übergegangen sind, keine Kenntniss gehabt haben sollte, ist unbegreiflich.

Berthelot ist bezüglich der höchsten Menge Aetherschwefelsäure, welche man aus Alkohol und Schwefelsäure gewinnen kann, nicht zu gleichem Resultat gelangt, wie Millon. Er giebt an, im günstigsten Falle davon nur 59 p.C. der angewandten Schwefelsäure gewonnen zu haben, während Millon 77 p.C. erhielt. Welches Ergebniss das genauere und richtige ist, wird durch neue Versuche festzustellen sein; man wird am Sichersten gehen, wenn man die Ausbeute an reinem, aus heissem Alkohol krystallisirtem ätherschwefelsaurem Kali durch Wägung feststellt.

Da ich glaube, dass es Manchem erwünscht ist, die frühere Arbeit Millon's mit der von Berthelot über denselben Gegenstand gleich hier vergleichen zu können, so lasse ich die erstere in getreuer Uebersetzung folgen. Man wird beim Lesen derselben zugleich angenehm berührt durch die Einfachheit und Klarheit der Darstellung, in welcher Beziehung sie gegen Berthelot's Abhandlung sehr vortheilhaft absticht.

## Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen der chemischen Affinität;

von

E. Millon.<sup>1)</sup>

### Alkohol und Schwefelsäure.

Vor einigen Jahren (vor dem Jahre 1847; D. Red.) machte ich bei Darstellung der Aetherschwefelsäure eine Beobachtung, welche mich zu einer Reihe weiterer Versuche veranlasste. Ich fand nämlich, dass beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure und starkem Alkohol in einem mit Kältemischung umgebenen Platingefäss und bei nachherigem Neutralisiren des Gemisches, die Lösung keine Spur von Aetherschwefelsäure enthielt.

Eben dies veranlasste mich zu weiteren Versuchen darüber, unter welchen Bedingungen die Bildung der Aetherschwefelsäure erfolge, und ich fand bald, dass dieselbe von mehreren Umständen abhängt: 1) von dem Verhältniss, in welchem Alkohol und Schwefelsäure gemischt werden; 2) von der derselben zugeführten Wärme; 3) von der Erwärmung beider Flüssigkeiten im Augenblicke ihrer Mischung; 4) von der Zeit, wie lange Alkohol und Schwefelsäure in Berührung bleiben.

Um diese Einflüsse einzeln zu studiren, habe ich zuerst die Schwefelsäure und den Alkohol von bestimmter Zusammensetzung angewandt, und zwar die Schwefelsäure als einfaches Hydrat  $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ <sup>2)</sup> und den Alkohol als absoluten:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  oder einfach gewässerten  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{HO}$ .

---

<sup>1)</sup> Diese kleine Abhandlung hat Millon im Jahre 1847 in den *Annales de Chimie et de Physique* [3] 19, 227 veröffentlicht. — Weshalb ich dieselbe jetzt nach 26 Jahren an dieser Stelle reproducire findet sich am Schluss der vorigen Abhandlung bemerkt.

<sup>2)</sup> In dieser Abhandlung gilt die Schwefelsäure noch als einbasische Säure und gelten überhaupt noch die alten Atomgewichte für Schwefel, Kohlenstoff, Sauerstoff etc. (D. Red.)

## 270 Millon: Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen

Ich bemerke gleich hier, dass dieser Wassergehalt auf den Verlauf der Reaction keinen Einfluss ausübt.

Um die Menge der gebildeten Aetherschwefelsäure zu bestimmen, mischt man eine ebenso grosse Menge Schwefelsäure, wie dem Alkohol zugefügt ist, mit destillirtem Wasser, und fügt überhaupt so viel Wasser hinzu, dass beide Mischungen das gleiche Volumen haben. Man entnimmt darauf beiden Flüssigkeiten mit einer graduirten Pipette die gleiche Menge, und sättigt eine nach der andern aus einer Bürette mit einer Alkalilösung. Die Differenz zwischen den verbrauchten Mengen des Alkalis lässt die Menge der mit dem Alkohol verbundenen Schwefelsäure leicht finden. Denn die in Aetherschwefelsäure umgewandelte Schwefelsäure sättigt halb so viel Basis, als die wässrige Schwefelsäure.

Beim Vermischen gleicher Aequivalente von Schwefelsäure (einbasischer, d. Red.) und absolutem oder einfach gewässertem Alkohol beobachtet man Folgendes:

Wird der Alkohol stark erkältet und dann nach und nach unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure vermischt, so erfolgt keine chemische Vereinigung. Die Schwefelsäure behält ihre ursprüngliche Sättigungscapazität, und wenn man Sorge trägt, dass die Mischung constant mit Eis abgekühlt bleibt, so hält sich der Titer der Flüssigkeit selbst mehrere Tage lang unverändert. — Aber eine Temperaturerhöhung auf  $+ 10^{\circ}$  bis  $+ 15^{\circ}$  genügt, um den Titer zu mindern, und nach drei bis vier Tagen lässt sich so die Bildung von 77 p.C. Aetherschwefelsäure constatiren. Man gewinnt also ohngefähr drei Viertel der angewandten Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure umgewandelt.

Diese Menge kann nicht überschritten werden. Sie bleibt nach mehreren Monaten dieselbe und wird auch nicht durch stärkere Erwärmung des Gemisches erhöht. — Niemals erhält man bei Anwendung gleicher Aequivalente Schwefelsäure und Alkohol mehr als 77 p.C. Aetherschwefelsäure. Diese Menge ist, wie sich ergeben, überhaupt die höchstmögliche.



Die Erzeugung dieser 77 p.C. Aetherschwefelsäure, welche bei einer Temperatur von 10 bis 15° mehrere Tage Zeit erfordert, geschieht bei 30 bis 35° in wenigen Stunden, und in einigen Minuten, wenn man die Mischung im Wasserbad erhitzt, augenblicklich, wenn man die ganze Menge Alkohol auf einmal in die Schwefelsäure giesst, wobei starke Erhitzung erfolgt.

Bei jener Bildung der Aetherschwefelsäure sind also drei Quellen chemischer Wirkung äquivalent: nämlich die Zeit, die zugeführte Wärme und die Selbsterhitzung der Mischung. Ich habe wiederholt die Wirkung des Lichtes zu Hülfe genommen, aber selbst das directe intensive Sonnenlicht hat die Bildung der Aetherschwefelsäure niemals beschleunigt.

Das Gemisch von 2 Aequivalenten Alkohol mit 1 Aeq. Schwefelsäure verhält sich genau so wie die erstere Mischung. Der Einfluss von Zeit und Wärme ist der nämliche. Die Ausbeute an Aetherschwefelsäure ist aber etwas geringer, sie beträgt nur 73 bis 74 p.C. Auch diese Mischung verhält sich gegen Licht indifferent.

Anders verläuft die Sache bei Anwendung von 2 Aequivalenten Schwefelsäure auf 1 Aeq. Alkohol. Immer entsteht Aetherschwefelsäure, und die relative Menge derselben bleibt immer dieselbe, gleichviel ob man die Säure in den Alkohol oder den Alkohol in die Säure giesst, ob man beide in metallenen oder anderen Gefässen mischt, ob man diese abkühlt oder nicht. Aber auch hier tritt nicht aller Alkohol mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung. Die Reaction verbreitet sich nur auf die Hälfte des Gemisches, es lassen sich so nur 54 p.C. Aetherschwefelsäure und auch dann nicht mehr davon erzeugen, wenn man das Gemisch längere Zeit stehen lässt, noch wenn man es mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Bei diesem Erhitzen ändert sich das Volumen der Flüssigkeit fast gar nicht; es muss daher der Alkohol, welcher nicht in Aetherschwefelsäure übergegangen ist, durch eine eigenthümliche andere Affinität festgehalten werden.

Diese allmähliche Bildung der Aetherschwefelsäure dürfte manche der alten Vorschriften rechtfertigen, denen die Alchemie grosse Beachtung schenkt, und wovon auch die Pharmacie unter ihren Ueberlieferungen Fälle wird aufweisen können. Sie beweist uns die Continuität der chemischen Wirkung unter Umständen, wo wir eine unmittelbare und augenblickliche Action zu sehen gewohnt sind. Ich bin überzeugt, dass diese langsame Vereinigung zweier Flüssigkeiten nach der Mischung, nicht eine vereinzelte Thatsache bleiben wird; man wird finden, dass noch andere Flüssigkeiten, die mit einander vermischt sind, mit der Zeit auf einander einwirken. Man wird voraussichtlich da selbe bei Lösungen von festen und absorbirten gasförmigen Körpern beobachten. . . . .

---

## Ueber den Kjerulfin, eine neue Mineralspecies von Bamle in Norwegen;

von

**Franz v. Kobell.**

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Classe der Bayerischen Akademie der Wissenschaften vom 1. März 1873.)

Es ist mir von Herrn Apotheker C. N. Rode zu Porsgrund in Norwegen durch Vermittelung des Herrn Dr. Wittstein ein Mineral zugeschiedt worden, welches Herr Rode als eine neue, wesentlich aus phosphorsaurer Magnesia bestehende Species bestimmt und Kjerulfin (nach dem norwegischen Mineralogen und Geologen Kjerulf) getauft hat. Es kommt zu Bamle in Norwegen vor. Herr Rode hat den Wunsch geäußert, dass ich eine Analyse dieses Minerals vornehme, und ich habe dem gerne entsprochen, da wir ausser dem höchst seltenen Wagnerit kein ähnliches Magnesiaphosphat kennen.

Das Mineral kommt derb vor mit unvollkommener, fast nur bei Kerzenlicht bemerkbarer Spaltbarkeit nach zwei Richtungen, welche annähernd einen rechten Winkel zu bilden scheinen. Der Bruch ist uneben und splittig.

Es ist fettglänzend (gleichet manchem Eläolith) von blasserother Farbe, in dünnen Stücken durchscheinend. Das spec. Gew. ist 3,15. Die Härte 4—5. Erwärmt zeigt es schwache Phosphorescenz mit weisslichem Schein.

Vor dem Löthrohr schmilzt es ziemlich leicht, etwa 3., mit etwas Blasenwerfen zu einem kleinblasigen Email.

Das feine Pulver wird von concentrirter Salzsäure in der Wärme leicht aufgelöst, etwas weniger leicht von Salpetersäure. Mit Schwefelsäure entwickelt es Flusssäure und scheidet beim Auflösen schwefelsauren Kalk ab.

Bei der Analyse wurde die Phosphorsäure aus der salpetersauren Lösung der Probe mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt und wie gewöhnlich das Präcipitat in phosphorsaure Magnesia umgewandelt, daraus die Phosphorsäure berechnet.

Zur Bestimmung der Basen wurde eine Probe mit Kieselerde gemengt und mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen, ausgelaugt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, abgedampft, wieder gelöst und nach Abscheidung der Kieselerde, aus der Lösung Thonerde mit etwas Eisenoxyd durch Aetzammoniak, dann der Kalk durch klee-saures Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

Zur Ermittlung eines etwaigen Alkaligehalts wurde eine Probe in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat eingedampft, nach Zusatz von etwas Eisenchlorid abermals mit Ammoniak gefällt, filtrirt, abgedampft, gegläht. Der Rückstand wurde mit Barytwasser behandelt, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und gegläht. In Wasser gelöst krystallisirte das Salz in Würfeln und erwies sich als Chlornatrium mit etwas Chlorkalium.

Das Fluor wurde mit dem Glasglockenapparat bestimmt, welchen ich bei der Analyse fluorhaltiger Eisenphosphate beschrieben habe.<sup>1)</sup> Der geringe Kieselerdegehalt der Proben wurde dabei berücksichtigt.

Das Resultat der Analyse war:

Phosphorsäure	42,22
Magnesia	37,00
Kalkerde	7,56 = 5,4 Calcium.
Natron mit etwas Kali	1,56 = 1,16 Natrium.
Fluor	4,78
Kieselerde	1,50
Thonerde mit Eisenoxyd	5,40
Spur von Schwefelsäure	—
	100,02.

Der wesentliche Theil der Mischung ist mit Reduction von Kalk und Natron:

	für 100 Theile	
Phosphorsäure	42,22 =	46,82
Magnesia	37,00 =	40,86
Calcium	5,40 =	5,96
Natrium	1,16 =	1,28
Fluor	4,78 =	5,28
	90,56 =	100,00.

Daraus ergibt sich die Formel

$2 \text{Mg}_2\text{P} + \text{CaF}$ , ein kleiner Theil Ca durch Na vertreten.

Nach dieser Formel berechnet sich:

Phosphorsäure	47,17
Magnesia	39,88
Calcium	6,64
Fluor	6,31
	100,00.

Herr Wittstein, welcher das Mineral auch analysirte, ist zu einer ähnlichen Formel gelangt.

Der Kjerulfins steht in der Mischung dem Wagnerit sehr nahe, doch enthält dieser mehr Fluor und kein oder

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 92, 7.

sehr wenig Calcium. Die salzsaure, etwas concentrirte Lösung des Kjerulfin giebt mit Schwefelsäure sogleich ein starkes krystallinisches Präcipitat von Gyps, während vom Wagnerit kein oder erst nach einiger Zeit ein Präcipitat erfolgt.

## Ueber den Wagnerit;

von Demselben.

Der Wagnerit ist von Fuchs zuerst als eine eigenthümliche Species erkannt und analysirt worden. Später hat Rammelsberg die Analyse nach einer correcteren Methode wiederholt. Die Analysen gaben:

	Fuchs.	Rammelsberg.
Fluor	6,17	9,86
Phosphorsäure	41,73	40,61
Magnesia	46,66	46,27
Kalkerde	—	2,38
Eisenoxydul	4,50	4,59
Manganoxydul	0,45	—
	<u>99,51</u>	<u>103,21.</u>

Aus der Analyse von Fuchs habe ich die Formel  $MgFl + Mg_3P$  abgeleitet und ist diese auch von Rammelsberg<sup>1)</sup> für seine Analyse angenommen worden. Danach ist die Mischung:

Fluor	11,73
Phosphorsäure	43,82
Magnesia	37,04
Magnesium	<u>7,41</u>
	<u>100,00.</u>

Die Untersuchung des Kjerulfin, der dem Wagnerit sehr nahe steht, veranlasste mich, auch diesen noch einmal zu analysiren.

<sup>1)</sup> Handbuch der Mineralchemie S. 350.

Ich benützte dazu ein Exemplar, welches Herr Lettsom vom Fundort (Kadelgraben bei Werfen im Salzburg'schen) selbst geholt und mir freundlichst übergeben hatte. Es war ein derbes Stück mit parallel verwachsenen, stark nach der Länge gestreiften Prismen. An ein paar kleinen Flächen konnte ein Winkel von  $120^{\circ} - 121^{\circ}$  annähernd gemessen werden, auch unvollkommene Spaltbarkeit nach diesem Prisma war bemerkbar. Levy giebt den Winkel zu  $120^{\circ} 25'$  an und auch ein anderes Prisma von  $90^{\circ} 25'$ , welches von Fuchs erwähnt ist (mit etwa  $94^{\circ}$ ). Spaltbarkeit nach letzterem Prisma, welche Fuchs angiebt, konnte ich nicht bemerken.

Ich fand auch die Schmelzbarkeit des Minerals nur 3,5 oder etwas höher liegend, Fuchs bezeichnet es als sehr schwer schmelzbar. Meine Probe war von rosenrother Farbe und verändert der etwas höhere Gehalt an Eisenoxyd vielleicht den Schmelzgrad. Die feinpulverisirten Proben lösten sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bei anhaltendem Kochen vollkommen auf.

Es wurden mehrere Detailanalysen angestellt. Die Phosphorsäure wurde aus der salpetersauren Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt und weiter aus der dargestellten phosphorsauren Magnesia bestimmt.

Eine Probe wurde, mit Kieselerde gemengt, mit kohlen-saurem Natron-Kali zersetzt, ausgelaugt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nach Abscheidung der Kieselerde, Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak gefällt, dann der Kalk mit klee-saurem Ammoniak und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak nach bekanntem Verfahren.

Zur Bestimmung eines etwaigen Alkaligehaltes wurde eine Probe in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft und mit Baryterdehydrat und Barytwasser behandelt, der Baryt mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockene eingedampft, die Salzmasse geglüht, abermals mit Barytwasser wie vorher behandelt und schliesslich das mit Salzsäure befeuchtete und geglühte Salz als Chlornatrium mit etwas Chlorkalium erkannt.

Zur Bestimmung des Fluor wurde die mit Kieselerde gemengte Probe wie oben zersetzt, ausgelaugt, wie üblich aus der neutralisirten Lauge durch Chlorcalcium, Phosphorsäure und Fluor gefällt, gewogen, mit Schwefelsäure zersetzt, der schwefelsaure Kalk gewogen, die Phosphorsäure durch Magnesiumsalz gefällt etc.

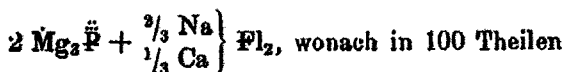
Das Resultat der Analyse war:

Phosphorsäure	40,30	
Magnesia	32,78	
Kalkerde	2,24	= Calcium 1,6
Natron mit etwas Kali	5,12	= Natrium 3,5
Eisenoxyd	8,00	
Thonerde	1,11	
Fluor	10,00	
Wasser	0,50	
	<hr/>	
	100,05.	

Das Eisenoxyd ist zu einem kleinen Theil auf Oxydul zu reduciren. Die wesentliche Mischung ist, Kalk und Natron als Calcium und Natrium gerechnet:

		für 100 Theile
Phosphorsäure	40,30	45,70
Magnesia	32,78	37,18
Natrium	3,50	3,97
Calcium	1,60	1,81
Fluor	10,00	11,34
	<hr/>	
	88,18	100,00.

Nimmt man das Calcium als isomorphen Vertreter von Natrium, so passt für die Mischung nahezu die Formel  $2 \text{Mg}_2 \overset{\ddot{\text{P}}}{\text{P}} + \text{RFl}_2$ , speciell für obige Mischung

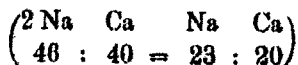


Phosphorsäure	44,10
Magnesia	37,27
Natrium	4,76
Calcium	2,07
Fluor	11,80
	<hr/>
	100,00.

Nach den neueren Zeichen ist für Na das Doppelatom Na zu setzen. A. Streng hat an den Feldspäthen die

## 278 Laspeyres: Hygrophilit, ein neues Mineral

Vertretung von Ca und Na, wie sie schon früher angenommen wurde, speciell nachgewiesen.<sup>1)</sup> Es ist nach ihm eine polymere Isomorphie und das ist allerdings der Fall, wenn man sich auf die neueren Mischungsgewichte bezieht, mit den älteren ist es monomerer Isomorphismus



Weder Fuchs noch Rammelsberg haben einen Alkaligehalt im Wagnerit angegeben und geht aus der Beschreibung ihrer Analysen hervor, dass sie auch nicht nach einem solchen gesucht haben. Es ist dann ein Uebersehen des Alkali bei solchen Verbindungen um so leichter möglich, als deren Analysen ohnehin statt eines Verlustes gewöhnlich einen Ueberschuss geben.

---

## Hygrophilit, ein neues Mineral in der Pinit-Gruppe;

von

H. Laspeyres in Aachen.

(Hiersu eine Tafel.)

In den Quarzsandsteinen und Kieselconglomeraten des unteren Unterrothliegenden<sup>2)</sup> von Halle a. d. Saale findet sich, besonders häufig und rein in den Grubenbauen zwischen dem Perlberg- und Catharina-Schachte der königlichen Steinkohlengruben bei Wettin, meist in kleinen, schiefrigen, isolirten, unregelmässigen, bis kopfgrossen Nestern oder Schweifen ein berggrünes, steinmarkartiges Mineral. Dasselbe hat mit vielen bekannten Mineralien

---

<sup>1)</sup> Leonhard's Jahrbuch für Mineralogie 1865. S. 433. Später hat Streng diese Vertretung auf die Atomgruppen  $\overset{\text{Na}}{\text{Ca}}_2 \overset{\text{Na}}{\text{Al}}$  und  $\overset{\text{Na}}{\text{Na}}_2 \overset{\text{Na}}{\text{Si}}_2$  bezogen. Jahrb. 1871. S. 601.

<sup>2)</sup> Leonhard, neues Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1873. 158.



viele Eigenschaften gemein, mit keinem wollte es aber in allen übereinstimmen; ich entschloss mich deshalb zu einer näheren Untersuchung, zu einer chemischen Analyse desselben. Da diese Untersuchungen manches Neues und Interessantes bieten dürften, und da ich nach denselben das Mineral als eine selbstständige und neue Art einer bekannten, grösseren Gruppe aufzufassen mich berechtigt halte, trage ich kein Bedenken, die einschlagenden Beobachtungen mit den nöthigen Belegen hiermit der Veröffentlichung zu übergeben.

Ich werde zuerst die physikalischen Eigenschaften des Minerals besprechen.

Die derben Partien sind stets gleichmässig dicht an allen Theilen aber nicht amorph, sondern kryptokrystallinisch-schuppig. Das erkennt man schon an dem geringen Schimmer der Bruchfläche, wenn man das im Schatten matt erscheinende Mineral im grellen Sonnenlichte mit blossem Auge oder noch besser mit der Lupe betrachtet.

Am besten überzeugt man sich aber davon mittelst des Mikroskopes.

Bringt man unter dasselbe, da sich das Mineral wegen seiner Weichheit und seines eigenthümlichen bolartigen Verhaltens zu Wasser nicht schleifen lässt, dünne Splitter desselben, die man sich wegen des feinsplitterigen Bruches leicht verschaffen und in Balsam einbetten kann, so überzeugt man sich schon bei 140maliger Vergrösserung besonders bei gekreuzten Nicols von dem Vorhandensein eines krystallinisch-körnig-schuppigen Aggregates einer doppelt lichtbrechenden Substanz. Viele Schuppen zeigen monotome Spaltbarkeit von grosser Vollkommenheit, und lichte Interferenzfarben, die sich mit dem Drehen des Analysators ändern. Durch Pulvern oder durch Berührung mit Wasser kann man die Adhäsion der einzelnen Schuppen aneinander aufheben und diese in Balsam gebracht, mehr oder weniger isolirt unter dem Mikroskope betrachten. Dann überzeugt man sich noch besser von der krystallinisch-schuppigen Textur, von der monotomen Spaltbarkeit der Schuppen parallel ihrer Tafelene und

von der Doppelbrechung, die man an so winzigen Individuen allerdings nicht näher studiren kann. Ganz fein gepulverter Gypsspath oder Glimmer sieht unter dem Mikroskope in diesen Beziehungen gerade so aus.

Eine Vermehrung der Vergrößerung ist nicht anzuwenden, weil man dadurch sowie durch den Polarisationsapparat das Licht zu sehr schwächt, um die gegen Gesteinsschliffe dicken Splitter noch beobachten zu können. Bei diesen Betrachtungen sieht man auch sofort, dass die Substanz im Wesentlichen eine homogene, gleichartige Masse, also ein Mineral, kein Gemenge von Mineralien ist, weil dieselbe an allen Stellen ganz genau gleich erscheint. Das hatte ich auch schon vorher durch die chemische Analyse ermittelt, denn dieselbe ergab bei ganz aufgeklärter Substanz genau dieselben Resultate, als bei theilweiser Lösung in Salzsäure. Allein das Mineral ist nicht absolut rein, sondern mikroskopisch und zum Theil auch makroskopisch verunreinigt, wodurch die Färbung desselben bedingt und modificirt wird.

Die Farbe ist in der Regel eine gleichmässige, licht grüngraue oder berggrün mit einem geringen Stiche in das Gelbliche. Hie und da erblickt man jedoch etwas dunklere und grauere Adern und Flecken, die, wie die Lupe zeigt, durch Anhäufung ganz winziger, z. Th. mikroskopisch-kleiner Krystalle und Körner von Schwefelkies (vielleicht auch z. Th. Bleiglanz) erzeugt werden, und auch isolirt im Mineral nicht selten liegen, jedoch in keiner Weise, wie ich nachweisen konnte, so zahlreich, um irgend wie von Einfluss auf die Resultate der chemischen Analyse zu sein, sobald man möglichst davon freie Stücke zur Letzteren auswählt. Die mikroskopischen Einschlüsse von Schwefelkies (z. Th. Bleiglanz?) erscheinen bei 140maliger Vergrößerung als opake, also im durchgehenden Lichte schwarze Körnchen; bei 450maliger Vergrößerung im reflectirten Lichte oder bei seitlicher Beleuchtung als gelbe und braune metallglänzende Krystalle ( $\infty O \infty$  und  $\infty O \infty . O$ ) immer noch von der scheinbaren Grösse eines Nadelstiches.

Die Ursache der allgemeinen grünen Färbung des Minerals erkennt man ebenfalls unter dem Mikroskope. Schon bei 140facher Vergrößerung löst sie sich auf, d. h. man sieht die Hauptmasse der Substanz vollständig homogen, farblos und wasserklar, aber darin, meist ganz gleichmässig vertheilt, zahllose winzige grüngraue Pünktchen. Viel seltner und oft fehlend sind grössere gleichfarbige oder lauchgrüne dunklere Flecken, entstanden aus localer Anhäufung solcher Pünktchen. Bei 450facher Vergrößerung erscheinen diese isolirten oder gehäuften Pünktchen als ganz kleine, meist kugelfunde und gleichgrosse Poren und an ihrer Oberfläche mit einer ziemlich dunklen grüngrauen Haut bedeckt. Sie durchschwärmen zu Milliarden meist ganz gleichmässig das Mineral. Ob die Poren mit Gas oder mit Flüssigkeit erfüllt sind, lässt sich aus Mangel an beweglichen Luftblasen in den Poren nicht ermitteln. Auch ist mir zur Zeit die Anwendung einer stärkeren Vergrößerung nicht möglich, weil alle meine Deckgläschen sich zu dick erwiesen für das schärfere Hartnack'sche Objectiv. Bei auffallendem Lichte erkennt man ebenfalls sehr gut die Kugelgestalt der Poren; nur erscheinen sie dann wegen der Lichtreflexion licht grüngrau auf etwas dunklerem Grunde.

Da die eigentliche Masse des Minerals unter dem Mikroskope ganz farblos und klar erscheint, die Analyse aber einige Procent Eisenoxydul nachweist, so liegt die Vermuthung nahe, dass die grüne Farbe von einem Eisenoxydulsilicat herrührt, welches sich an der Oberfläche der Bläschen abgeschieden hat, sei es bei der Bildung des Minerals oder durch spätere Imprägnation.

Das Mineral ist ferner kantendurchscheinend, matt dem blossen Auge, unter der Lupe und im Sonnenlichte schwach schimmernd mit fettigem Glanze, im Striche etwas fettglänzend und grünlichweiss wie Talk, im Bruche eben und sehr feinsplitterig, im Grossen mit deutlicher schiefrieger Structur, was eine theilweise parallele Lage der mikroskopischen Schüppchen andeutet, die man auch mit dem Mikroskope in jedem Splitter sieht. Die Härte

## 282 Laspeyres: Hygrophilit, ein neues Mineral

beträgt 2 bis 2,5, d. h. das sehr milde Mineral ritzt den Gyps nur nach gewissen Richtungen gut, den Kaliglimmer gar nicht mehr.

Das Volumgewicht des feinen Pulvers bestimmte ich im Pyknometer bei 18° zu 2,670. Es fühlt sich das Mineral wie Magnesia-Hydrosilicate stark fettig an und in Folge einer starken Hygroskopie adhärirt es an der Zunge und feuchten Körpern. Beim Erhitzen im Kolben zerknistert es etwas und giebt reichlich Wasser. Bis zur schwachen Rothgluth erhitzt bräunt, resp. schwärzt es sich, wird aber dabei nur ganz wenig härter. Bei stärkerer Gluth wird es wieder heller, nämlich röthlich- oder gelblich-weiss durch Oxydation des Eisenoxyduls und nimmt dabei die Härte 4 bis 5 an. Noch stärker erhitzt schmilzt es in der Bunsen'schen Lampe etwas schwerer wie Natrolith und wenig leichter als Granat zu weissem, blasigem Email, das mit Kobaltsolution blau wird.

Am auffallendsten ist das Verhalten des Minerals zum Wasser und zu Wasserdampf, was ich durch den gewählten Namen habe ausdrücken wollen.

Berührt man es nämlich mit feuchten Fingern oder mit der Zunge, so haftet es stark daran und wird momentan weiss, weil sich von seiner Oberfläche zahllose Schuppehen ablösen, die theils an der Zunge theils an der Oberfläche des Minerals kleben bleiben. Legt man ein Stückchen in Wasser, so wird es sofort weiss; es blättern sich schnell die feinsten Schuppehen los, das Wasser tritt zu einer neuen Oberfläche, blättert auch diese ab und so folgt Haut auf Haut, dabei blättert sich unter Entwicklung von Gasblasen, welche aus dem Zusammenfluss derjenigen mikroskopischen, danach nicht mit Flüssigkeit erfüllten Poren entstehen dürften, welche beim Aufblättern zerrissen werden, das Mineral auf wie ein Buch oder wie erhitzter Gypsspath und zerfällt schliesslich zu einer plastischen, weisslichgrauen, ungemein fein zertheilten sehlammigen Masse. Dieselbe, unter das Mikroskop gebracht, zeigt, dass das Mineral in Wasser sich in seine mikroskopischen, schuppigen Individuen zertheilt hat, von

denen Jedes für sich noch so aussieht wie früher im trockenen Zustande, d. h. farblos, wasserklar, doppeltbrechend, mit farbigen noch nicht zersprengten Poron erfüllt. Besonders gut treten an den auf diese Weise isolirten Schüppchen im polarisirten Lichte die Interferenzfarben hervor, weil die Schüppchen senkrecht zur Achse des Mikroskopes liegen und sich gegenseitig nicht decken.

Diese an Bol erinnernde Eigenthümlichkeit des Minerals beweist offenbar, dass die Adhäsion der einzelnen Individuen an einander geringer ist, als ihre Adhäsion zu den Wassertheilchen. Durch stärkeres Erhitzen, Glühen und Schmelzen verliert sich diese Eigenthümlichkeit gänzlich. Zu anderen Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, Aether, Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, Essigsäure u. s. w. ist die Adhäsion geringer, das Mineral bleibt in ihnen unverändert in der Form, es zerfällt nicht; nur in Ammoniak trat ein Zerfallen ein, aber sehr langsam und nur in grössere Complexe von Individuen, nicht in die einzelnen Schuppen.

Noch auffallender als das Verhalten zu Wasser ist dasjenige zu Wasserdämpfen, d. h. die hygroskopische Eigenschaft des Minerals.

Zu diesen Untersuchungen wurde gerade so wie zu den folgenden chemischen die Substanz im sog. lufttrockenen Zustande angewendet. Das Mineral hat seit 1857 in trockenen Sammlungsräumen gelegen und zwar seit drei Jahren in den ganz besonders trockenen des Aachener Polytechnikum. Dieser lufttrockene Zustand bildet also den relativen Nullpunkt für alle folgenden Angaben.

Um zu ermitteln, wie viel Wasserdampf ein Mineral als möglich feinstes Pulver zu absorbiren im Stande ist, setze ich dasselbe bei möglichster Constanz der Temperatur, von der ja allein der Feuchtigkeitsgrad der mit Wasserdampf gesättigten Luft abhängt, in die obere Hälfte eines geräumigen Glasgefässes, welches oben mittelst eines eingeriebenen Glasstöpsels luftdicht geschlossen werden kann, welches am Boden eine Lage von ausgeglühten und

ausgelaugten Stücken von Bimsstein enthält, welche halb in destillirtem Wasser liegen. Das Gefäss, in welchem sich ausserdem noch ein Thermometer befindet, enthält also vermöge der grossen Verdunstungsfläche des Wassers stets mit Wasserdampf gesättigte Luft, mithin bei constanter Temperatur stets Luft von demselben Feuchtigkeitsgrade.

Geringe Schwankungen der Temperatur im Laufe jedes Tages und auf die Länge der Zeit sind, falls man nicht geeignete Kellerräume zur Disposition hat, in denen das Wägen und Beobachten meist mit Unzuträglichkeiten verbunden ist, in den Arbeitszimmern bekanntlich nicht zu vermeiden, verursachen aber auch keine grossen Schwankungen im Feuchtigkeitsgrade der Luft, denn nach Müller's Kosmische Physik, III. Aufl. 1872. S. 637<sup>1)</sup> enthält 1 Cubikmeter mit Wasserdampf gesättigter Luft:

bei + 14 °	12,2 Grm. Wasser
„ + 15 °	19,0 „ „
„ + 16 °	19,7 „ „
„ + 17 °	14,5 „ „
„ + 18 °	15,8 „ „

Das war vermöge der Centralheizung in meinem Arbeitszimmer die im Laufe von 3 Monaten beobachtete Temperatur; meist war sie 15—16°, die niedrigeren und höheren Grade waren schnell vorübergehende Ausnahmen.

In diesem Sättigungsgefässe war nun die Aufnahme von Wasserdampf von Seiten des Pulvers (0,7037 Grm.) folgende:

#### Versuchsreihe A.

nach 1 Tagen	bei 15 °	= + 0,0255 Grm.	= + 3,624 p.C.
„ 2 „	„ 14 °	+ 0,0844 „	+ 4,898 „
„ 4 „	„ 17 °	+ 0,0399 „	+ 5,670 „
„ 5 „	„ 16 °	+ 0,0491 „	+ 6,977 „
„ 6 „	„ 12—18 °	+ 0,0525 „	+ 7,461 „
„ 7 „	„ 15 °	+ 0,0549 „	+ 7,801 „
„ 8 „	„ 14 °	+ 0,0562 „	+ 7,986 „

<sup>1)</sup> Vgl. auch Hessler, Lehrbuch der Physik, Wien 1852. S. 60. Tafel XXIV.

nach 9 Tagen bei	16°	= + 0,0580 Grm.	= + 8,884 p.C.
" 10 "	15°	+ 0,0597 "	+ 8,484 "
" 11 "	17°	+ 0,0611 "	+ 8,882 "
" 12 "	18°	+ 0,0635 "	+ 9,029 "
" 13 "	15°	+ 0,0650 "	+ 9,237 "
" 15 "	14°	+ 0,0696 "	+ 9,891 "
" 19 "	16°	+ 0,0742 "	+ 10,544 "
" 22 "	14-16°	+ 0,0808 "	+ 11,482 "
" 24 "	16°	+ 0,0936 "	+ 13,287 "
" 25 "	17°	+ 0,0945 "	+ 13,420 "
" 26 "	17°	+ 0,0958 "	+ 13,614 "
" 29 "	14°	+ 0,1151 "	+ 16,352 "
" 32 "	17°	+ 0,1219 "	+ 17,323 "
" 36 "	18°	+ 0,1209 "	+ 17,181 "
" 37 "	18°	+ 0,1134 "	+ 16,114 "

Am 32. Tage war die Sättigung erreicht und hielt sich mit geringen, den Temperaturen nahezu proportionalen Schwankungen 4 Tage lang so gut wie constant. Die plötzliche Abgabe von Wasser vom 36. zum 37. Tage kann nur Folge des zu gleicher Zeit beobachteten Sinkens der Temperatur um 2° sein.<sup>1)</sup> Das Gewicht mit Wasserdampf gesättigter Substanzen ist nämlich sehr schwankend, die kleinste Aenderung in den Umständen lässt oft Wasser wieder aus der Substanz fahren, z. B. das Danebenstellen einer nicht mit Wasser gesättigten Substanz.

Das lufttrockene Pulver des Minerals kann mithin noch 17 p.C. seines Gewichtes Wasserdampf absorbiren. Dieses gewiss überraschende Resultat hat mich natürlich zu vergleichenden Untersuchungen veranlasst, die, wie aus der obigen über 37 Tage sich erstreckenden Versuchsreihe A. schon hervorgeht, äusserst langwierig sind, und nur viele Beobachtungen an den mannigfachsten Substanzen werden etwas über die hygroskopischen Eigenschaften fester Körper aussagen können. Ich theile deshalb vorläufig hier nur die an dem vorliegenden Minerale beobachteten Erscheinungen mit, ohne daraus irgend eine theoretische Ansicht ableiten zu wollen, was gar zu voreilig sein

<sup>1)</sup> Denn andere Aenderungen in den Umständen waren am Apparat nicht zu ermitteln gewesen.

würde. Denn selbst an diesem Minerale kann ich die Beobachtungen noch nicht für abgeschlossen erklären; so will ich noch z. B. die Wasseraufnahme unter dem Mikroskope zu verfolgen versuchen, wozu mir vor der Hand manche Apparate u. s. w. fehlen. Es drängt sich nämlich von selbst die Frage auf, was wird aus den absorbirten Wasserdämpfen im Mineral, füllen sie etwa mehr oder weniger die Milliarden der beobachteten mikroskopischen Poren mit flüssigem Wasser, oder umzieht sich jedes Pulvertheilchen mit einer Flüssigkeitsschicht, oder wird das Wasser von der Substanz m. o. w. assimilirt, chemisch gebunden?

So viel habe ich bis jetzt schon beobachten können, dass das Pulver bei der Sättigung sich ziemlich stark ausdehnt; denn entzieht man dem satten Pulver rasch das Wasser, so contrahirt es sich sehr stark, bleibt dabei aber eine adhärende Masse, die sich nur stark von den Wänden des Gefäßes (meist ein sog. Platinschiffchen) löst, dieselben aber bei neuer Sättigung wieder zu erreichen strebt.

Unter dem Mikroskope habe ich bisher noch keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem gesättigten und dem lufttrockenen Pulver auffinden können. Diese Untersuchungen werden aber dadurch misslich oder auch unmöglich gemacht, dass man das gesättigte Pulver nicht mit Canadabalsam unter Deckglas bringen kann, dass man es nicht gut ganz fein vertheilt auf dem Objectivglase ausbreiten kann und dass es an die umgebende ungesättigte Luft bei solcher Vertheilung fast momentan sein Wasser wieder fahren lässt.

Dem unbewaffneten Auge erscheint das satte Pulver etwas lebhafter gefärbt als das lufttrockene, auch fühlt es sich feucht an, lässt sich mit den Fingern oder Stäbchen ballen und hat seine vorherige Schüttigkeit und Staubigkeit zum größten Theile verloren.

Vor Erörterung der chemischen Zusammensetzung will ich an dieses Verhalten zu Wasserdämpfen die Beobachtungen über den Wassergehalt des Minerals anknüpfen.



Dieselbe lufttrockene Substanz verliert über Chlorcalcium ohne Strom getrocknet gegen 2 p.C., nämlich:

## Versuchsreihe B.

in 1 Tage	=	- 1,781 p.C.	Wasser
„ 5 Tagen	=	- 1,822 „	„
„ 7 „	=	- 1,852 „	„

dann nichts weiter; es muss deshalb im Thermostaten erwärmt werden und verliert dann einschliesslich dieser 2 p.C. gegen  $4\frac{1}{2}$  p.C., nämlich:

## Versuchsreihe C.

innerhalb 3 Stunden bei $108^{\circ}$	)=	- 3,874 p.C.
„ 9 „ „ $110^{\circ}$	=	- 3,805 „
„ 17 „ „ $110^{\circ}$	=	- 3,986 „
„ 20 „ „ $150^{\circ}$	=	- 4,166 „
„ 23 „ „ $220^{\circ}$	=	- 4,308 „
„ 26 „ „ $260^{\circ}$	=	- 4,369 „
„ $26\frac{1}{2}$ „ „ $306^{\circ}$	=	- 4,490 „

Im Sättigungsapparate sättigt sich das nur so weit erhitzte Pulver wieder zu + 17,323 p.C.; es kann also dasselbe im Ganzen 21,813 p.C. Wasserdampf absorbieren.

Rascher und etwas anders verläuft nun aber die Abgabe des Wassers unter dem „Nullpunkte“, wenn man nicht die lufttrockene, sondern die in der Versuchsreihe A bis + 17,323 p.C. gesättigte Substanz über Chlorcalcium ebenfalls ohne Luftstrom stellt. Sie gibt nämlich ab:

## Versuchsreihe D.

innerhalb 3 Stunden bis zu + 0,0212 Grm.	=	+ 3,012 p.C.
„ 8 „ „ „ - 0,0187	„	- 1,947 „
„ 24 „ „ „ - 0,0211	„	- 2,999 „
„ 48 „ „ „ - 0,0216	„	- 3,098 „
„ 80 „ „ „ - 0,0226	„	- 3,254 „
„ 96 „ „ „ - 0,0226	„	- 3,211 „

Mehr konnte dem Pulver auf diese Weise nicht entzogen werden. Man sieht aus dem Vergleich der Versuchsreihen D und B, dass nicht nur das Wasser über den Nullpunkt, welches innerhalb 32 Tagen langsam aufgenommen wurde,

<sup>1)</sup> Das Thermometer ist noch nicht mit einem Luftthermometer verglichen, wohl aber möglichst constant gemacht worden.

## 288 Laspeyres: Hygrohilit, ein neues Mineral

in wenigen Stunden austritt, sondern dass es dabei Wasser unter den Nullpunkt mit fortreisst, welches dem lufttrocknen Minerale theils (bis — 1,852 p.C.) nur viel langsamer (innerhalb 7 Tagen) auf dieselbe Art, theils (bis — 3,254 p.C.) nur bei erhöhter Temperatur (108°) entzogen werden kann.

Das in der Versuchsreihe D erhaltene Pulver verliert beim Erhitzen unter trockenem Luftstrome in der Versuchsreihe E.

bis 100° bis zu — 0,0260 Grm. = — 3,694 p.C.

„ 200° „ „ — 0,0275 „ = — 3,908 „

„ 283° „ „ — 0,0306 „ = — 4,348 „

was mit den Resultaten der Versuchsreihe C. gut übereinstimmt.

Bei allen diesen Versuchen wurde die Aufnahme und Abgabe von Wasser nur durch die Gewichtszu- resp. Abnahme der Substanz ermittelt, weil bei so niedrigeren Temperaturgraden die Abgabe oder Aufnahme eines anderen flüchtigen Bestandtheiles von Seiten der Substanz nicht zu befürchten war.

Durch das Erhitzen bis zu 283° hat die Substanz die hygrokopischen Eigenschaften in keiner Weise verloren, denn sie nahm wie die lufttrockne Substanz in 30 Tagen wieder eben so viel Wasserdampf im Sättigungsraume auf, wie aus der folgenden Versuchsreihe hervorgeht:

### Versuchsreihe F.

Der Wassergehalt betrug nämlich:

nach 5 Tagen bei 15—18° + 0,0312 Grm. = + 4,434 p.C.

„ 7 „ „ 15° + 0,0756 „ + 10,748 „

„ 10 „ „ 14° + 0,0978 „ + 13,894 „

„ 12 „ „ 16° + 0,1056 „ + 15,007 „

„ 13 „ „ 14° + 0,1078 „ + 15,319 „

„ 15 „ „ 14° + 0,1116 „ + 15,859 „

„ 30 „ „ 14—16° + 0,1247 „ + 17,721 „

also die Differenz gegen die Versuchsreihe A. sogar + 0,398 p.C.

Das bis gegen 300° erhitze Mineral enthält aber noch Wasser, und zwar ungefähr die Hälfte. In der Versuchsreihe G. verlor es nämlich, bei 1½ Stunden

langem, schwachem Glühen <sup>1)</sup> bis — 0,0384 Grm. oder — 4,746 p.C.; bei fernerm  $\frac{1}{8}$  Stunde währendem, starkem Glühen (dunkle Rothgluth):

bis — 0,0446 Grm. oder — 6,622 p.C.;

bei starker Rothgluth:

bis — 0,0592 Grm. oder — 8,412 p.C.;

bei heftigster Rothgluth mittelst zwei Bunsen'scher Lampen im Platintiegel innerhalb  $\frac{1}{8}$  Stunde:

bis — 0,0612 Grm. oder — 8,697 p.C. <sup>2)</sup>

Vor dem Gasgebläse trat kein weiterer Gewichtsverlust ein, alles Wasser war ausgetrieben. Da diese Bestimmungen des Wassergehaltes durch Gewichtsverlust der Substanz ermittelt wurden, da ferner die Glühungen unter Luftzutritt ausgeführt wurden, und die Substanz 3,264 p.C. Eisenoxydul enthält, die sich dabei zu 3,604 p.C. Eisenoxyd umwandeln müssen, so ist der oben indirect ermittelte Wassergehalt der lufttrocknen Substanz (8,697 p.C.) um 0,340 p.C. grösser, mithin 9,037 p.C.

Damit überein stimmt sehr gut eine ebenfalls an lufttrockner Substanz vorgenommene directe Wasserbestimmung durch die Gewichtszunahme eines hinter das Glühröhr gelegten Chlorcalciumrohres; sie ergab nämlich 9,015 p.C. Wasser. Mithin kann das Mineral ausser Wasser keine andere flüchtige Substanz, etwa Kohlensäure enthalten, die auch auf chemischem Wege nicht ermittelt werden konnte. Wie aus der folgenden Versuchsreihe H hervor-

<sup>1)</sup> Die beabsichtigte Bestimmung dieser Temperaturgrade durch bekannte Schmelzpunkte von Metallen oder Legirungen (vgl. Leonhard, Jahrbuch 1878, 159 ff.) konnte ich nicht ausführen, weil solche Schmelzpunkte von den Physikern doch zu wenig oder zu unsicher bisher ermittelt worden sind. Ich gebe deshalb mit dem Gedanken um, mir zu diesem Zwecke ein Luftpyrometer zu construiren.

<sup>2)</sup> Wiederholte Glühversuche geben entsprechende Verluste, nämlich:

I. = — 8,840 p.C.

II. = — 8,911 ..

Silber war bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzen.

## 290 Laspeyres: Hygrophilit, ein neues Mineral

geht, hat durch das starke Glühen, wohl in Folge einer begonnenen Sinterung oder Schmelzung das Pulver die Hygroskopie fast ganz verloren. Im Sättigungsraume zeigte das aus der Versuchsreihe G resultirte Pulver nur noch folgende Gewichtszunahme:

nach 1 Tage	bei 18°	— 0,0516 Grm.	oder	— 7,332 p.C.
„ 8 Tagen	„ 16°	— 0,0476	„	— 6,764 „
„ 4 „	„ 16°	— 0,0466	„	— 6,622 „
„ 5 „	„ 17°	— 0,0468	„	— 6,651 „
„ 18 „	„ 16°	— 0,0464	„	— 6,594 „

Das geschilderte Verhalten des Wassers im Minerale und desselben zu Wasserdämpfen wird am Uebersichtlichsten durch die beigegebene graphische Darstellung veranschaulicht. Der Austritt bez. die Aufnahme von Wasser ist darin durch den Verlauf einer Linie dargestellt, deren eine Coordinatenaxe die Tage, die andere die Procente des aufgenommenen und abgegebenen Wassers angiebt, über den Nullpunkt der lufttrockenen Substanz positiv, unter demselben negativ Die römischen Buchstaben geben die verschiedenen Versuchsreihen an.

Das chemische Verhalten des Minerals ist das folgende:

In concentrirter heisser Salzsäure und in kochender Kalilauge ist das ganz fein gepulverte Mineral zwar langsam aber vollkommen löslich. In ersterem Falle wird die Kieselsäure flockig abgeschieden; in beiden Fällen bleiben etwaige Einschlüsse von Schwefelkies als metallglänzende, winzige Flimmerchen zurück. Das Mineral ist vollkommen frei von Kohlensäure, was sich auch schon oben aus dem Glühverluste und Wasserbestimmen ergeben hat.

Dass das Mineral eine gleichartige Zusammensetzung in allen Theilen hat, geht aus den beiden folgenden Analysen hervor, von denen die Erste durch nicht ganz vollständig abgewartetes Lösen des lufttrockenen Minerals in Salzsäure, die Zweite durch Aufschliessen mit Natrium-Carbonat von mir in meinem Laboratorium ausgeführt wurde.

	I.	II.	Mittel	Sauerstoffmengen
Kieselsäure <sup>1)</sup>	48,784	48,061	48,4225	25,8253
Thonerde	31,920	32,193	32,0565	14,9971
Eisenoxydul <sup>2)</sup>	3,145	3,363	3,2640	0,7255
Kalkerde <sup>3)</sup>	1,065	1,241	1,1530	0,3294
Magnesia	1,718 <sup>4)</sup>	1,718	1,7180	0,6872
Kali	5,673	5,673 <sup>5)</sup>	5,6730	0,9656
Natron	1,364	1,364 <sup>6)</sup>	1,3640	0,3520
Wasser <sup>6)</sup>	9,015	9,015	9,0150	8,0193
	102,684	102,648	102,6660 <sup>7)</sup>	

In Elementen ist die mittlere Zusammensetzung:

Silicium	22,5972 p.C.	807 Atome	Si = 807
Aluminium	17,0594 „	624 „	Al = 312
Eisen	2,5885 „	45 „	} = 191
Calcium	0,6236 „	21 „	
Magnesium	1,0808 „	43 „	
Kalium	4,7074 „	121 „	
Natrium	1,0120 „	44 „	
Wasserstoff	1,0017 „	1002 „	H = 1002
Sauerstoff	51,8954 „	3244 „	O = 3244
	102,6660 „		

Das Silicat lässt sich zurückführen auf die Kieselsäure



es ist also ein sog. Singulosilicat, wenn man alles, oder ganz genau genommen fast alles, Wasser als „basisches“ annimmt.<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> Spur TiO<sub>2</sub>.

<sup>2)</sup> Eisenoxyd nicht vorhanden — keine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

<sup>3)</sup> Keine Spur Ba und Sr.

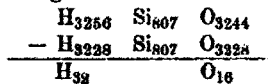
<sup>4)</sup> Aus II. übernommen.

<sup>5)</sup> Aus I. übernommen.

<sup>6)</sup> Wasser in I. und II. aus den Wasserbestimmungen übernommen.

<sup>7)</sup> Der grosse Ueberschuss von 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> p.C. in beiden Analysen ist theils begründet in der von mir angewandten Bunsen'schen Methode der Silicoanalysen, bei der eine gute Analyse bekanntlich immer 1—2 p.C. Ueberschuss ergibt, theils durch die Schwierigkeit, in Aachen ganz reine Reagentien, besonders Wasser zu erhalten.

<sup>8)</sup> Die Differenz beträgt nur:



d. h. 16 Mol. H<sub>2</sub>O oder 0,208 p.C., d. h. nähme man an, die lufttrockne

## 292 Laspeyres: Hygrohilit, ein neues Mineral

Indem ich diese empirische und typische Formel niederschreibe, bin ich mir sehr wohl bewusst, mit der darin ausgesprochenen Ansicht bei vielen Chemikern und Mineralogen Anstoss zu erregen, weil die Meisten entweder alles Wasser<sup>1)</sup> oder wenigstens dasjenige, welches durch Trocknen der Substanz mittelst niedriger Temperatur oder durch wasserfreie Luft entfernt werden kann und an feuchter Luft wieder aufgenommen wird, nicht in die Constitution und in die diese ausdrückende Formel des eigentlichen Salzes ziehen, sondern als „x aq.“ derselben hinten anfügen als einen Bestandtheil der Substanz, mit dem sie nichts Rechtes anzufangen wissen.

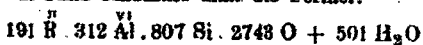
So lange man, wie es bisher der Fall ist, so gut wie noch gar nicht weiss, welche Rolle eigentlich das Wasser in den wasserhaltigen Substanzen spielt — denn die Ausdrücke hygroskopisches, chemisch gebundenes, basisches, Constitutions-, Krystall-, Halhydratwasser u. s. w. sind nur Namen für uns unklare Beziehungen, also ein „asylum ignorantiae“ — dürfte es viel weniger willkürlich sein, alles Wasser der lufttrockenen Substanz als chemisch gebundenes (Constitutions-)Wasser zu betrachten und in die Constitution bez. Formel zu ziehen, als alles herauszuwerfen oder gar der Willkür eines Jeden Thür und Thor zu öffnen und ganz nach Belieben, wie es gerade passt, Theile des Wassers in die Constitution zu ziehen und Theile herauszulassen.

Wenn auch alles Wasser, oder nur ein Theil desselben, schon bei niedriger Temperatur oder an trockner Luft aus wasserhaltigen Substanzen austritt und an feuchter Luft wieder aufgenommen wird, so ist damit in keiner Weise

---

Substanz enthielte 0,208 p.C. H<sub>2</sub>O weniger, oder dieses nicht chemisch, sondern nur mechanisch gebunden, so entspräche ihre Constitution genau der Kieselsäure H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> In diesem Falle bekommt man die Formel:



oder nahezu die alte Constitutionsformel:



ein Beweis geführt, dass dieses Wasser als solches in der Substanz darin ist oder gar, dass es nur mechanisch gebundenes sog. hygrokopisches ist. Ich erinnere dafür nur an die künstlichen und auch wenngleich seltener natürlichen (z. B. Laumontit) wasserhaltigen Salze, die sehr leicht, oft selbst an feuchter aber nicht gesättigter Luft ihr Wasser ganz oder theilweise abgeben und in Berührung mit Wasser oder dessen Dampf wieder aufnehmen. Dass man solches Wasser als sog. Krystallwasser vom Constitutionswasser getrennt hat, kann nur als ein Act der Willkür bezeichnet werden.<sup>1)</sup>

An einem anderen Orte<sup>2)</sup> habe ich schon ausgesprochen, dass ich in Folge der oben mitgetheilten Beobachtungen über das Wasser im vorliegenden Minerale durch analoge Versuche an anderen natürlichen und künstlichen wasserhaltigen Salzen in den nächsten Monaten sehen will, ob man nicht bei hinreichendem vergleichendem Beobachtungsmateriale auf diesem Wege einen näheren und richtigeren Einblick in die Rolle gewinnen kann, welche das Wasser, bezüglich der Wasserstoff, in Substanzen spielt; mir liegen dabei natürlich die Naturproducte, die Mineralien, am nächsten.

Schlüsse oder gar Theorien aus einer Beobachtungsreihe an einem einzigen Minerale ableiten zu wollen, wäre voreilig und thöricht; ich will deshalb mit den obigen Formeln noch gar nichts Endgiltiges ausgesprochen haben, denn es involvirt gar keine bestimmte Ansicht, wenn ich alles bei der Analyse ermittelte Wasser in die empirische Formel des Salzes bringe und dieselbe auf die Säure beziehe. Aber trotzdem darf man dabei nicht ganz ausser Acht lassen, dass dadurch die Substanz die sehr einfache Zusammensetzung eines Singulosilikates erhält und dass gerade die Kieselsäure  $H_4SiO_4$ , welche diesem Salze entspricht, in Bezug auf ihren Wassergehalt — es

<sup>1)</sup> Vgl. v. Kobell, Pogg. Ann. 1870, 141, 446 ff. Laspeyres, Neues Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1873, S. 159 ff.

<sup>2)</sup> Ebendasselbat S. 159 ff.

## 294 Laspeyres: Hygrophilit, ein neues Mineral etc.

sei mir dieser kürzeste Ausdruck noch gestattet — sich ganz ähnlich verhält; derselbe tritt sogar zum Theil bei noch geringeren Wärme- und Trockenheitsgraden aus.

Vergleicht man nun dieses in Obigem geschilderte Mineral von Wettin in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit den schon bekannten Mineralien so findet man — auf das Nähere will ich hier nicht eingehen —, dass es weder chemisch noch physikalisch ganz mit einem solchen übereinstimmt, dass es aber in die grössere bekannte Gruppe der Pinite und zwar in deren Abtheilung Alkali-Pinite gehört. Ich habe deshalb kein Bedenken getragen, dieses allerdings noch in manchen Beziehungen nicht ganz genau gekannte Mineral, welches so manche interessante Beobachtung schon geboten hat, als eine neue Art mit einem Namen auszuzeichnen, der sich auf das bemerkenswerthe Verhalten des Minerals zum Wasser und zu Wasserdampf bezieht.

Der Hygrophilit unterscheidet sich von allen ihm verwandten Mineralien besonders:

1) durch seine Löslichkeit in Kalilauge, die von keinem dieser Mineralien angeführt wird,

2) durch seine Löslichkeit in Salzsäure, welche alle anderen Arten gar nicht oder nur theilweise und schwer angreift,

3) durch sein Verhalten zu Wasser and Wasserdampf, das von keinem der verwandten Mineralien bisher an gegeben wird. Das Verhalten zu Wasser, d. h. das bolartige Zerfallen in demselben ist so auffallend, dass ein analoges Verhalten der anderen Mineralien nicht von ihren Beobachtern und Beschreibern übersehen sein kann, während allerdings das Verhalten zu Wasserdampf, d. h. die Hygrokopie, leichter unbeachtet bleiben kann, so dass möglicher Weise das Eine oder Andere der verwandten Mineralien ein entsprechendes Verhalten zu Wasserdampf haben kann wie das neue Mineral —,

4) durch das niedrigere Volumgewicht = 2,670 — Das der andern Mineralien schwankt von 2,705—3,086.



Hartenstein: Ueb. d. chem. Constit. ein. Glycerinderiv. 295

beträgt im Mittel 2,80. Nur der Killinit hat das gleiche Volumgewicht 2,656—2,688, besitzt dafür aber die Härte 3,5 bis 4, ist unlöslich in Salzsäure u. s. w.

Aachen, den 26. Juni 1873.

---

## Beitrag zur Frage über die chemische Constitution einiger Glycerinderivate;

von

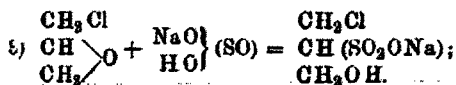
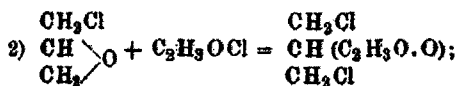
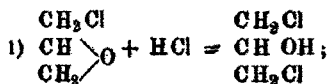
William Hartenstein.

In einer von Dr. Pazschke im Jahre 1870 veröffentlichten Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins“, ist neben verschiedenen anderen Umsetzungsproducten des Epichlorhydrins auch des Epicyanhydrins Erwähnung gethan, aus welchem wiederum es dem Verfasser gelungen war, durch Einführen der Gruppe Carboxyl an Stelle des Cyans, eine Säure, die er Epihydrincarbon-säure nennt, darzustellen.

Der Verfasser schreibt am Schlusse seiner Abhandlung: „Leider hat mich die geringe Ausbeute an Säure, die mein Verfahren liefert, verhindert, weitere Versuche mit derselben anzustellen“; er giebt aber doch der Hoffnung Raum, die Arbeiten hierüber später wieder aufnehmen zu können. Aber weder von Pazschke selbst noch von anderen Chemikern sind meines Wissens bis jetzt die Untersuchungen über diese interessante Säure fortgeführt worden, und da eine Reihe von Jahren seit Veröffentlichung oben erwähnter Abhandlung verstrichen ist, so unternahm ich es auf Anregung des Herrn Prof. Kolbe die Epihydrincarbon-säure zum Gegenstand meiner Untersuchungen zu machen.

Die Epihydrincarbon-säure leitet sich von Epichlorhydrin durch Vertretung des Chlors durch die Atomgruppe  $\text{COOH}$  ab.

Das Epichlorhydrin verbindet sich durch einfache Anlagerung mit Chlorwasserstoffsäure zu Dichlorhydrin, mit Chloracetyl zu Acetodichlorhydrin<sup>1)</sup>, mit saurem schwefligsauren Natron zu chlormethyloisäthionsaurem Natron<sup>2)</sup>, wie folgende drei Formelgleichungen interpretiren:



Es lag zunächst die Frage nahe: Besitzt die Epichlordin-carbonsäure noch, wie das Epichlorhydrin, die Eigenschaft, mit erwähnten Agentien dem entsprechende Anlagerungs-producte zu liefern, oder ist diese Eigenschaft mit Austausch des Chlors gegen Carboxyl verloren gegangen?

Schon der Umstand, dass ich mir, wie ich gleich näher beschreiben werde, die Epichlordin-carbonsäure durch Kochen des Epicyanhydrins mit roher rauchender Salzsäure dargestellt hatte, liess mich vermuthen, dass der letzte Theil der eben aufgestellten Frage bejaht werden müsse. Ehe ich jedoch die Resultate der in dieser Richtung unternommenen Untersuchungen näher bespreche, halte ich es für nothwendig, in Kurzem der Darstellung des Epicyanhydrins und im Anschluss hieran der der Epichlordin-carbonsäure einige Worte zu widmen, einestheils, weil die Gewinnung des ersteren nicht immer so leicht geschieht, wie es den Pazschke'schen Angaben nach erscheinen könnte, andernteils, weil es mir gelungen ist, die letztere auf andere, bequemere und zugleich ergiebiger Weise zu erhalten.

<sup>1)</sup> Jahresber. f. 1865. 503.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 125.

## Darstellung des Epicyanhydrin s.

Pazschke<sup>1)</sup> giebt einfach an: 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 etc. etc.

Ich verfuhr anfangs streng nach dieser Vorschrift, und verwendete, da nur so obenhin von Cyankalium die Rede ist, gewöhnliches, im Handel käufliches Cyankalium, welches durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit kohleensaurem Kali erhalten wird. Aber sowohl bei den angedeuteten Gewichtsverhältnissen von Cyankalium, Wasser und Epichlorhydrin als auch bei concentrirteren und verdünnteren Cyankaliumlösungen hatten meine Bemühungen keinen Erfolg; ich erhielt stets eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten keine Krystalle von Epicyanhydrin abschieden. Nur selten, vielleicht unter zehn Versuchen glückte einer, aber selbst dann war die Ausbeute an Cyanür so gering, dass ich auf diesem Wege wohl kaum zum Ziele gelangen konnte. Da auch ich mir, wie Pazschke, das Epichlorhydrin nach der Methode von Reboul dargestellt hatte, so konnte ich wohl nicht anderes annehmen, als dass dem in Anwendung gebrachten Cyankalium die Schuld des Misslingens meiner Versuche zuzuschreiben sei, und zwar vermuthete ich, dass das Vorhandensein von freiem Alkali, welch' letzteres im gewöhnlichen Cyankalium ja immer in ziemlich grosser Menge enthalten ist, die Bildung des Epicyanhydrins wenn nicht verhinderte, so doch wenigstens die Krystallisationsfähigkeit desselben beeinträchtigte, und diese Vermuthung gewann um so mehr an Wahrscheinlichkeit, als mir weitere Proben gewöhnlichen Cyankaliums immer wieder dasselbe negative Resultat gaben. Auch ein blausaures Kali, welches ich mir durch Einleiten von wasserfreier Blausäure in alkoholische Kalilauge bereitet hatte, lieferte

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 1, 97.

keine besseren Resultate und zwar, wie ich glaube, aus dem Grunde, weil es schwierig ist, dasselbe durch Auswaschen mit absolutem Alkohol gänzlich von anhaftender Kalilauge zu befreien.

Um mit einem völlig alkalifreien Cyankalium zu operiren, schmolz ich gut entwässertes Blutlaugensalz einige Zeit bei Rothglühhitze in einem eisernen Tiegel; die auf Steinplatten ausgegossene, von ausgeschiedener Kohle etwas schwärzlich gefärbte Masse, verwendete ich noch frisch bereitet, zur Einwirkung auf Epichlorhydrin. Die Reaction war eine überaus heftige, die Ausbeute an Cyanür, das sich während des Erkalten in schönen Blättchen ausschied, eine ziemlich reiche. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser nachgewaschen und nach einmaligem Umkrystallisiren bei Zusatz von etwas Thierkohle rein zur Analyse erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 163°.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure gut getrockneten Cyanürs ergab auf 0,2575 Grm. Substanz 0,5998 Grm. CO<sub>2</sub>, was entspricht 57,10 p.C. C; und 0,1410 Grm. H<sub>2</sub>O, was entspricht 6,08 p.C. H.

Die Formel	CH <sub>2</sub> .CN	verlangt	gefunden
	CH } O	57,88 p.C. C;	57,10 p.C. C;
	CH <sub>2</sub> }	6,03 .. H;	6,08 .. H.

#### Darstellung der Epichlhydrincarbonensäure.

Zur Ueberführung des Epicyanhydrins in die Carbonensäure befolgte ich zuerst das Pазschke'sche Verfahren; derselbe hatte, nachdem das Kochen des Cyanürs mit Alkalien keine befriedigenden Resultate geliefert, dasselbe mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit auf 130° erhitzt. Nach erfolgter Einwirkung hatten sich auf diese Weise beim Erkalten der Röhren farblose, glänzende Nadeln von Epichlhydrincarbonensäure ausgeschieden, allein die Ausbeute war, wie ja auch Verfasser in seiner Abhandlung angiebt, keine ergiebige und das auch die Ursache, weshalb er die Untersuchung mit dieser Säure hatte unterbrechen

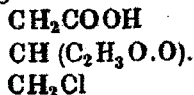
müssen. Ich versuchte daher auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen und es glückte mir dies in überraschend schöner und einfacher Weise. Beim blossen Kochen des Epicyanhydrins mit roher, rauchender Salzsäure schieden sich beim Erkalten schöne, lange, concentrisch gruppirte Nadeln in reicher, fast theoretischer Menge aus, welche, auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, schon nach einmaligem Umkrystallisiren und ohne Anwendung von Thierkohle völlig farblose und reine Krystalle gaben. Dieselben zeigten vollständig die Eigenschaften der von Pazschke erhaltenen Carbonsäure; sie lösten sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, ebenso wurden sie leicht von Ammoniak und Natronlauge aufgenommen. Der Schmelzpunkt lag bei 225°.

0,2745 Grm. über Schwefelsäure gut getrockneter Säure gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4742 Grm. CO<sub>2</sub>, was entspricht 47,11 p.C. C, und 0,1445 Grm. H<sub>2</sub>O, was entspricht 5,84 p.C. H.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung der Pazschke'schen Carbonsäure überein, welche verlangt:

47,06 p.C. C und 5,88 p.C. H.

Nachdem es mir auf beschriebene Weise gelungen war, eine ziemliche Menge dieser Epihydrincarbonsäure darzustellen, studirte ich, wie bereits oben angedeutet, zunächst das Verhalten der Carbonsäure gegen Chloracetyl. Wenn der Process analog dem Verhalten des Epichlorhydrin's diesem Säurechlorid gegenüber verläuft, so müsste hier eine Verbindung resultiren von der Zusammensetzung:



Selbst nach längerem Kochen der Carbonsäure mit Acetylchlorür hatte sich die erstere in keiner Weise verändert, auch nach mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140° konnte kein derartiges Anlagerungsproduct erzielt werden. Es hatte mir freilich zuorst geschienen, als wenn die Anlagerung wirklich in diesem

### 300 Hartenstein: Beitrag zur Frage über die chemische

Sinne erfolgt sei, denn es schieden sich aus dem Röhreninhalt nach Verdunsten des Chloracetyls rhombische Tafeln aus, also anders gestaltete Krystalle als die der Epihydrincarbonensäure, allein wenn ich versuchte, diese Krystalle aus Wasser oder Alkohol durch Umkrystallisiren zu reinigen, so resultirte immer nur die Carbonsäure, als welche sie an der Krystallform, dem Nichtgehalt an Chlor und an der Schmelzpunkthöhe leicht erkannt wurde. Wenn also



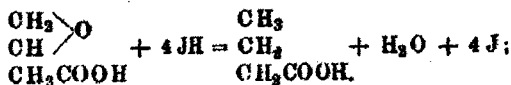
die Verbindung  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{O})$  wirklich entstanden war,  $\text{CH}_2\text{Cl}$

so ist sie doch eine so wenig beständige, dass sich die angelagerten Complexe sofort wieder unter Regeneration zur ursprünglichen Säure abgespalten haben.

Auch concentrirte Lösungen von saurem schwefligsauren Natron wirkten weder bei gewöhnlichem Druck noch in Röhren eingeschmolzen auf die Carbonsäure ein; es krystallisirte immer wieder eine schwer lösliche Säure, welche sich als Carbonsäure erwies und ein leichter lösliches Salz, welches unverändertes schwefligsaures Natron war, aus. Ich kann also wohl die oben aufgestellte Frage dahin beantworten. Chlorwasserstoffsäure, Acetylchlorid, saures schwefligsaures Natron liefern mit Epihydrincarbonensäure, ganz entgegen dem Verhalten des Epichlorhydrins diesen Agentien gegenüber, weder bei gewöhnlichem noch bei erhöhtem Drucke Anlagerungsproducte. Es ist dieses Verhalten der Epihydrincarbonensäure in hohem Grade auffallend, doch fehlt mir vorläufig noch jede weitere Erklärung hierfür.

Da mir die eben beschriebenen Versuche directe Beweise für die Constitution der Pазсhке'schen Säure nicht an die Hand gaben, so wurde versucht, sie der Einwirkung reducirender Mittel zu unterwerfen. Nascirender Wasserstoff, erzeugt durch Zinn und Salzsäure auf der einen und Natriumamalgam auf der anderen Seite veränderten die Carbonsäure nicht. Ich griff deshalb zum äussersten Mittel, indem ich Carbonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Röhren einschloss und 6—7 Stunden

auf 160° erhitzte. Ich vermuthete, dass die Umsetzung in folgender Weise vor sich gehen würde:



dass also bei gleichzeitiger Bildung von Wasser zwei Wasserstoffatome in die Verbindung eintreten, also Buttersäure gebildet wurde. War das der Fall, so musste diese Umsetzung in doppelter Beziehung von Interesse sein, denn einestheils ist Glycerin bis jetzt noch nicht direct in Buttersäure übergeführt worden (bei der Gährung des Glycerins mit gewissen Fermenten soll allerdings auch Buttersäure auftreten), andertheils aber muss durch diesen Process die eine oder die andere Anschauung über die Constitution des Glycerins an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Ist nämlich nach Kolbe<sup>1)</sup> der symbolische Aus-

druck für Glycerin  $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}$  also eine Verbindung des

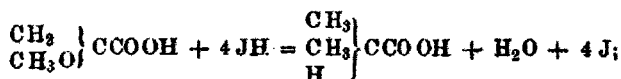
vierwerthigen Kohlenstoffes mit 4 einwerthigen zusammengesetzten Radikalen, und zwar mit 1 Atom Methyl, 1 Atom Oxymethyl und zwei Atomen Hydroxyl, also das aus dem Dichlorhydrin durch Abspaltung von Salzsäure entstehende

Epichlorhydrin  $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ , in welch' letzterem die 4 Affinitäten des vierwerthigen Kohlenstoffes durch 1 Atom zweiwerthigen Methylens, 1 Atom Oxymethyl und 1 Atom Chlor gesättigt sind, so hat man sich die aus dem Epichlorhydrin durch Austausch des Chlors gegen Carboxyl entstandene Epihydrincarbonsäure, wie sie sich Pазачке in Folge der Kolbe'schen Anschauungsweise constituirt

denkt, nach der Formel  $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{CCOOH}$  zusammengesetzt zu denken. Es müsste demnach der Process bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 345.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Carbonsäure aller Wahrscheinlichkeit nach folgendermaassen verlaufen: Das Sauerstoffatom der Oxymethylgruppe würde als Wasser austreten, ausserdem würden 2 Wasserstoffatome in der Weise in die Verbindung eintreten, dass die ungesättigte Methylengruppe zu Methyl completirt würde, während das zweite Wasserstoffatom direct zuträte, also im Sinne folgender Gleichung:



es würde sich also eine Buttersäure bilden, die nicht die normale, sondern Isobuttersäure wäre. Es scheint mir wenigstens eine solche Anlagerung einfacher als eine allerdings auch nicht unmögliche Bildung von normaler Buttersäure, welche aber nur eintreten könnte, wenn man eine totale Umlagerung des Moleküles annehmen wollte.

Ist dagegen die, wie ich glaube, von der Mehrzahl der Chemiker adoptirte Vorstellung über die Constitution des

Glycerins entsprechend dem Sinne der Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ ,

daraus abgeleitet das Epichlorhydrin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \text{O}$ , also nach

Erlenmeyer<sup>1)</sup> Aethylenoxyd, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Monochlormethyl ersetzt ist, so würde sich uns

die Epihydrincarbonsäure nach der Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \text{O}$  con-

stituirte zeigen, und es müsste dann bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dieselbe, wie schon oben durch eine Formelgleichung verdeutlicht, zwar auch eine Buttersäure, aber nicht die Iso-, sondern die Normalbuttersäure entstehen.

Der Versuch musste zeigen, welche dieser beiden An-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 139, 222.



schaunungsweise die befriedigendste Erklärung für den Verlauf des Processes giebt.

Nach dem Erkalten der Röhren war der Inhalt derselben tief dunkelbraun gefärbt; auf der Oberfläche der Flüssigkeit hatten sich breite Blättchen Jod ausgeschieden, während die Krystalle der Carbonsäure vollständig verschwunden waren. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nicht der geringste Druck; die Flüssigkeit roch stark nach Buttersäure. Zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods wurde der Inhalt mehrerer Röhren unter Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Wasser mehrere Stunden am aufrecht stehenden Kühler gekocht, wobei sich alles Jod an den kälteren Wandungen des Kühlrohres absetzte. Nachdem der Retorteninhalt nur noch schwach gelb gefärbt war, wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei eine stark nach Buttersäure riechende Flüssigkeit, vermengt mit wenig noch unzersetzt gebliebener Jodwasserstoffsäure übergieng.

Zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure, zugleich zur Darstellung des Silbersalzes der gebildeten flüchtigen organischen Säure, wurde das Destillat mit kohlensaurem Silber gekocht und siedend heiss filtrirt. Es schieden sich während des Filtrirens sofort kurze Nadeln in Masse aus dem heissen Filtrate aus, welche auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei Abhaltung des Lichtes über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Mit dem so getrockneten Salze wurde die Silberbestimmung ausgeführt:

0,1669 Grm. Salz gaben nach dem Abbrennen mit Alkohol und darauf folgendem schwachen Glühen 0,0925 Grm. Silber, was entspricht 55,42 p.C. Die Formel für buttersaures Silber

	verlangt	gefunden
$C_3 = 36$	—	—
$H_7 = 7$	—	—
$O_2 = 32$	—	—
$Ag = 108$	55,30 p.C. Ag;	55,42 p.C. Ag.
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 188.		

Aus dem Silbersalze wurde durch Behandeln mit Chlorcalcium das Kalksalz der Säure dargestellt. Bei langsamem Verdunsten erhielt ich blumenkohllartig ge-

### 304 Hartenstein: Beitrag zur Frage über die chemische

bildete Krystalle, welche zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge mit Alkohol abgewaschen, nochmals umkrystallisirt und so rein zur Analyse erhalten wurden.

Das bei 120° getrocknete Salz wurde mit Kupferoxyd verbrannt:

Es gaben 0,3024 Grm. Substanz 0,5021 Grm. CO<sub>2</sub> = 45,28 p.C. C;  
und 0,1910 Grm. H<sub>2</sub>O = 6,65 p.C. H; das buttersaure Calcium

	verlangt	gefunden
C <sub>1</sub> = 36	44,85 p.C. C;	45,28 p.C. C;
H <sub>7</sub> = 7	6,54 „ H;	6,65 „ H;
O <sub>3</sub> = 32	—	—
Ca = 20	—	—

Die Zahlen, welche bei der Silberbestimmung des Silbersalzes, sowie bei der Verbrennung des Kalksalzes gefunden worden, stimmen also mit Buttersäure befriedigend überein.

Es blieb jetzt noch zu entscheiden, ob die aus der Epihydrincarbonensäure durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure entstandene flüchtige Säure die Normal- oder die Isobuttersäure war.

Die verschiedenen Krystallformen der normalbuttersauren und isobuttersauren Silbersalze, sowie die auffallend verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Kalksalze<sup>1)</sup> dieser beiden isomeren Säuren machen es uns leicht, die eine von der anderen zu unterscheiden. So krystallisirt das normalbuttersaure Silber in kurzen Nadeln und ist selbst in heissem Wasser noch schwer löslich, während das isobuttersaure Silber in flachen blättrigen Prismen krystallisirt und in heissem Wasser leichter löslich ist. Ferner zeigt der normalbuttersaure Kalk das nur wenigen Salzen eigene Verhalten, dass er in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heissem, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben beim Erwärmen krystallinisch erstarrt, während der isobuttersaure Kalk dem gerade entgegengesetzte Eigenschaften zeigt.

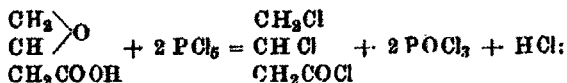
Das von mir erhaltene buttersaure Silber krystallisirte in kurzen Nadeln, welche sich aus der siedend heiss

<sup>1)</sup> Butlerow, org. Chemie, 1868. S. 308.

filtrirten Lösung sofort in Menge ausgeschieden und selbst in heissem Wasser ziemlich schwer wieder löslich waren; weiter besass das aus dem Silbersalz durch Behandeln mit Chlorcalcium erhaltene buttersaure Calcium vollständig die Eigenschaften des normalbuttersauren Calciums, indem eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben beim Erwärmen zu einem Krystallbrei gestand, der beim Erkalten zum grössten Theil wieder in Lösung überging.

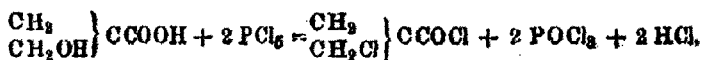
Durch diese Thatsachen ist wohl hinreichend bewiesen, dass ich die Normalbuttersäure vor mir hatte; sie bestätigen wohl auch zugleich die Wahrscheinlichkeit der Erlenmeyer'schen Constitutionsformel für Epichlorhydrin.

Die Schwierigkeit, die nicht mehr vorhandene Anlagerungsfähigkeit von Salzsäure Chloracetyl, saurem schwefligsauren Kali zu erklären, veranlasste mich, einige Versuche anzustellen, welche eventuell darüber entscheiden sollten, ob dem Sauerstoffatom des Epichlorhydrins wirklich die von den meisten Chemikern angenommene Stellung zukomme, d. h. ob es wirklich als Copula zweier schon mit einander verbundener Kohlenstoffatome diene. War dies der Fall, so musste in der Epihydrincarbonsäure bei Behandlung mit fünffach Chlorphosphor das fragliche Sauerstoffatom durch 2 Chloratome ersetzt werden, es musste sich also eine Dichlorbuttersäure resp. das Chlorid derselben bilden, wie folgende Gleichung interpretirt:



hatte dagegen das Sauerstoffatom des Epichlorhydrins eine andere Function, war es etwa, wie Kolbe meint, mit Wasserstoff verbunden als Hydroxylgruppe vorhanden, so würde daraus folgen, dass die Pazschke'sche Säure eine wirkliche Oxysäure ist, und sie hätte bei Behandlung mit fünffach Chlorphosphor nach Art der Letzteren das

Chlorid einer einfach gechlorten Säure liefern müssen, also im Sinne folgender Gleichung:



Leider hat sich die Frage auf diese Weise nicht einfach zur Entscheidung bringen lassen, da, wie ich im Folgenden zeigen werde, die vollständige Reinigung des Reactionsproductes mir in keiner Weise gelungen ist.

In einer Retorte, verbunden mit aufrecht stehendem Kühler, wurde Epilhydrincarbonensäure, innig gemengt mit fünffach Chlorphosphor und zwar 1 Molekül des ersteren mit 2 Molekülen des letzteren, bei gelindem Erwärmen einige Zeit der Einwirkung überlassen. Die Masse schmolz gleich anfangs unter Bildung von Phosphoroxychlorid und wenig Salzsäure zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit zusammen; als ich jedoch versuchte, das gebildete Säurechlorid vom Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation zu trennen, zeigte sich, dass schon bei einer Temperatur von  $140^\circ$  sich der Retorteninhalt unter starker Verkohlung zersetzte, ohne dass während der Zersetzung ein Theil des Säurechlorids überdestillirte. Auf diese Weise war also ein Isoliren desselben nicht möglich. Auch ein Umweg, zu dem ich mich entschloss, führte nicht zum Ziele. Ich zersetzte nämlich bei einem zweiten Versuche, ohne vorher erst das Phosphoroxychlorid durch Destillation entfernt zu haben, die ganze Masse mit Wasser, hoffte also neben gebildeter Phosphorsäure und Salzsäure, die freie organische Säure, vermuthlich Dichlorbuttersäure, zu erhalten. Diese glaubte ich dann, nach Entfernung der Phosphorsäure durch Kochen mit kohlen-saurem Blei, des in Lösung mit übergegangenem Chlorbleis durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, der freien Salzsäure endlich durch Eindampfen zur Trockne, an Metalloxyde binden und durch die Analyse dieser so entstandener Salze rückwärts auf das Einwirkungsproduct schliessen zu können. Ich erhielt auf diese Weise auch wohl ein Baryt- und Silbersalz, allein diese waren so wenig zur Analyse ge-

eignet (das Barytsalz war z. B. eine braune, hornartige Masse, die trotz aller Bemühung nicht gereinigt werden konnte) dass ich, wie gesagt, die Frage, ob Mono- oder Dichlorbuttersäurechlorid das Einwirkungsproduct von fünf- oder sechs Chlorphosphor auf Epichlorhydrin ist, als noch schwebend bezeichnen muss.

Ich unternahm nunmehr einen weiteren Versuch, der, wenn er direct glatte Resultate lieferte, geeignet erscheinen konnte, die Frage über die Stellung des mehrerwähnten Sauerstoffatoms im Epichlorhydrin endgültig zu entscheiden.

Bei Annahme der Constitution des Epichlorhydrins

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

im Sinne der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 tete Säure bei der Destillation mit Kalk einen

Körper von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

liefern, ein Aethylenoxyd

also, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, d. h. eines der isomeren Propylenoxyde. Es war also der Versuch unmittelbar gerichtet auf die Bestätigung der Erlenmeyer'schen Ansichten über die Constitution des Epichlorhydrins.

Zur Ausführung des Versuches wurde in einer schwer schmelzbaren Retorte reine Carbonsäure mit überschüssigem Kalkhydrat gut gemischt, die Retorte mit einem Kühler verbunden, dessen Ausgangsende, weil ich vermuthete, dass das Einwirkungsproduct ein bei sehr niedriger Temperatur flüchtiges sei, wiederum mit zwei mit Kältemischung umgebenen U-Röhren in Verbindung gesetzt war. Um keinen Verlust an etwa nicht verdichtetem Reactionsproducte zu erleiden, versah ich die letzte der beiden U-Röhren noch mit einem gebogenen Leitungsrohr,

dessen längerer Schenkel in ein mit Salzsäure gefülltes Cylinderrohr führte. Während die Retorte stark zum Glühen erhitzt wurde, beobachtete ich das Auftreten eines Gases, welches von der vorgelegten Salzsäure, damit starke Nebel bildend, absorbiert wurde und dessen salzsaure Verbindung einen ganz eigenthümlichen Geruch nach Campher zeigte. Die in der U-Röhre nach Beendigung des Versuches vorgefundene Flüssigkeit erwies sich als Wasser, aus dem Kalkhydrate stammend.

Die erhaltenen vorläufigen Resultate sprechen also entschieden dafür, dass sich wirklich ein Körper von der vorausgesetzten Zusammensetzung gebildet hat; die Nebelbildung mit Salzsäure, sowie die lebhaft absorbirte des Gases durch die Letzten sind Eigenschaften, welche so charakteristisch für Aethylenoxyd sind, dass ich kaum bezweifeln kann, das nächst höhere Homologe desselben unter den Händen gehabt zu haben. Leider erfordert eine genauere Untersuchung des Verlaufes der Reaction und des dabei gebildeten Productes so erhebliche Mengen an Säure, dass ich vorzog, in anderer Weise Beiträge zur Constitution des Glycerins und seiner Derivate zu erzielen. Carstanjen, auf dessen Anregung ich den Versuch unternommen hatte, behält sich vor, ihn demnächst weiter zu verfolgen.

Das Ausgangsproduct meiner Untersuchungen bildete von jetzt ab nicht mehr die Pazschke'sche Säure, sondern das Dichlorhydrin, welches aus dem Glycerin durch Austausch zweier Hydroxylatome gegen 2 Atome Chlor abgeleitet ist und dessen Constitution fast allgemein als



der Formel:  $\text{CH OH}$  entsprechend angenommen wird.



Der Versuch, den ich unternahm, hatte den Zweck, dem Dichlorhydrin Wasser zu entziehen, war also direct gerichtet auf die Atomgruppe  $\text{CHOH}$ . Entnahm das wasserentziehende Mittel, in meinen Falle Phosphorsäure-

anhydrid, das Wasser wirklich dieser Gruppe, verlief also der Process im Sinne der Gleichung:

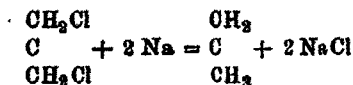


so musste eine Verbindung resultiren, die als ungesättigtes Molekül zu betrachten und als solches im Stande sein würde, sich mit 2 weiteren Chlor- resp. Bromatomen direct zu einem Tetrachlorid resp. Dibromdichlorid zu verbinden. Es hätte also die von der Mehrzahl der Chemiker angenommene Constitution des Glycerins, ent-

sprechend der Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  durch diese Untersuchung

weitere Bestätigung gefunden.

Aber auch in anderer Beziehung noch war diese Umsetzung, wenn sie in angedeutetem Sinne verlief, von hohem Interesse, denn sie musste einen nicht unwichtigen Beitrag zur Bestätigung der Carstanjen'schen Ansichten über Allylene, die in diesem Journal 4, 419 niedergelegt sind, liefern. Durch Abspalten der Chloratome mittelst Natrium musste nämlich die neu entstandene Verbindung, wie die Formelgleichung:



verdeutlicht, ein Isoallylen liefern, welches, weil es keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält, in ammoniakalischer Silberlösung auch keinen Niederschlag von Allylensilber hervorbringen kann. Ich gehe an dieser Stelle nicht näher auf die Ansichten Carstanjen's ein, weil mir weniger daran lag, die Zahl der existenzfähigen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_3\text{H}_4$  zu vermehren, als vielmehr durch diese Arbeit zur Kenntniss des Glycerins und seiner Derivate beizutragen. Carstanjen wird, bezugnehmend auf diesen Theil der Arbeit, die von mir erhaltenen praktischen Resultate in theoretischer Beziehung

zur Unterstützung seiner Ansichten über Allylene weiter benutzen, ich begnüge mich in Folgendem die Resultate des Versuches niederzulegen; vorher gehe ich jedoch mit wenigen Worten auf die Darstellung des Dichlorhydrins ein, welches ich zu dem besprochenen Versuche in Anwendung brachte. Es musste mir vor allen Dingen darauf ankommen mit möglichst reinem, constant siedenden Dichlorhydrin zu arbeiten und da nach Hübner und Müller<sup>4)</sup> beim Berthelot'schen Verfahren zur Darstellung des Dichlorhydrins durch fractionirte Destillation des mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von Eisessig und Glycerin kein constant siedendes Dichlorhydrin erzielt, vielmehr durch deren Untersuchungen klar gelegt wird, dass dabei zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_2H_4Cl_2O$  entstehen, welche in den Fractionen 187—184° enthalten sind, so war ich gezwungen, mir durch Behandeln des rohen Dichlorhydrins mit Aetzkali nach dem Verfahren von Reboul zunächst Epichlorhydrin darzustellen und aus diesem durch Schütteln mit Salzsäure, so lange, bis keine Erwärmung mehr bemerkbar war, ein Dichlorhydrin zurück zu bilden, welches einen vollständig constanten Siedepunkt, der bei 175° lag, besass, also auch ein völlig einheitliches sein musste.

Auf dieses Dichlorhydrin brachte ich Phosphorsäureanhydrid zu gleichen Molekülen in folgender Weise zur Einwirkung. Zu der, in einer möglichst geräumigen Retorte befindlichen, abgewogenen Menge Phosphorsäureanhydrid wurde mittels eines Tropfrohrs die hierzu berechnete Gewichtsmenge Dichlorhydrin tropfenweise hinzugebracht. Jeder einzelne Tropfen verursachte eine Schwärzung des Anhydrides; die Erhitzung des Retorteninhaltes wurde allmählich so gross, dass das Reactionsproduct zum Theil in Dampfform überging, jedoch war der Verflüchtigung desselben durch das Verbinden der Retorte mit einem aufrecht stehenden Kühler vorgebeugt. Nachdem alles Dichlorhydrin eingetragen, erschien der Retorteninhalt

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 171.



als eine schwarzbraune, breiige Masse; durch Umkehren des Apparates wurde bei schwachem Erhitzen der Retorte der flüchtige Theil des Einwirkungsproductes vom nichtflüchtigen getrennt, wobei eine leicht bewegliche, etwas an der Luft rauchende Flüssigkeit von angenehm süßem, etwas stechendem Geruch überging. Ich muss jedoch hier bemerken, dass das Erhitzen der Retorte nicht zu stark geschehen darf, denn einestheils ist dadurch leicht ein Uberschäumen der Masse zu befürchten, andernteils scheint mir in diesem Falle sich das Reactionsproduct unter Auftreten ziemlich beträchtlicher Mengen von Salzsäuredämpfen theilweise zu zersetzen. Ich habe diese Dämpfe, weil sie ausser dem Geruch nach Salzsäure noch den eines fremdartigen Körpers besaßen, in einigen, mit Kältemischung umgebenen U-Röhren zu verdichten versucht, es hatte sich auch in diesen letzteren nach Beendigung des Destillationsprocesses ein Verdichtungsproduct vorgefunden, allein es war dieses, was leicht am Geruch und Geschmack und später auch an der Siedepunkthöhe erkannt wurde, identisch mit dem in der Vorlage aufgefangenen Producte und mechanisch mit den Salzsäuredämpfen fortgerissen worden. Was nun das Auftreten der Salzsäuredämpfe selbst betrifft, so habe ich die Beobachtung gemacht, dass dieses nur bei zu starkem Erhitzen der Retorteninhalte stattfindet; regelt man den Destillationsprocess so, dass kein Uberschäumen der in der Retorte befindlichen Masse zu befürchten ist, dass also das Destillat nur Tropfen um Tropfen übergeht, so treten wenig oder gar keine Salzsäuredämpfe auf.

Das Destillat wurde mit kohlen-saurem Kali, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium einige Tage gut getrocknet und hierauf der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bis  $130^{\circ}$  über, dann stieg der Quecksilberfaden schnell bis  $180^{\circ}$ , bei welcher Temperatur nur unzersetztes Dichlorhydrin überging.

Durch nochmaliges Fractioniren des bis  $130^{\circ}$  übergangenen Destillates erhielt ich eine, bei  $109^{\circ}$  stetig siedende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von



lung begierig auf und geht dabei in Allylentetrachlorid  
 $\text{CH}_2\text{Cl}$   
 $\text{CCl}_2$  über.  
 $\text{CH}_2\text{Cl}$

Schon nach einmaligem Fractioniren erhält man eine, bei  $171^\circ$  constant siedende, farblose Flüssigkeit, welche einen durchdringenden Geruch nach Terpentinöl besitzt und süß, dann brennend schmeckt. Das Tetrachlorid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht ist 1,503 bei  $17,5^\circ$ . Es ist isomer mit dem von Pfeffer und Fittig erhaltenen Tetrachlorglycid<sup>1)</sup>, dessen Siedepunkt bei  $164^\circ$  liegt, ferner mit dem bei  $153^\circ$  siedendem Dichloracetonchlorid.<sup>2)</sup>

0,3248 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk  
 1,0205 Grm.  $\text{AgCl} = 77,84$  p.C. Chlor.

0,1772 Grm. Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,1245 Grm.  
 $\text{CO}_2 = 19,15$  p.C. C und 0,0415 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 2,60$  p.C. H.

Die Formel		verlangt	gefunden
$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_3 = 36$	19,78 p.C.;	19,15 p.C. C
$\text{CCl}_2$	$= \text{H}_4 = 4$	2,19 "	2,60 " H
$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Cl}_4 = 142$	78,02 "	77,84 " Cl
	<hr/>	99,99 "	99,95 "

#### Einwirkung von Brom auf Allylendichlorid.

Durch Zusatz von Brom, bis keine Entfärbung mehr eintritt, geht das Allylendichlorid ohne Bromwasserstoffentwicklung unter bedeutender Erhitzung in Dibrom-

$\text{CH}_2\text{Cl}$   
 allylendichlorid  $\text{CBr}_2$  über.  
 $\text{CH}_2\text{Cl}$

Nachdem behufs der Entfernung des überschüssigen Broms mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen war, ging, nach vorausgegangenem Trocknen über Chlorcalcium ein bei  $212^\circ$  stetig siedendes, wasserhelles, dickflüssiges Oel über, welches ähnlich wie das Tetrachlorid

<sup>1)</sup> Jahresber. 1865, 504.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1865, 318.

### 314 Hartenstein: Beitrag zur Frage über die chemische

einen haftenden Geruch nach Terpentin und einen harzig brennenden Geschmack besass. Wie das Di- und Tetra-ohlorid war auch dieses Bromanlagerungsproduct nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. Das spec. Gewicht war 2,088 bei 17,5°.

Das Dibromallylendichlorid ist isomer mit dem von Reboul durch Einwirkung von Brom auf Dichlorglycid<sup>1)</sup> erhaltenen Verbindung  $C_3H_4Cl_2Br_2$ , welche bei 220—221° siedet.

0,1657 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,4049 Grm. (Ag Cl + Ag Br) = 85,13 p.C. (Cl + Br).

Nach dem Carius'schen Verfahren gaben 0,8670 Grm. Chlorbromsilber 0,2064 Grm. Ag Br. Für 0,4049 Grm. (Ag Br + Ag Cl) berechnet, entspricht dies 0,2277 Grm. Ag Br = 58,47 p.C. Brom.

0,1750 Grm. Substanz gaben mit chroms. Blei verbrannt 0,0880 Grm.  $CO_2$  = 18,45 p.C. C und 0,0864 Grm.  $H_2O$  = 2,31 p.C. H.



Die Formel  $CBr_2$



	verlangt	gefunden
$C_3 = 36$	13,29 p.C.;	13,45 p.C. C
$H_4 = 4$	1,47 „	2,31 „ H
$Cl_2 = 71$	85,24 p.C. Cl + Br; 59,04 p.C. Br	85,13 p.C. (Cl + Br); 58,47 p.C. Br.
$Br_2 = 160$		
	<hr/> 271 100,00 p.C.	<hr/> 100,89 p.C.

#### Einwirkung von Natrium auf Allylendichlorid und Analyse des Allylens.

Natrium wirkt unter Bildung von Chlornatrium mit grosser Heftigkeit auf das Allylendichlorid ein, damit Allylen entwickelnd. Es musste mir darauf ankommen, den Beweis zu führen, dass das aus dem Dichlorid erhaltene Allylen wirklich ein solches von der Constitution  $CH_2$

C war, d. h. dass es, durch ammoniakalische Silber- $CH_2$

lösung geleitet, in dieser keinen Niederschlag von Allylen-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1860. 461.

silber zu bilden vermag. In der That bewahrheitete sich diese Voraussetzung, denn ausser einer ganz geringen Schwärzung der Silberlösung beim Durchleiten des Gases, was von der Reduction des Silbers herrührte, war keine Fällung von Allylsilber bemerkbar. Von Brom wurde das Gas lebhaft unter Entfärbung des ersteren absorbirt.

Mussten schon die mehrerwähnten Eigenschaften des durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Dichlorhydrin entstandenen Reactionsproductes, sich mit Brom und Chlor direct zu verbinden, sowie ferner die Eigenschaft des aus diesem Reactionsproducte gebildeten Allylens, Silber nicht zu fällen, genugsam beweisend für mich sein, dass sich bei oben erwähntem Processo wirklich eine Ver-



bindung von der Zusammensetzung C  $\text{CH}_2\text{Cl}$  gebildet hatte,



so unternahm ich es schliesslich doch noch, eine möglichst genaue Allylengasanalyse auszuführen, d. h. das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff kennen zu lernen, zu welchem Zwecke ich folgendermaassen verfuhr:

In einem geräumigen, absolut trocknen Kolben wurde käufliches Benzol und zwar etwa das vierfache Volumen des später durch Natrium zu zersetzenden Dichlorids, längere Zeit mit Natrium gekocht, so lange, bis absolut keine Wasserstoffgasentwicklung mehr zu bemerken war und die eingelegten Natriumstücke vollständig blank erschienen. Zu diesem auf solche Weise völlig entwässerten Benzol wurde die für das zu zersetzende Dichlorid berechnete Menge Natrium in kleinen Stücken zugebracht. Der Kolben war mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung gestattete, den Kolben mittels eines gebogenen Vorstopfes mit einem aufrecht stehenden Kühler zu verbinden, wohingegen durch die andere Bohrung eine Tropfröhre geführt war, die es möglich machte, das Dichlorid allmählich zu dem im Benzol suspendirten Natrium zufließen zu lassen, um auf diese Weise die Entwicklung des Allylengases vollständig in der Hand zu haben.

Vom oberen, offenen Ende des Kühlers führte ein gebogenes Glasrohr abwärts; dieses stand zuerst mit einem leeren Cylinderchen, dieses wieder mit einem, mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllten Cylinder in Verbindung, so zwar, dass das zu bildende Allylen die letzt-erwähnte Lösung durchstreichen musste. Das leere Cylinderchen sollte ein Zurücksteigen der Silberlösung in die zum Kühlrohre führende Verbindungsröhre verhindern.

Das zweite Cylinderchen verband ich mittelst eines Gummischlauches mit einem zum Auffangen des Allylengases über Quecksilber besonders construirten kleinen, gläsernen Gasometer, aus welchem dann das Gas zur Verbrennung über glühendes Kupferoxyd geführt werden sollte.

Vor Beginn der Allylenentwicklung stand der Verbrennungsapparat zur Elementaranalyse bereit. Eine Verbrennungsröhre mit absolut trockenem Kupferoxyd wurde zum Glühen erhitzt und glühend erhalten; der vordere Theil der Röhre stand, wie bei jeder Verbrennung mit gewogenem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat in Verbindung, der hintere Theil war mit drei Chlorcalciumröhren verbunden, welche den Zweck hatten, das möglicherweise feuchte Allylengas vor dem Eintritt in die Verbrennungsröhre vollends zu trocknen.

Bei Beginn der Gasentwicklung, welche durch gelindes Erwärmen nach langsamen Zufließenlassen des Allylendichlorids in den Kolben sogleich begann, wurde noch nicht gleich aufgefangen. Erst, nachdem ich mit Sicherheit annehmen konnte, dass nur reines Allylengas entwich, verband ich den Gasometer mit dem Entwicklungsapparate. Das Gas durchstrich die Silberlösung ohne eine Fällung dariu hervorzubringen. Nachdem der Gasometer, der etwa 250—300 Cc. fasste, gefüllt war, wurde die Verbindung mit dem Entwicklungsapparate gelöst, dagegen die mit dem Verbrennungsapparate hergestellt und durch gelinden Druck auf den Gasometer bei nur ganz geringem Oeffnen des Ausflusshahnes das Durchstreichen des Gases durch die Verbrennungsröhre so geregelt, dass

im Kaliapparate nur Blase um Blase auftrat. Wenn der Inhalt des Gasometers verbrannt war, wurde von Neuem gefüllt, wieder verbrannt, etc. Ich hatte es somit in der Hand, beliebige Quantitäten des Gases der Verbrennung zu unterwerfen.

I. Das Chlorealciumrohr hatte um 0,0480 Grm., der Kaliapparat um 0,1460 Grm. zugenommen, entsprechend 0,08981 Grm. C und 0,00588 Grm. H. Für C = 3 berechnet sich hieraus H = 4,8.

II. Zunahme des Chlorealciumrohres um 0,0570 Grm. = 0,006333 Grm. H.

„ „ Kaliapparates „ 0,1742 „ = 0,047599 „ C.

Für C = 3 berechnet sich hieraus H = 4,7.

Die Formel für Allylen $C_3H_4$	verlangt	gefunden
	C = 3	C = 3
	H = 4	H = 4,8 und 4,7.

Bedenkt man, dass es schwierig ist, das Gas absolut trocken in die Verbrennungsröhre einzuführen, so stimmen vorstehende Zahlen hinreichend gut auf Allylen.

Das nicht zur Verbrennung verwendete Allylen wurde durch Brom geleitet und von diesem, wie schon erwähnt, unter Entfärbung desselben begierig aufgenommen. Nach eintägigem Stehen hatte sich, nachdem das überschüssige Brom mit Hülfe von Natronlauge entfernt war, eine feste



Verbindung, wahrscheinlich Allylentetrabromid  $CBr_2$  ab-



scheiden lassen, welche in Aether leicht löslich war und aus diesem in dünnen Blättohen von höchst unangenehmen Geruch auskrystallisirte. Ich habe leider zu wenig von diesem Tetrabromid gehabt, um eine Brombestimmung vornehmen zu können, ich musste mich mit einer Schmelzpunktsbestimmung begnügen.

Der Schmelzpunkt dieses Tetrabromids lag bei 195°.

Ich bemerke noch, dass Aarland in seiner Abhandlung „Elektrolyse der Itaconsäure“<sup>1)</sup> ebenfalls von

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 6, 256.

## 318 Wurtz: Neue Untersuchungen über das Aldol.

einem festen Tetrabromid spricht, wohingegen ein von Oppenheim <sup>1)</sup> dargestelltes Allylentetrabromid von diesem als eine bei 225—230° siedende Flüssigkeit bezeichnet wird.

---

Schliessend nehme ich an dieser Stelle Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Kolbe für das rege Interesse, welches er während der Ausführung dieser Arbeit für dieselbe gezeigt, sowie für das mir, während meines Aufenthaltes in seinem Laboratorium bewiesene Wohlwollen, hiermit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen; ebenso fühle ich mich Herrn Prof. Carstanjen für die in jeder Beziehung bereitwillige Hülfe in Rath und That in hohem Grade zu Danke verpflichtet.

---

## Neue Untersuchungen über das Aldol;

von

Ad. Wurtz.

(Aus Compt. rend. 76, 1165; 1873.)

Im vorigen Jahre habe ich ein Condensationsproduct des Aldehyds kennen gelehrt <sup>2)</sup>, welches ich Aldol nannte, um damit den doppelten Charakter eines Aldehyds und eines Alkohols zu bezeichnen. Die fortgesetzten Untersuchungen dieses Körpers bestätigen die Hypothese, welche ich damals über seine Constitution und Funktionen (fonctions) aussprach.

Ich habe den von mir gegebenen Vorschriften über die Darstellung des Aldols wenig hinzuzufügen. Nach langer Erfahrung scheinen mir die schon angegebenen Verhältnisse: 1 Th. Aldehyd, 1 Th. Wasser, 2 Th. Salzsäure von 21°, noch die besten zu sein.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 124.

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 5, 457. (D. Red.)



Bei einer Temperatur von 15—20° sind mehrere Tage nöthig, bis die Reaction vollendet ist. Im Winter stellt man die Mischung zweckmässig in ein Wasserbad. Mehrere Operationen sind mir misslungen, da ich diese Vorsicht bei ziemlich niedriger Temperatur der Umgebung ausser Acht liess. Ist die Flüssigkeit gelbbraun geworden, so sättigt man sie mit Soda. Wollte man länger warten, so würde die Farbe dunkler werden und bei der Neutralisation Ausscheidung eines harzigen Körpers in ziemlicher Menge erfolgen. Die neutralisirte und filtrirte Flüssigkeit ist in der Regel wenig gefärbt. Man zieht mit Aether aus und vollendet die Operation, so wie ich früher angegeben habe (s. Compt. rend. 74, 1361. — Dies. Journ. 5, 458).

Von den physikalischen Eigenschaften des Aldols ist besonders eine bemerkenswerth. Dasselbe ist nach der Destillation vollkommen flüssig, selbst nach dem Abkühlen. Wird es aber sich überlassen, so tritt freiwillige Erwärmung ein, und seine Temperatur kann merklich die der umgebenden Luft übersteigen. Bei einem Versuch hatten 84 Grm. Aldol, welches in eine mit Eis umgebene Vorlage destillirt war, 11° bei einer Lufttemperatur von 20°. Als dasselbe, vollkommen flüssig, in einem mit Baumwolle umhüllten Gefässe sich selbst überlassen wurde, beobachtete ich folgende Temperaturen:

Stand.	Min.	Thermometerstand
1.	00	11,0
1.	20	38,0
1.	25	37,0
1.	45	52,0
2.	10	54,0
2.	35	51,0
3.	00	44,5
3.	35	38,0
5.	00	30,0

Nach Verlauf von 4 Stunden war das Aldol dickflüssig geworden, während seine Temperatur die der Umgebung noch überstieg.

Das flüssige Aldol geht demnach in das consistente

unter Wärmeabgabe und merklicher Contraction über. Durch Destillation im Vacuum wird das zähe Product wieder flüssig. Vielleicht stehen beide Aldole in demselben Verhältniss zu einander, wie der Aldehyd zu dem Paraldehyd; nur würde die polymere Modification des Aldols weniger beständig sein, als die des Aldehyds.

Erwärmt man das Aldol in einem trocknen Luftstrom einige Stunden lang auf  $60^{\circ}$ , so erleidet es eine Veränderung. Unter Wasserverlust verdickt es sich derart, dass es nach der Abkühlung als glasige, feste, farblose und vollkommen durchsichtige Masse erscheint. Gleichzeitig ist dasselbe in Wasser unlöslich geworden. Auch die Zeit allein scheint eine Umwandlung zu veranlassen. Eine Probe, welche ich seit dem vorigen Jahre aufbewahrt habe, hat sich mit Krystallen erfüllt, welche ohne Zweifel den von mir beschriebenen Aether darstellen.

Das Aldol besitzt die reducirenden Eigenschaften der Aldehyde; über sein Verhalten gegen Silber- und Kupfersalze habe ich berichtet. Nicht alle Oxydationsmittel sind in gleicher Weise geeignet, das Aldol in die entsprechende Säure umzuwandeln. Die Einwirkung der Salpetersäure liefert, wie schon beschrieben, verwickelte Resultate; ebenso verhält sich Chromsäure oder eine Mischung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure. Silberoxyd dagegen wirkt viel mässiger ein. Bringt man eine Lösung von Aldol (1 Molekül) mit feuchtem Silberoxyd (2 Moleküle) zusammen, so wird unter sofortiger Erwärmung ein Spiegel gebildet. Nachdem die Reaction durch Aufkochen der Flüssigkeit vollendet ist, filtrirt man die Lösung, welche nach dem Eindampfen in eine krystallinische Masse übergeht. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als lange, unter einander verschlungene Nadeln. Durch Umkrystallisiren gereinigt sind sie beständig und können, ohne sich zu schwärzen, auf  $100^{\circ}$  erwärmt werden. Nach der Analyse haben sie die Zusammensetzung von oxybuttersaurem Silber:

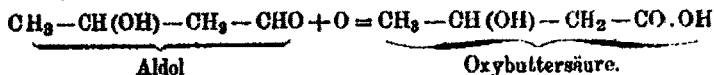
0,5291 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1652  $H_2O$ ,  
0,4389  $CO_2$  und 0,2265 Ag.

# Wurtz: Neue Untersuchungen über das Aldol. 321

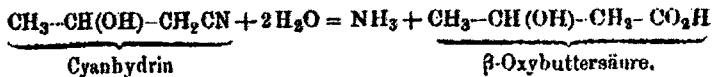
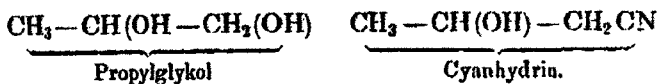
	Gefunden	Berechnet
C	22,61	22,75
H	3,47	3,31
Ag	50,98	51,18

Nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit, welche eingedampft eine syrupartige Säure hinterlässt. Diese ist eine der bekannten Oxybuttersäuren; sie bildet mit Zinkoxyd ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, dessen concentrirte Lösung einige undeutliche Krystalle absetzt. Das Barytsalz ist ebenso löslich in Wasser und Alkohol, aber unkrystallisirbar; aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Aether in dicken Flocken abgeschieden. Das Natronsalz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung.

Die Oxybuttersäure entsteht aus dem Aldol durch folgende Reaction:



Nach ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften scheint sie mir mit  $\beta$ -Oxybuttersäure, welche Wislicenus und Markownikoff erhielten, identisch zu sein. Letzterer stellte dieselbe durch Einwirkung eines Alkalis auf das Cyanhydrin des Propylglykols dar:

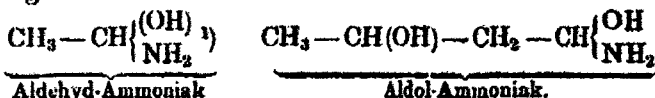


Das Aldol ist demnach das Aldehyd der  $\beta$ -Oxybuttersäure.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> In meinen „Bemerkungen“ zu der ersten Abhandlung von Wurtz über das Aldol (dies. Journ. 5.) habe ich S. 469 Folgendes gesagt „Hat das Aldol, was durch experimentelle Untersuchungen anderer Art als die von Wurtz, erst noch zu entscheiden ist, wirklich die Zusammensetzung, welche . . . etc., so ist dasselbe . . . nichts weiter, als

## 322 Wurtz: Neue Untersuchungen über das Aldol.

Leitet man Ammoniakgas in die ätherische Lösung reinen Aldols, so fällt ein syrupartiger, farbloser Körper nieder, welcher im Vacuum zu einer amorphen, durchscheinenden Masse austrocknet. Diese hat nach einiger Zeit das Aussehen eines beinahe festen Harzes; es wird jedoch beim Erwärmen flüssig und löst sich in Wasser vollständig auf. Sein Geruch ist dem des Aldehyd-Ammoniak's ähnlich. Es ist eine diesem analoge Verbindung des Ammoniak's mit Aldol:



Schüttelt man Aldol mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron, so tritt merkliche Erwärmung ein, ohne dass jedoch nach dem Abkühlen Krystalle sich ausscheiden.

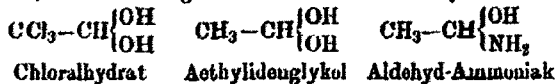
Ich habe bereits einige Versuche beschrieben, in das Aldol Wasserstoff einzuführen: sie hatten nicht das theoretisch erwartete Resultat: Bildung eines Butylenglykols durch Bindung zweier Wasserstoffatome (auf 1 Molekül Aldol) ergeben. Nach öfterer Wiederholung dieser Versuche habe ich endlich die zum Gelingen derselben geeigneten Bedingungen ermittelt.

Man behandelt mit 5procentigem Natriumamalgam eine verdünnte Aldollösung (20–30 Theile Wasser auf 1 Th. Aldol) und trägt Sorge, die Flüssigkeit auf 0° abzukühlen und zugleich das gebildete Aetznatron fortwährend mit Salzsäure zu neutralisiren. Der Versuch dauert lange, da das Natriumamalgam unter diesen Bedingungen

das Aldehyd einer Isoxybuttersäure, also eine dem längst bekannten Salicylsäure-Aldehyd analoge Verbindung.“ —

Wurtz hat jetzt, wie man sieht, das was ich vorausgesehen und voraus sagte, bestätigt gefunden, kann es aber nicht über sich gewinnen, wahrheitsgetreu über diesen Sachverhalt zu berichten. H. K.

\*) Ich betrachte das Aldehyd-Ammoniak als ein Derivat des Aethylidenglykols, dessen 3fach gechlortes Derivat Chloralhydrat ist:



## Wurtz: Neue Untersuchungen über das Aldol. 323

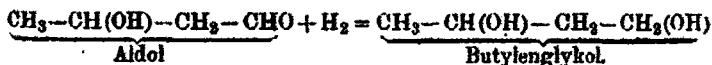
langsam zersetzt wird. Es ist wichtig, die Flüssigkeit jeden Abend abzugießen, damit sie nicht über Nacht alkalisch werde. Sonst würde dieselbe sich gelb färben und der Versuch in Folge der Bildung von harzigen oder Condensationsproducten misslingen. Wird kein Wasserstoff mehr absorbiert, so schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Aether, welcher die in Wasser gelösten Condensationsproducte aufnimmt. Die ätherische Lösung hinterlässt dieselben nach dem Verdunsten als eine gelbe dicke Flüssigkeit, deren Siedepunkt von 200° bis über 300° steigt.

Die wässrige Lösung wird, nachdem sie von diesen Producten befreit ist, im Wasserbad bei 40° eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; Kochsalz bleibt zurück. Diese alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen Syrup, welcher nochmals mit absolutem Alkohol behandelt wird. Bei der Destillation dieser Lösung geht zuerst Alkohol über, dann steigt das Thermometer rapid auf 200° und erreicht am Ende der Operation 220°. Beim Rectificiren des innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergegangenen Products wird leicht eine dicke Flüssigkeit isolirt, die in Wasser löslich ist und einen süßen, nachträglich etwas aromatischen Geschmack besitzt, welcher letztere ohne Zweifel von einer Verunreinigung herrührt. Die zwischen 201° und 203° siedende Portion hat nach der Analyse die Zusammensetzung eines Butylenglykols:

0,2484 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2429 H<sub>2</sub>O und 0,4775 CO<sub>2</sub>.

	gefunden	berechnet
C	58,50	58,33
H	11,08	11,11.

Dieses Glykol ist identisch mit der von Kekulé als secundäres Product bei der Einführung von Wasserstoff in Aldehyd erhaltenen Verbindung. Seine Entstehung wird durch die folgende Gleichung erläutert:



Aldol

Butylenglykol

## 324 Wurtz: Neue Untersuchungen über das Aldol.

Dieselbe lässt keinen Zweifel<sup>1)</sup> zu über die Constitution dieses Körpers, welcher mit dem Butylenglykol isomer ist, welches ich früher, ausgehend von dem Butylenbromür, erhalten habe, und dessen Constitution durch die Formel.

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH})$$

ausgedrückt ist.

Leitet man Salzsäuregas bis zur Sättigung in eine concentrirte wässrige Aldollösung, während sie auf  $-10^\circ$  abgekühlt ist, so färbt sie sich gelb und scheidet eine dicke Flüssigkeitsschicht ab, welche unlöslich in Wasser und gewöhnlich ein wenig gefärbt ist, und ohne Zweifel das Chlorür  $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$  enthält.

Die Analysen des Products haben einen Ueberschuss an Kohlenstoff ergeben, ein Umstand, welcher auf die gleichzeitige Bildung von Condensationsproducten hinweist. Die in Rede stehende chlorhaltige Flüssigkeit kann durch Destillation nicht gereinigt werden, da sie sich unter Ausgabe von Salzsäure zersetzt. Eine Flüssigkeit von nicht constantem Siedepunkt geht über, aus welcher sich Crotonaldehyd abscheiden lässt.

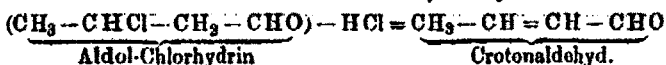
Bringt man das chlorhaltige Product mit Wasser und Silberoxyd (2 Moleküle) in Berührung und erwärmt, so bildet sich Chlorsilber und metallisches Silber. Nach längerem Kochen geht in die Vorlage eine kleine Menge einer chlorhaltigen, farblosen Flüssigkeit über, welche schwerer als Wasser ist. Der Inhalt des Kolbens liefert, nachdem er filtrirt und eingedampft ist, crotonsaures Silber.

	Aus 0,2565 Grm. Substanz wurden 0,1423 Ag erhalten:	
	gefunden	berechnet
Ag	55,48	55,95.

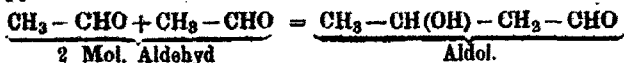
Die Reaction ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass der Körper  $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$  (Chlorhydrin des Aldols), welcher in dem Rohproduct der Ein-

<sup>1)</sup> Ich meine, eine chemische Gleichung entscheidet, im Widerspruch mit dem, was Wurtz hier sagt, Nichts über die chemische Constitution eines Körpers. Um die chemische Constitution einer Verbindung festzustellen, dazu gehört doch wohl noch mehr, als blosse Formeln. H. K.

wirkung von Salzsäure auf Aldol als Gemengtheil enthalten zu sein scheint, durch den Einfluss des Silberoxyds Salzsäure verliert und in Crotonaldehyd übergeht, welches durch den Ueberschuss von Silberoxyd oxydirt wird.

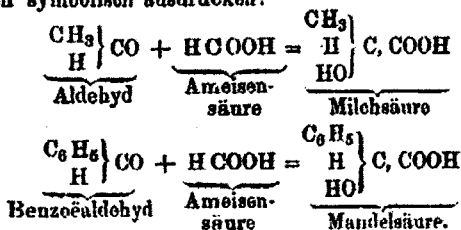


Die eben beschriebenen Versuche können nur die Hypothese bestätigen, welche ich über die Bildungsweise, die Constitution und die chemischen Functionen (fonctions) des Aldols aufgestellt habe. Dasselbe enthält ein alkoholisches Hydroxyl, welches, wie schon gesagt, durch Vereinigung entsteht von einem Atom Sauerstoff des einen Aldehydmoleküls mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe des andern Moleküls:



In Folge dieser Hydroxylbildung vereinigen sich die beiden Aldehydmoleküle, da sie beide unvollständig geworden sind, zu einem. Ich mache auf diese Art Synthese aufmerksam: Es findet gewissermaassen durch den Sauerstoff des einen Moleküls eine unvollständige Verbrännung des Wasserstoffs vom andern statt: Das Resultat ist eine beginnende Wasserstoffentziehung, welche mit der Bildung der Hydroxylgruppe aufhört; diese bleibt mit einem Kohlenstoffatom vereinigt. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Art der Synthese, auf welche Wurtz die Chemiker hier besonders aufmerksam macht, ist gar nicht neu. Es ist im Wesentlichen der gleiche Process, durch welchen aus Aldehyd und Ameisensäure in status nascens Milchsäure und aus Benzoesäure unter gleichen Umständen Mandelsäure entsteht, was wir durch folgende Umsetzungsgleichungen symbolisch ausdrücken:



Dies im Molekül des Aldols enthaltene Hydroxyl macht den Körper zu einem secundären Alkohol; dasselbe kann durch Chlor oder Acetoxyll vertreten werden. Man findet dasselbe in den einfachsten Umwandlungsproducten des Aldols wieder, in der Oxybuttersäure, welche eine Alkoholsäure ist, in dem Butylenglykol, welches zweimal Alkohol ist. Dasselbe Hydroxyl wird zuerst durch Fünffach-Chlorphosphor angegriffen unter reichlicher Salzsäureentwicklung und Bildung von Phosphoroxychlorid ohne Dreifach-Chlorphosphor.

Andererseits habe ich zu bemerken, dass die Aldehydfunction, welche ich dem Aldol zuschrieb, ausser Zweifel gestellt ist durch seine reducirenden Eigenschaften, durch die Einwirkung des Ammoniaks, durch die Umwandlung einerseits in  $\beta$ -Oxybuttersäure, andererseits in Butylenglykol?

Meine über die chemischen Functionen des Aldols ausgesprochene Ansicht ist von einem hervorragenden deutschen Chemiker, Kolbe, lebhaft angegriffen worden, welcher mir besonders zum Vorwurf macht, den Körper als Aldehyd-Alkohol bezeichnet zu haben. Ich glaube, dass die obigen Darlegungen meine Betrachtungsweise genügend rechtfertigen. Die Kritik des Herrn Kolbe ist demnach durchaus haltlos. Was die Form und den Ton derselben betrifft, so enthalte ich mich, sie mit dem rechten Namen zu belegen (qualifier), da dieser Chemiker für gut gefunden hat, hier wie bei andern Gelegenheiten Discussionsformen zu gebrauchen, welche unter Gelehrten, wenigstens unter Gelehrten von guter Erziehung (bien élevés) nicht üblich sind.

Ich für meinen Theil mache keinen Gebrauch von derartigen Ausfällen, selbst nicht gegen Widersacher, welche entschlossen wären, meinem Beispiele nicht zu folgen.

---

Hätte Herr Wurtz diese Bildungsweise der Milchsäure und Mandelsäure berücksichtigt, so würde er zuverlässig zu einer andern Auffassung des obigen Umsetzungsprocesses der beiden Aldehyd-Moleküle gelangt sein und seinem Aldol (Isooxybuttersäurealdehyd) wohl eine andere Constitutionsformel beigelegt haben. (H. K.)

---



Bemerkungen zu obiger Abhandlung;

von

H. Kolbe.

Vorstehende Mittheilungen des Herrn Wurtz enthalten den Bericht über die Fortsetzung seiner früheren, in diesem Journal [2] 5, 457 wiedergegebenen Versuche über das von ihm Aldol genannte und als ein Aldehyd-Alkohol bezeichnete Condensationsproduct des Aldehydes. Herr Wurtz vervollständigt zunächst seine früheren Angaben über Darstellung, Eigenschaften und das chemische Verhalten des Aldols und gelangt dann zu Schluss, dass sein Aldol nichts Anderes sei, als das Aldehyd einer der Oxybuttersäuren.

Ich mache den Leser darauf aufmerksam, dass ich bereits in meinen Bemerkungen zu jener ersten Veröffentlichung des Hrn. Wurtz über sein Aldol (dies. Journ. [2] 5, 465) die Meinung ausgesprochen habe, jenes Aldol sei ein Oxybuttersäure-Aldehyd, nicht um auf diese Vorstellung ein Prioritätsrecht geltend zu machen, noch auch um Herrn Wurtz daran zu erinnern, dass es schicklich gewesen wäre und dass er sich gewiss nichts vergeben haben würde, wenn er seiner nachträglich gemachten Entdeckung, das Aldol sei das Aldehyd der einen Oxybuttersäure, die Bemerkung beigefügt hätte, dass das von einem anderen Chemiker schon ein halbes Jahr früher vermuthet und ausgesprochen sei, — sondern um zu constatiren, dass Wurtz unzweifelhaft schon früher selbst die Beziehungen seines Aldols zur Oxybuttersäure erkannt haben würde, hätte nicht die schale Phrase: „das Aldol ist ein Aldehyd-Alkohol“ seinen chemischen Blick verschleiert und ihm das Verständniss für jene so einfache Beziehung verschlossen.

Ein Franzose irrt bekanntlich nie, oder vielmehr er gesteht nie einen Irrthum ein. So hält natürlich auch Wurtz jene Phrase, welche er eine Betrachtungs-

weise nennt, aufrecht, obgleich sie ihm den argen Streich gespielt hat, ihn über die chemische Natur und Constitution des Aldols irre zu führen.

Das Wort Goethe's: „Denn eben wo Begriffe fehlen, da stellt ein Wort zur rechten Zeit sich ein“, passt ganz auch auf das Wort „Aldehyd-Alkohol“. Es ist und bleibt eben nur ein hohles Wort, ein klarer Begriff lässt sich nicht damit verbinden.

Herr Wurtz hat mir schliesslich die Ehre erwiesen, mich der chemischen Welt als einen Gelehrten von schlechter Erziehung zu denunciren. Die Herren Franzosen und speciell die Deutschfranzosen, zu denen bekanntlich Herr Wurtz gehört, sind sehr empfindlich wie junge Mädchen, sie glauben, wie diese, das Recht zu haben, dem, der ihnen einen Spiegel vorhält, welcher nicht schmeichelt, Mangel an Erziehung vorzuwerfen.

Ich kann mich mit dem Schicksal Liebig's trösten, welchem ein anderer Deutschfranzose, Gerhardt, bei ähnlicher Veranlassung mit den nämlichen Worten, die eben Wurtz gegen mich gebraucht, gleichfalls Mangel an Erziehung vorgeworfen hat.<sup>1)</sup>

Um aber mit einem ernsten Wort an Herrn Wurtz zu schliessen, so gebe ich demselben zu bedenken, dass Niemand mehr Ursache hat, sich schlechter Aufführung zu schämen als eben Herr Wurtz, welcher vergessen zu haben scheint, dass er vor gar nicht langer Zeit, um der bekannten kleinlichen Eitelkeit der Franzosen zu schmeicheln, sich erdreistet hat, in seiner Geschichte der chemischen Lehren seit Lavoisier, die grossen Verdienste Liebig's, Wöhler's, Bunsen's und anderer Chemiker und den hervorragenden Antheil, welchen diese an der Entwicke lung der Chemie genommen haben, wissentlich und gegen die eigne bessere Ueberzeugung zu verschweigen.

Wer so, wie Wurtz es gethan, mit Absicht und Ueberlegung die Geschichte der Chemie entstellt und zu fälschen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1846, 57, 388.

versucht hat, dem kommt es am Wenigsten zu, einem andern Gelehrten, dem die Wahrheit am Herzen liegt, daraus einen Vorwurf zu machen, dass er dem Phrasenschwindel in der Wissenschaft mit Entschiedenheit entgegentritt.

Herr Wurtz hat wahrlich genug mit sich selbst zu thun, um sich in der Achtung der Chemiker zu rehabilitiren.

Leipzig, den 8. Juli 1873.

---

## Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure);

von

Constantin Fahlberg.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Wurtz<sup>1)</sup> eine Arbeit, in welcher er auf die Möglichkeit zweier isomeren Glycolsäuren hinwies; später stellte Drechsel<sup>2)</sup> Beobachtungen an, welche zu Resultaten führten, die geeignet waren, diese Ansicht zu bestärken, und es versuchte darauf Kolbe<sup>3)</sup> die Existenz dieser Verbindungen durch Annahme einer Oxymethylkohlenensäure  $\text{CH}_3\text{OCOOH}$  und einer Methoxylkohlenensäure  $\text{CH}_2\text{HOCOOH}$  theoretisch wahrscheinlich zu machen.

Vergleicht man die Arbeiten der verschiedenen Chemiker über den besprochenen Gegenstand, so drängt sich in der That, namentlich bei Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Glycolsäure und auch ihrer Salze unwillkürlich der Gedanke auf, dass hier eine Isomerie vorliegen müsse.

So war die von Dessaignes<sup>4)</sup> aus Tartronsäure und Amidoessigsäure erhaltene Glycolsäure gut krystallisirt,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 367.

<sup>2)</sup> Dasselbst 127, 150.

<sup>3)</sup> Dasselbst 127, 159.

<sup>4)</sup> Dasselbst 89, 389; Compt. rend. 38, 44.

### 330 Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure).

wenn auch sehr zerfliesslich; ebenso verhielt sich die von Wurtz<sup>1)</sup> durch Oxydation von Aethylenoxydhydrat dargestellte Verbindung, und auch Schulze<sup>2)</sup> gewann die Glycolsäure bei Behandlung der Oxalsäure mit nascoirendem Wasserstoff im krystallisirten Zustande. Dagegen konnten Socoloff<sup>3)</sup> und Strecker, die aus Hippursäure dargestellte Verbindung nicht krystallisirt erhalten, während Kekulé<sup>4)</sup> bei Behandlung von erhitztem monochloroessigsaurem Kali mit Aether eine flüssige, bei Zersetzung des oxyessigsauren Silbers eine krystallisirte, aber leicht zerfliessliche Säure erhielt.

Ferner beobachtete Drechsel<sup>5)</sup>, dass die aus Alkohol durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Säure sich bei trockener Witterung mehrere Tage an der Luft hielt, während Schulze sie wegen ihrer Zerfliesslichkeit in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrte. Ebenso verschieden wie die Angaben über die Säure selbst, sind auch die Angaben über die Salze derselben, und es schien mir daher von einigem Interesse, die Frage über die Existenz zweier Glycolsäuren einer genauen experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Das Hauptmaterial zu dieser Untersuchung lieferten mir die Mutterlaugen von der Knallquecksilberfabrikation, welche mir durch die Güte des Herrn Director Weissenflog in Schönebeck in grosser Menge zur Verfügung standen und in welchen die Säure, wie schon Cloëz<sup>6)</sup> gezeigt (welcher sie als Homolaetinsäure bezeichnete), enthalten ist. Ausserdem habe ich noch die von Kekulé aus Monochloroessigsäure, sowie die aus Alkohol durch Oxydation mit Salpetersäure entstehende Säure dargestellt, um beide mit derjenigen, welche ich aus den Mutterlaugen der Knallquecksilberfabrikation erhielt, vergleichen zu können.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 367.

<sup>2)</sup> Jahrb. f. Chem. 15, 284; Chem. Centralbl. 1862, 609 u. 753.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 80, 38.

<sup>4)</sup> Dasselbst 105, 286.

<sup>5)</sup> Dasselbst 127, 150.

<sup>6)</sup> Dasselbst 84, 232.

## I. Darstellung der Oxyessigsäure und der sich von ihr ableitenden Verbindungen.

### a. Directe Darstellung des Kalksalzes aus den Mutterlaugen der Knallquecksilberfabrikation.

Eine beliebig grosse Quantität der Lauge<sup>1)</sup> wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um die möglicher Weise noch rückständigen Quecksilberverbindungen zu zerlegen, und dann die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung sofort mit einem grossen Ueberschuss von Kalkmilch behandelt. Hierbei wird zuerst oxalsaurer Kalk gefällt; sobald dieser jedoch ausgeschieden ist, lösen die nun in Wirksamkeit tretenden Säuren, als Salpetersäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure die zugesetzte Kalkmilch unter Bildung der betreffenden Salze auf; man neutralisirt zunächst und setzt dann noch einen grossen Ueberschuss von Kalkmilch hinzu, welcher hinreicht, die Glyoxylsäure in Form des basischen Kalksalzes zu fällen und die bei der Fabrikation der Knallquecksilberbereitung entstandenen Aether zu zerlegen. In diese Masse leitet man einen Dampfstrom und erhält die Flüssigkeit einige Stunden im Kochen. Der glyoxylsaure Kalk zerfällt hierbei in oxalsauren und glycolsauren Kalk, während zugleich die Zersetzung der Aether erfolgt. Bei dieser Operation bleibt in der Regel eine nicht unbeträchtliche Menge des glyoxylsauren Kalkes unzerlegt. Wahrscheinlich ist die durch den Dampfstrom erzeugte Temperaturerhöhung nicht genügend, um vollständige Zersetzung zu bewirken. Man trennt nun die Flüssigkeit durch Filtration und Auswaschen von dem Rückstande, entfernt den freien Kalk aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure und verdampft zur Syrupconsistenz. In der Regel erstarrt die ganze Masse beim Erkalten zu oxyessigsauerm Kalk; sollte

<sup>1)</sup> In ganz frisch bezogenen Laugen waren nur geringe Mengen, oder auch gar keine Oxyessigsäure. Man lässt sie deshalb vortheilhaft einige Zeit bei einer Temperatur von 25° stehen, wonach sie in grosser Menge zu finden ist.

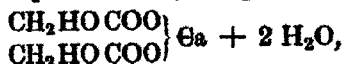
dieses nicht der Fall sein, so kann man das Kalksalz durch Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol ausfällen, man erhält dann die Verbindung durch einfaches Abpressen der Mutterlauge genügend rein. Die erstarrte Masse wird behufs der Reinigung mit 60—70procentigem Alkohol angerührt und abgepresst, worauf der oxyessigsäure Kalk in sehr reinem Zustande zurückbleibt, während essigsaurer, ameisensäurer und salpetersaurer Kalk, wie auch Glyoxal mit der alkoholischen Flüssigkeit entfernt werden. Löst man nun das so erhaltene Kalksalz in Wasser und lässt krystallisiren, so schiebt dasselbe, wenn es vollkommen rein ist, in amiantglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln an; ist es dagegen noch etwas verunreinigt, so erhält man körnige Aggregate, welche unter dem Mikroskop dieselben Krystalle zeigen.

Dampft man dagegen die Lösung etwas zu weit ein, so findet man nach dem Erkalten, am Boden des Gefässes, ein zweites Kalksalz, welches sich sowohl durch seine Krystallform, als auch durch seine bedeutend grössere Härte und die grössere Durchsichtigkeit von dem ersten Salze unterscheidet.

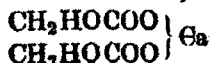
Es war natürlich, dass ich zuerst auf den Gedanken kam, ich habe hier ein Salz der isomeren Säure in Händen, jedoch lehrte ein einfacher Versuch das Gegentheil, indem nach Lösung der Verbindung in Wasser bei der Krystallisation wieder die zuerst beschriebene Form entstand.

Hieraus ging hervor, dass das aus concentrirten Lösungen sich ausscheidende Salz wahrscheinlich wasserfrei war.

In der That ergab das aus verdünnten Lösungen erhaltene, in concentrischen Nadeln gruppirte Salz bei der Bestimmung 27 p.C. Wasser, entsprechend der Formel:



während der zweite aus concentrirter Lösung dargestellte Körper sich als wasserfrei erwies, also der Formel



entspricht.

Nach dem Trocknen bei 100° hatten beide Salze dieselbe procentische Zusammensetzung, wie folgende Analysen zeigen.

Es ergaben:

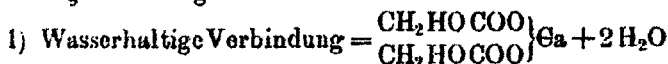
0,3338 Grm. Substanz in	I. Form
0,3042 „ CO <sub>2</sub> oder 0,088 Grm. C	
0,1108 „ H <sub>2</sub> O „ 0,0123 „ H entspr. 3,6 p.C. H	und 24,8 „ C.
0,2609 Grm. Substanz in	II. Form
0,236 „ CO <sub>2</sub> oder 0,0642 Grm. C	
0,098 „ H <sub>2</sub> O „ 0,0100 „ H entspr. 3,8 p.C. H	und 24,6 „ C.
0,5794 Grm. Substanz in	I. Form
0,1714 „ CaO oder 0,1224 Grm. Ca entspr. 21,2 p.C. Ca.	
0,5495 Grm. Substanz in	II. Form
0,1662 „ CaO oder 0,118 Grm. Ca entspr. 21,2 p.C. Ca.	

Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{HO COO} \\ \text{CH}_2\text{HO COO} \end{array} \right\} \text{Ca}$  (oxyessigsaurer Kalk)

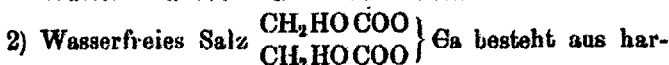
verlangt:

berechnet		gefunden	
		I.	II.
C <sub>4</sub> = 48	25,2 p.C.	24,8 p.C.	24,6 p.C.
H <sub>6</sub> = 6	3,2 „	3,6 „	3,8 „
O <sub>8</sub> = 96	—	—	—
Ca = 40	21,0 „ Ca	21,2 „	21,2 „
	<u>190.</u>		

Die Eigenschaften der beiden Salze sind kurz zusammengestellt folgende:



bildet im Zustande völliger Reinheit stark glänzende concentrisch gruppirte Nadeln und giebt beim Erhitzen Wasser aus unter Bildung von wasserfreiem Salz. Ein Theil des Salzes löst sich in 19 Theilen Wasser von 100° und in 80 Theilen Wasser von 15°.



ten, stark durchscheinenden, an die Form des diglycolsauren Kalkes erinnernden Krystallen, welche erhitzt kein Wasser ausgeben und nach Lösung in Wasser als wasserhaltiges Salz auskrystallisiren.

Beide eben beschriebenen Salze erhielt ich auch, als ich die aus Alkohol durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Oxyessigsäure mit Kalkmilch sättigte. Ebenfalls zeigten die aus Oxalsäure nach Schulze dargestellten Kalksalze diese Eigenschaften.

### b. Darstellung der Oxyessigsäure.

Zur Darstellung der Oxyessigsäure wurde das Kalksalz mit einem Ueberschuss von Oxalsäure zerlegt, die abfiltrirte Lösung siedend mit frisch gefälltem kohlen-sauren Blei versetzt und in die durch Filtration vom oxalsäuren Blei befreite Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet.

Nach Entfernung des Schwefelbleis und dem Eindampfen zur Syrupsconsistenz scheidet sich, wenn man mehrere Stunden unter dem Exsiccator stehen lässt, die Säure in concentrisch-strahlenförmig gruppirten Nadeln ab. Löst man diese Nadeln in alkoholfreiem Aether, so erhält man bei langsamer Verdunstung im luftleeren Raume schöne blättrige Krystalle, welche sich als vollkommen wasserfrei erweisen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 80°. Die Analyse der so erhaltenen Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,8459 Grm. Substanz			
0,9694	„	CO <sub>2</sub> oder	0,2644 Grm. C
0,4176	„	H <sub>2</sub> O „	0,0464 „ H entspr. 31,27 p.C. C und 5,48 „ H.
II. 1,2785 Grm. Substanz			
1,4688	„	CO <sub>2</sub> oder	0,4005 Grm. C
0,6237	„	H <sub>2</sub> O „	0,0693 „ H entspr. 31,32 p.C. C und 5,42 „ H.

Die Formel CH<sub>2</sub>HO COOH (Oxyessigsäure) verlangt:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C <sub>2</sub> = 24	31,57 p.C.	31,27 p.C.	31,32 p.C.
H <sub>4</sub> = 4	5,26 „	5,48 „	5,48 „
O <sub>3</sub> = 48	—	—	—
	76.		

Die so dargestellte und, wie die Analyse beweist, völlig reine Oxyessigsäure zerfließt nicht, sondern hält sich lange Zeit unverändert. Ist man jedoch bei dem



Bindampfen, sowohl der wässrigen als auch der ätherischen Lösung nicht vorsichtig genug, oder nimmt man zur Auflösung der aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle einen Aether, welcher Alkohol enthält, so bekommt man keine krystallisirte Säure, indem sich bei zu starkem Erhitzen Oxyessigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Alkohol Oxyessigsäureäther bildet, welche beide die Krystallisation der Säure vollständig verhindern. Hiernach scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass überall da, wo die verschiedenen Forscher die flüssige oder die zerfliessliche Säure erhalten hatten, irgend einer dieser Punkte unbeachtet geblieben war.

In der That erhielt ich die von Kekulé aus Monochloressigsäure erhaltene Oxyessigsäure, welche, wenn man sie aus dem Silbersalze darstellt, sehr zerfliesslich, aus dem monochloressigsäuren Kali bereitet aber gar nicht krystallisirbar sein soll, schön krystallisirt und vollkommen haltbar, als ich die auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Säure in der oben beschriebenen Weise behandelte. Analog verhielt sich die aus Salpetersäure und Alkohol dargestellte Oxyessigsäure, wie schon Drechsel gezeigt hat. Ich hatte in Folge frühzeitigen Ablebens des Prof. Schulze nicht Gelegenheit, noch die mir von demselben in Aussicht gestellte, aus Oxalsäure erhaltene Glycolsäure und ihre Verbindungen mit meinen Präparaten zu vergleichen, jedoch dürfte sich auch hier die Zerfliesslichkeit derselben auf eine der oben angeführten Ursachen zurückführen lassen.

### c. Oxyessigsäureanhydrid.

Als ich die von Drechsel<sup>1)</sup> durch anhaltendes Erhitzen der Glycolsäure modificirte flüssige Säure darstellte, um sie mit der reinen krystallisirten zu vergleichen, erhielt ich beim Eintragen des Products in Wasser ein unlösliches weisses Pulver, während sich in der Lösung unveränderte Oxyessigsäure vorfand. Ich vermuthete, dass

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 127, 150.

### 336 Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Hlycolsäure).

hier ein Anhydrid der Oxyessigsäure entstanden sein könne, und in der That bestätigte die Analyse diese Meinung.

Um den genannten Körper in grosser Menge und bequem dazustellen, setzt man einfach die reine krystallisirte Säure in einem Exsiccator Schwefelsäureanhydriddämpfen aus. Nach Verlauf einiger Tage ist die ganze Säuremenge in das Oxyessigsäureanhydrid verwandelt, was man an dem matten Aussehen und der pulverförmigen Beschaffenheit erkennt. Man wirft dann das Pulver in destillirtes Wasser, um noch unveränderte Oxyessigsäure und Schwefelsäure zu entfernen, wäscht das Präparat auf einem Filter mit Wasser aus und erhält so das Anhydrid in absolut reinem, nach dem Trocknen zur Analyse geeignetem Zustande.

In Aether und Alkohol sowie in kaltem Wasser ist das Oxyessigsäureanhydrid unlöslich; bei Gegenwart von viel freier Säure löst es sich leichter in Wasser. Kochendes Wasser löst das Anhydrid unter Regenerirung von Oxyessigsäure.

Die Analyse des Anhydrids ergab von 0,3264 Grm. Substanz folgende Mengen Kohlensäure und Wasser:

0,422 Grm. CO <sub>2</sub>	oder	0,115 Grm. O	
0,14 „	H <sub>2</sub> O „	0,0156 „	H entspr. 35,2 p.C. C und 4,7 „ H.

Die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{HOCO} \\ \text{CH}_2\text{HOCO} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ \text{O} \end{matrix} \right.$  (Oxyessigsäureanhydrid)

verlangt:

	berechnet	gefunden
C <sub>4</sub> = 48	35,8 p.C.	35,2 p.C.
H <sub>6</sub> = 6	4,47 „	4,7 „
O <sub>6</sub> = 90	-	-
<u>134.</u>		

Obgleich es sonderbar erscheint, dass die krystallisirte Oxyessigsäure durch Aufnahme des beim Erhitzen gebildeten Anhydrids, das im reinen Zustande doch ebenfalls krystallinisch ist, in den flüssigen Zustand übergeht und nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, so steht die Thatsache dennoch fest, und habe ich schon

früher angegeben, dass diese Anhydridbildung die Hauptursache der verschiedenen Angaben über die Krystallisirbarkeit und Zerfliesslichkeit der Oxyessigsäure ist.<sup>1)</sup>

Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 128—130°. Erhitzt man dasselbe jedoch wiederholt, so steigt der Schmelzpunkt höher, indem sich unter Wasserabgabe Glycolid bildet. Hierbei zeigt sich eine Regelmässigkeit in der Erhöhung des Schmelzpunktes im Vergleich zur Wasserabgabe, indem bei Verlust von je einem Molekül Wasser der Schmelzpunkt um je 50° steigt.

Schmelzpunkt bei 0° C.

- |                          |   |  |
|--------------------------|---|--|
| 1. Oxyessigsäure         | $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{HOCOOH} \\ \text{CH}_2\text{HOCOOH} \end{matrix}$              | 80° (Drechsel)                                 |
|                          |   | 80° (Fahlberg)                                 |
| 2. Oxyessigsäureanhydrid | $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{HOCO} \\ \text{CH}_2\text{HOCO} \end{matrix} \rangle \text{O}$ | — 1 Mol. H <sub>2</sub> O 129° (Fahlberg)      |
| 3. Glycolid              | $\left( \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \right)_2 \rangle \text{O}$        | — 2 Mol. H <sub>2</sub> O 130° (Dessaig. nes.) |

d. Neutrales oxyessigsäures Bleioxyd.

Zur Darstellung des neutralen Salzes muss die Lösung stets sauer reagiren, im anderen Fall bildet sich mit der grössten Leichtigkeit das gleich zu beschreibende basisch oxyessigsäure Bleioxyd. Das Salz krystallisirt in schönen, durchsichtigen, vollkommen ausgebildeten monoklinen Krystallen, deren Löslichkeit in Wasser sich wie 1 : 31 verhält; bis zu 120° erhitzt, verloren sie kein Wasser, auch ihre Durchsichtigkeit blieb erhalten.

Die Bleibestimmung gab mir bei Anwendung von 0,8521 Grm. Substanz = 0,5405 Grm. PbO oder 0,4908 Grm. Pb, entsprechend 57,59 p.C. Pb.

Die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{CH}_2\text{HOCOO} \\ \text{CH}_2\text{HOCOO} \end{matrix} \right\} \text{Pb}$  (oxyessigsäures Bleioxyd)

verlangt:

berechnet  
57,9 p.C. Pb.

gefunden  
57,59 p.C. Pb.

<sup>1)</sup> Löst man in geschmolzener Oxyessigsäure bei etwa 120° das Anhydrid derselben, so bleibt nach dem Erkaltenlassen die Säure flüssig. Aether hinterlässt beim Extrahiren eines solchen Gemisches nur das Anhydrid, welches leicht am Schmelzpunkt und seinen Eigenschaften zu erkennen ist.

### 338 Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure.)

#### e. Basisch oxyessigsäures Bleioxyd

entsteht in grosser Menge, wenn man die Lösung des neutralen Salzes bei Mangel an freier Säure concentrirt, oder wenn man die Krystalle des neutralen Bleisalzes in Wasser bringt; dann fällt ein Theil stets als basisches Salz aus, während der andere Theil des neutralen Salzes sich nun in der sauren Flüssigkeit löst. Verdünnte Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure, lösen die Verbindung unter Bildung von oxyessigsäurem Blei und dem Bleisalze der angewandten Säure. Will man aus der basischen Verbindung die neutrale erhalten, so wendet man vortheilhaft Oxalsäure an, durch welche das Blei entfernt und freie Oxyessigsäure in Lösung erhalten wird.

Neutralisirt man nun mit kohlensaurem Blei, so erhält man aus der filtrirten Lösung nach der Concentration die Krystalle des neutralen Bleisalzes.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab bei 0,8362 Grm. Substanz:

0,1898 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,0517 Grm. C  
 0,0632 „ H<sub>2</sub>O „ 0,007 „ H entspr. 8,1 p.C. C u. 1,1 p.C.H.

Die Bleibestimmung, wozu 0,377 Grm. angewandt wurden, lieferte:

0,8922 PbOSO<sub>3</sub> entsprechend 71,08 p.C Pb.

Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{HOCCO} \\ \text{CH}_2\text{HOCCO} \end{array} \right\} \text{Pb} + \text{PbO}$  (basisch oxyessigsäures Bleioxyd) verlangt:

	berechnet	gefunden
C <sub>4</sub> = 48	8,9 p.C.	8,1 p.C. C
H <sub>6</sub> = 6	1,08 „	1,1 „ H
O <sub>7</sub> = 112	—	—
Pb <sub>2</sub> = 414	71,88 „	71,08 „ Pb.
	580.	

f. Oxyessigsäures Zinkoxyd  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{HOCCO} \\ \text{CH}_2\text{HOCCO} \end{array} \right\} \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Wird in derselben Weise wie das Bleisalz nur mit basisch kohlensaurem Zinkoxyd dargestellt und zeigt nach gehöriger Concentration am Boden warzenförmig

## Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure). 339

gruppirte Nadeln, die mit 2 Molekülen Wasser krystallisiren, entsprechend 13,8 p.C. Wasser und von denen sich annähernd ein Theil in 26 Theilen kalten Wassers löst.

Die Zinkbestimmung lieferte bei 0,582 Grm. Substanz 0,2205 Grm. ZnO entsprechend 30,4 p.C. Zn aus 0,1769 Grm. Zn.

Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{HO COO} \\ \text{CH}_2\text{HO COO} \end{array} \right\} \text{Zn}$  (oxyessigs. Zink) verlangt:

berechnet	gefunden
30,2 p.C. Zn	30,4 p.C. Zn.

### g. Oxyessigsäures Kupferoxyd

wird erhalten durch Digestion der wässrigen krystallinischen Oxyessigsäure mit Kupferoxyd, bildet nach dem Eindampfen der Lösung prächtig blaue Krystalle, die sich schwer in kaltem Wasser lösen (1 Theil derselben erfordert 134 Theile kaltes Wasser), heisses Wasser löst das Salz etwas leichter.

Dieses Salz hat Heintz<sup>1)</sup> mit grossem Erfolge bei der Darstellung der Oxyessigsäure aus Monochloressigsäure angewandt; die von mir aus den Mutterlängen der Knallquecksilberfabrikation erhaltene Verbindung zeigte dieselben Formen und Löslichkeitsverhältnisse wie jenes. Heintz beschreibt das Salz als hell blaues feines Krystallpulver. Die Kupferbestimmung gab von 0,8462 Grm. Substanz:

0,3118 Grm. CuO entspr. 29,39 p.C. Cu.

Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{HO COO} \\ \text{CH}_2\text{HO COO} \end{array} \right\} \text{Cu}$  (oxyessigs. Kupferoxyd) verlangt:

berechnet	gefunden
29,74 p.C. Cu	29,39 p.C. Cu.

### h. Oxyessigsäures Thallium.

Der Güte des Professor Carstanjen verdanke ich einige Gramme kohlen-saures Thallium. Ich stellte daraus oxyessigsäures Thallium dar, welches Salz in langen,

<sup>1)</sup> Jahresb. f. Chem. 14, 439; Pogg. Ann. 112, 87; im Auszug Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jahrg. 1831. S. 426.

### 340 Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure).

spiessigen Nadeln krystallisirt, die bei 100° kein Wasser abgaben. Behufs Analyse des Salzes bestimmte ich das Thallium als Jodthallium in essigsaurer Lösung und berechnete bei Anwendung von 0,9214 Substanz aus 1,101 Grm. Jodthallium, 0,8765 Grm. Th., entspr. 73,6 p.C. Th.

Die Formel  $\text{CH}_2\text{HOCOO Th}$  (oxyessigs. Thallium) verlangt:

berechnet	gefunden
73,1 p.C. Th	73,6 p.C. Th.

#### i) Oxyessigsäureäthyläther ( $\text{CH}_2\text{HOCOC}_2\text{H}_5$ ).

Die Darstellung dieses Aethers in grösseren Mengen gelang mir erst nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen, indessen fand ich schliesslich doch in dem oxyessigsuren Kalk und ätherschwefelsaurem Kali die geeigneten Materialien, und schlug ich mit Benutzung derselben folgendes Verfahren ein. Die bei 100° getrockneten Salze wurden in äquivalenten Mengen gemischt und in einer kleinen Retorte im Oelbade erhitzt. Bei 170° wird die Masse flüssig und die Destillation beginnt, indem der Aether gemengt mit etwas Alkohol übergeht. Fractionirt man hierauf das Product im Oelbade, so erhält man den Oxyessigäther als eine bei 150° siedende farblose Flüssigkeit von 1,0833 spec. Gew. Mit Wasser zersetzt sich der Aether in Alkohol und Oxyessigsäure; mit Chlorcalcium geht er eine Verbindung ein, weshalb zum Entwässern wasserfreier Kupfervitriol benutzt wurde.

Da sich der Oxyessigäther bei höheren Temperaturen leicht zersetzt, so sind die Analysen desselben öfter ungenau ausgefallen. Recht gut stimmte die folgende, mit 0,2422 Grm. Oxyessigäther ausgeführt. Die Analyse gab:

0,4053 Grm. $\text{CO}_2$	oder	0,1105 Grm. C	
0,1845 „ $\text{H}_2\text{O}$	„	0,0205 „ H	entspr. 8,4 p.C. H
			und 45,62 „ C.

Die Formel  $\text{CH}_2\text{HOCOC}_2\text{H}_5$  (Oxyessigsäureäthyläther) verlangt:

	berechnet	gefunden
C <sub>4</sub> = 48	46,1 p.C.	45,82 p.C.
H <sub>8</sub> = 8	7,80 „	8,40 „
O <sub>3</sub> = 48	—	—
	<u>104.</u>	

## II. Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und fünffach Chlorphosphor auf Oxyessigsäure und deren Aethyläther.

### 1) Chlorwasserstoffsäure.

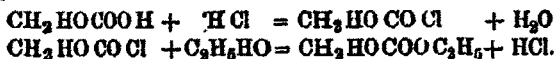
Nachdem Kekulé<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass Glycolsäure mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, Bromessigsäure liefert, lag der Gedanke sehr nahe, dass man vielleicht durch Sättigen einer Lösung von Oxyessigsäure in Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff Monochloressigsäure bekommen könne. Zu diesem Zweck wurden 15 Grm. krystallisirter Säure in Alkohol gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, das Product einige Zeit im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler im Oelbade erwärmt und hierauf mit Wasser versetzt, wodurch jedoch keine Spur Monochloressigäther gefällt wurde. Der Versuch wurde alsdann in derselben Weise mit der von Kekulé erhaltenen flüssigen Glycolsäure angestellt, und hier erhielt ich in der That bei der Fällung mit Wasser eine Flüssigkeit, welche sich nach ihren Eigenschaften und nach der Analyse als Monochloressigäther erwies. Diese Erscheinung liess sich nur durch die Annahme erklären, dass die von Kekulé erhaltene Säure mit Monochloressigsäure verunreinigt war, und konnte ich allerdings in der flüssigen Säure Monochloressigsäure in ziemlicher Quantität nachweisen. Fasst man die Darstellung dieser Säure näher ins Auge, so erklärt sich diese Verunreinigung auf sehr einfache Weise. Erhitzt man nämlich monochloressigsäures Kali in wässriger Lösung, so wird ein Theil in Glycolsäure verwandelt, sobald diese jedoch gebildet ist, wirkt sie (als stärkere Säure) zurück auf das monochloressigsäure Salz und macht

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 19; Jahresb. f. Chem. 17, 360.

aus diesem die Monochloressigsäure frei, weshalb man ein Gemenge von Oxyessigsäure und Monochloressigsäure neben oxyessigsäurem Kali erhält. Auf diese Weise erklärt sich vielleicht auch die Bildung von Bromessigsäure, welche Kekulé bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Glycolsäure beobachtet haben will, indem aus der vorhandenen Monochloressigsäure Bromessigsäure entstanden ist. In der Hoffnung dennoch Monochloressigäther zu bekommen, änderte ich den Versuch in der Weise ab, dass ich die mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte alkoholische Lösung der Oxyessigsäure in eine Röhre einschloss und dieselbe einige Zeit auf 150° erhielt. Nach dem Oeffnen der Röhre fand ich jedoch nicht die Spur des erwarteten Aethers gebildet, sondern der Inhalt derselben bestand aus Oxyessigäther, welcher aber nicht rein zu erhalten war, da das gleichzeitig entstandene Wasser denselben zum Theil unter Rückbildung von Glycolsäure zersetzt hatte.

Indessen konnte ich die ganze Menge der angewandten Säure als Kalksalz wieder erhalten.

Wahrscheinlich war hier als Zwischenproduct das Chlorid der Oxyessigsäure entstanden und lässt sich die Bildung des Aethers dann durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Ich habe ausserdem noch einen Versuch mit reiner Oxyessigsäure und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, unter Ausschluss von Alkohol, in zugeschmolzenen Röhren an gestellt, um zu sehen, ob hier vielleicht Monochloressigsäure entsteht; ich erhielt jedoch trotz aller Bemühungen bei späterer Behandlung des Productes mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure keinen Monochloressigäther

## 2) Fünffach Chlorphosphor.

Nach den Angaben von Perkin und Duppa<sup>1)</sup> erhält man bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf

<sup>1)</sup> Rep. Chim. pure 1, 395; Ann. Chem. Pharm. 112, 24; dies. Journ. 78, 341; Chem. Centrbl. 1859. 701.



oxyessigsäuren Kalk, analog dem Verhalten der Milchsäure, Chloracetylchlorid, welches sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Chloressigsäure spaltet. Als ich diese Reaction mit fünffach Chlorphosphor und oxyessigsäuren Kalk ausführte, erfolgte selbst beim Erhitzen nicht die erwartete Reaction; ein Theil des fünffach Chlorphosphors sublimirte, während in der Vorlage nur Phosphoroxychlorid nachzuweisen war.

Ebenso verhielt sich der aus Monochloressigsäure dargestellte oxyessigsäure Kalk. Ich nahm nun die krystallisirte Säure und unterwarf sie der Einwirkung des Chlorphosphors, jedoch auch hier erfolgte direct keine Reaction, erst als ich das Gemisch auf  $80^{\circ}$  erhitzte, entwichen Ströme von Chlorwasserstoffsäure. Das neben dem Phosphoroxychlorid entstandene Product erwies sich indessen als nicht flüchtig, da die ganze Masse bei der Destillation verkohlt. Statt zu destilliren, behandelte ich eine zweite Portion nach Vollendung der Reaction direct mit Wasser, neutralisirte mit Kalkmilch, und schied den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure ab. Ich erhielt so die angewandte Menge Oxyessigsäure in Form des Kalksalzes zurück. Die Kalkbestimmung gab 21 p.C. Ca (berechnet 21 p.C. Ca).

Hieraus ist ersichtlich, dass bei der Einwirkung (in angegebener Weise) von fünffach Chlorphosphor nicht Chloracetylchlorid, sondern das Chlorid der Oxyessigsäure erzeugt wird. Leider gelang es mir nicht, diesen Körper zu isoliren, da derselbe bei Einwirkung von Wasser sofort Oxyessigsäure und Chlorwasserstoffsäure giebt. Ich setzte nun die Versuche in der Weise fort, dass ich 2 Aeq. fünffach Chlorphosphor und 1 Aeq. krystallisirter Glycolsäure in Röhren eingeschlossen auf  $120^{\circ}$  erhitzte. Als nach Verlauf einiger Stunden die Röhren geöffnet wurden, entwichen reichliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure, und nach Behandlung der Masse mit Alkohol schied sich beim Versetzen mit Wasser Monochloressigäther aus.

Die Analyse, mit chromsaurem Blei ausgeführt, ergab von 0,8632 Grm. Flüssigkeit:

### 344 Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure).

0,5169 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,141 Grm. C  
 0,2048 „ H<sub>2</sub>O „ 0,0227 „ H entspr. 6,2 p.C. H  
 und 38,8 „ C.

Die Chlorbestimmung von 0,4183 Grm. Flüssigkeit gab:

0,4792 Grm. AgCl = 0,116 Grm. Cl oder 28,2 p.C. Cl.

Die Formel für CH<sub>2</sub>ClCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Monochloressig-  
 äther) verlangt:

	berechnet	gefunden
C <sub>4</sub> = 48	39,1 p.C.	38,5 p.C.
H <sub>7</sub> = 7	5,71 „	6,8 „
O <sub>2</sub> = 32	—	—
Cl <sub>1</sub> = 35,5	28,9 „	28,2 „
	<hr/> 122,5.	

Dieselbe Reaction geht nach Einschliessung des Kalksalzes mit fünffach Chlorphosphor bei längerem Erhitzen vor sich, man erhält bei Behandlung des Products mit Alkohol ebenfalls Monochloressigäther, welcher sich vom beigemengten Phosphorsäureäther und Chlorcalcium leicht durch Waschen mit viel Wasser trennen lässt. Die Versuche mit der aus Monochloressigsäure dargestellten Oxyessigsäure und ihrem Kalksalze gaben dieselben Resultate.

#### Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Oxyessigsäure-Aethyläther.

Lässt man fünffach Chlorphosphor in der Kälte auf den Aether der Oxyessigsäure wirken, so scheidet sich beim Eintragen des Productes in Wasser Monochloressigäther ab.

Wird die Reaction in einer Retorte mit aufrecht stehendem Kühler im Oelbade vorgenommen, so ist die Einwirkung weitgreifender; es bildet sich im ersten Stadium der Reaction allerdings Monochloressigäther, der aber, wenn Ueberschuss von fünffach Chlorphosphor vorhanden und die Temperatur des Bades auf etwa 150° gegangen war, noch eine weitere Zersetzung erleidet, indem sich Chloracetylchlorid und Chloraethyl bildet, welches letztere beim Anzünden des Gasstromes am anderen Ende des Kühlers an der grün gesäumten russenden Flamme leicht kenntlich ist.

Fahlberg: Ueber Oxyessigsäure (Glycolsäure). 345

Die Analyse des bei der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor in der Kälte erhaltenen Monochloressigsäureäthers ergab mit 0,468 Grm. Flüssigkeit:

0,6614 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,1804 Grm. C  
 0,2673 „ H<sub>2</sub>O „ 0,0297 „ H entspr. 6,9 p.C. H  
 und 98,5 „ C.

Die Chlorbestimmung, mit 0,7253 Grm. Flüssigkeit ausgeführt, gab:

0,8372 Grm. AgCl oder 0,2071 Grm. Cl = 28,55 p.C. Cl.

Die Formel CH<sub>2</sub>ClCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Monochloressigsäureäther) verlangt:

	berechnet	gefunden
C <sub>4</sub> = 48	39,1 p.C.	38,5 p.C.
H <sub>7</sub> = 7	5,71 „	6,8 „
O <sub>3</sub> = 32	—	—
Cl = 35,5	28,9 „	28,55 „
	<u>122,5.</u>	

Auch hier habe ich nicht unterlassen, die auf anderen Wegen dargestellten Oxyessigsäuren, soweit sie mir zu Gebote standen, der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor zu unterwerfen, jedoch waren in allen Fällen die erhaltenen Endproducte identisch.

Rückblick.

Fasse ich die obigen Thatsachen kurz zusammen, so finde ich sie in hohem Grade geeignet, die früher vielseitig ausgesprochene Ansicht von der Existenz zweier isomeren Glycolsäuren zu widerlegen.

- 1) Die nach den verschiedenen Methoden dargestellte Oxyessigsäure krystallisirt stets, wenn sie vollkommen rein ist.
- 2) Sie giebt stets gleiche Salze, Anhydride und Aether.
- 3) Fünffach Chlorphosphor liefert bei Einwirkung auf die auf verschiedene Weise dargestellte Oxyessigsäure dieselben Producte und zwar: bei Einwirkung in der Kälte das Chlorid der Säure = CH<sub>2</sub>HO COCl, dagegen beim Ueberhitzen auf 120° Chloracetylchlorid.

## 346 Struve: Ueber die Einwirkung des Zinks auf

- 4) Im Oxyessigäther wird von fünffach Chlorphosphor in der Kälte die Aethylgruppe nicht angegriffen, es bildet sich der Aether der Monochloressigsäure, der in der Wärme bei einem Ueberschuss von fünffach Chlorphosphor eine Spaltung in Chloräthyl und Chloracetylchlorid erleidet.
- 

Schliesslich sei es mir vergönnt, an dieser Stelle den Gefühlen des Dankes Ausdruck zu geben, welchen ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Kolbe schulde für das rege Interesse, welches er stets meiner Arbeit geschenkt hat und für die freundlichen Rathschläge, mit denen er jederzeit während meines Aufenthaltes im hiesigen Laboratorium mir zur Seite stand.

---

## Ueber die Einwirkung des Zinks auf Blutlösungen.

Vorläufige Notiz mitgetheilt von

Heinrich Struve in Tiflis.

Schönbein zeigte durch eine grosse Reihe von Versuchen, dass sich beim Zusammenschütteln verschiedener Metalle mit Wasser und Luft eine geringe Quantität Wasserstoffhyperoxyd erzeuge, das im Wasser durch verschiedene Reactionen aufs Deutlichste nachgewiesen werden kann. Die Quantität des gebildeten Wasserstoffhyperoxyds ist je nach den Metallen verschieden, aber immer nur bilden sich Spuren, einerlei wie lange auch die Zusammenwirkung von Metall, Wasser und Luft unterhalten war.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche stellte sich nun heraus, dass in den meisten Fällen die Gegenwart der Luft keine nothwendige Bedingung sei, sondern dass schon die unmittelbare Einwirkung eines Metalls aufs Wasser

hinreichend sei, um Spuren von Wasserstoffhyperoxyd hervorzurufen. Hiervon kann man sich leicht überzeugen durch Anwendung von Zink und Wasser, nachdem vorher durch Wasserstoffgas oder Kohlensäure bei Siedhitze die letzten Spuren von Luft aus dem Wasser und aus dem Apparate entfernt sind. Nach Abkühlung des Kolbens bilden sich nach einiger Zeit immer Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, die mit den von Schönbein angegebenen Reactionen nachzuweisen sind, so dass wir diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nur durch eine unmittelbare Einwirkung des Metalls auf's Wasser erklären können. Doch diese Erscheinung soll in einer speciellen Arbeit von mir in grösserer Ausführlichkeit behandelt werden. Hier musste auf diese Erscheinung nur im Allgemeinen hingewiesen werden, denn sie galt als Ausgangspunkt der Versuche mit Blut. Noch muss ich hinzufügen, dass die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung von Zink auf Wasser rasch erfolgt und dass man in solchem Wasser bei ununterbrochener Berührung mit Zink trotz freiwilliger Verdampfung des Wassers, trotz reichlicher Ausscheidung von Zinkoxydhydrat immer die Gegenwart des Hyperoxyds nachweisen kann.

Bringt man eine mit Wasser verdünnte defibrirte Blutlösung mit metallischem Zink in Berührung und schüttelt sie, einerlei ob unter Zutritt der Luft oder nicht, so wird die anfangs durchsichtige Lösung ziemlich rasch sich trüben und je nach der Verdünnung stellt sich ein rother oder braunrother Niederschlag ein, der zunimmt. Dabei bemerkt man durchaus keine Gasentwicklung und nach einiger Zeit wird die Lösung heller, schliesslich wasserhell, während sich auf dem Boden des Gefässes ein reichlicher Bodensatz angesammelt hat. Jetzt kann man die Flüssigkeit abfiltriren; prüft man sie nach der von mir angegebenen Methode mittelst einer Tanninlösung auf das Vorkommen von Hämatin, so erhält man durchaus negative Resultate. Sollte dieses aber nicht der Fall sein, sollten sich aus dem gewonnenen Tanninniederschlag noch Häminkrystalle darstellen lassen, oder sollte man nach

der von Hoppe-Seyler angegebenen Methode vermittelt einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron, Essigsäure und Kochen noch Spuren von Blutalbumin nachweisen können, so müsste die abfiltrirte Lösung noch für einige Zeit mit metallischem Zink in Berührung bleiben. Alsdann erzeugt sich nach und nach noch eine unbedeutende Trübung und nach Abfiltriren derselben wird man in dem Filtrat weder Hämatin noch Blutalbumin nachweisen können.

Das so ausgeschiedene Blutalbumin und Hämatin lässt sich auf dem Filter sammeln und mit Wasser auswaschen, ohne aufgelöst zu werden. Die Eigenschaften dieses Niederschlages werde ich bei einer anderen Gelegenheit besonders besprechen. Das Filtrat ist wasserhell, neutral; man kann darin mit Hülfe verschiedener Reactionen die Gegenwart von Leim nachweisen. Ausserdem findet man in der Lösung noch verschiedene Salze, so Chlornatrium, phosphorsaure und schwefelsaure Salze und nebenbei immer Spuren von Wasserstoffhyperoxyd.

Als Belege theile ich hier folgende zwei Aufzeichnungen aus meinem Journale mit.

Erster Versuch: 0,5 Cc. Blut wurden mit 25 Cc. Wasser verdünnt und darauf mit Zink in Berührung gebracht. Nach einigen Stunden war eine vollständige Fällung mit Rosa-Farbe erfolgt, während die Flüssigkeit durchaus farblos erschien. Das Niedergefallene liess sich auf einem Filter sammeln, mit Wasser auswaschen ohne durchzugehen. Das Filtrat war neutral, die Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd blieb unentschieden. Im Filtrat erhielt man mit Gerbsäure eine unbedeutende Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure etwas stärker wurde und sich in Flocken absonderte. Quecksilberchlorid gab eine Trübung, löslich in Essigsäure.

Zweiter Versuch: 1,015 Grm. defibrinirtes, über Schwefelsäure im luftleeren Raume eingetrocknetes Ochsenblut wurden nach vollständiger Lösung in Wasser auf 1000 Cc. verdünnt und dann mit 50 Grm. Zink in kleinen

Stücken in Berührung gebracht und geschüttelt. Die dunkelrothe Blutfarbe nahm rasch eine schmutzigere Färbung an und trübte sich. Nach und nach erfolgte in der Ruhe eine vollständige Ausscheidung, so dass die Lösung, die abfiltrirt werden konnte, farblos erschien. 50 Cc. des Filtrats, welches durchaus neutral reagirte, wurden nach einem geringen Zusatz von Ammoniak mit Tanninlösung und Essigsäure gefällt, wodurch ein unbedeutender Niederschlag erhalten wurde, der gesammelt werden konnte. Dieser Niederschlag gab nach geeigneter Behandlung ausgezeichnete Häminkrystalle, ein Zeichen, dass in dem Filtrat noch Spuren von Hämatin vorhanden waren.

Eine andere Probe wurde in entsprechender Weise mit Guajactinctur geprüft, wodurch auch eine entscheidende Blutreaction eintrat, natürlich nach Zusatz von Terpentinöl.

Jetzt wurden 200 Cc. des Filtrates wieder mit Zink zusammengebracht, wodurch nach und nach eine Trübung sich einstellte. Nach 3 Tagen wurde die Lösung filtrirt und aus dem Filtrate waren keine Häminkrystalle, wie oben angegeben, darzustellen. Auch die Guajacreaction gab ein negatives Resultat, während die Reaction auf Leim mit Gerbsäure sich einstellte. Die Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd war überaus stark.

Von einem Versuch, für die angeführten Thatsachen eine Erklärung geben zu wollen, stehe ich hier durchaus ab, denn wie schon gesagt, es lag in meiner Absicht, das beobachtete Factum der eigenthümlichen Einwirkung des metallischen Zinks auf verdünnte Blutlösungen festzustellen und mitzutheilen. Nur muss ich noch hinzufügen, dass, wenn man in ähnlicher Weise eine verdünnte Hühner-Eiweisslösung mit Zink behandelt, keine Ausscheidung von Albumin erfolgt. Es bildet sich in der Flüssigkeit Wasserstoffhyperoxyd, das durch verschiedene Reactionen nachgewiesen werden kann. Eine gleiche Erscheinung finden wir bei reiner Leimlösung. Bei diesem Versuche wurden 2,11 Grm. Gelatine unter Einwirkung von Wärme

in 300 Cc. Wasser gelöst. Nach vollständigem Erkalten erfolgte nach und nach die Erstarrung der Lösung. 100 Cc. der Lösung wurden mit Zink geschüttelt, wobei gleich Wasserstoffhyperoxyd gebildet wurde. Nach erfolgtem Gelatiniren war auch noch die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen, selbst nachdem die Gelatine vom Zink abgenommen war und während 48 Stunden im Zimmer bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte.

Hiermit breche ich diese Notiz ab und hoffe, in kürzester Zeit denselben Gegenstand in grösserer Ausführlichkeit behandeln zu können.

München, 14. Juli 1873.

---

## Mittheilungen

aus dem chem.-techn. Laboratorium des k. ung.  
Polytechnikums in Buda-Pest;

von

Prof. Dr. V. Wartha.

### I. Ueber den Zuckergehalt vergohrener Weine und über die optische Bestimmungsmethode desselben.

Die so oft aufgeworfene Frage, ob vollständig vergohrene, gesunde Weine noch Zucker enthalten oder nicht, ist scheinbar bis dato noch nicht entschieden; denn während ein Theil der Oenochemiker sich apodictisch für die Gegenwart des Zuckers ausspricht, gestützt auf Hunderte von Analysen, läugnet der andere Theil, ebenfalls auf Versuche hinweisend, den Zuckergehalt vergohrener Weine. Ich glaube, es wäre ein Streit um des Kaisers Bart, wollte man abermals mit neuen Argumenten, entweder für oder gegen die eine oder andre Auffassung auftreten; denn, kann man einerseits nicht die Möglichkeit läugnen, dass Weine, neben Hefezellen, noch ganz geringe Mengen



von unvergohrenem Zucker enthalten können, da ja viele ähnliche Prozesse bekannt sind, die niemals vollständig verlaufen, d. h. wo ein Gleichgewichtszustand entsteht, in Folge dessen bei so grosser Verdünnung, wie es gerade beim Weine der Fall ist, der Process entweder ganz stille steht, oder doch fast unmerklich langsam verläuft, — so ist es andererseits auch nicht unwahrscheinlich, dass in manchen Weinen, neben Zucker, auch ganz geringe Quantitäten anderer CuO reducirender Substanzen vorkommen, die man bis jetzt, mit Unrecht, als Zucker angeführt hat. Ist es denn aber von Wichtigkeit, wenn schliesslich mit wissenschaftlicher Genauigkeit entschieden wird, dass jene Tausendstel Procent von CuO reduoirenden Substanzen, die z. B. Nessler<sup>1)</sup> selbst in 100jährigen Weinen gefunden hat, wirklich Zucker sind, oder nicht? Oder entscheiden die Versuche von Diez<sup>2)</sup>, der in seiner Abhandlung von einem sogenannten modificirten Dextrin! spricht, dessen Eigenschaften bis jetzt freilich Niemand kennt? Ebenso wenig wird die angeregte Frage durch die Versuche von Schubert<sup>3)</sup> alterirt, nach welchem es sogar ein eigenthümliches Weindextrin geben soll, welches indessen von Schubert weder rein dargestellt, noch seinem chemischen und physikalischen Charakter nach eingehend studirt worden ist.

Es hat die Bestimmung so geringfügiger Quantitäten von Zucker oder zuckerähnlichen Stoffen durchaus keinen praktischen Werth, weder bezüglich der Beurtheilung des Geschmackes, noch der Haltbarkeit oder des Preises der fraglichen Weinsorten. Wir bestimmen ja den viel wichtigern Säuregehalt doch nur collectiv, und führen denselben in den Analysen seiner Wirkung nach mit Weinsäure verglichen an, und wir erhalten dabei doch vergleichbare und praktisch verwerthbare Resultate. Ebenso ist es mit den sogenannten Extractivstoffen, die wir, weil es uns eben

---

<sup>1)</sup> Nessler, der Wein. 2. unveränd. Auflage 1866.

<sup>2)</sup> Neues Jahrb. f. Pharm. 28, 267.

<sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 9, 112.

bis jetzt an exakten Trennungsmethoden mangelt, einfach, ebenfalls collectiv, in den Analysen anführen. Bezüglich des Zuckergehaltes der Weine sollte man denselben, im Fall sich der Wein, mit dem Polarisationsinstrument untersucht, als optisch unactiv erweist, in dem Ergebnisse der Analyse als CaO reducirende Substanz berechnet, auf reinen Traubenzucker anführen.

Das Polarisationsinstrument ist aber natürlich nur qualitativ verwendbar. Merkwürdiger Weise wird selbst in neuester Zeit in den besten Handbüchern, so z. B. in Muspratt's Chemie, 2. Aufl. 1870, 5, 1042 mit Berufung auf Pohl's Versuche die Anwendung des Polarisationsinstrumentes sogar zur Verfolgung der Gährung empfohlen, und doch zeigt eine einfache Betrachtung, dass diese Methode unmöglich richtig ist. — Wenn auch Mitscherlich nachgewiesen hat, dass der in dem Saft frischer reifer Trauben vorhandene Zucker identisch ist mit dem aus Rohrzucker dargestellten Invertzucker, so ist doch allseitig bekannt, dass dieses Gemenge von Dextrose und Levulose nicht gleichmässig vergäht, und dass Levulose d. h. linksdrehender Zucker eher unvergohren zurückbleibt, als Dextrose. Die Formeln, die daher Pohl in seinen „Behelfe zum Gallisiren der Weine“, 1865, S. 30 zur Berechnung des Zuckergehaltes im Weine angiebt, mögen für frischen Most verwendbar sein, für Wein aber sind sie es unbedingt nicht.

Noch eines Umstandes möchte ich gedenken, der mit der angeführten Frage im Zusammenhange steht. Pohl giebt in seinem Werkchen „Untersuchung österreichischer Weine“ an, in mehreren von ihm untersuchten Weinen ‚Rohrzucker‘ gefunden zu haben, während die meisten, entweder gar nicht oder links polarisirten. Die Behauptung, dass im ersten Falle Rohrzucker zum Gallisiren der betreffenden Weine verwendet wurde, stützt Pohl lediglich auf den Umstand, dass diese Weine + polarisirten, ohne anzugeben, wie er constatirte, dass diese Drehung nicht durch die Dextrose, d. h. durch Kartoffelzucker hervor gebracht wurde, welcher Stoff eben gang und gäbe zum

Gallisiren verwendet wird; abgesehen von dem Umstande, dass Rohrzucker, nur kurze Zeit mit Hefe in Berührung, vollständig invertirt wird. Die Zahlen, die mit Hilfe der Pohl'schen Rohrzucker-Formel<sup>1)</sup> berechnet sind, müssen daher unrichtig sein.

Das Polarisationsinstrument kann also, wie erwähnt, nur qualitativ verwendet werden, und bedient man sich am Besten des genau arbeitenden Wild'schen Apparates, über welchen ich noch zum Schluss einige Bemerkungen anfügen werde. Polarisirt ein Wein links, so ist es wahrscheinlich, dass kein gallisirter Wein vorliegt (obwohl, wie oben erwähnt, Rohrzucker ebenfalls durch Invertirung links polarisirt, nur wird derselbe, des hohen Preises wegen, selten zum Gallisiren verwendet); rechts polarisirende Weine sind natürlich unbedingt verdächtig, denn diese Eigenschaft kann nur durch noch vorhandenen Stärkezucker oder dem beigemischt gewesenen Dextrin herrühren.

Die Quantität des Zuckers bestimmt man mit der Fehling'schen Lösung, unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaßregeln.

Weisse Weine kann man besonders mit dem Wild'schen Instrumente direct polarisiren, da die Farbe nicht stört, und ausserdem die kleinen Quantitäten Weinsäure absolut keinen Einfluss ausüben. Rothe entfärbt man zuerst mit Thierkohle.

Es sei hier noch ein Beispiel angeführt, wie unrichtige Resultate die Pohl'sche Formel liefert, wollte man den Polarisations-Apparat quantitativ verwenden. Ich untersuchte einen Diószeger Ausbruch (1862) und fand, dass derselbe bei  $18^{\circ}$  —  $7^{\circ}$  polarisirt. Die Dichte war 1,01715. Dies würde nach der Pohl'schen Formel einem Zuckergehalt von 16,39 p.C. entsprechen, während der genannte Ausbruch überhaupt nur 10,2 p.C. Extrakt hatte. Die Fehling'sche Lösung ergab 5,67 p.C. Traubenzucker.

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 21, 492.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 7.

Ich lasse nun die Analyse von vier Weinsorten (aus den gräf. Zichy'schen Kellern stammend) folgen, von deren absoluten Reinheit ich versichert bin, und bei welchen ich den Drehungswinkel in 200 Mm. langer Röhre, und den Zuckergehalt mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt habe.

Weinsorte.	Jahrgang	Dichte	Alkohol p.C. Gewicht	Alkohol p.C.	10 cc sättigte $\frac{1}{10}$ Natronlösung in Cc.	Säure p.C. auf wasserfreie Weinsäure berechnet	Weinstein p.C.	Kartract p.C.	Zucker p.C.	Temp. 16°	Drehungswinkel 200 Mm.-Säule	Asche p.C.	Säure-Quotient Alkohol p.C.
Díószegyer Auslese (orangegeb)	1862	1,01715	10,44	12,75	8,00	0,380	0,049	10,22	5,67	— 7,0°	0,165	24,8	
Érmelléki bakator (lichtgeb)	1862	1,00862	10,11	12,51	7,20	0,475	0,052	5,18	8,08	— 8,6°	0,140	19,1	
Díószegyer (lichtgeb)	1868	0,9941	10,02	12,25	6,66	0,439	0,188	2,64	1,12	— 1,4°	0,130	19,0	
Érmelléker, roth. Tannin 0,201 p.C.	?	0,9954	11,07	18,50	8,66	0,571	0,191	2,73	0,16	0°	0,118	15,7	

Will man zu Polarisationsbestimmungen das Mitscherlich'sche Instrument anwenden, so kann man die grösste Genauigkeit auf folgende einfache Weise erreichen. Man setzt in das Rohr des vordern Nicols ein kleines Browning'sches Spectroskop, à vision directe, mittelst eines Korkes ein, und dreht nun so lange, als der Absorptionsstreif im Spectrum gerade an der Stelle der Natronlinie erscheint, und liest dann die entsprechende Drehung in Graden ab.

Viel bequemer arbeitet man natürlich mit dem Wild'schen Polarstrobometer. Die bei Hermann und Pfister in Bern in vorzüglicher Qualität angefertigten Instrumente können bis 10 p.C. Zuckergehalt bei Tageslicht gebraucht werden, und verschwinden dann die Franzen bei geeigneter Stellung im ganzen Gesichtsfeld. Bei conc. Zuckerlösungen muss man jedoch Natriumlicht anwenden. Mir standen zwei Apparate zur Verfügung, und während der eine nur bei Natriumlicht ein reines Gesichtsfeld bot, und bei Anwendung von Lithium- oder Thalliumlicht störende schräge Streifen zeigte, konnte ich bei dem andern beliebige Lichtquellen verwenden.

Mit einem solchen Apparate (oder auch mit einem dergartig eingerichteten Instrumente), in welchem das Savart'sche Prisma durch eine einfache Kalkspathplatte ersetzt ist (wobei aber auch bei verdünnten Lösungen Natriumlicht verwendet werden muss), kann man enorm rasch die circumpolare Dispersion drehender Flüssigkeit bei verschiedenen Lichtquellen bestimmen; man hat nur nöthig, der Reihe nach Perlen in die zur Beleuchtung dienende Gasflamme zu bringen, die aus entsprechenden, Flammen färbenden Salzen bestehen. So bestimmte ich die Drehung für die Normal-Rohrzucker-Lösung (16,35 Grm. in 100 Cc. Rohrlänge 200 Mm):

Natrium	= 21,8°
Lithium	= 18,0°
Thallium	= 26,2°
Barium	= 23,8°
Strontium	= 21,2°

Nimmt man das Savart'sche Prisma aus dem Wild'schen Apparate heraus, so hat man natürlich einen einfachen, aber vorzüglich genau gearbeiteten Mitscherlich'schen Saccharometer. Auf diese Weise bestimmte ich die Drehung für die Uebergangsfarbe für verschiedene weisse Lichtquellen (Normal-Zuckerlösung):

Gaslampe	= 23,0°
Petroleumlampe	= 23,5°
Sonnenlicht	= 25,2°
Magnesiumlicht	= 24,8°
Kerzenlicht	= 22,0°

Wie man sieht, ist der Einfluss der Weisse verschiedener Lichtquellen so gross (daher stammen auch die widersprechenden Angaben über die Drehung des Rohrzuckers), dass ein Mitscherlich'sches Saccharometer als feinstes Messinstrument für die Bestimmung relativer Weisse verschiedener Lichtquellen, ja selbst verschiedener Kerzensorten dienen kann.

## II. Analyse des Nienhaus'schen Kaffee-Extractes.

Der Extract gelangt in Blechflaschen von ungefähr 200 Cc. Inhalt in Handel. Jede Flasche ist mit einem Korke und einer darüber gestülpten Blechkapsel verschlossen, und diesem mangelhaften Verschluss ist es zuzuschreiben, dass trotz des hohen Zuckergehaltes bei manchen Proben üppige Schimmelvegetation eintrat.

Das spec. Gew. des Extractes ist 1,235, und enthält derselbe in 100 Theilen:

39,81	Rohrzucker
51,24	Wasser
1,37	Aschenbestandtheile
9,55	Kaffee-Extractivstoffe

9,4 Grm. Extract wurden mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol verdampft und die zurückgebliebenen, seidenglänzenden, äusserst schwach gelblich gefärbten Caffeïn-Krystalle gewogen. Es wurden 0,0292 Grm. erhalten, was einem Procentgehalt von 0,30 p.C. Caffeïn entspricht, also <sup>1)</sup> ungefähr der Hälfte des Caffeïngehaltes roher Bohnen entsprechend. — In diesem Falle konnte das Caffeïn auf so einfache Weise bestimmt werden, da der Extract nur Spuren von Fett enthält, während im gebrannten Kaffee, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff extrahirt, grosse Mengen von Fett mit gelöst werden, wodurch das Herauskrystallisiren des Caffeïns tagelang verzögert wird.

Das Kaffee-Aroma fehlt dem Extract, und ist wohl hauptsächlich dem Mangel an Fett, welches doch als Hauptträger des Kaffee-Aroma's zu betrachten ist, zuzuschreiben.

Nach Angabe der den Flaschen aufgeklebten Etiquetten soll man 8—4 Kaffeelöffel voll Extract in einer Tasse siedendem Wasser lösen. Thut man dies, so hat man, wie sich leicht aus den mitgetheilten Analysen berechnen lässt, nur ungefähr 0,05—0,07 Grm. Caffeïn auf eine Tasse von gebräuchlicher Grösse, während nach Aubert in einer Tasse guten Kaffee oder Thee 0,1—0,12 Grm. Caffeïn vorhanden sein sollen, also, wie man sieht, gerade noch einmal so viel, als der nach Vorschrift bereitete Extractkaffee.

---

<sup>1)</sup> Archiv f. Biologie 1872.

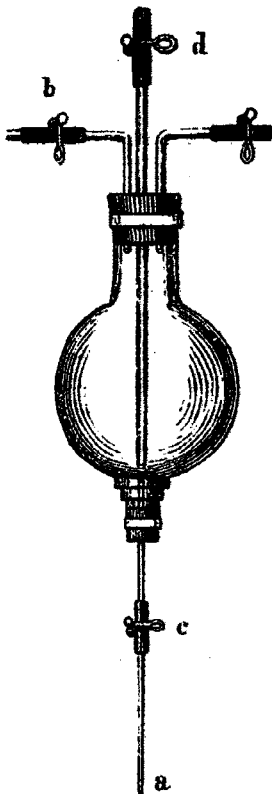
Bestimmung des Sauerstoffs in den aus den  
Bleikammern entweichenden Gasen;

VON

L. Vogt, Fabrikdirigent.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs in den am Ende der Bleikammern bei der Schwefelsäurefabrikation entweichenden Gasen wende ich schon seit

etwa zehn Jahren das im Folgenden beschriebene Verfahren an, welches sehr bequem ist und gute Resultate liefert.



Ein Absorptionsgefäss von nebenstehender Einrichtung wird mit ausgekochtem luftfreiem Wasser gefüllt und, nachdem man sich von der absoluten Dichtigkeit sämtlicher Verbindungen etc. überzeugt hat, lässt man behufs der Aufsammlung des Gases bei a das Wasser ausfließen. Das bei b eintretende Gas hat, aus der Bleikammer kommend, zunächst ein Gefäss mit etwa 1 Pfd. concentrirter Lösung von doppelt chromsaurem Kali zu passiren, geht dann durch einen Liebig'schen Apparat mit einer dünneren Lösung von doppelt chromsaurem Kali und schliesslich durch einen mit Kalilauge gefüllten zweiten Liebig'schen Apparat.

Das im Absorptionsgefäss ankommende Gas besteht nur aus Stickstoff und Sauerstoff, wovon man sich leicht durch den Geruch überzeugen kann.



Nachdem sich das Absorptionsgefäss nahezu vollständig mit Gas gefüllt hat, schliesst man bei b und c die Quetschhähne und begiebt sich mit dem Gefässe und dem aus demselben ausgelaufenen Wasser ins Laboratorium.

Hier wird zunächst bei d ein Trichter aufgesetzt, mit einem Theile des ausgelaufenen Wassers gefüllt und durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahns der innere und äussere Luftdruck gleich gemacht. Der Rest des ausgelaufenen Wassers wird nun gemessen und damit hat man das Volum des gesammelten Gases.

Hierauf saugt man mit dem Munde bei d wieder ein Quantum Wasser aus und bringt sodann mittelst eines bei d wieder aufgesetzten Trichters zuerst eine angesäuerte Lösung von Eisenoxydulammon in das Gefäss und sodann hinreichend Ammoniakflüssigkeit, um alles Eisenoxydul niederzuschlagen.

Der vorhandene Sauerstoff wird nun vom Eisenoxydul vollständig absorbirt und man bestimmt das Quantum Sauerstoff entweder, indem man aus einem graduirten Gefässe Wasser bei d in den Apparat fliessen lässt oder indem man durch d hinreichend verdünnte Schwefelsäure eingiesst, um den Inhalt des Absorptionsgefässes stark anzusäuern, dann den Inhalt bei a ausfliessen lässt und mit Chamäleon den Rest des Eisenoxyduls bestimmt.

Vorstehendes wird für jeden technischen Chemiker genügen, die Analyse auszuführen, doch bemerke ich noch Folgendes:

1) Das Glas mit der Lösung von doppelt chromsaurem Kali und die zwei Liebig'schen Kaliapparate bleiben auf einem Gestelle immer am Ende der Kammern. Man hat nur dafür zu sorgen, dass die Lösungen noch wirksam und die Gummischläuche etc. noch dicht sind. Die Lösungen sind natürlich, wenn keine Analyse ausgeführt wird, immer durch aufgesetzte Quetschhähne gegen äussere Einwirkungen geschützt.

2) Die bei den Apparaten zur Verwendung kommenden durchbohrten Korke sind mit Wachs zu tränken und

nach dem Aufsetzen auf die Gläser mit einer Asphaltschicht zu überziehen, damit dieselben vollkommen luftdicht sind.

3) Das Absorbiren des Sauerstoffs durch das Eisenoxydul wird durch Schütteln des Gefässes unterstützt und geht ausserdem am schnellsten, wenn man einen grossen Ueberschuss an Eisenoxydul in das Gefäss bringt.

Durch mehrfache Analysen von atmosphärischer Luft habe ich mich überzeugt, dass die Methode genaue Resultate liefert, es war jedoch bei häufigem Schütteln und grossem Ueberschuss von Eisenoxydul ein ganzer Tag nöthig, um die Analyse zu beendigen. Bei Analyse der Kammergase kommt man indess rascher zum Ziele, ja ein grosser Mangel an Sauerstoff oder ein sehr hoher Gehalt an Sauerstoff sind schon nach einigen Minuten an der Färbung des Eisenoxyduls zu erkennen. Man bekommt in dieser Beziehung sehr bald hinreichend Uebung, um aus der Farbenveränderung des Eisenoxyduls sofort den ungefähren Sauerstoffgehalt des Gases zu schätzen.

4) Was die Grösse des Absorptionsgefässes anbelangt, so habe ich solche von  $\frac{1}{2}$  Liter bis zu 4 Liter Inhalt zur Anwendung gebracht; es kann damit Jeder halten, wie es ihm am bequemsten erscheint. Das Wasser muss nur in einem dünnen Strahle aus dem Absorptionsgefässe auslaufen; um ein Liter Gas zu sammeln, brauche ich 15 Minuten.

5) Man kann auch den Sauerstoff in der ersten Bleikammer oder gleichzeitig in der ersten und letzten Bleikammer bestimmen. Die Analysen, die ich so gleichzeitig ausgeführt habe, stimmten sehr gut mit der angestellten Berechnung.

6) Aus der sehr grossen Anzahl von Analysen, die ich im Laufe der Jahre ausgeführt habe, geht hervor, dass die Säurebildung in den Bleikammern am besten vor sich geht, wenn die entweichenden Gase drei bis vier Procente Sauerstoff enthalten. Bisweilen habe ich Analysen ausgeführt, wo sich in den abziehenden Gasen noch nicht einmal  $\frac{1}{10}$  Procent Sauerstoff herausstellte. Dann war die Arbeit der Kammern natürlich eine ganz schlechte;

dasselbe wird der Fall, wenn im abziehenden Gase der Sauerstoffgehalt über 5 p.C. steigt.

Noch bequemer liesse sich vielleicht die Ausführung der Analyse machen, wenn sich genau graduirte Absorptionsgefässe von passender Einrichtung erhalten liessen.

Chemische Fabrik Brackwede bei Bielefeld,  
d. 20. Juni 1873.

---

## Untersuchungen über Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd;

VON

H. Ritthausen und Dr. R. Pott.<sup>1)</sup>

Die früher bereits von mir ausgeführten und mitgetheilten Versuche zur Darstellung von Verbindungen der verschiedenen Formen des Pflanzen-Caseins: Legumin, Conglutin und Gluten-Casein mit  $\text{CuO}$  ergaben, dass die genannten Proteinkörper ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften derartige Verbindungen eingehen, welche, unlöslich oder nur sehr wenig löslich in Wasser, sich leicht in kalihaltigem Wasser mit blauvioletter Farbe lösen und aus einer solchen Lösung durch Zusatz verdünnter Säuren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction unverändert wieder gefällt werden; dass die Menge des Oxyds von in verdünntem Kali noch völlig klar löslichen Verbindungen eine bestimmt begränzte und für die oben genannten drei Körper verschiedene ist und nach der Zusammensetzung der Substanzen eine Substitution des  $\text{CuO}$  für Wasser oder Ammoniak etc. nicht angenommen werden kann

---

<sup>1)</sup> Fortsetzung aus dies. Journ. 5, 215, mitgetheilt von H. Ritthausen.

Zweifelhaft blieb es jedoch, ob Conglutin ganz unzer-  
setzt in die Verbindung überzuführen sei und ob auch  
andere Eiweisskörper, wie Gliadin, Glutensfibrin, Milch-  
Casein etc. sich mit CuO verbinden lassen zu Substanzen,  
welche sie unverändert enthalten und ohne besondere  
Schwierigkeiten darzustellen sind.

Ich habe, um über diese Punkte ins Klare zu kommen,  
noch eine grössere Anzahl von Präparaten dargestellt, bei  
deren Analyse ich von Herrn Dr. Pott unterstützt wurde.

### I. Conglutin-Kupferoxyd.

A. Zunächst stellte ich einige Präparate nach dem  
früher angewandten Verfahren dar, nachdem das in Kali-  
wasser gelöste Conglutin mit einer bestimmten Menge  
Kupfersalz, in sehr viel Wasser gelöst, gefällt und die  
gefällte Substanz in der Mutterlauge durch Zusatz von  
Kali bis zur stark alkalischen Reaction wieder gelöst,  
darnach durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure  
niedergeschlagen wurde. Statt schwefelsaurem nahm ich  
indessen essigsäures Kupfer und wusch den filtrirten  
Niederschlag, wenn die Mutterlauge vollständig abgelaufen  
war, zuerst mit schwachem, dann stärkerem Weingeist und  
entwässerte wie früher zuletzt mit absolutem Alkohol.

20 Grm. luftrocknes Conglutin (= ca. 18 Grm. tr. Subst.)  
wurden in 800 Cc. Kaliwasser mit 0,7 Grm. KO gelöst;  
von der nicht ganz klaren Lösung versetzte ich

1)  $\frac{1}{2}$  oder 400 Cc. mit 50 Cc. essigsäurem CuO (1,84  
Grm. CuO enthaltend), löste dann in Kali und fällte die  
etwas trübe Lösung mit Essigsäure.

2)  $\frac{1}{2}$  = 400 Cc. mit 60 Cc. Cu-Lösung (= 1,61 Grm.  
CuO), hierauf mit 54 Cc. Kalilauge (1,91 Grm. KO ent-  
haltend), decantirte die trübe Lösung während 60 Stunden,  
bis sie ziemlich klar war und fällte die mit dem Heber  
abgenommene Flüssigkeit.

Die Analyse der bei 125° getrockneten Präparate  
1 und 2 ergab nun:

## Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. 363

	1.	2.
C	43,06 p.C.	52,39 p.C.
H	6,12 „	6,48 „
N	14,88 „	14,41 „
O	20,23 „	19,26 „
S	0,88 „	0,88 „
Cu	13,77 „	16,05 „
Asehe	1,18 „	0,60 „

woraus sich als Zusammensetzung des Conglutins berechnet:

	1.	2.
C =	50,82 p.C.	50,85 p.C.
H =	7,19 „	7,75 „
N =	17,49 „	17,28 „
S =	0,79 „	0,99 „
O =	23,91 „	23,13 „

Da das angewandte Conglutin, ein noch nicht ganz reines Präparat, 17,8 p.C. N enthielt, so war in beiden Fällen eine beträchtliche Menge N, als Ammoniak (wie früher bereits dargethan wurde, enthält die Mutterlauge Ammoniak) ausgeschieden und die Menge des CuO in beiden Fällen grösser, als die Bildung einer noch vollständig löslichen Verbindung erforderte.

B. Um nun die Zersetzung zu vermeiden, änderte ich die Darstellung dahin ab, dass die Auflösung der Cu-Verbindung in Kali ganz vermieden wurde.

Präparat 3. 29 Grm. lufttr. Conglutin, getrocknet ohne Berücksichtigung der Asehe 17,61 p.C. N enthaltend, wurden in Kaliwasser gelöst und die völlig klare Lösung mit 115 Cc. Kupferlösung (= 3,09 CuO) unter Zusatz einer dem CuO entsprechenden Menge KO versetzt; die entstandene blaviolette völlig klare Lösung wurde durch Essigsäure gefällt.

Präparat 4. Die völlig klare Lösung von 22,5 Grm. lufttr. Conglutins, 17,61 p.C. N enthaltend, versetzte ich mit so viel KO-Lauge, dass die Gesamtmenge des Kalis dem CuO in 121 Cc. Cu-Lösung (= 3,25) äquivalent war. Die Mutterlauge des sich schnell absetzenden Conglutin-CuO zeigte eine sehr schwach saure Reaction und enthielt weder CuO, noch Conglutin.

## 364 Ritthausen u. Pott. Untersuchungen über

Präparat 5. 16,5 Grm. Conglutin, von 17,58 p.C. Gehalt an N; die Lösung in Kaliwasser vor der Fällung mit 101 Cc. Cu-Lösung (= 2,7 Grm. CuO) mit noch so viel Kalilauge vermischt, dass der gesammte Kaligehalt dem CuO äquivalent war. Filtrat des Niederschlags schwach sauer, farblos, doch geringe Menge Cu enthaltend. Die Präparate wurden sämmtlich nach Filtration der Mutterlauge mit Weingeist ausgewaschen und mit absolutem Alkohol entwässert.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	3.	4.	5.
C	44,21	43,51	41,95
H	6,89 (P)	5,97	5,70
N	15,43	15,11	14,52
S	0,87	0,88	
O	20,23	20,26	19,82
CuO	11,34	13,40	
Asche	1,19	1,07	18,01.

Hieraus berechnet sich für Conglutin in

	3.	4.	5.
C	50,54	50,87	51,12
H	7,87 (P)	7,00	6,95
N	17,63	17,66	17,71
S	0,97	0,79	
O	22,99	23,68	24,22.

Diese Resultate beweisen,

- dass man das Conglutin nach dem angegebenen Verfahren aus einer Auflösung vollständig ausfällen kann,
- dass es unzersetzt und ohne Verlust an N in die Verbindung mit CuO übergeht,
- und aus dem N-Gehalt der CuO-Verbindung die Menge des reinen Conglutins, welches 18,4 p.C. N enthält, sich genau berechnen lässt.

Die Menge des CuO ist in allen Präparaten, 1—5, verschieden; da das Präparat 4 mit 18,4 p.C. Oxyd sich noch völlig klar mit blau-violetter Farbe löste, dagegen 2 und 5, mit 13,77 und 16,9 p.C. CuO sich nur mit Hinterlassung von Rückständen auflösen, so folgt, dass Con-

## Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. 365

glutin nicht mehr als etwa 18,4 p.C. CuO aufzunehmen vermag, um eine in verdünnter Kalilauge völlig klar lösliche Verbindung damit zu bilden.

### II. Gluten-Casein aus Ricinussamen.

Aus Pressrückständen der ölrreichen Ricinussamen habe ich einen Eiweisskörper in grösserer Menge dargestellt, welcher in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Gluten-Casein gleicht und den hauptsächlichsten Bestandtheil der in diesem Samen in so bedeutender Menge vorhandenen Krystalloide bildet. Ich fand die Zusammensetzung<sup>1)</sup>

C	=	52,61	p.C.
H	=	7,05	"
N	=	16,93	"
S	=	0,96	"
O	=	22,45	"

Für die darzustellenden Cu-Verbindungen verwandte ich noch nicht ganz reine Präparate, die sich zwar vollständig, jedoch trübe in Kaliwasser auflösten, die Lösungen davon wurden durch Decantiren in der Kälte geklärt und die ziemlich klare Flüssigkeit mit dem Heber abgenommen.

Durch Vorversuche war ermittelt, dass dies Gluten-Casein eine weit grössere Menge CuO aufzulösen vermag, als Conglutin. Es wurden nun 3 Präparate mit verschiedenen Cu-Gehalt in derselben Weise wie die Conglutinpräparate 3—5 dargestellt und wie diese mit Spiritus etc. rein gewaschen und getrocknet.

Diese Cu-Verbindungen, bei 130° getrocknet, hatten die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	41,62 p.C.	40,58 p.C.	41,61 p.C.
H	5,96 "	5,60 "	5,51 "
N	13,41 "	13,23 "	13,44 "
S	18,50 "	18,21 "	0,75 "
O			17,52 "
CuO	19,07 "	20,18 "	19,05 "
Asche	2,44 "	2,20 "	2,12 "

<sup>1)</sup> Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen (Bonn bei Max Cohen & Sohn) S. 182—185.

# 366 Ritthausen u. Pott: Untersuchungen über

Das Gluten-Casein berechnet sich hieraus wie folgt:

	1.	2.	3.
C	52,30	52,24	52,78
H	7,49	7,20	6,99
N	16,87	17,08	17,05
S			0,92
O	23,34	23,53	22,26

Da diese Resultate gut mit der Zusammensetzung der angewandten Substanz übereinstimmen, so folgt, dass auch dieser Eiweisskörper unverändert in die Ca-Verbindung übergeführt werden kann.

Die Substanzen 1 und 3 lösten sich klar und ohne Rückstand in sehr verdünnter Kalilauge, nicht aber 2, so dass 19,05 p.C. CuO die Menge annähernd bezeichnet, mit welcher das Ricin-Gluten-Casein sich zu einer noch völlig löslichen Verbindung vereinigt.

Etwas anders verhält sich die Substanz, wenn man den mit essigsäurem oder schwefelsäurem Cu erzeugten Niederschlag statt mit Spiritus mit Wasser rein wäscht, d. h. bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction bei Anwendung von Cu-Sulfat; die Analyse solcher Präparate liess eine Abnahme im Gehalt an C und eine Zunahme an N erkennen. Es wurde gefunden:

	Casein - CuO		daraus ber. Casein	
	1.	2.	1.	2.
C	41,40	41,76	51,20	51,64
H	5,61	5,87	6,99	7,25
N	13,91	13,91		17,20
S	0,97	0,97		1,19
O	18,97	18,35	23,48	22,72
CuO	17,15	17,15		—
Asche	1,99	1,99		—

Daraus müsste geschlossen werden, dass das angewandte Material noch ein geringes Quantum C-reicher Substanz, die vom Wasser leichter und vollständiger gelöst wird, als vom Spiritus, enthalte und das Casein, davon gereinigt, einen dem Legumin entsprechenden Gehalt an C besitze. In dem Rückstande der eingedampften Mutterlauge und



Waschlüssigkeiten des erwähnten Präparats fand sich allerdings neben schwefelsaurem Kali eine geringe Menge organischer Substanz vor, die von sehr zäher, terpentin-ähnlicher Consistenz war, indessen noch nicht näher bestimmt ist.

### III. Milch-Casein-Kupferoxyd.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein Casein-Präparat benutzt, das sich fein gepulvert leicht und schnell in Kaliwasser farblos löste. Ich hatte dasselbe in grösserer Menge aus frischer Milch dargestellt, indem ich diese, mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt, in der Kälte durch Zutropfen sehr verdünnter Essigsäure fällte, das rasch sich setzende Coagulum, nachdem es mit viel kaltem Wasser gewaschen war, mit Alkohol entwässerte, darnach bis zur völligen Entfernung der Fette mit Aether extrahirte und nun, nochmals mit absolutem Alkohol gewaschen, über  $\text{SO}_2$  trocknete.

Zu Präparat 1—3 verwandte ich eine Caseinlösung, die in 1780 Cc. ca. 40 Grm. lufttr. Casein enthielt.

Präparat 1. 680 Cc. wurden unter abwechselndem Zusatz von essigsauerm Cu und verdünnter Kalilauge im Ganzen mit 100 Cc. Cu-Lösung (= 2,69 Grm. CuO) und so viel der letztern, dass die Mutterlauge neutral war, gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, zuletzt mit absolutem Alkohol entwässert und über  $\text{SO}_2$  getrocknet.

Präparat 2. 500 Cc. Caseinlösung, 65 Cc. Cu-Lösung (= 1,75 Grm. CuO), verdünnte Kalilauge bis zur Neutralität der Mutterlauge des entstandenen Niederschlags.

Präparat 3. 600 Cc., 73,7 Cu-Lösung (= 1,98 Grm. CuO) und Kalilauge bis zur Auflösung des Niederschlags zu blau-violetter Flüssigkeit; da letztere etwas trübe war, wurde sie durch Decantiren geklärt und die abgenommene klare Lösung mit Essigsäure gefällt. Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen, zuletzt mit absolutem Alkohol entwässert u. s. w.

Präparat 4. 21 Grm. Casein, in Kaliwasser (1 Grm. KO enthaltend) gelöst, wurden mit der verdünnten Lösung von 12,8 Grm. Cu-Vitriol (= 3,91 Grm. CuO) gefällt, nachdem zuvor so viel KO zugesetzt war, dass dessen Gesamtmenge dem Cu-Vitriol entsprach. Das Filtrat des hellblauen Niederschlags zeigte sich sehr schwach sauer, war aber farblos und gab keine Reaction auf Cu oder Casein; mit sämmtlichem Washwasser zusammen bis zur Trockne verdampft, fand man den Rückstand ganz frei von Ammoniak oder einer ähnlichen Substanz. Der Niederschlag wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{SO}_2$ -Reaction gewaschen.

Zu Präparat 5 wurde eine Caseinlösung genommen, die nach 20tägiger Aufbewahrung keine sichtbare Veränderung zeigte.

Die Analysen ergaben für diese Präparate die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	42,89	44,40	45,21	42,95	44,24
H	5,88	5,77	6,42	5,62	5,78
N	12,31	12,60	13,04	12,32	12,35
S	0,64	0,67	19,10	0,91	0,92
O	17,50	17,81		17,98	17,93
CuO	17,98	18,75	18,28	17,10	15,87
Asche	2,90		2,95	3,12	3,22

aus welcher sich das Casein wie folgt berechnet:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	54,17	54,65	54,12	53,83	54,69
H	7,36	7,12	7,69	7,04	7,08
N	15,54	15,50	15,56	15,43	15,26
S	0,80	0,82	22,68	1,12	1,01
O	22,13	21,91		22,58	21,96

Die Versuche und Analysen (Vers. 5 ausgeschlossen) beweisen sonach:

- 1) dass das Casein durch Cu-Lösung aus völlig neutralisirter Flüssigkeit vollständig und
- 2) ohne Aenderung seiner Zusammensetzung (Abscheidung von  $\text{NH}_3$  u. s. w.) als CuO-Verbindung ausgefällt wird.

## Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. 369

Die Menge des  $\text{CuO}$ , die zur Bildung einer in verdünnter Kalilauge noch vollkommen klar löslichen Verbindung erforderlich ist, schwankt zwischen 16—17 p.C.; Präparat 1 und 4 lösten sich mehr oder weniger trübe auf, 2 und 3 dagegen völlig klar.

### IV. Kupferoxyd-Verbindungen der in Weingeist und Wasser löslichen Eiweisskörper.

Das Darstellungsverfahren musste dem Verhalten dieser Eiweisskörper entsprechend abgeändert, insbesondere Auswaschen der Niederschläge mit Wasser oder schwachem Weingeist vermieden werden; da die Körper jedoch für sich und in Verbindung mit  $\text{CuO}$  in absolutem Alkohol unlöslich sind, so würde, um die Auswaschung der Niederschläge mit diesem zu ermöglichen, immer nur mit essigsaurem Kupfer und Kali gefällt.

Die Niederschläge des Cu-Salzes in Lösungen von Gliadin, Mucedin oder Glutenfibrin sind meist sehr voluminös und grossflockig, setzen sich aber fast augenblicklich zu Boden und dichter zusammen, so dass die Fällungsflüssigkeit grösstentheils klar abgegossen werden kann; ich presste dann die flockig-gallertartige Masse zwischen gutem Fliesspapier unter gelindem Druck möglichst aus und brachte sie darnach in grössere Mengen absoluten Alkohols, durch Umrühren mit einem Glasstabe sie darin möglichst zertheilend; nach mehrmaliger Erneuerung des Alkohols wurde durch feines Leinen filtrirt und die Substanz nach dem Auspressen mit der Hand über  $\text{SO}_3$  getrocknet.

Die genannten Eiweisskörper werden, trotz ihrer freilich nur geringen Löslichkeit in Wasser, aus Auflösungen in Säuren oder Alkalien durch Cu-Salz vollständig gefällt, wenn die Menge des  $\text{CuO}$  mindestens 10 p.C. der Substanz beträgt und die Fällungsflüssigkeit völlig neutralisirt ist.

Ich habe mich, da diese Untersuchung vorläufig nicht weiter fortgesetzt werden konnte, auf die Analyse folgender Präparate, von denen 2 und 3 schon vor längerer Zeit als Nebenproduct dargestellt waren, beschränken müssen.

### 370 Ritthausen u. Pott: Untersuchungen über

Präparat 1. Gliadin-CuO. 10 Grm. noch nicht ganz reines Gliadin wurden in Kaliwasser gelöst, die völlig klare Lösung mit 66 Cc. CuO-Lösung (= 1,87 Grm. CuO) und so viel verdünnter Kalilauge versetzt, dass der Niederschlag sich wieder löste. Die violettblaue sehr trübe Flüssigkeit fällte ich, nachdem sie klar filtrirt war, mit Essigsäure. Der blauflockige Niederschlag bildete nach der Entwässerung mit absolutem Alkohol und nach dem Trocknen über SO<sub>2</sub> eine olivengrüne flockige, voluminöse und lockere Substanz. Die abfiltrirte wässrige Mutterlauge war völlig farblos.

Präparat 2 und 3 waren gelegentlich der Reinigung von Gemengen der Kleberproteinstoffe durch fractionirte Fällung der essigsäuren Lösungen mittelst Kali aus den verbliebenen Mutterlängen gewonnen, und zwar 2 von einem Gemisch aus Gliadin, Mucedin, Fibrin und Spuren von Fett, 3 von unreinem Gliadin.

Die Mutterlängen wurden durch Zusatz unbestimmter Mengen Cu-Salzlösung und Neutralisiren mit Kali gefällt, sonst aber wie Präparat 1 behandelt.

Es wurde folgende Zusammensetzung gefunden.

	bei 130° getrocknet		
	1.	2.	3.
C	47,05	47,15	44,06
H	6,94	6,56	6,64 <sup>1)</sup>
N	15,85	15,89	15,56
S	0,67	1,18	18,68
O	18,74	17,51	
CuO	10,75	11,91	15,19.
Asche <sup>2)</sup>			

<sup>1)</sup> Die H-Gehalte wurden in Folge nicht genügender Trocknung der angewandten mit H-Gas reducirten Rollen aus Kupferdrathnetz sämmtlich zu hoch gefunden; es halten diese oder Spiralen von Kupferdrath, wenn sie mehrfach schon gebraucht sind, die letzten Reste von H<sub>2</sub>O hartnäckig zurück, so dass bisweilen selbst längeres Trocknen bei 120° nicht genügte, sie zu entfernen. Es war nicht möglich, um die richtigen H-Gehalte zu ermitteln, die Analysen zu wiederholen.

<sup>2)</sup> Die Gehalte aller dieser Präparate an Asche sind gering, 0,2–0,4 p.C. der trocknen Substanz.

## Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. 371

Für die Cu-freien Substanzen berechnet sich hieraus:

	1.	2.	3.
C	52,60	53,50	51,93
H	7,78	7,46	7,81
N	17,75	17,82	17,15
S	0,75	1,34	
O	21,12	19,89	23,11

Es darf demnach, wenn man berücksichtigt, dass die angewandten Materien Verbindungen reiner Substanzen nicht liefern konnten, unbedenklich gefolgert werden, dass Cu-Salze auch die in Weingeist löslichen Eiweisskörper des Klebers unverändert fällen und dabei Verbindungen von CuO und unzersetzter Substanz entstehen. Es scheint aber die Menge des CuO, welche zur Bildung von in Kaliwasser noch völlig klar löslichen Verbindungen erforderlich ist, erheblich geringer zu sein, als bei den verschiedenen Formen des Caseins; die Substanzen 1 und 2 lösten sich ganz klar auf, 3 liess einen beträchtlichen Rückstand; sonach erfordern die Glutinkörper etwa 10—12 p.C. CuO, die Caseinverbindungen dagegen 13—19 p.C.: Conglutin 13,4 p.C., Legumin ca. 15 p.C., Gluten-Casein ca. 18—19 p.C., Milch-Casein 16—17 p.C.

Ich hatte ferner durch Fällen des beim Auswaschen von Kleber erhaltenen Wassers, das Eiweisskörper gelöst enthält, mit CuO-Salz einen beträchtlichen Niederschlag von wesentlich phosphorsaurem CuO- und Eiweisskupferverbindungen dargestellt; diesen digerirte ich in der Kälte mit Kaliwasser und trennte die grosse Menge des Unlöslichen von der violettblauen Lösung durch mehrtägiges Decantiren, wonach ich die abgenommene noch ziemlich trübe Lösung mit Essigsäure fällte. Den erhaltenen Cu-Niederschlag behandelte ich, wie oben angegeben ist. Die bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

		Proteinsubst. daraus berechnet
C	38,23 p.C.	50,45 p.C.
H	4,50 "	6,88 "
N	9,74 "	14,78 "
S	0,73 "	1,09 "
O	17,69 "	26,85 "
CuO	} 34,18 "	—
Asche		

und bestätigt dies Resultat der Analyse, obwohl die Fällung keine reine Substanz enthielt und enthalten konnte, dass die im Wasser gelösten Eiweisskörper durch Cu-Salze unverändert gefällt und zwar nahezu vollständig ausgefällt werden; die Bestimmung des rohen Niederschlags und Ermittlung des N-Gehalts darin muss demnach zu einer hinreichend genauen Bestimmung dieser Körper führen.

Nach den Resultaten dieser und der früher bereits mitgetheilten Untersuchungen kann man die folgenden Schlussfolgerungen als genügend erwiesen ansehen:

- 1) Die in Wasser, in saurem oder alkalischem Wasser gelösten Eiweisskörper (Albumin, da mit diesem noch keine Versuche angestellt sind, vorläufig ausgeschlossen) werden durch Cu-Salze bei möglichst vollständiger Neutralisation der Flüssigkeit nach der Fällung unverändert und zumeist auch vollständig ausgefällt.
- 2) Es entstehen hierbei Verbindungen dieser Körper mit CuO, ohne dass eine Substitution des letztern für Wasser oder Ammoniak u. s. w. stattfindet.
- 3) Die Verbindungen lösen sich bei niederer Temperatur in Kaliwasser oder verdünnter Kalilauge ohne Zersetzung mit blauvioletter Farbe auf und werden dann von Säuren, bis zur Neutralität hinzugefügt, unverändert wieder gefällt.

## Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. 373

- 4) Die Menge des  $\text{CuO}$ , welche ein Eiweisskörper bis zur Bildung noch vollständig löslicher Verbindungen aufzunehmen vermag, ist eine bestimmt begränzte, über die hinaus beim Auflösen Kupferoxydhydrat als Rückstand verbleibt.
- 5) Es ist aber die Menge des  $\text{CuO}$  zur Bildung solcher Substanzen bei den verschiedenen Eiweisskörpern wesentlich verschieden, und darf wohl angenommen werden, dass dies mit der verschiedenen Zusammensetzung dieser Körper in näherem Zusammenhange steht.
- 6) Da die Verbindungen sich ohne Schwierigkeit sammeln und in trockne, zur Analyse und zur Wägung bequeme Form überführen lassen, so können derartige Fällungen selbst aus unreinen, Eiweisskörper haltenden Flüssigkeiten zur quantitativen Bestimmung von solchen Körpern benutzt werden; aus dem N-Gehalt der Fällungen berechnet sich in bekannter Weise die Menge der Proteinsubstanz. Unter Umständen würde das Verhalten des  $\text{CuO}$  zu gelösten Eiweisssubstanzen auch einfach dazu dienen können, diese aus Flüssigkeiten möglichst vollständig abzuscheiden.

Die bisherigen Versuchsergebnisse halte ich übrigens noch nicht für geeignet, Berechnungen des Molekulargewichts der Proteinstoffe darauf zu gründen und empirische Formeln aufzustellen.

Königsberg i. Pr., d. 26. Juli 1873.

---

## Notiz über die Asparagin-ähnliche Substanz im Wickensamen;

von

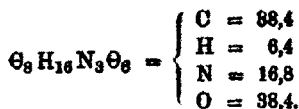
**H. Ritthausen.**

Nach einer frühern Mittheilung <sup>1)</sup> erhielt ich beim Aufsuchen von Amygdalin in Wickensamen (aus Attica in Griechenland), welche bei Behandlung ihres Pulvers reichlich Blausäure entwickelten, statt dieses Körpers eine in federähnlichen, aus kleinen gut ausgebildeten klaren Prismen bestehenden Gruppen krystallisirende Substanz, welche ich nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten, so weit dies festgestellt werden konnte, als dem Asparagin ähnlich bezeichnete.

Ich habe nun etwas grössere Mengen davon aus einheimischen, am Rhein gebauten schwarzen Wicken, in welchen sie gleichfalls vorkommt, dargestellt (— 45 Kilo Saamen gaben ca. 25 Grm. reine Substanz). Die Analyse des neuen Präparats (2) bestätigte die früher gefundene Zusammensetzung (1); sie ergab:

	1.	2.
C	39,08 p.C.	38,81 p.C.
H	6,84 „	7,09 „
N	16,99 „	17,02 „
O	37,74 „	37,58 „

und entspricht dieser die empirische Formel:



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 2, 336—338, siehe auch: Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc. (Bonn, bei Max Cohen & Sohn) S. 168—169.



Die nähere Untersuchung, welche über den Charakter und die Constitution nähern Aufschluss geben sollte, habe ich indess in Folge meiner Uebersiedelung nach Königsberg i. Pr. abbrechen und auf spätere Zeit vertagen müssen; doch zeigte die Substanz bei den entsprechenden Versuchen genau dieselben Eigenschaften, welche bereits angegeben wurden.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht); damit übergossen verwandelt sie sich in eine voluminöse gallertartige, consistentem Stärkekleister ähnliche, in Wasser sehr wenig lösliche Masse; beim Erhitzen entsteht unter sehr schwacher Gasentwicklung, ohne Bildung von rothen Dämpfen, eine gelbliche Lösung, die im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, einen an den Rändern tief violett gefärbten amorphen Rückstand lässt.

In rauchender Salpetersäure löst sie sich unter sehr reichlicher Entwicklung farb- und geruchlosen Gases; in der rückständigen Lösung konnte ich bei einem allerdings nur mit 1 Grm. ausgeführten Versuch keine Aepfelsäure auffinden.

Diese letztern Thatsachen lassen es mindestens sehr zweifelhaft erscheinen, dass der gefundene Körper eine dem Asparagin ähnliche Substanz sei.

Da das Vorkommen derartiger, sehr stickstoffreicher krystallisirender Materieen in cultivirten Samen an und für sich grösseres Interesse darbietet, so beabsichtige ich seiner Zeit die Untersuchung wieder aufzunehmen.

Königsberg i. Pr., d. 26. Juli 1873.

---

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf  
freies Chlor;

von

E. Budde.

Vorgetragen in der Sitzung der niederrhein. Ges. für Natur- und  
Heilkunde am 7. Juli 1878.

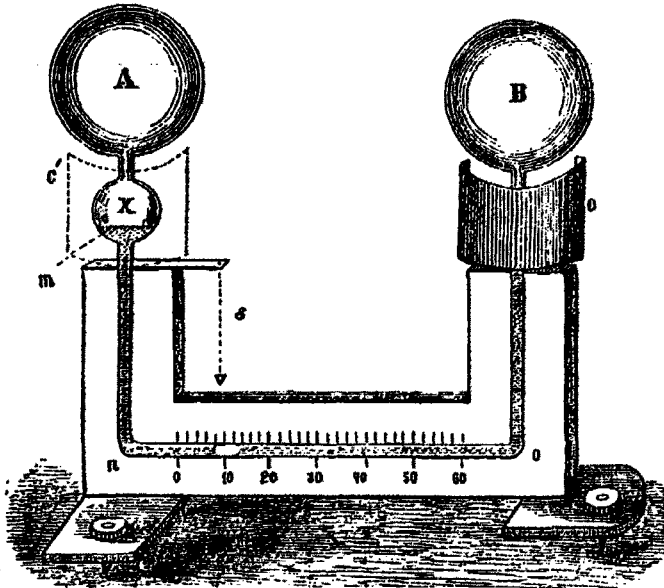
In einer früheren Abhandlung (dies. Journ. [2] 4, 231) habe ich die Thatsache veröffentlicht, dass freies Chlor (und Brom) unter dem Einfluss der Lichtstrahlen von hoher Brechbarkeit sich ausdehnt. Ich habe zugleich die theoretischen Erwägungen mitgetheilt, welche mich zur Entdeckung dieser Erscheinung führten, und die Hypothesen aufgezählt, welche behufs Erklärung derselben in Betracht kommen. Sie lauten:

- 1) Das Licht lockert und zersetzt die Chlormoleküle  $\text{Cl}_2$  in freie Atome  $\text{Cl}$ .
- 2) Das Licht leistet im Chlor irgend eine andere Arbeit, die sich in Wärme umsetzt und dadurch die Ausdehnung hervorruft.
- 3) Es erwärmt das Chlor direct, so wie es z. B. den Russ erwärmt.

Von diesen drei Hypothesen ist die zweite nur ein Nothbehelf; die dritte war wenig wahrscheinlich, weil wir, seit den feinen Versuchen Tyndall's noch mehr als früher gewohnt sind, die absolute Intensität der Strahlen jenseit des Grün für verschwindend gering zu halten; die erste war diejenige, von der ich ausging, als ich die Versuche anstellte, so dass das Resultat als eine Bestätigung für sie erschien, sie lieferte zugleich eine bequeme Erklärung der chemischen Activität des isolirten Chlors, sie drängte sich daher in den Vordergrund, ohne indessen die beiden anderen kategorisch auszuschliessen.

Ich habe nun die mit dem Chlor angestellten Experimente weiter verfolgt und theile im Folgenden ein erstes

Hauptresultat der ferneren Untersuchung mit. Zunächst war es mir darum zu thun, die fragliche Erscheinung bequem und in grösserem Maassstabe sichtbar zu machen; dazu diente — nach anderen wieder verlassenen Apparaten — ein Differentialthermometer, dessen eine Kugel mit Chlor, die andere mit Luft gefüllt war, mit Schwefelsäure als trennender Flüssigkeit. Im Einzelnen erhielt dasselbe folgende Einrichtung: Ein mit drei Stellschrauben versehenes Stativ von der Form, welche für das Leslie'sche Differentialthermometer gebräuchlich ist, trägt den symmetrischen Glasapparat A x m n o p y B, von dem in der Zeichnung



rechts die Kugel y und der Ansatzpunkt p durch den Schirm c verdeckt sind, übrigens der Kugel x und dem Punkte m genau entsprechen. A und B sind zwei grössere, x und y zwei kleinere Kugeln, A communicirt mit x, B mit y durch ein kurzes Rohr von willkürlicher Dicke; beim Blasen von A und B ist darauf zu achten, dass sich in ihrem Innern kein grauer Anflug einbrenne. x und y sind durch das weite Capillarrohr m n o p verbunden; dies

ist mit reiner aerirter Schwefelsäure von hoher Concentration gefüllt, so dass die Säure in  $x$  und  $y$  bis zu 6 oder 8 Mm. Höhe hineinragt. Die Weite von  $m n o p$  beträgt wenigstens  $\frac{3}{8}$  Mm., besser 1 Mm., weil die Schwefelsäure sich sonst zu steif bewegt. Die Kugeln  $x$  und  $y$  sind vor der directen Einwirkung des Lichtes irgendwie, aber gleichmässig, geschützt, z. B. durch zwei runde Schirme von blankem Messing  $o$  und  $o'$  (der linke  $o'$  ist in der Figur nur durch punktirte Contouren angedeutet). Von den beiden grossen Kugeln enthält die eine, etwa  $A$ , Chlor, welches natürlich bis an die Schwefelsäure in  $x$  hinabreicht,  $B$  nebst dem obern Theile von  $y$ , ist mit Luft gefüllt. Dies Chlor leitet man beim Füllen am besten durch ein feines Rohr von oben herab in die Säure von  $x$ , so dass diese damit gesättigt wird; sie färbt sich dabei gelb, und es mag gleich hier bemerkt werden, dass eben deswegen die Schirme  $o$   $o'$  angebracht sind; dieselben sollen eine asymmetrische Absorption des auffallenden Lichtes in  $x$  verhüten. Reinheit des Chlors ist natürlich wünschenswerth, für bloss qualitative Versuche aber nicht erforderlich. Das Stativ trägt ein Senkel  $e$ , mit dessen Hülfe eine Normalstellung fixirt werden kann; zwischen  $o$  und  $n$  eine willkürliche Scala.

Um den Apparat zu gebrauchen, muss man einen Index anbringen; als solcher dient eine in der Nähe von  $n$  in die Schwefelsäure gebrachte Luftblase. Für kurze Versuche kann auch eine Chlorblase verwandt werden, nach einigen Stunden wird sie aber absorbirt; nicht aerirte Säure verschluckt übrigens auch kleine Luftblasen. Die zum Einbringen des Index erforderlichen Manipulationen sind etwas umständlich; man verfährt dabei am besten nach folgendem Schema:

1) Kräftige Neigung von  $B$  nach unten, die Säure aus  $x$  fliesst zur Seite, der Säurefaden im Capillarrohr fliesst nach  $y$  und ihm folgt ein Chlorfaden bei  $m$ .

2) Rückkehr zur angenäherten Normalstellung; die in  $x$  gebliebene Säure schliesst den Chlorfaden zur Blase ab.

3) Mässige Neigung von B; die Blase fliesst eingeschlossen bis in die Nähe von o.

4) Kräftige Neigung von A nach unten; Säure in y fliesst zur Seite, bei p tritt ein Luftfaden ein.

5) Horizontalstellung; die Säure in y schliesst den Luftfaden zur Blase ab, welche sich mehr symmetrisch zu dem ad 3) für die Chlorblase gewählten Punkte einstellt.

Ein solcher Index bewegt sich mit der ihn einschliessenden Säure ganz regelmässig, während ein einseitig begränkter Säurefaden im Capillarrohr die grössten Unregelmässigkeiten zeigt. Um grobe Störungen des statischen und capillaren Gleichgewichts durch die Bewegungen, die das Licht hervorruft, zu vermeiden, sind eben die Erweiterungen x und y angebracht.

Bequeme Dimensionen des Apparates: Durchmesser von A und B 5—6 Cm., Durchmesser von x und y 2—2,2 Cm., Höhe  $mn = op = 15$  Cm., Länge  $no = 30$  Cm., Länge der Blase 5—15 Mm.

Für das in Vorstehendem beschriebene Instrument schlage ich den Namen „Chlorthermoskop“ vor, der durch das Folgende seine Begründung finden wird.

Einmal vorgerichtet hält es sich Monate, wahrscheinlich Jahre lang brauchbar. Gegen ungleichmässige Erwärmungen ist es natürlich sehr empfindlich; doch afficiren dieselben, so lange Strahlen von hoher Brechbarkeit ausgeschlossen sind, mehr das Glas der Hülle, als den Inhalt der Kugeln und sind daher, wenn man ganz rohe Störungen ausschliesst, an ihrer charakteristischen Langsamkeit leicht zu erkennen.

Seine eigenthümlichen Eigenschaften zeigt das Chlorthermoskop, wenn es einer Strahlung ausgesetzt wird, die seine beiden Seiten gleichmässig trifft. Eine solche Strahlung afficirt das Instrument symmetrisch mit Ausnahme eines einzigen Theils, des Inhaltes der Kugeln A und B. Während die Luft in B die Wellen, welche sie treffen, ungehindert durchgehen lässt, hält das Chlor in A gewisse Lichtarten zurück und zeigt die durch diese hervor-

### 380 Budde: Ueber die Einwirkung des Lichtes

gerufene Ausdehnung; der Index verschiebt sich in der Richtung von A nach B.

Und zwar bringen zunächst die ultrarothten (Wärme-) Strahlen, da sie vom Chlor merklich, wenn auch in geringem Grade absorbiert werden, eine Erwärmung, und dadurch eine kleine Verschiebung zu Stande. Die Empfindlichkeit gegen dieselben ist aber nicht gross; ein Apparat von den Dimensionen des oben angeführten, zeigt deutliche und schnelle Ausschläge, erst wenn man Strahlungen anwendet, die mit der blossen Hand zu fühlen sind. Eine dunkelglühende eiserne Birne, von nahe 1 Kilo Gewicht, welche während der Beobachtung an einem rotirenden Faden aufgehängt erkaltet, verschiebt aus einer Entfernung von  $\frac{1}{3}$  Meter den Index um 3—5 Mm. Anders ein Lichtbündel, welches stark brechbares Licht enthält. Ich glaubte anfangs meinen Apparaten grosse Dimensionen geben zu müssen, und wählte für das erste Instrument Kugeln von 10 Cm. Durchmesser bei einer Capillare von  $\frac{3}{4}$  Mm. Weite. In die Februarsonne gebracht zeigte dasselbe eine sofortige Verschiebung des Index, die mehr als die ganze Länge der Capillare, d. h. mehr als  $\frac{1}{2}$  Meter betrug, was mich veranlasste, zu kleineren Maassen überzugehen. Ein solches kleineres Instrument zeigte nun im Sonnenlicht folgendes Verhalten (die Zahlen wachsen in der Richtung von Chlor zur Luft; sie bedeuten nahezu Mm.):

Apparat im Schatten	Stellung d. Index	Verschiebung
im Sonnenschein	29	—
do. hinter einem rothen Glase	68	39
do. hinter einem rothen Glase	32	3
do. hinter einem blauen Glase	56	27
do. hinter einem dunkelblauen Glase	52—55	23—26
im Sonnenschein	73	44
im Schatten	30	1

Wie man sieht, löscht das rothe Glas die Wirkung der Sonne völlig aus, das blaue lässt  $\frac{2}{3}$  davon bestehen; ob es mehr oder weniger dunkel ist, macht dabei wenig Unterschied. Es zeigt sich also deutlich, dass gerade die

sehr brechbaren Strahlen von besonderem Einfluss auf den Apparat sind. Bei Anstellung der Versuche war windiges Wetter, welches kleine Wölkchen an der Sonne vorüberführte; im fünften Experiment und in dem Unterschied zwischen dem zweiten und sechsten tritt die Einwirkung solcher Wölkchen hervor, in der That zeigt das Chlorthermoskop jeden die Sonne passirenden Cirrus durch eine kleine Schwankung an. Die Geschwindigkeit, womit die Bewegungen des Index den Variationen des Lichtes folgen, hängt von der Grösse der Kugeln und der Weite des Capillarrohrs ab; sind die Kugeln nicht zu gross und beträgt die letztere mehr als 1 Mm., so beansprucht der Hauptstoss nur wenige Secunden; die genaue Einstellung bedarf natürlich etwas längere Zeit.

Die Schwefelsäure behufs leichterer Beweglichkeit durch den Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  zu ersetzen, habe ich ganz unthunlich gefunden; derselbe liefert so unregelmässige Nebenwirkungen, dass ich auch das eine, in meiner früheren Abhandlung citirte Experiment, wobei er gedient hat, hiermit zurückziehen zu müssen glaube, obgleich es bis jetzt nicht wesentlich ausserhalb der Reihe der übrigen Versuche steht.

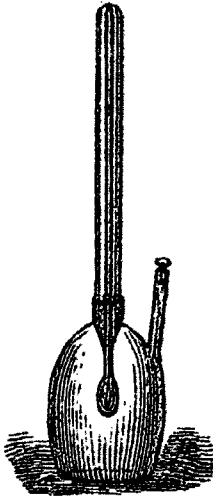
Auch gegen kräftiges diffuses Licht ist das Instrument empfindlich; die Ausschläge, welche etwa  $\frac{1}{4}$  des Himmels (blau mit leichten Wolken) hervorbrachte, betragen bei drei Versuchen 2—7 Mm.

Das Chlorthermoskop fungirt so regelmässig, dass ich glaube, es wird sich aus ihm ein bequemes Messinstrument für intensive chemische Strahlungen, namentlich für die directe Strahlung der Sonne, machen lassen; das Nähere über seine Anwendung festzustellen, muss aber weiteren Untersuchungen vorbehalten werden. Interessante Andeutungen giebt es gelegentlich schon so; dass z. B. das Jahr 1871 ein so erbärmliches Weinjahr gewesen, dürfte gewiss nicht ausser Zusammenhang damit stehen, dass ich in Bonn während des ganzen August 1871 trotz täglichen Sonnenscheins, nicht Einen Ausschlag beobachtet habe, der nur die Hälfte derjenigen vom Februar 1872 erreicht hätte. Gewisse von Nosera festgestellte Thatsachen liefert es

gleichfalls ohne Weiteres, so z. B. die sehr geringe chemische Wirkung der untergehenden Sonne.

Das Vorstehende im Verein mit meinen früheren Versuchen, bei denen das Prisma zur Anwendung kam, setzt die Thatsache ausser Zweifel, dass das Chlor durch die hochbrechbaren Strahlen eine sehr merkliche Ausdehnung erleidet. Es handelt sich nur darum, die Natur dieser Ausdehnung kennen zu lernen. Die Grösse derselben, wie sie im Chlorthermoskop hervortrat, liess mich erwarten, dass sie, wenn sie auf Erwärmung beruhte, dies bei der Untersuchung mit dem Thermometer direct zu erkennen geben würde. Ich setzte daher zwei Thermometer, von denen das eine in Luft, das andere in Chlor getaucht war, den Sonnenstrahlen aus, und zwar unter folgenden Um-

ständen: Das angewandte Lichtbündel ging zuerst durch ein Wasserbad von 15 Cm. Dicke und trat dann in ein zweites Wasserbad. In diesem befanden sich zwei Geissler'sche Pknometer von 40 Grm. Wassergehalt, die in der Mitte ein kleines Thermometer trugen; ihre Form zeigt nebenstehende Figur. Eins, es soll ein für allemal P heissen, wurde mit Chlor, das andere, Q, mit Luft gefüllt; den dichten Verschluss stellte eine äusserst dünne Schicht eines Gemisches von Wachs mit Terpentin her. P wurde drei Wochen lang ins Licht gestellt, ehe ich damit experimentirte, damit die Insolation beim Versuche keine chemische



Einwirkung mehr hervorriefe. Die Pknometer wurden ohne Rücksicht auf die Temperatur, welche ihre Thermometer gerade zeigten, in das zweite Wasserbad getaucht und bestrahlt; beim Vergleichen der Resultate wurde angenommen, dass die Stellungen, welche sie nach längerem Stehen in nicht beleuchtetem Wasser annahmen, gleichen Temperaturen entsprachen. Selbstverständlich wurde das Wasser, in denen sie sich befanden, während der ganzen



Beobachtung umgerührt. Der Sonnenschein eines nicht kalten Winternachmittags diente zu den Versuchen und ergab Folgendes:

	P (Chlor)	Q (Luft)	Temp. des Wasserbades
Anfangsstellung			
d. Thermometer	10,8	11,2	11,3

Das Sonnenlicht wird zugelassen; die Thermometer zeigen:

2 <sup>h</sup> 10	14,9	13,25	11,3
2 <sup>h</sup> 15	16,0	14,2	11,3
2 <sup>h</sup> 25	16,55	14,6	11,3
2 <sup>h</sup> 30	16,6	14,65	11,32
2 <sup>h</sup> 40	16,55	14,7	11,35

P und Q sind stationär geworden.

#### Verdunkelung:

2 <sup>h</sup> 50	13,6	12,55	11,2
3 <sup>h</sup>	11,6	11,2	11,1
8 <sup>h</sup> 10	10,8	10,9	11,05

Ruhe, der ein sehr langsames allgemeines Sinken folgt.

Um den Antheil zu diminuirem, welchen die Individualität der Piknometer an diesem Ergebniss haben könnte, wurde jetzt P mit Luft und Q mit Chlor gefüllt, und der Versuch ganz in derselben Weise wieder aufgenommen. Es ergab sich:

	P (Luft)	Q (Chlor)	Temp. des Wasserbades
Anfangsstellung	5,9	6,5	6,0

Das Sonnenlicht wird zugelassen; die Thermometer zeigen:

2 <sup>h</sup> 30	6,4	7,0	6,1
2 <sup>h</sup> 35	7,1	7,9	6,2
2 <sup>h</sup> 40	7,45	8,4	—
2 <sup>h</sup> 45	7,65	8,7	6,4
2 <sup>h</sup> 50	7,8	8,95	—
2 <sup>h</sup> 55	7,97	9,07	6,5
8 <sup>h</sup>	8,0	9,15	6,6

P und Q sind stationär geworden.

## Verdunkelung:

3 <sup>h</sup> 5	7,6	8,6	6,65
3 <sup>h</sup> 10	6,9	7,6	6,6
3 <sup>h</sup> 20	6,7	7,3	—
3 <sup>h</sup> 25	6,7	7,2	6,5

Ruhe, wie oben.

Die Grade sind Centesimalgrade, die Hundertel geschätzt.

Es ergibt sich aus dem Vorstehenden für die stationäre Temperaturerhöhung, welche durch die Insolation hervorgebracht wurde:

$$\text{für P mit Chlor} \quad 16,55 - 10,8 = 5,75$$

$$\text{für Q mit Luft} \quad 14,7 - 10,9 = 3,8$$

$$\text{Differenz} \quad 1,95, \quad \text{Quotient} \quad \frac{5,75}{3,8} = 1,5$$

$$\text{für P mit Luft} \quad 8,0 - 6,7 = 1,3$$

$$\text{für Q mit Chlor} \quad 9,15 - 7,2 = 1,95$$

$$\text{Differenz} \quad 0,66, \quad \text{Quotient} \quad \frac{1,95}{1,3} = 1,5$$

Die Vertauschung der Piknometer schliesst jeden Einwand, der sich auf die mangelnde Vergleichbarkeit der Thermometer stützt, aus, und das Resultat lautet daher ebenso deutlich, wie unerwartet:

Die stationäre Temperaturerhöhung, welche ein mit Chlor umgebenes Thermometer im Wasserbade durch die Wirkung eines zufällig gegebenen, schwachen, seiner ultrarothten Strahlen grösstentheils beraubten Sonnenscheins erfährt, ist  $1\frac{1}{2}$  mal so gross, wie die eines unter ganz gleichen Verhältnissen mit Luft umgebenen Thermometers; die Differenz ist von der Ordnung eines ganzen Grades.

Hieraus wäre dann weiter zu schliessen, dass die sogenannten chemischen Strahlen der Sonne im Stande sind, einem Chlorquantum von etwa 40 Cc. im Wasserbad eine stationäre Temperaturerhöhung von der Ordnung eines ganzen Grades zu ertheilen.

Den üblichen Vorstellungen über die absolute Intensität der hochbrechbaren Strahlen widerstreitet dieser Satz so sehr, dass ich glaubte, ihn durch besondere Controlexperimente weiter erhärten zu müssen. Dazu standen mir die Apparate, mit denen ich früher gearbeitet, nicht mehr zur Verfügung; auch hat seit dem November 1872, wo ich mich mit neuen Instrumenten versehen, die Sonne so sehr mit ihrer Gunst gekargt, dass ich die Versuchsreihen in der ursprünglich projectirten Form noch nicht habe machen können; ich musste mich mit abgekürzten Versuchen begnügen; diese aber reichen, wie ich glaube, vollkommen aus, um durch gegenseitige Controle mit den früheren die beobachtete Thatsache sicher zu stellen.

Zwei Thermometer, von denen das eine ein für alle Mal A, das andere B heissen soll, wurden mittelst paraffinüberzogenen Kautschukpfropfen in zwei Kochfläschchen von 55—56 Co. Inhalt befestigt; ihre Gefässe reichten in die Mitte des bauchigen Theils und waren von den Pfropfen etwa 8 Cm. entfernt. Zunächst wurde A mit Chlor, B mit Luft gefüllt und dann beide auf den Boden einer Wanne mit Glaswänden befestigt; die Scheiben der Wanne standen 10 Cm. von einander ab. Hierauf wurde so viel von einer tiefblauen Kupferoxydammoniaklösung eingegossen, dass die Kochfläschchen ganz bedeckt waren, das Temperaturgleichgewicht annähernd abgewartet und das Ganze der Sonne ausgesetzt. Die correspondirenden Stände der Thermometer, sowie die Anfangs- und Endtemperatur der Flüssigkeit wurden abgelesen. Folgende Tabelle giebt die Resultate: Die erste Colonne enthält die Ablesungen, wie sie an A gemacht wurden, die zweite dieselben Ablesungen, ausgedrückt in Graden des Thermometers B; der Vergleich zeigte nämlich, dass zwischen 17 und 25° die Grade von A auf die von B zu beziehen waren durch die Formel

$$x = -0,31 + 1,012 t_a,$$

worin  $t_a$  die an A abgelesene Temperatur,  $x$  diejenige Temperatur bezeichnet, welche B unter denselben Umständen gezeigt haben würde. Die dritte Colonne giebt die Ablesungen an B selbst, ist also mit der zweiten

unmittelbar vergleichbar; die Temperaturen der Flüssigkeit sind gleichfalls auf B reducirt. Vor jeder Ablesung wurde umgerührt; die Zehntelgrade sind gelesen, die Hundertel geschätzt:

A Chlor	A red.	B Luft
19,42	19,84	19,4
19,55	19,47	19,44
19,8	19,78	19,6
20,0	19,98	19,7
20,2	20,18	19,82
20,6	20,58	20,2
Anfangstemperatur der Flüssigkeit		19,4
Endtemperatur der Flüssigkeit		20,25

Man sieht, dass das in Luft eingeschlossene Thermometer der Temperaturzunahme der Flüssigkeit folgt, während das andere ihr merklich voranschreitet; die Differenz zwischen beiden steigt auf 0,83 Grad.

Die Füllung wurde hierauf umgekehrt und das Experiment wiederholt. Es ergab sich:

A Luft	A red.	B Chlor
20,3	20,23	20,35
20,1	20,03	20,26
20,2	20,18	20,45
20,3	20,22	20,56
20,65	20,59	20,95
21,0	20,94	21,33
21,4	21,35	21,8
21,85	21,8	22,2
23,0	22,97	23,3
Anfangstemperatur der Flüssigkeit		20,08
Endtemperatur der Flüssigkeit		23,1

Das Ergebniss lautet demnach wie oben; der Unterschied zwischen A und B markirt sich schon, während die Flüssigkeit noch abkühlend wirkt, erhebt sich bald auf  $0,9^{\circ}$  und bleibt fortwährend über dieser Grösse. Ich hätte natürlich gewünscht, bis zum Stationärwerden beobachten zu können, aber es ist kein Tag gekommen, an dem die Sonne dies gestattet hätte. Das Paraffin der Stöpsel wurde während der Versuche vom Chlor leicht braun gefärbt, doch glaube ich nicht, dass die dadurch

producirte Wärme auf die Thermometer habe wirken können.

Hierauf wurden die Versuchsreihen wiederholt, nachdem die blaue Flüssigkeit durch eine hochgelbe Lösung von Kaliumdichromat ersetzt war: in den Differenzen der Thermometerstände, welche sich dabei ergaben, war keine Unregelmässigkeit zu Gunsten des Chlors mehr zu beobachten, auch überschritten sie nicht  $0,1^{\circ}$ .

Sonach darf man als experimentell bewiesen betrachten, „dass die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes im Stauende sind, einem Chlorquantum eine stationäre Temperaturerhöhung von der Ordnung eines ganzen Grades zu ertheilen.“

Es braucht nun nicht erst hervorgehoben zu werden, wie fremdartig das Resultat ist. Vergleicht man die hier beschriebene calorische Leistung der chemischen Strahlen mit alle dem, was frühere Beobachtungen an der Thermosäule über deren absolute Intensität festgestellt haben, so sollte man an ihrer Möglichkeit zweifeln. Dennoch lässt sie sich durch nähere Betrachtung der begleitenden Umstände dem System der bekannten Erscheinungen vollständig einreihen.

Wird irgend ein Körper, dessen Absorptionscoefficient  $\alpha$  ist, von einer Strahlung mit der Intensität  $J$  getroffen, so lässt sich das Wärmequantum, welches er in jedem Zeittheilchen  $dt$  aus ihr entnimmt, ausdrücken durch ein Product

$$J \alpha M dt$$

wo  $M$  eine von der Gestalt und Lage des Körpers abhängige Constante ist. In demselben Zeittheilchen erleidet er Wärmeverluste, theils durch Strahlung, theils durch Leitung und Arbeitsleistung. Ist seine Temperatur um die Grösse  $\Delta T$  über das Mittel der Umgebung erhöht, ist sein Emissionscoefficient  $\epsilon$  und  $N_1$  eine von seiner Gestalt und Lage abhängige Constante, so beträgt der Ausstrahlungsverlust

$$\Delta T \cdot \epsilon \cdot N_1 dt.$$

Der Leitungs- und Arbeitsverlust richten sich gleichfalls nach dem Werth von  $\Delta T$ ; beide zusammen fallen unter ein Product von der Form

$$\varphi(\Delta T) \cdot N_2 \cdot dt$$

wo  $\varphi$  ein Functionszeichen,  $N_2$  eine weitere Constante bedeutet. Das Gleichgewicht tritt ein, wenn Einnahme und Verluste einander gleich sind

$$J\alpha M = \Delta T \varepsilon N_1 + \varphi(\Delta T) N_2 \quad (1)$$

Bei der Thermosäule ist  $\varphi(\Delta T) N_2$  beträchtlich; die Ableitung geschieht durch compacte Metallmassen, und der Strom stellt eine Arbeitsleistung der Wärme dar, welche aber dazu dient, deren Anwesenheit sichtbar zu machen. In unserem Falle aber, beim Chlor, ist die Leitung sehr gering und die äussere Arbeit fehlt vollständig,  $\varphi(\Delta T) N_2$  ist daher eine sehr kleine Grösse. Wäre dieselbe ganz zu vernachlässigen, so würde Gleichung (1) sich vereinfachen in

$$J\alpha M = \Delta T \varepsilon N_1 \quad (2)$$

woraus

$$\Delta T = J \frac{\alpha}{\varepsilon} \text{Const.}$$

So wie sie ist, wird man sie hinreichend berücksichtigt haben, wenn man schreibt

$$\Delta T = J \frac{\alpha}{\varepsilon} \text{Const.} - \omega$$

wo unter  $\omega$  eine kleine, die Ordnung von  $J \frac{\alpha}{\varepsilon} \text{Const.}$  nicht wesentlich ändernde Grösse verstanden würde. Dieser Werth also,  $J \frac{\alpha}{\varepsilon} \text{Const.}$ , zieht die Betrachtung vornehmlich auf sich.

Sein veränderlicher Factor  $J \frac{\alpha}{\varepsilon}$  hat nun Eigenschaften, welche für gewöhnlich wenig, beim Chlor aber mit Gewicht in Betracht kommen. Um dieselben zu erkennen, theilen wir  $J$ ,  $\alpha$  und  $\varepsilon$  in Summanden, die sich auf die verschiedenen Farben beziehen; für unseren Fall genügt die Theilung in zwei, von denen der eine die wenig brechbaren, vulgo Wärmestrahlen, der andere die sehr brech-

baren, jenseit des Grün liegenden Wellen umfasst. Wir verstehen unter  $J_r$ ,  $\alpha_r$  und  $\epsilon_r$  Intensität, Absorptions- und Emissionscoefficient für lange, unter  $J_v$ ,  $\alpha_v$  und  $\epsilon_v$  dieselben Grössen für kurze Wellen; an die Stelle von  $J \frac{\alpha}{\epsilon}$  tritt demnach

$$\frac{J_r \alpha_r + J_v \alpha_v}{\epsilon_r + \epsilon_v}$$

Beschränken wir uns auf den Fall, wo der betrachtete Körper von gewöhnlicher Temperatur ist, so ist  $\frac{\epsilon_v}{\alpha_v}$  und  $\epsilon_v$  selbst eine verschwindend kleine Grösse: es werden nur dunkle Strahlen ausgesandt; demnach reducirt sich der Ausdruck auf

$$\frac{J_r \alpha_r + J_v \alpha_v}{\epsilon_r}$$

Die Strahlungen, mit denen man gewöhnlich arbeitet, sind nun solche, in denen  $J_r$  gegen  $J_v$  sehr stark entwickelt ist; wir setzen eine derartige voraus. Dann sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1)  $\alpha_r = \alpha_v = 1$ . Fall des vollkommen schwarzen Körpers, den man früher in der bewussten Vorderfläche einer Thermosäule nahe erreicht zu haben glaubte. Aus  $\frac{J_r \alpha_r + J_v \alpha_v}{\epsilon_r}$  wird einfach  $\frac{J}{\epsilon_r}$ : Die Erwärmung ist der Intensität proportional, ohne Rücksicht auf die Farbe der Strahlung.

2)  $\alpha_r = \alpha_v = K$ , wo  $K$  irgend einen ächten Bruch bezeichnet; ist dem Vorigen darin ähnlich, dass die Farbe keinen Einfluss übt.

3)  $\alpha_r \geq \alpha_v$ . In diesem Fall ist  $J_r \alpha_r + J_v \alpha_v$  nicht mehr einfach der Gesamtintensität ( $J_r + J_v$ ) proportional, sondern diejenige Farbe wirkt verhältnissmässig stärker, für welche  $\alpha$  grösser ist.

a.  $\alpha_r > \alpha_v$ ; dann wird, da ohnehin  $J_r$  viel grösser als  $J_v$  ist,  $J_v \alpha_v$  gegen  $J_r \alpha_r$  unbemerkt bleiben, noch mehr als dies schon in 1) und 2) der Fall ist; das Resultat hängt also wesentlich von  $J_r$  ab.

b.  $\alpha_r < \alpha_v$ . Dieser Fall interessirt uns besonders. Es sei zunächst der Unterschied zwischen  $\alpha_r$  und  $\alpha_v$  nicht sehr gross; das ist der Fall vieler dunkel gefärbten Substanzen, u. A. (nach Tyndall) des Russes, also der gewöhnlichen Thermosäule. Die resultirende Erwärmung ist nicht genau der Intensität proportional, sondern die sehr brechbaren Strahlen wirken etwas stärker, als ihnen zukäme,  $\frac{J_v \alpha_v}{J_r \alpha_r} > \frac{J_v}{J_r}$ . Indessen, bei der übermächtigen Grösse von  $J_r$  bleibt  $J_v \alpha_v$  dennoch sehr klein gegen  $J_r \alpha_r$ , und für gröbere Instrumente hängt das Ergebniss nach wie vor von  $J_r$  allein ab.

Anders, wenn, wie wir jetzt annehmen wollen,  $\alpha_r$  ausserordentlich klein gegen  $\alpha_v$  ist. Dann kann  $J_r \alpha_r$  auch gegen  $J_v \alpha_v$  klein werden, die Proportionalität mit der Intensität hört ganz auf, und die resultirende Erwärmung hängt zum grossen Theil oder fast ganz von  $J_v$  ab. Zugleich aber wird wegen der Kleinheit von  $\alpha_r$  nach dem Kirchhoff'schen Gesetz auch  $\epsilon_r$  eine sehr kleine Grösse und  $J_v \frac{\alpha_v}{\epsilon_r}$  kann daher einen Werth erlangen, der zu dem Betrage von  $J_v$  in gar keinem Verhältniss steht.

Das ist der Fall beim Chlor: es absorbirt die hochbrechbaren Strahlen sehr vollständig; indem es sie aber in Wärme verwandelt, bildet es aus ihnen Wärme von niedriger Temperatur, welche nur in Form von langen, dunklen Wellen ausgestrahlt werden kann; für diese ist sein Exmissionscoefficient sehr gering (Tyndall), die verschluckte Wärme kann also nur äusserst langsam wieder ausgestrahlt werden, sie sammelt sich an und bringt eine merkliche Temperaturerhöhung hervor.

Somit ist die auf den ersten Blick höchst überraschende Beobachtung, dass das Chlor durch die hochbrechbaren Strahlen der Sonne um sehr merkliche Beträge erwärmt werden kann, erklärt. Aehnliche Erscheinungen lassen sich für andere Körper voraussagen. Die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff z. B. verhält sich nach Tyndall gegen das gesammte sichtbare Spectrum ebenso,



wie Chlor gegen den Theil jenseits des Grün; bezieht man  $\alpha$ , auf die sichtbaren,  $\alpha$ , auf die ultrarothten Strahlen, so ist die ganze obige Betrachtung auf dieselbe anwendbar: die sichtbaren Strahlen müssen in ihr eine unverhältnissmässige Temperaturerhöhung hervorbringen, und es wird leicht sein, Versuche zusammenzustellen, die zugleich zur Evidenz bringen, 1) dass die genannte Flüssigkeit von der Strahlung z. B. einer electricchen Lampe nur 1 p.C. absorhirt, und 2) dass sie sich durch dieses eine Procent, wenn die Ableitung möglichst ausgeschlossen ist, ebenso stark erwärmt, wie andere Substanzen durch einen grossen Theil des durchgehenden Restes. Mir fehlen die Apparate, um diesen Nachweis zu führen.

Auch der Russ unterliegt deraelben Betrachtung; nach Tyndall lässt er die längsten ultrarothten Wellen durch; bei einer Temperatur also, wo ein vollkommen schwarzer Körper nur solche ausstrahlt, würde er sich gegen Roth und nächstliegendes Ultraroth ähnlich verhalten, wie Chlor gegen Blau. Hieraus und aus den oben unter 8<sup>b</sup> gemachten Bemerkungen ergiebt sich im Vorbeigehen, dass die übliche Annahme, die Angaben der Thermosäule seien nur von der absoluten Intensität, nicht von der Farbe der auffallenden Strahlen abhängig, nicht striete zulässig ist; ob die Fehler, welche sie herbeiführt, merklich werden können, bedarf einer besonderen Prüfung, wie denn überhaupt die obigen Bemerkungen allgemeinere Bedeutung haben und weiterer Ausführung fähig sind.

Wir kehren zum Chlor zurück. Es ist klar, dass die Thermometer in den beschriebenen Versuchen nicht genau die Temperatur ihrer nächsten Umgebung zeigen; vielmehr ist ihre eigene Strahlung für sie ein Grund der Abkühlung. Daraus folgt erstens für die Praxis, dass man möglichst kleine Thermometer anzuwenden hat, und zweitens für die Versuchsergebnisse, dass die beobachteten Differenzen kleiner sind als die wahren Differenzen zwischen dem Chlor und der umspülenden Flüssigkeit. Die Zahlenwerthe 1,95°, 0,66°, 0,3...°, welche ich für die Temperaturüberschüsse des Chlors in den verschiedenen Versuchs-

reihen erhielt, sind nur als rohe, und zwar zu kleine Annäherungen zu betrachten.

Wir erörtern zunächst die Frage, ob sie mit den am Chlorthermoskop beobachteten Ausdehnungen der Grösse nach sich vergleichen lassen. Ein willkürlich ausgewählter Versuch mit dem letzteren aus dem Februar 1871 zeigte eine Verschiebung des Index von 48,2 Mm. Die Chlor-kugel des Instruments war vor der Füllung ausgemessen; sie fasste 91,7 Ccm., der Durchmesser des Capillarrohres betrug 0,8 Mm., sein Querschnitt demnach 0,50 □Mm. und obige 48,2 Mm. repräsentiren daher eine Ausdehnung von 0,241 Ccm., gleich 0,0026 des Kugelinhalts. Darf man annehmen, die beiden mit Gas erfüllten Räume A + a und B + b (siehe oben Beschreibung) seien einander gleich und der Betrag der Ausdehnung sei so gering, dass sein Quadrat verschwindet — und diese Bedingungen sind für unseren Zweck hinreichend erfüllt — so zeigt eine einfache Rechnung<sup>1)</sup>, dass die Verschiebung des Index gerade doppelt so gross sein würde, wenn die Kugel B durch die freie Luft ersetzt wäre, sie würde demnach 0,0052 des

<sup>1)</sup> Man denke sich zwei Volumina Gas, jedes gleich  $v$ , mit einander in Verbindung gesetzt und durch einen Index von einander geschieden; der Druck in beiden sei  $p$ . Tritt auf der einen Seite eine Vermehrung desselben um eine kleine Grösse  $dp$  ein, so erfolgt, unter Verschiebung des Index, eine entsprechende Vermehrung des Volumens um eine kleine Grösse  $dv$ , während das zweite Volumen um dieselbe Grösse  $dv$  vermindert wird. Der Druck in dem ersten stellt sich dadurch auf

$(p + dp) \frac{v}{v + dv}$ , der im zweiten auf  $p \frac{v}{v - dv}$  und

$$(p + dp) \frac{v}{v + dv} = p \frac{v}{v - dv}$$

wird die Bedingung des Gleichgewichts. Hieraus ergibt sich

$$v dp - p dv - dp dv = p dv$$

Das Glied  $dp dv$  ist von derselben Ordnung wie  $dv^2$ , also zu vernachlässigen, somit bleibt

$$v dp = 2 p dv$$

$$dv = \frac{v}{2p} dp.$$

Inhaltes von A ausmachen, d. h. sie entspricht einem Temperaturüberschuss von etwa  $1,4^{\circ}$ . Dieser Werth ist von derselben Ordnung wie die mit den Pyknometern erhaltenen.

Ich habe mich nun vorgöblich bemüht, Methoden zu ersinnen, welche zu einer präcisen Beantwortung der Frage führen könnten: „Reicht die Erwärmung, welche das Chlor in sehr brechbarem Lichte erfährt, hin, um die an ihm betrachtete Ausdehnung zu erklären, oder nicht?“, Sowohl die genaue Deutung von Thermometerversuchen, wie die beschriebenen, als auch die Untersuchung durch alle anderen Arten der Messung, welche sich mir darboten wollten, setzt die Erfüllung von Bedingungen voraus, die ich nicht realisiren konnte. Namentlich zeigte sich stets, dass es zum Gelingen der Bestimmung erforderlich sein würde, den Betrag der Abkühlung, welchen eine über das Mittel ihrer Umgebung erwärmte Chlormenge durch Leitung erfährt, auszusondern und mit einer Genauigkeit zu erkennen, die mir bis heute unerreichbar scheint. Ich musste mich also damit begnügen, die rohen Ergebnisse, welche ich bisher aufgezählt, für die Lösung des Problems zu verwenden; nach ihnen lautet das Resultat:

„Das Chlor erfährt durch die sehr brechbaren Strahlen eine Ausdehnung und eine Erwärmung; nach den mit dem Thermometer angestellten Versuchen ist kein Grund vorhanden, die erste eine andere Ursache als die letztere zuzuschreiben.“

Der Name „Chlorthermoskop“ für die beschriebene Modification des Differentialthermometers ist damit ge-

---

dagegen würde, wenn das zweite Volumen unendlich gross, die Ausdehnung des ersten also unghindert wäre, die Gleichgewichtsbedingung lauten

$$v dp = p dv$$

$$dv = \frac{v}{p} dp$$

also für  $dv$  den doppelten Werth ergeben.

rechtfertigt. Dass ich die Ausdehnung des Chlors auf Grund einer a priori gemachten Hypothese über ihre Natur gefunden, berechtigt nicht dazu, die Vermuthung, es sei neben der Erwärmung noch Platz für die in jener Hypothese angenommenen Ursache, die Zersetzung der Moleküle, übrig, als durch die weiteren Versuche unterstützt zu betrachten.

Zu bemerken ist hier übrigens noch Folgendes: Die theoretischen Erwägungen, durch welche die verhältnissmässig sehr bedeutende Temperaturerhöhung des Chlors erklärt wurde, bleiben auch dann noch gültig, wenn die Erwärmung desselben nicht direct, sondern indirect, durch Vermittlung einer vorübergehenden Arbeit des Lichtes geleistet wird. Man denke sich z. B., dass das Licht eine Anzahl der Moleküle  $\text{Cl}_2$  auflockere, dass diese Moleküle sich gelegentlich wieder vereinigen, und dass, nachdem die Einwirkung der Strahlen einige Zeit gedauert, ein stationärer Zustand erreicht werde, in dem während jedes Zeittheilchens eben so viel Moleküle an einigen Stellen aufgelockert werden, wie sich an andern wieder fest vereinigen. Von der lebendigen Kraft der ankommenden Lichtwellen wird dann irgend ein Theil  $\lambda$  zur Arbeit des Auflockerns verwendet, in derselben Zeit wird aber an den Orten, wo die Wiederbefestigung der Atome geschieht, genau dieselbe Arbeit  $\lambda$  in Form von Verbindungswärme frei, so dass in Summa jedes Zeittheilchen ebenso viel Wärme liefert, als ob die Lichtstrahlen sich direct in Wärme umgesetzt hätten. Aehnliches gilt für jede Arbeit, deren Resultate sich nicht ins Unbegrenzte in dem bestrahlten Körper anhäufen.

Ich glaube nun allerdings, dass die Annahme, das Licht lockere die Chlormoleküle, immer noch viel für sich hat. Der Glaube, dass man in der Ausdehnung des Gases die wirkliche Zersetzung einer grossen Zahl von Molekülen direct beobachte, ist nach dem Inhalt des Vorangehenden fallen zu lassen, die Möglichkeit, dass eine bloss Lockereung, vielleicht auch hier und da eine Zersetzung eintrete, wird jedoch dadurch nicht berührt. Und es giebt rein

chemische Erwägungen, welche meines Erachtens hinreichend, dieser Möglichkeit den Rang einer annehmbaren Hypothese zu geben. In meiner früheren Abhandlung habe ich bereits erörtert, wie einfach sich die Wirkung des Lichtes auf die chemische Activität des Chlors erklärt, wenn man die genannte Annahme macht; die dort ange deuteten Gründe haben allgemeinere Gültigkeit, und die für das Chlor aufgestellte Vermuthung ist ein Theil eines Gedankens von weiterem Umfange, den ich zum Schlusse hinstelle, um ihn für sich und für seinen speciellen Theil, die Lockerung der Chlormoleküle, reden zu lassen:

Nach Clausius und Anderen nimmt man allgemein an, dass die Moleküle der meisten einfachen Körper aus zwei oder mehr Atomen bestehen. Daraus ergeben sich sofort zwei richtige Folgerungen:

1) dass die beobachteten sogenannten Verbindungswärmen nur Differenzen der wahren Verbindungswärmen sind,

2) dass zur Bildung einer Verbindung aus den Elementen im Allgemeinen eine vorgängige Zersetzung dieser Elemente nöthig ist, und dass dieser Umstand es erklärt, wie zwei Elemente, z. B. O und S, trotz lebhafter Verwandtschaft ungestört neben einander bestehen können, wenn nicht ein Anstoss, und zwar ein Anstoss von trennendem Charakter gegeben wird. Wenn zwei Verbindungen, wie  $\text{SO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , ohne sich anzugreifen, neben einander bestehen, obgleich C und H zu S und O lebhaft Verwandtschaft besitzen, so zweifelt Niemand daran, dass eben die zwischen S und  $\text{O}_2$  einerseits, zwischen C und  $\text{H}_2$  andererseits thätigen Kräfte die Stabilität der eumal vorhandenen Verbindungen aufrecht erhalten, dass S den Kohlenstoff oder Wasserstoff nicht ergreift, weil es vom Sauerstoff festgehalten wird, und umgekehrt. Sind aber zwei einfache Körper gegeben, so ist offenbar dasselbe der Fall:  $\text{S}_2$  und  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  bestehen neben einander, weil die Anziehungen S—S, O—O, H—H, Cl—Cl die Einwirkungen S—O und H—Cl nicht zu Stande kommen lassen; soll die Verbindung erfolgen, so muss eine

Lockerung in wenigstens Einem der vorhandenen Moleküle eintreten. Bei den meisten Substanzen ist die Entzündungswärme das Agens, welches diese Lockerung leistet, beim Chlorknallgas auch das Licht. Ob eine wirkliche Spaltung oder nur eine Schwächung des Zusammenhangs erforderlich ist, kann a priori nicht entschieden werden; die letztere ist im Allgemeinen wahrscheinlicher. Träte beim Chlor eine wirkliche Spaltung ein, so ist zu vermuthen, dass eine Nachwirkung im Dunkeln existiren müsste.

Die Experimentatoren haben bekanntlich über diesen Punkt verschiedene Ansichten geäußert; mir scheint, dass Bunsen's Versuche den Ausschlag geben: sie sprechen gegen die Nachwirkung, also gegen die völlige Zersetzung.

Die in Vorstehendem gegebenen Erwägungen erweisen sich sofort als fruchtbar. Schreibt man z. B. dem Stickstoff die Eigenschaft zu, dass seine Moleküle  $N_2$  durch bedeutende Kräfte in ihrem Bestande erhalten werden, so hat man eine möglichst einfache Erklärung für eine ganze Reihe von Thatsachen, z. B. dass der freie Stickstoff sehr träge ist, während der einmal in Verbindung befindliche eine Menge von Verwandtschaften zeigt, zweitens dass die stickstoffhaltigen Verbindungen sich so oft explosive zersetzen (beruht auf der Wärmemenge, welche die Verbindung  $N-N$  liefert) ferner, dass ein Doppel-Stickstoff so vielfach als Bindeglied in den „Diazo-körpern“ vorkommt u. s. w. Im Gegensatze zu ihm scheint der Wasserstoff eine geringe Verbindungswärme  $H-H$  zu besitzen, und lässt sich daher ohne Widerstand in Verbindungen einführen, wenn nur der ihm dargebotene Körper freie Activität besitzt; deshalb genügt auch die Lockerung der Chloratome, um in dem Gemenge  $Cl_2 + H_2$  die Verbrennung einzuleiten.

Paris, 20. Juni 1873.

## Ueber die Proteinstoffe;

von

H. Hlasiwetz und J. Habermann.<sup>1)</sup>

Als wir uns mit den Proteinstoffen zu beschäftigen begannen, waren wir von der begründeten Vermuthung ausgegangen, es könnte eine Beziehung zwischen denselben und den Kohlehydraten bestehen, und wir glaubten, es würde sich ein Beweis hiefür in den Producten einer vorsichtigen Oxydation dieser Stoffe finden lassen, nach einer Methode, die wir früher bei den Kohlehydraten selbst mit dem Erfolg angewendet hatten, dass wir durch sie zu bestimmten, für die Kohlehydrate charakteristischen Säuren gelangt waren.

Die Frage liess sich indess auf diese Weise nicht sicher entscheiden; wir erhielten solche Säuren nicht, sondern wieder nur entferntere Umsetzungsproducte (Essigsäure, Oxalsäure), die ebenso gut von anderen Verbindungen als von den Kohlehydraten abstammen konnten. Aber wir waren durch unsere Arbeit doch zu der Einsicht gekommen, dass die Zahl der nächsten primären Umsetzungsproducte der Proteinstoffe eine beschränkte sein müsse, und wenn es nur gelänge, diese glatt abzuspalten, so war, dachten wir, für die chemische Charakteristik derselben doch ein weiterer Anhaltspunkt gefunden.

Man weiss bereits aus früheren Untersuchungen, dass nicht oxydirende Säuren (Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure) gleichfalls eine zersetzende Wirkung auf Proteinstoffe äussern, die möglicher Weise jener analog sein konnte, welche unter denselben Umständen bei den Glucosiden eintritt. Man hatte jedoch unter den Producten dieser Zersetzung noch niemals nach Kohlehydraten gesucht. Dies, und der Umstand, dass pflanzliche Proteinstoffe hierbei auch ein besonderes, neues Zersetzungs-

---

<sup>1)</sup> Aus den Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien, von den Verfassern mitgetheilt.

product, die Glutaminsäure liefern, welches aus den thierischen zu erhalten bisher nicht möglich war, bestimmten uns, auch diese Zersetzungsart in dem Sinne genauer zu studiren, dass wir alle dabei auftretenden Producte kennen lernten, und nicht noch weiter unentwirrbare Reste übrig behielten.

Es zeigte sich nun bald, dass die Salzsäure, mit der wir unsere Versuche begannen, und die wir wählten, weil sie sich durch ihre Flüchtigkeit leichter entfernen zu lassen versprach als die Schwefelsäure, neben der blossen Spaltung auch noch eine tiefer gehende Zersetzung bewirkt, in Folge welcher die saure Lösung der Proteinstoffe bei anhaltendem Kochen braun, zuletzt fast schwarz und dicklich wird.

Nach zahlreichen weiteren Versuchen fanden wir endlich in dem Zinnchlorür das zweckmässigste Mittel, der Bildung jener gefärbten secundären Producte vorzubeugen, und die Zersetzung glatt und exact auszuführen. Wahrscheinlich wirkt die Salzsäure durch ihren Chlorgehalt doch auch theilweise oxydirend, und diese Wirkung hebt eben das Zinnchlorür auf, denn es zeigt sich, dass bei einem solchem Zusatz die salzsauren Lösungen der Proteinstoffe auch nach tagelangem Kochen völlig klar und nur wenig gefärbt bleiben, und man erkennt weiter die Betheiligung des Chlors an der Reaction darau, dass nach einiger Zeit der Einwirkung Schwefelwasserstoff in der verdünnten Flüssigkeit nicht mehr den braunen Niederschlag des Zinnsulfürs, sondern den gelben des Sulfids erzeugt.

### Casein.

Schon bei unseren ersten Versuchen hatten wir in dem Casein jene Proteinmodification erkannt, mit der man am vortheilhaftesten arbeitet, weil sie sich leichter und glatter umsetzt als die übrigen, und es lässt sich das Casein auch für die Gewinnung der Producte dieser Reaction am meisten empfehlen.



Wir theilen am Schlusse die Erfahrungen mit, welche wir mit den anderen Proteinstoffen gemacht haben.

Die folgende Vorschrift wird man ganz verlässlich finden, wenn man, was hier unbedingt nöthig ist, mit grösseren Mengen Substanz arbeitet.

Man bringt in einen geräumigen Kolben  $\frac{1}{2}$  Kilo reines, völlig fettfreies Casein, dazu 1 Liter reiner Salzsäure gewöhnlicher Stärke, und fügt, nachdem das Casein von der Säure gleichmässig durchdrungen und aufgequollen ist, ein Liter Wasser und  $\frac{3}{4}$  des Gewichts vom angewandten Casein (375 Gramm) krystallisirtes Zinnchlorür hinzu, verbindet den Kolben mit einem Rückflusskühler, und erhitzt das Ganze anfangs unter öfterem Umschwenken bis zum Sieden, worin man es drei Tage lang ununterbrochen erhält.

Die violette Farbe des in der Salzsäure gelösten Caseins geht nach dem Zusatze des Zinnchlorürs in eine lichtbräunliche über, und diese behält die völlig klare Flüssigkeit während der ganzen Zeit des Siedens.

Hierauf verdünnt man mit etwa dem zehnfachen Volum Wasser, und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wird nun auf dem Wasserbade eingedampft, bis es die Consistenz eines Syrups besitzt, auf welchem sich ein mattes krystallinisches Häutchen zu bilden beginnt, und an einem kühlen Ort unter einer Glocke zum Krystallisiren hingestellt.

War die Concentration gut getroffen, so beginnt meistens schon nach einigen Stunden die Krystallisation, und nach etwa zwei Tagen ist das Ganze zu einem salbenartigen Brei feiner nadelförmiger Krystalle erstarrt, die im Wasser äusserst leicht löslich sind.

Sie von der dicken Mutterlauge zu befreien, gelingt nach unseren zahlreichen Erfahrungen nur so, dass man auf Trichtern, in deren Spitze man ein kleines, weinmaschiges Leinwandfilterchen gesteckt hat, das Flüssige mittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe absaugt (wozu etwa 24 Stunden nöthig sind) und hierauf die noch weiche, schmierige Krystallmasse auf feine, weisse Thonplatten in

dünnen Lage aufstreicht. In diese saugt sich der Rest der Mutterlauge ein, und die Krystalle (A) hinterbleiben als eine etwas verfilzte, fast völlig weisse Kruste.

Die, die Mutterlaugen enthaltenden Platten werden in einer Porzellanschale mit Wasser wiederholt ausgekocht, und die erhaltene Flüssigkeit zum Verdünnen der abgessaugten dicklichen Lauge benützt.

Es handelt sich nun darum, die noch vorhandene Salzsäure aus diesen verdünnten Laugen zu entfernen.

Dies geschähe allerdings am besten mit feuchtem Silberoxyd. Allein der Verbrauch an diesem theuern Metalloxyd ist, wenn man mit grösseren Mengen Casein arbeitet, ein so beträchtlicher, dass wir uns nach einem Surrogat für dasselbe umsehen mussten.

Nach mancherlei Versuchen blieben wir bei dem Kupferoxydul stehen, welches wir nach der Vorschrift von Mitscherlich (Gmelin 3, 379) bereitet hatten, und unter Wasser vorrätzig hielten.

Wir brachten die, bis auf 50° erwärmte saure Flüssigkeit in eine Flasche, und trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm so lange ein, bis sich ein Ueberschuss desselben durch die röthliche Farbe des beim Schütteln entstehenden Schaums zu erkennen gab.

Die über dem schweren Niederschlag stehende Flüssigkeit ist lichtblau gefärbt von gelöstem Kupfer, und noch keineswegs ganz salzsäurefrei.

Man filtrirt, wäscht aus, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, und dampft das fast farblose Filtrat wieder ein.

Bei angemessener Concentration scheiden sich nun wieder krystallinische Massen aus, die mikroskopisch betrachtet aus Nadeln (B), untersetzt mit rundlichen Körnern eines zweiten Körpers (C), bestehen (Tyrosin und Leucin).

Von diesem letzteren erhält man beim weiteren Eindampfen der Laugen noch reichliche Mengen. Zuerst erscheinen milchweisse brüchige Häute, und weiterhin erstarrt unter denselben meist das Ganze zu einem krümeligen weichen Broi.

Von diesem muss die immer dicklicher werdende Flüssigkeit stets mit der Filtrirpumpe abgesaugt werden.

Zuletzt gelangt man zu syrupösen honigartigen Mutterlaugen, aus denen wir nicht ohne grosse Mühe die noch vorhandenen Zersetzungsproducte trennen lernten.

In ihnen hat sich der Rest der Salzsäure angesammelt, die durch das Kupferoxydul nicht vollständig entfernt werden konnte.

Sie enthalten ferner etwas Schwefelsäure, Phosphorsäure und stets Chlorammonium.

Man entfernt die Salzsäure nach dem Verdünnen mit siedendem Wasser durch feuchtes Silberoxyd. Dabei entwickelt sich etwas Ammoniak. Das noch heisse Filtrat entsilbert man schnell mit Schwefelwasserstoff, und vertreibt aus der vom Schwefelsilber ablaufenden Flüssigkeit den Ueberschuss dieses Gases durch Erhitzen.

Die wieder erkaltete Flüssigkeit lässt dann auf Zusatz von basisch essigsäurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag entstehen, welcher mit der Vorsicht erzeugt werden muss, keinen Ueberschuss von Bleiessig, in welchem er etwas löslich ist, hinzuzubringen. Man sammelt diesen Niederschlag (*D*), wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, und gewinnt die darin enthaltene Säure (*E*) durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff.

Die von dem Bleiniederschlag *D* abgelassene Flüssigkeit wird gleichfalls durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, und das Filtrat (*d*) eingedampft.

Nach langem und umsichtigem Suchen, wobei wir besonders auf zuckerartige Kohlohydrate, Kreatin, Sarkosin, Neurin, Glyocoll und Harnstoff Rücksicht nahmen, konnten wir in demselben doch nur mehr einen Antheil Leucin und einen Rest zweier Säuren auffinden, davon die eine sich, wie weiter unten gezeigt wird, aus *A* darstellen lässt, während die zweite hauptsächlich in dem Bleiniederschlag *D* enthalten ist.

Die durch den Bleiessig hinzugebrachte Essigsäure hatte die quantitative Abscheidung des letzteren Bleiniederschlags verhindert, und wir fanden schliesslich fol-

gendes Verfahren als das beste, die noch vorhandenen Substanzen zu gewinnen:

Wir erhitzen die Flüssigkeit (*d*) bis zum Sieden, und tragen aufgeschlämmtes Kupferoxydhydrat so lange ein, als sich noch davon auflöste. Die so erhaltene dunkel lasurblaue filtrirte Lösung lässt, je nach ihrer Concentration, beim Auskühlen etwas Leucinkupferoxyd fallen (welches abfiltrirt wird) oder sie bleibt klar.

Die klare Flüssigkeit gab nun auf Zusatz von essigsaurem Silber oder basisch-essigsaurem Blei Niederschläge (*e*), welche den Rest der erwähnten Säuren enthielten, und ein blaues Filtrat (*f*).

(Salpetersaures Silber fällt ebenso, und wenn es nicht auf die Verwendung des Filtrats (*f*) ankommt, welches nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff Salpetersäure enthalten muss, ist es am besten, dieses Salz zur Fällung zu benutzen. Es hat auch Vorzüge vor dem basisch essigsauren Blei, denn mit ihm bekamen wir manchmal noch eine Fällung, während Bleiessig keine erzeugte. Nur mit Ammoniak versetzte Bleizuckerlösung reagierte noch. Die Silberfällungen dürfen nicht lange gewaschen werden, weil sie in Wasser etwas löslich sind. Sie werden am besten mit der Pumpe filtrirt, dann abgepresst, und, um die Säuren daraus zu gewinnen, mit kaltem Wasser zum Schlamm zerrieben, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.)

Die abgelaufene Flüssigkeit (*f*) behandelten wir wieder mit Schwefelwasserstoff, und dampften das nur schwach gefärbte Filtrat bis zum dünnen Syrup ein.

Das nunmehr beim Stehen sich in krümligen weichen durchscheinenden Massen ausscheidende Leucin, welches von den Mutterlauge mit der Filtrirpumpe und durch Aufstreichen auf Thonplatten wie früher befreit wurde, welches sich sehr leicht in Wasser löste und von süßlichem Geschmack war, waren wir anfangs geneigt für eine ihm homologe Verbindung zu halten, weil es auch nach öfterem Umkrystallisiren aus der, mit Kohle entfärbten schwach sauren Lösung Zahlen gab, die sich einige Male der Formel  $C_4H_9NO_2$  näherten.

Es erschien als eine kreibeweisse, unter dem Mikroskop aus kugligen Aggregaten bestehende leichte Masse, und wir dachten in ihr jenen Körper in reiner Form zu besitzen, über welchen schon andere Beobachter Andeutungen gemacht haben.<sup>1)</sup>

Als wir jedoch bei mehreren Bereitungen keine übereinstimmende Zahlen bekamen, Zahlen, welche beim gleichen Aussehen der Substanz doch mehrmals auch wieder der Leucinformel sehr nahe standen, und die endlich ganz scharf wurden, als wir durch 5—6maliges Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist reinigten, wodurch die Substanz auch das Aeusserere des Leucins annahm, durften wir überzeugt sein, dass wir es bis dahin immer nur mit Leucin zu thun gehabt hatten, welches durch eine geringe Beimischung eines zweiten Körpers etwas im Aussehen und der Zusammensetzung verändert war.

Nach der Gewinnung auch dieses Theils des Leucins blieb uns noch eine kleine Menge letzter dicklicher leimartig riechender, honiggelb gefärbter Mutterlauge, welche von Neuem so behandelt, wie oben erzählt wurde (mit Kupferoxydhydrat, dann essigsauerm oder salpetersauerm Silber oder basisch-essigsauerm Blei), nur noch etwas Leucin und die fällbaren Säuren, sonst aber, wie schon erwähnt, kein charakteristisches Zersetzungsproduct mehr lieferte.

Selbstverständlich müssen diese letzten Laugen Essigsäure, Ammoniak und die Aschenbestandtheile des Caseins enthalten.

---

Wir beschreiben nun die, nach dem vorstehenden Gange der Zersetzung des Caseins erhaltenen Producte.

A. (Glutaminsäure.) Die rohe, schon in kaltem Wasser äusserst lösliche Krystallmasse lässt sich aus sehr concentrirter filtrirter Lösung rein und farblos darstellen. Man erhält beim Umkrystallisiren theils tafelförmige, theils

---

<sup>1)</sup> R. Theile. Chem. Centr. 1867. S. 312. H. Ritthausen. Dies. Journ. 1868. 103, 235.

zu dichteren Gruppen vereinigte spitze Krystalle von stark saurem Geschmack und saurer Reaction.

Sie sind, wie die Analyse bald zeigte, eine bisher noch nicht beschriebene ziemlich charakteristische Verbindung der von Ritthausen entdeckten Glutaminsäure ( $C_5H_9NO_4$ ) mit Salzsäure. Die Analyse der reinen, bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz gab:

$C_5H_9NO_4.HCl$	gefunden
<u>C 92,7</u>	<u>32,7</u>
H 5,4	5,3
Cl 19,4	19,4

Aus dieser Verbindung schieden wir die Glutaminsäure dadurch ab, dass wir in die verdünnte siedende Lösung derselben feuchtes Silberoxyd bis zum Aufhören der Chlorsilberbildung eintrugen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelten, und nach dem Entfernen des Schwefelsilbers wieder etwas eindampften. Bald entstand eine Krystallisation der in Ritthausen's werthvollen Abhandlungen<sup>1)</sup> so genau beschriebenen, in Blättchen und charakteristischen Tetraëdern anschliessenden Säure, die, wenn sie anfänglich noch etwas gefärbt erscheint, sich doch durch Thierkohle leicht und schnell völlig entfärben lässt.

Die Analyse gab (bei  $100^\circ$  getrocknet):

$C_5H_9NO_4$	gefunden
<u>C 40,8</u>	<u>40,8</u>
H 6,1	6,3

Die vorhin beschriebene salzsaure Verbindung entsteht aus ihr durch blosses Auflösen in concentrirter warmer Salzsäure. Sie schießt schnell nach dem Erkalten an, wird am besten auf porösen Platten von der sauren Flüssigkeit befreit und dann umkrystallisirt. Wir erhielten prächtige Drusen von Krystallen mit mehreren Mm. Durchmesser, die sich leicht krystallographisch bestimmen liessen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 99, 454 und 107, 218.

Die folgenden Angaben verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Prof. Ditscheiner.

Krystalssystem: triklinisch.

Beobachtete Flächen 010. 100. 011.

011.

010 : 100 =  $92^{\circ} 50'$

010 : 011 =  $72 \quad 40$

101 : 011 =  $63 \quad 25$

110 : 011 =  $91 \quad 30$  annähernd

100 : 011 =  $91 \quad 30$  annähernd.

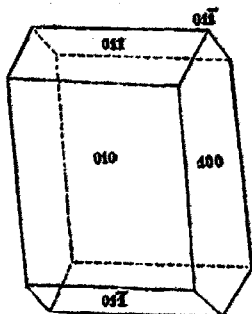
Die salzsaure Glutaminsäure ist in kalter concentrirter Salzsäure so schwer löslich, dass eine gefärbte Rohkrystallisation derselben mit Salzsäure ohne Verlust rein gewaschen werden kann.

Beim Umkrystallisiren verfährt man am besten so, dass man in möglichst wenig Wasser löst, filtrirt und mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, wodurch ein Krystallmehl der reinen Verbindung herausfällt, das man auf einem Trichter abtropfen lässt. Den noch feuchten Krystallbrei befreit man auf Thonplatten von noch anhängender Säure.

Diese Schwerlöslichkeit der Verbindung in Salzsäure ist ein für die Abscheidung derselben aus der ursprünglichen, von Zinn befreiten und wieder eingedampften Zersetzungsalauge des Caseïns sehr günstiger Umstand, dem es zu danken ist, dass man gleich im Anfang den allergrössten Theil der ganzen vorhandenen Glutaminsäuremenge erhält, und nur sehr wenig davon in den Mutterlauge zurückbleibt.

Bromwasserstoffsäure Glutaminsäure entsteht wie die vorige Salzsäureverbindung direct durch Auflösen der Glutaminsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Wir fanden auch, dass sich die salzsaure Verbindung in die bromwasserstoffsäure durch Erhitzen ihrer Lösung mit einer, der vorhandenen Salzsäure äquivalenten Menge von Brom in verschlossenen Gefässen bei  $100^{\circ}$  umsetzen lässt. Beim Eindampfen krystallisirt sie leichter, als die



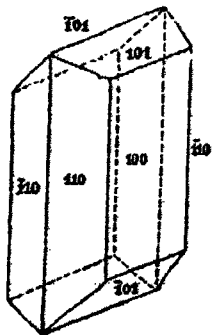
vorige und bildet umkrystallisirt sehr schöne Krystalldrusen mit sehr regelmässig entwickelten Individuen von ansehnlicher Grösse.

Bei ihrer Messung fand Herr Prof. Ditscheiner:

Krystallform: Prismatisch.

$$a : b : c = 1 : 0,8847 : 0,4007$$

Beob. Flächen: 101. 110. 100.



beob. ber.

$$101 . \bar{1}01 = 49^{\circ} 40' \quad *$$

$$101 . 100 = 69 \quad 69 \quad 68^{\circ} 10'$$

$$110 . 100 = 48 \quad 30 \quad *$$

$$110 . \bar{1}\bar{1}0 = 96 \quad 50 \quad 97^{\circ} 0'$$

$$110 . \bar{1}10 = \quad \quad \quad 83 \quad 0$$

$$101 . 110 = 76 \quad 3 \quad 75 \quad 44.$$

Die Flächen 100 sind häufig gekrümmt, so dass die Kante 101.  $\bar{1}01$  Axe dieser Krümmung ist.

Die Bestimmung der Bromwasserstoffsäure ergab die Formel  $C_3H_5NO_4$ . HBr:

berechnet	gefunden
HBr 35,5	35,1.

Die Glutaminsäure reducirt auch in verdünntester Lösung die Fehling'sche Kupferflüssigkeit beim Erwärmen so leicht wie Traubenzucker.

Die Gegenwart von Leucin kann jedoch das Auftreten dieser sehr empfindlichen Reaction ganz verhindern.

Die Reaction des Traubenzuckers auf die Kupferlösung wird hingegen auch durch grosse Mengen vorhandenen Leucins nicht beeinträchtigt.

Salpetersaures Silber wird von Glutaminsäure weder für sich noch bei Gegenwart von Ammoniak in der Hitze reducirt.

Die Lösung der Glutaminsäure bleibt auf Zusatz von salpetersaurem Silber klar. Sättigt man aber die Glutaminsäure zuvor mit Kupferoxyhydrat, so gibt die erhal-



tene blaue Lösung mit salpetersaurem Silber einen weissen, beim Schütteln flockig werdenden Niederschlag.

*B* und *C*. (Leucin und Tyrosin.) Beide Verbindungen sind noch ziemlich gefärbt und das Rohleucin enthält stets noch wechselnde Mengen Tyrosin neben Spuren der übrigen Zersetzungsproducte. Eine kleine Menge Tyrosin enthält auch meistens noch das Schwefelkupfer (siehe oben), welches man, wenn das Mikroskop Krystalle darin zeigt, sammelt, und mit Wasser auskocht.

Zur Trennung von Tyrosin und Leucin wurde das Rohpräparat mit ziemlich viel Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt und so viel Ammoniak zugesetzt, dass sich das Ganze vollständig löste.

Hierauf wurde in die heisse, vom Feuer genommene Flüssigkeit Bleiessig unter Umschwenken so lange eingetragen, bis der fallende anfangs braune Niederschlag weiss zu sein begann.

Dazu genügt in der Regel eine ganz kleine Menge Bleiessig und die braune flockige Fällung enthält fast alles Färbende.

Das licht weingelbe Filtrat wurde wieder bis nahe zum Sieden gebracht, verdünnte Schwefelsäure bis zur Sättigung des Ammoniaks und Fällung des Bleies zugetropft, und nochmals schnell filtrirt.

Während das Filtrat verkühlt, fällt das Tyrosin fast quantitativ in bereits ziemlich farblosen Krystallen heraus, während das Leucin gelöst bleibt. In derselben Weise reinigt man auch vorläufig die erste erhaltene Menge des Rohtyrosins (*B*), vereinigt dann beide Quantitäten, und unterwirft sie einer letzten Reinigung durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben mit Thierkohle, und Fällern mit essigsaurem Natron.

In das vom Tyrosin getrennte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff, und gewinnt aus der von einer kleinen Menge Schwefelblei getrennten und wieder eingeeengten Flüssigkeit das Leucin.

Aus dem Rohpräparat wird, wie wir fanden, ohernisch reines Leucin am besten und schnellsten gewonnen, wenn

man in dessen siedende Lösung frisch gefälltes Kupferoxyd im Ueberschuss einträgt und damit kurze Zeit kochen lässt.

Nach Gössmann's Beobachtung (Ann. Chem. Pharm. 91, 129) erhält man hiebei eine, mit lasurblauer Farbe lösliche Verbindung, die aus dem concentrirten Filtrat bald in himmelblauen Warzen krystallisirt, und eine unlösliche, wahrscheinlich basischere Verbindung, die bei dem Ueberschuss des Kupferoxydhydrats auf dem Filter bleibt.

Diesen Filtrerrückstand wäscht man gut aus; und zersetzt ihn unter siedendem Wasser mit Schwefelwasserstoff.

Einige Tropfen zugesetzter Essigsäure beschleunigen sehr das sonst sehr langsame Filtriren der erhaltenen Flüssigkeit.

Das farblose Filtrat dampft man dann ein, und die erste, fast schon farblose Krystallisation krystallisirt man noch einmal mit etwas Thierkohle um. Hatte man in nicht zu viel Wasser gelöst, so fällt nun gleich beim Auskühlen des wasserhellen Filtrats das Leucin in Form absolut farbloser, glänzender leichter Krystallblättchen von unregelmässigen Contouren heraus, die getrocknet einige Aehnlichkeit mit Cholestearin besitzen, wie schon Mulder (Gmelin 5, 822) einmal bemerkt hat.

Aus der blauen löslichen Leucinkupferverbindung wurde in derselben Weise das Leucin meistens in concentrisch oder büschelförmig gruppirten mikroskopischen Nadeln erhalten.

Es scheint, dass die kleinsten Mengen an Nebenbestandtheilen hinreichen, dass Aeussero des Leucina abzuändern.

*D* und *E*. (Asparaginsäure.) Der durch Bleiessig entstandene Niederschlag *D* wird unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit gibt nach dem Concentriren Krystalle einer Säure, welche durch Entfärben und Umkrystallisiren farblos erhalten wird, und meistens in glänzenden Blättchen erscheint.

Die Analyse zeigte, dass sie fast reine Asparaginsäure

ist: Um sie schnell völlig rein und frei von Spuren von Glutaminsäure zu erhalten, ist es am zweckmässigsten, die nach dem Zersetzen des Bleiniederschlages *D* mit Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit zuerst durch Erhitzen von dem Gase zu befreien, etwas zu concentriren, und, ist sie erheblich gefärbt, mit Thierkohle zu behandeln. Dann erhitzt man sie in einem Kolben bis zum Sieden, und trägt feuchtes Kupferoxydhydrat ein.

Die dadurch erhaltene wieder filtrirte lasurblaue Lösung gibt dann bald nach dem Auskühlen eine reichliche, die ganze Flüssigkeit breiig erfüllende Krystallisation des für diese Säure charakteristischen himmelblauen, nach dem Krystallisiren schwer löslichen Kupfersalzes, während allenfalls vorhandene Glutaminsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt, aus welcher man sie, nachdem man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff wieder entfernt hat, nach dem Verfahren trennen kann, welches Ritthausen zur Scheidung von Glutaminsäure und Asparaginsäure in seiner Abhandlung (Dies. Journ. 107, 222) beschreibt.

Das blaue Kupfersalz, unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert dann die Säure chemisch rein.

Die Analyse gab die nachstehenden Resultate.

$C_4H_5CuN_4$		gefunden	$C_4H_7NO_4$		gefunden	
					I	II
C 24,7	—	24,5	C 36,1	—	36,3	36,2
H 1,6	—	2,8	H 5,3	—	5,4	5,5
Cu 82,6	—	32,2				

Die Asparaginsäure zeichnet sich gleich der Glutaminsäure durch die Eigenschaft aus, noch in verdünntester Lösung eine Fehling'sche Kupferlösung zu reduciren.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es scheint nunmehr geboten, in normalem und krankhaftem Harn nach Asparaginsäure und Glutaminsäure zu suchen, denn es ist, wie man schon öfters geäußert hat, doch möglich, dass, wenn der Harn die Trommer'sche Kupferprobe zeigt, dies nicht immer nur von Traubenzucker herrühren muss.

Sehr bemerkt zu werden verdient, dass die, kürzlich von Thudichum beschriebene „Kryptophansäure“ des Harns, (Chem. Centralbl.,

Sie theilt auch das Verhalten der Glutaminsäure gegen Silber- und Bleisalze.

*F.* Die im Vorhergehenden mit *F* bezeichneten Niederschläge bestehen aus viel asparaginsäurem und wenig glutaminsäurem Salz.

Die beiden Säuren wurden mit Schwefelwasserstoff isolirt, und nach dem oben citirten Verfahren Ritthausen's getrennt und erkannt.

Ammoniak. Die durch die Zersetzung des Caseïns mit Salzsäure und Zinnchlorür erhaltene Flüssigkeit enthält stets Salmiak. Versetzt man einen Theil der concentrirten Lauge, aus welcher man in der angeführten Weise die Glutaminsäure und die Hauptmengen des Tyrosins und Leucins entfernt hat, mit Platinchlorid, so fällt sofort ein ziemlich reichlicher Niederschlag von Platinsalmiak heraus. Er enthielt nach dem Waschen und Trocknen 43,8 p.C. Platin; berechnet ist 44,3 Platin.

Substituirte Ammoniake haben wir unter den Zersetzungsproducten des Caseïns nicht finden können.

Als einmal die ursprüngliche, saure, noch zinnhaltige Flüssigkeit zufällig mit Schwefelwasserstoff nur unvollkommen behandelt und nach dem Abfiltriren des Schwefelzinnus eingedampft worden war, erhielten wir noch vor dem Erscheinen der salzsauren Glutaminsäure eine Krystallisation des bekannten Doppelsalzes von Chlorzinn — Chlorammonium, aus welchem gleichfalls der Salmiak abgeschieden, und mit gewöhnlichem Salmiak identificirt wurde.

Aus der vorhin erwähnten Lauge, aus der wir den Platinsalmiak dargestellt hatten, haben wir das Ammoniak noch quantitativ zu bestimmen gesucht, indem wir gemessene

---

1870. 299), welche gleichfalls Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt, die Formel  $C_5H_9NO_5$  geliefert hat (Glutaminsäure ist  $C_5H_9NO_4$ ). Die Säure Thudichum's und ihre Salze waren amorph.

Wir haben wiederholt beobachtet, dass unreine Glutaminsäure und Asparaginsäure nur zu sauren amorphen Massen eintrocknen, und die Vermuthung, dass die Krytophansäure nur unreine Glutaminsäure gewesen sei, liegt nahe.

Mengen derselben mit Barytwasser erhitzten, und das Ammoniak in titrirter Salzsäure auffingen.

Die vorstehenden Thatsachen sind das Resultat aus acht, im wesentlichen ganz gleich verlaufenen, nach der beschriebenen Methode ausgeführten Versuchen.

Danach betrachten wir als erwiesen:

1. Das Casein liefert als Zersetzungsproducte ausschliesslich:

- a) Glutaminsäure.
- b) Asparaginsäure.
- c) Leucin.
- d) Tyrosin.
- e) Ammoniak.

2. Es liefert weder Kohlehydrate, noch charakteristische Derivate derselben. Früheren Vermuthungen entgegen können Kohlehydrate bei seiner Constitution nicht theilhaftig sein.

3. Es ist höchst wahrscheinlich, dass das stets auftretende Ammoniak von jenen, im Casein primär enthaltenen Verbindungen abstammt, welche gleichzeitig Asparaginsäure und Glutaminsäure liefern.

Damit ist auch für das Verhältniss des sogenannten „lose gebundenen Stickstoffs“ der Proteinstoffe, auf welchen man schon wiederholt aufmerksam gemacht hat<sup>1)</sup>, und dessen genaue quantitative Bestimmung erst kürzlich wieder O. Nasse vornahm<sup>2)</sup>, eine ungezwungene Erklärung gefunden.

Es ist dies der Stickstoff jener  $\text{NH}_2$ -Gruppen, die aus Verbindungen wie Asparagin und Glutamin in der Form von Ammoniak austritt, wenn sich Asparaginsäure und Glutaminsäure bilden.

Verbindungen dieser Art, welche beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, unter Wasseraufnahme Ammoniak

<sup>1)</sup> Erlenmeyer und Schöffler, dies. Journ. 1860, 357. — Theile, Chem. Centr. 1867, 385 — Wanklyn, Pharm. Journal and Transact., 1, 66. — Hüfner, Chem. Centr. 1872, 152.

<sup>2)</sup> Pflüger's Archiv für Physiologie 6, 569. 7, 133.

verlieren und diese Säuren liefern, müssen im Casein und den Proteinstoffen überhaupt präexistirend angenommen werden.

Ob diese indess mit dem gewöhnlichen Asparagin und dem noch darzustellenden homologen Glutamin identisch sind, und ob die erhaltenen Säuren nicht schon Producte einer molecularen Umlagerung und Verschiebung sind, lässt sich vorläufig noch nicht ausmachen.

4. Die Glutaminsäure charakterisirt nicht ausschliesslich die pflanzlichen Proteinstoffe, wie man nach den Versuchen von Kreuzler (Dies. Journ. 107, 240), der sie aus thierischen nicht erhalten konnte, anzunehmen versucht sein könnte, sondern sie ist ein constantes, und der Menge nach bedeutendes Zersetzungsproduct aller bis jetzt noch als Hauptformen angenommenen thierischen Proteinstoffe. Aus Casein erhielten wir im Maximum etwa 29 p.C.

---

Wir haben die Zersetzung der Proteinstoffe nach unserer Methode auch versucht bei dem Albumin, Legumin, und dem Pflanzeneiweiss, und das qualitative Ergebniss war dasselbe wie beim Casein.

Wir waren ferner bemüht, für diese Zersetzungsweise einen quantitativen Ausdruck zu finden, allein wir sind noch nicht dahin gelangt, der Scheidung und Bestimmung der Mengen der einzelnen Zersetzungsproducte die wünschenswerthe Genauigkeit zu geben.

Nur das vermögen wir auf Grund zahlreicher, bereits gesammelter Daten zu constatiren, dass die verschiedenen Proteinmodificationen verschiedene Mengen dieser Producte liefern, und es erscheint uns jetzt schon als mehr, denn eine blosse Vermuthung, dass die Differenzen der Eigenschaften der Proteinmodificationen in einem verschiedenen Verhältniss der dieselben constituirenden primären Atomgruppen zu suchen sein wird.

Wir betrachten es als unsere nächste Aufgabe, die Methode dahin zu vervollkommen, um mittelst derselben verlässliche Zahlenangaben zu erhalten.

## Beiträge zur Chemie der Knochen;

von

Rich. Maly und Jul. Donath.<sup>1)</sup>

Während die Zusammensetzung der Knochen so sehr oft Gegenstand der Untersuchung war und Tausende von analytischen Bestimmungen über den Oseingehalt und die Aschenbestandtheile derselben vorliegen, weiss man über den Stoffwechsel im Knochen ungemein wenig. Es beschränkt sich dieses Wissen fast nur auf das experimentell constatirte vom Periost ausgehende Dickenwachsthum der Knochen und auf die von Ollier aufgefundenene, unter der Beinhaut gelegene Zellenschicht, welche durch Ablagerung von Kalksalzen diese subperiostale Osteogenese besorgen soll. Chemischerseits fehlt gleichwohl völlig jeder Anhaltspunkt, auf den ein Abgelagertwerden der Knochen-salze an der Peripherie oder eine Aufsaugung von der Markhöhle aus, kurz eine Bewegung — also ein Löslich- oder Unlöslichwerden — der starren Knochensubstanz bezogen werden könnte.

Es ist ferner sogar die für die Knochenchemie wichtige Frage, ob der phosphorsaure Kalk im Knochen mit dem leimgebenden Gewebe chemisch in bestimmten Proportionen verbunden ist, oder ob die Vereinigung des organischen Theiles mit dem anorganischen in anderer Weise aufzufassen ist, eine ungelöste.

Die Versuche, welche den folgenden Mittheilungen zu Grunde liegen, sind in dem Sinne angestellt worden, einen kleinen Beitrag zu diesen Fragen zu liefern.

Zunächst sohien es wünschenswerth, die Körper näher kennen zu lernen, welche auf die Löslichmachung des dreibasischen Calciumphosphats von Einfluss sein könnten. Es liegen hierüber schon manche vereinzelt Angaben vor.

Nach Dumas<sup>2)</sup> löst sich phosphorsaurer Kalk in salmiakhaltigem Wasser und namentlich auch in kohlen-säure-

<sup>1)</sup> Aus den Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissenschaften in Wien, mitgetheilt von den Verfassern.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 23.

haltigem Wasser, wie schon Berzelius (bei der Untersuchung des Karlsbader Wassers) und Thénard gefunden haben. Liebig<sup>1)</sup> bemerkt dazu, dass er auf beide Umstände schon drei Jahre früher aufmerksam gemacht hatte. Nach ihm löst sich der phosphorsaure Kalk auch in Kochsalz und schwefelsaurem Ammoniak. In Bezug auf Kochsalz gibt Lassaigne<sup>2)</sup> an, dass 1 Liter Wasser, welches  $\frac{1}{12}$  seines Gewichtes Kochsalz enthält, 0,333 Grm. von basisch phosphorsaurem Kalk der Knochen löst, worauf er in physiologischer Hinsicht aufmerksam macht. Er ist der Meinung, dass das Meerwasser so viel phosphorsauren Kalk als die Conchylien etc. brauchen, in Lösung halten könne. Bobierre<sup>3)</sup> hat sich durch Versuche überzeugt, dass der geglühte, wieder frisch gefällte phosphorsaure Kalk von einer Zuckerkalklösung aufgenommen werde. Nach Wöhler<sup>4)</sup> tritt das Knochenmehl, welches als Düngemittel für die Landwirthschaft auf Knochenmühlen bereitet wird, an Wasser, womit es einige Zeit in Berührung bleibt, eine nachweisbare Menge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde ab; diese Löslichkeit ist nach Wöhler nicht von der Kohlensäure des Wassers bedingt, denn auch das durch längeres Kochen von Kohlensäure befreite Wasser löst davon auf. Als man durch dieselbe Menge Knochenmehl Monate lang Wasser durchfließen liess, nahm die Löslichkeit nicht ab, sondern wie es schien in dem Masse zu, wie die organische Substanz der Knochen in Fäulniss überging. Durch diese Thatsache hat Wöhler gelehrt, dass ohne alle künstliche Zubereitung die Knochen an das Wasser des damit gedüngten Bodens die phosphorsauren Erdsalze abtreten und so die Pflanzen versorgen. Im Wesentlichen dasselbe bemerkt Hayes<sup>5)</sup>; er fand in Wasser, worin Knochen bei 27 Grad faulten, phosphorsauren Kalk.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 61.

<sup>2)</sup> Journ. de Chimie méd. [3]. 4.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 82, 859.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 98, 143.

<sup>5)</sup> Edinb. new philosoph. Journ. 5.



Anserdem wirken noch lösend auf basisch phosphorsauren Kalk nach Mende<sup>1)</sup> Eiweiss und Leim, nach Wittstein salpeter- und bernsteinsaures Ammoniak.

Bei unseren Versuchen wurde zunächst damit begonnen, die Löslichkeit von reinem Kalkphosphat in Wasser festzustellen und sie mit der Löslichkeit der Mineralbestandtheile im Knochen zu vergleichen; ferner wurde versucht, in vergleichbaren Bestimmungen die auflösende Wirkung verschiedener organischer und anorganischer Substanzen auf Knochenmasse festzustellen.

Zu den Bestimmungen der ersten Art wurden drei Präparate benützt:

1. Kalkphosphat, gefällt aus Kalkwasser mit verdünnter Phosphorsäure mit der Vorsicht, dass die Reaction alkalisch blieb. Der Niederschlag wurde mit ausgekochtem Wasser gewaschen, war weiss, gelatinös und wurde nicht getrocknet, sondern unter Wasser aufbewahrt.

2. Kalkphosphat, durch Einwirkung von Chlorcalcium auf mit Ammon versetztes gewöhnliches phosphorsaures Natron erhalten. Der Niederschlag wurde mehrere Mal mit Wasser ausgekocht, getrocknet und geblüht.

3. Ein Stück vom Ochsenfemur, nur aus compacter Knochensubstanz bestehend, wurde durch Abreiben mit Bimsstein gereinigt, ausgewässert, dann grob gepulvert, mit Wasser, Alkohol, Aether und dann wieder mit Wasser gewaschen.

Zur vergleichenden Löslichkeitsbestimmung wurde je eine Partie des Präparates im Kolben unter Schütteln mit viel destillirtem Wasser entweder einige Tage oder auch einige Wochen stehen gelassen. In jedem Falle gingen merkliche, durch Molybdänsäure, oxalsaures Ammon und Silbersalz nachweisbare Mengen von Kalk und Phosphorsäure in Lösung. Die Silbertrübung verschwand auf Zusatz von Salpetersäure, rührte also nicht von Chlor her. Der fixe Rückstand dieser Lösungen wurde durch Abdampfen in Platintiegeln bestimmt.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 44, 1108.

I. Löslichkeit von gelatinösem Kalkphosphat.

a) 100 Cc. Flüssigkeit gaben	0,0019	Grm. Rückstand.
b) 200 Cc. " " "	0,0037	" "
c) 500 Cc. <sup>1</sup> " " "	0,0187	" "
d) 500 Cc. <sup>2</sup> " " "	0,0150	" "

II. Löslichkeit von geglühtem Kalkphosphat.

a) 100 Cc. Flüssigkeit gaben	0,0016	Grm. Rückstand.
b) 100 Cc. " " "	0,0027	" "
c) 200 Cc. " " "	0,0032	" "
d) 500 Cc. " " "	0,0246	" "
e) 500 Cc. " " "	0,0100	" "

III. Löslichkeit von Knochenpulver.

a) 100 Cc. Flüssigkeit gaben 0,0026 Grm. Glührückstand (Kalkphosphat).

b) 200 Cc. Flüssigkeit gaben 0,0044 Grm. Glührückstand.

c) 500 Cc. " " " 0,0173 " "

Bei den folgenden an demselben Knochenpulver hinter einander ausgeführten Bestimmungen wurde nebst dem Glüh- auch der Trockenrückstand (bei 110°) bestimmt und zum Digeriren sorgfältig ausgekochtes (gasfreies) Wasser benützt.

d) 100 Cc. Filtrat nach 5tägigem Stehen gaben 0,00725 Grm. Trockenrückstand und 0,00325 Grm. Glührückstand.

e) 300 Cc. Filtrat nach 5tägigem Stehen gaben 0,021 Grm. Trockenrückstand und 0,0125 Grm. Glührückstand.

f) 500 Cc. nach 7 $\frac{1}{2}$  Tagen gaben 0,0295 Grm. Trockenrückstand und 0,018 Grm. Glührückstand.

g) 500 Cc. nach 5 Tagen gaben 0,022 Grm. Trockenrückstand und 0,014 Grm. Glührückstand.

Demnach lösen sich in 100000 Theilen Wasser:

1. Von gelatinösem Kalkphosph. 1,9; 1,85; 2,7; 3,0, daher im Mittel 2,36 Theile.

2. Von geglühtem Kalkphosph. 1,6; 2,7; 1,6; 4,9; 2,0, daher im Mittel 2,56 Theile.

3. Von Knochenpulver 2,6; 2,2; 3,4; 3,25; 3,2; 3,6; 2,8, daher im Mittel 3,00 Theile Phosphat.

Dass die vorstehenden Zahlen unter einander einige Differenzen zeigen, erklärt sich wohl daraus, dass die Wägungen sich meistens auf Milligramme bezogen und dass

<sup>1)</sup> Mehrere Wochen digerirt.

<sup>2)</sup> 5 Tage lang digerirt bei 19°.

die Temperaturänderungen nicht ausgeschlossen werden konnten; sie zeigen aber doch, worauf es uns eben ankam, dass der phosphorsaure Kalk im Knochen kein merklich verschiedenes Löslichkeitsverhalten gegen Wasser zeigt, im Vergleich mit dem reinen, mineralischen Kalkphosphat, dass also auf den mineralischen Theil des Knochens die Löslichkeitsverhältnisse des freien, unverbundenen Kalkphosphats Anwendung finden.

Indem wir zu salzhaltigem Wasser übergangen, zeigte es sich bald, dass die Löslichkeit des Calciumsphosphats im Knochen sich wesentlich erhöhen kann; so gaben z. B. 100000 Theile 1 procentiger Salmiaklösung, worin Knochenpulver durch einige Tage digerirt wurde, 16,8 Theile Glührückstand.

Um nun für die Knochensubstanz die lösende Wirkung verschiedener Körper vergleichend festzustellen, versuchte man dies zuerst mit dem oben erwähnten gereinigten Knochenpulver. Aber obwohl dieses nur grüblich war, so zeigte es eine so grosse Hygroscopicität, dass man nicht im Stande war, es einigermaassen genau zu wägen. Lufttrocken konnte man es nicht anwenden, denn Versuche zeigten, dass verschiedene Feuchtigkeitsgrade der Luft sich trefflich im Knochenpulver markirten, und das Trocknen bei 100° oder höher wollte kein Ende nehmen.

Um doch diese Versuche auszuführen, wurden annähernd gleiche Stücke aus schön weisser, compacter Substanz, dem Mittelstück vom Ochsenfemur, gesägt und glatt polirt. Diese wurden nun durch 8 Tage lufttrocken täglich gewogen und daraus ihr mittleres Gewicht genommen, dann wurden sie in die betreffenden Lösungen gelegt, einige Tage darin gelassen, ab gespült, getrocknet und wie vorher lufttrocken täglich gewogen; sowie die Wägungen nunmehr wenig differirten, wurde aus denen der letzten Tage wieder das Mittel genommen. Es zeigte sich in allen Fällen eine Gewichtsabnahme, die in verschiedenen Lösungen verschieden war und bei zwei Versuchsreihen, von denen die eine im Sommer, die andere im Winter gemacht

## 418 Maly u. Donath: Beiträge zur Chemie der Knochen.

wurde, genügend übereinstimmten. Die Lösungen, in welche die Knochenschliffe gelegt wurden, waren 2 procentig.

Name der Lösung.	Knochenschliffe vor der Behandlung. Lufttrocken im Mittel		Knochenschliffe nach der Behandlung. Lufttrocken im Mittel	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>
	in Grammen.		in Grammen.	
Gew. Natronphosphat . . . . .	2,1470	2,0134	2,1416	2,0120
Rohrzucker . . . . .	2,2790	2,4518	2,2583	2,4452
Salmiak . . . . .	3,2940	2,8118	3,2629	2,8020
Kochsalz . . . . .	4,3175	3,7352	4,2910	3,7290
Glycerin . . . . .	2,8655	1,9432	2,8484	1,9390
Milchzucker . . . . .	2,2585	2,0437	2,2367	2,0405
Traubenzucker . . . . .	2,4660	1,5796	2,4488	1,5740
Leim . . . . .	2,9840	2,2630	2,9598	2,2575
Galle . . . . .	4,1250	—	4,0360	—
Doppelt kohlensaures Natron . . . . .	—	2,7340	—	2,7320
CO <sub>2</sub> haltiges Wasser . . . . .	2,2332	—	2,1925	—
Milchsaures Natron . . . . .	1,7110	—	1,6956	—
Wasser . . . . .	2,7620	—	2,7360	—

Zur besseren Uebersicht könnte man diese Verluste in Procenten rechnen: da aber die Knochenschliffe ungleich schwer waren, so würde diese Berechnung unrichtige Resultate geben, zumal der Verlust an Substanz in der Lösung mehr von der Grösse der Oberfläche als vom Gewicht des Knochenstückes abhängt. Nun waren aber die Knochenschliffe von einem in der Richtung der Axe des Röhrenknochens geschnittenen Stück durch darauf senkrechte und parallele Sägeschnitte erhalten, so dass die Lamellen, wenn auch ungleich dick ausgefallen, doch eine nahezu gleiche Oberfläche hatten. Deshalb werden die direct beobachteten Gewichtsverluste eine viel annähernder richtige Scale der knochenlösenden Wirkung der Flüssigkeiten darstellen.

In der folgenden Tabelle sind diese Verluste für Reihe *a* und *b* so gestellt, dass den grösseren die kleineren folgen.

Name der Lösung.	a--a'	Name der Lösung.	b--b'
CO <sub>2</sub> haltiges Wasser . . . . .	0,0407	Salmiak . . . . .	0,0098
Salmiak . . . . .	0,0311	Rohrzucker . . . . .	0,0086
Galle . . . . .	0,0290	Kochsalz . . . . .	0,0082
Kochsalz . . . . .	0,0265	Traubenzucker . . . . .	0,0056
Wasser . . . . .	0,0260	Leim . . . . .	0,0055
Leim . . . . .	0,0244	Glycerin . . . . .	0,0042
Traubenzucker . . . . .	0,0222	Milchzucker . . . . .	0,0032
Milchzucker . . . . .	0,0218	Doppelt-kohlens. Natron.	0,0020
Rohrzucker . . . . .	0,0207	Natronphosphat. . . . .	0,0014
Glycerin . . . . .	0,0171		
Milchsaures Natron . . . . .	0,0154		
Natronphosphat. . . . .	0,0054		

Wenn man diese Reihen übersieht, so fällt zuerst der absolut grössere Verlust der Knochenstücke der Reihe a auf, was nur darauf zu beziehen ist, dass diese im Sommer bei höherer Temperatur beobachtet wurde, während die Reihe b in den Winter fiel. Dessungeachtet ist in beiden Reihen beiläufig dasselbe Löslichkeitsverhältniss zu bemerken. Zuerst kommt CO<sub>2</sub>haltiges Wasser, dann Salmiaklösung und reines Wasser<sup>1)</sup> dann Galle, Kochsalz, Leim und die Zuckerarten; am wenigsten knochenlösend wirken doppelt kohlensaures Natron, milch- und phosphorsaures Natron, welche letzteren also das Lösungsvermögen des reinen Wassers bedeutend vermindern.

Die Kohlensäure löst so reichlich wie fast eine verdünnte Mineralsäure den phosphorsäuren Kalk. Leitet man Kohlensäure in Wasser, worin gelatinöses Kalkphosphat suspendirt ist, und filtrirt, so scheidet das Filtrat beim Erhitzen einen reichen Niederschlag ab. 300 Cc. eines solchen nach einstündigem Gaseinleiten gaben in der Platinschale abgedampft 0,1153 Grm. Rückstand, der mit Säuren nicht brauste und analysirt die Zahlen für basisch

<sup>1)</sup> Dass Wasser gleich stark an der Knochensubstanz leckt, als das kalkphosphatlösende Kochsalz, muss darauf zurückgeführt werden, dass die Salze durch Hinderung der Quellung des Leims die mineralische Knochengrundlage wenig zugänglich machen.

phosphorsauren Kalk gab. Es ist also die Einwirkung der Kohlensäure so, dass erst saurer kohlenaurer und saurer phosphorsaurer Kalk entstehen, während beim Eindampfen letzteres Salz das erstere wieder zerlegt unter Austreibung aller Kohlensäure.

Auf einer Doppelzersetzung beruht wohl auch die lösende Wirkung des Salmiaks.

Uebertragen wir die Erfahrungen bezüglich der knochenlösenden Substanzen auf den Organismus, so müssen wir annehmen, dass die im Serum und in den Gewebssäften enthaltenen Salze die Löslichkeit und damit den Umsatz der Knochensubstanz nicht zu erhöhen vermögen gegenüber der lösenden Wirkung, welche reines Wasser auf Kalkphosphat ausübt.

Letztere Wirkung im Organismus ist auch schon bekannt und durch viele Versuche erhärtet, wenngleich diese zum Theile in anderer Weise gedeutet wurden. Nach Breëd schied ein Mensch, der viel Wasser trank, in 24 Stunden 4,228 Grm. Phosphorsäure aus; einer der wenig trank, 4,015 Grm. Genth fand an sich bei einer bestimmten Kost in 24 Stunden 3,729 Grm. Phosphorsäure und bei Aufnahme von 4000 Cc. Wasser mehr Phosphorsäure, nämlich: 3,904 Grm. Auch Vogel<sup>1)</sup> gibt dasselbe zu; er sagt: „Durch reichliches Wassertrinken wird in der Regel die Phosphorsäureausscheidung, gleichzeitig mit der Harnstoff- und Chlorausscheidung gesteigert, und zwar viel mehr als die durch das Wasser eingeführten phosphorsauren Salze betragen, also entweder durch Steigerung des allgemeinen Stoffwechsels oder durch eine Erhöhung der excretorischen Nierenthätigkeit oder durch beides zusammen.“ Die Thatsache, dass reichliches Getränk die Phosphate im Harn vermehrt, steht hiermit fest. Zu ihrer Erklärung scheint uns jedoch die einfach lösende Wirkung des Wassers auf die von demselben durchgespülten Knochen vollständig ausreichend, jedenfalls auch präziser und naheliegender als die Annahme eines erhöhten Stoffwechsels.

<sup>1)</sup> Analyse des Harns von Neubauer und Vogel. 6. Aufl.

Mit einigen Substanzen, so den Zuckerarten und dann mit Salmiak, welche als kalkphosphatlösend schon lange gelten, haben wir einige kleine Versuchsreihen am lebenden Organismus ausgeführt zu einer Zeit, wo wir noch nicht constatirt hatten, dass reines Wasser diesen Lösungen an knochenlösender Kraft nicht nachsteht.

Salmiak wurde einem Hunde gegeben, nachdem die Phosphorsäuremenge in dessen Harn bei derselben Kost festgestellt worden war, es konnte jedoch nach den Salmiakgaben keine einigermaassen bemerkenswerthe Phosphorsäurezunahme constatirt werden.

Die Versuche mit den Zuckern wurden am Menschen bei möglichst gleichförmiger und vorwiegender Eiweisskost angestellt und sind kurz folgende:

A schied aus:			B schied aus:		
Versuchstag	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bemerkung.	Versuchstag	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bemerkung.
1.	2,80 Grm.	Gewöhnliche Kost.	1.	2,80 Grm.	Gewöhnliche Kost.
2.	2,85 "	" "	2.	2,70 "	" "
3.	2,80 "	" "	3.	2,79 "	" "
4.	2,82 "	" "	4.	2,88 "	" "
5.	2,86 "	" "	5.	3,67 "	Gew. K. + 7 Grm. Traubenzucker.
6.	2,78 "	" "	6.	2,66 "	Gewöhnliche Kost.
7.	3,10 "	" "	7.	2,47 "	" "
8.	2,78 "	Gew. K. + 70 Grm. Bohrzucker.	8.	2,82 "	Gew. K. + 50 Grm. Milohzucker.
9.	3,68 "	Gewöhnliche Kost.	9.	2,59 "	Gew. K. + 50 Grm. Milohzucker.
10.	2,82 "	" "	10.	2,72 "	Gewöhnliche Kost.
11.	2,86 "	" "			Gew. K. + 50 Grm. Traubenzucker.
12.	2,80 "	Gew. K. + 40 Grm. Traubenzucker.	11.	3,06 "	" "

Bei der Reihe A ist nach zweimaligem Zuckergenuss keine Phosphorsäuresteigerung nachweisbar, eher eine Ver-

<sup>1)</sup> Gefunden 3,158, aber im Traubenzucker 0,095 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

ringerung, und es wird nicht unzulässig sein, dafür eine Erklärung zu suchen in dem Schutz von anderem Körpermaterial durch den genossenen Zucker. Bei der Reihe B fällt einmal (die Phosphorsäuresteigerung nach dem Genuss von 7 Grm. Traubenzucker kann wohl als Zufall gelten) am letzten Tage Phosphorsäuresteigerung mit Zuckergenuss zusammen, an zwei anderen Tagen aber nicht, so dass wir hierauf keinen Werth legen können und die Zuckerarten daher gegen unsere ursprüngliche Erwartung entweder keinen oder einen eher verringerten Einfluss auf die Phosphorsäureausfuhr ausüben.

Endlich wurde noch in Hinblick auf die knochenlösende Kraft der Kohlensäure ein Versuch mit Sodawasser gemacht. Die Kost wurde bei diesem Versuch aus genau gewogenen Mengen im Laboratorium bereitet<sup>1)</sup>.

Die Phosphorsäure im Harn betrug:

Datum	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	davon an alk. Erden gebunden	Bemerkung.
13.—14. Jänner	1,568 Grm.	—	Kein Sodawasser.
14.—15. „	1,868 „	—	
15.—16. „	1,334 „	0,408	
16.—17. „	1,451 „	0,408	
17.—18. „	1,428 „	0,339	
18.—19. „	1,260 „	0,388	
19.—20. „	1,307 „	0,353	3 Syphons Sodawasser.
20.—21. „	1,854 „	—	2 „ „

Dieser Versuch zeigt, dass auch eine Vermehrung der Kohlensäure im Blut, soweit sie sich durch den Kohlensäuregenuss bewirken lässt, keine erhebliche Abnutzung, die über den physiologischen Knochenverbrauch hinausgeht, bewirkt, und wir haben deshalb in dieser Richtung keine weiteren Versuche gemacht. Jedenfalls sind eventuelle künstlich hervorgebrachte Erhöhungen oder Retar-

<sup>1)</sup> Die Kost bestand aus täglich gleichen Mengen von Thee, Milchkaffee, Käse, Fleisch (205 Grm.), Reis (130 Grm.), Kochsalz (8 Grm., anfangs etwas mehr), Zucker, Pfeffer und Zimmt.



dationen im Stoffwechsel der starren Knochensubstanz nicht bedeutend genug, als dass sie in einer geänderten Zusammensetzung der Secrete sich deutlich erkennbar machen würden.

Der zweite, resultatreichere Theil unserer Versuche hat sich die Beantwortung der Frage zur Aufgabe gestellt, ob der Knochen in seinen beiden Hauptbestandtheilen, dem organischen und unorganischen, eine chemische Verbindung ist oder nicht. Die vielfachen Anläufe, die hierzu schon gemacht worden sind, und die widersprechenden Meinungen sind Zeugen genug, welche Schwierigkeiten in der Deutung dieser scheinbar einfachen Verhältnisse liegen.

Man hat bisher eine Reihe von Gründen und Erfahrungen für und gegen eine chemische Verbindung der Knochensalze mit dem Knochenknorpel (Ossein) geltend gemacht, aber wie ungeklärt Einiges davon war, geht z. B. daraus hervor, dass eine und dieselbe Thatsache von verschiedenen Seiten einmal für die erste, das andere Mal für die zweite Anschauung herbeigezogen wurde.

Dies ist der Fall bezüglich der innigen Durchdringung der beiden Bestandtheile, zufolge welcher nach Herauslösung des einen Knochenbestandtheiles der andere zusammenhängend zurückbleibt: nach Behandlung mit Säuren resultirt bekanntlich der Knochenknorpel mit genau den Formen des ursprünglichen Knochens, und nach der Calcination oder Behandlung mit Kali bleibt der anorganische Theil als Knochenspondomorphose. So spricht sich Schlossberger<sup>1)</sup> dahin aus: „Die Erfahrung, dass man mit Säuren die Knochenerde etc. herausnehmen kann, ohne in beiden Fällen des Knochens grobe und feine Structur wesentlich zu verändern, beweist überzeugend eine gewisse Unabhängigkeit der beiderseitigen Moleküle von einander, und spricht am meisten für eine mechanische aber soweit als möglich gehende innige Juxtaposition und

<sup>1)</sup> Allgem. vergleichende Thierchemie, 1, 68.

durchaus gegen eine chemische Verbindung.“ Derselben Meinung ist auch Gorup-Besanez<sup>1)</sup>. Hingegen wird von einem der neuesten Forscher über Knochen dies ganz im entgegengesetzten Sinne verwerthet, denn Zalesky<sup>2)</sup> gibt in seiner Arbeit über die Zusammensetzung der Knochen folgende Meinung ab: „Wenn es nun aber den genannten Autoren (Edwards etc.) nicht geglückt ist, die chemische Verbindung zwischen den organischen und anorganischen Elementen des Knochens zu beweisen, so sind doch einige Umstände zu nennen, die für ein solches gegenseitiges Verhalten der Knochelemente sprechen.“ Zalesky erwähnt dann der Formerhaltung der Knochen nach Behandlung mit Säuren oder Alkalien und sagt weiter: „Bei einer größeren mechanischen Verbindung würde die Entfernung eines der Knochenbestandtheile die Vernichtung der Structur zur Folge haben und müssten leere Räume in dem Knochenreste sich finden. Für eine chemische Verbindung zwischen den organischen Knochenbestandtheilen spricht aber der Ossificationsprocess in den Knochen etc.“

Uebergehen wir nun diesen Punkt, welcher einander widerstrebende Deutungen erfahren hat, so bleibt noch eine Reihe von Momenten über, welche man für eine chemische Verbindung des Knochens anzuführen pflegt oder dafür anführen könnte, und in Folgendem einzeln näher besprochen werden sollen.

## I.

Vor allem ist es die Unverwesbarkeit des Knochens, die als ein Moment für die chemische Verbindung des Knochens angeführt wird, denn man sagt, der Leim sowie das leimgebende Gewebe sind Repräsentanten säulnissfähiger Körper, während andererseits der Widerstand, den die Knochen den Atmosphärlilien entgegensetzen, so gross ist, dass sie sich wie mineralische Körper verhalten.

<sup>1)</sup> Lehrb. d. phys. Chem. S. 573.

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's med. chem. Untersuchungen S. 33.

Knochen von ägyptischen Mumien, sowie sogar echt fossile Knochen verhalten sich noch wie frische und geben, wie man weiss, beim Kochen Leim. Schlossberger, nicht günstig einer chemischen Verbindung, stellte die Vermuthung auf, dass der enorme Gehalt an schwer löslichen Mineralbestandtheilen sie in so hohem Grade vor Fäulniss und Verwesung schütze. Wir können Einiges anführen, was diese Annahme bestätigt. Eine Reihe von Niederschlägen aus Leim und phosphorsaurem Kalk, welche wir nach Frerichs dargestellt haben und von denen später die Rede sein wird, wurden, mit etwas Wasser übergossen, unter fäulnissgünstige Bedingungen gebracht. Diese Niederschläge, welche selbstverständlich keine chemischen Verbindungen sind, faulten nicht und zeigten selbst nach Wochen und Monaten, nachdem daneben gestellte, mit Wasser übergossene Leimstücke längst in stinkende Fäulniss übergegangen waren, höchstens einen etwas dumpfigen Geruch ohne eine eigentliche Fäulnisserscheinung. Dazu kommt aber noch, dass der Knochenknorpel selbst ein weit weniger fäulnissfähiger Körper als der Leim ist, und es wird später ein Versuch, in anderem Sinne angestellt, erwähnt werden, bei dem ein Stück aschenfreien Knochenknorpels durch Monate in Wasser lag, worin nur ein wenig Calciumphosphat suspendirt war, ohne dass man ausser der Bildung einiger grüner Algen irgend eine Spur von Fäulniss beobachten konnte. Es ist demnach die Fäulnissunfähigkeit nicht einer chemischen Verbindung mit dem Phosphat zuzuschreiben, da die erwähnten Gemenge auch nicht faulten.

Uebrigens kann als fäulnissunfähig nur der ganze massige Knochen betrachtet werden; für gepulverten oder sonst feiner zertheilten Knochen lässt sich dies gar nicht behaupten, denn solcher Knochen zeigt, wie wir es in einem Versuch gefunden haben, unter den günstigsten Bedingungen, d. i. bei Blutwärme, immerhin schwache Fäulnisserscheinung, wenigstens in dem Maasse, als hier Leim gebildet wird.

Endlich hat neuestens Aeby<sup>1)</sup> in Bern eine neue Vorstellung zur Erklärung dieser merkwürdigen Unverwesbarkeit in glücklicher Weise eingeführt, eine Vorstellung, die namentlich insofern unsern Beobachtungen zu Hilfe kommt, als die kurze Dauer eines Fäulnisversuches verschwindend ist gegen die geologischen Zeiten, denen ein Knochen Stand hält. Aeby sagt, die Knochen sind ein relativ trocknes Gewebe mit nur etwa 12% Wasser im frischen Zustande. Dieses Wasser, an die organische Grundlage des Knochens gebunden, ist ungenügend als Fäulnisvermittler einzutreten; die Knochenunveränderlichkeit sei also durch seine Trockenheit gegeben, und dies selbst unter Wasser: in Folge der physikalischen Verhältnisse des Knochens. Jede Wasseraufnahme geht mit Quellung einher, welche aber hier der mechanische Widerstand der anorganischen Knochenmaasse hindert, und so ist durch die Verhinderung der Wasseraufnahme die Grundlage organischer Zersetzung ausgeschlossen.

Diese Auffassung Aeby's mag plausibel genug erscheinen; sie führt die Unverwesbarkeit auf mechanische Ursachen zurück. Die starre Phosphatummhüllung schützt das ohndies weniger fäulnisfähige Osseinmolekül vor den äusseren Einflüssen wie die Blechbüchse das Fleisch bei der Appert'schen Conservirungsmethode; dazu kommt noch die fäulnisungünstige Wirkung, welche die innige Einlagerung von 60—70 p.C. schwer löslicher Mineralsalze thatsächlich hervorbringen, sogar dann, wenn, wie bei unseren Fäulnisversuchen, die Quellung nicht verhindert ist.

## II.

Die analytischen Resultate über die Knochen könnte man neuerdings seit Zalesky ebenfalls versucht sein, für die Annahme von chemisch gebundenem Kalkphosphat im Knochen anzuführen. Bei den zahlreichen älteren Analysen zeigten sich sehr mannigfache Proportionen zwischen

<sup>1)</sup> Centrbl. f. d. med. Wiss., 1871. — Jahresber. f. Thierchemie I, 251.

organischer und anorganischer Substanz, je nach dem Thier, den physiologischen Verhältnissen etc. Zalesky<sup>1)</sup> suchte dann in seiner Knochenarbeit zu zeigen, dass bei sorgfältig gereinigtem Material und bei Anwendung genauer Methoden das Verhältniss der organischen Bestandtheile der Knochen ein nahezu constantes ist, so dass man die geringen gefundenen Verschiedenheiten auf einen verschiedenen Gehalt der Knochen an Sehnenfasern, Gefässchen und Knochenkörperchen, die nicht entfernt werden konnten, schieben darf.

In der That sind die Zalesky'schen Resultate, soweit sie sich auf eine Thierspecies beziehen, so weit übereinstimmend, als man es bei derartigem Materiale erwarten kann. Es betrug z. B. die organische Substanz im Ochsenknochen nach sechs Bestimmungen zwischen 31,3 32,99 p.C. Die Zahlen des Osseins im Menschenknochen stimmen unter einander noch besser, sind jedoch im Mittel um 2,5 p.C. höher.<sup>2)</sup>

Sieht man aber selbst von solchen nicht unbeträchtlichen Differenzen ab, und übergehen wir die bedeutenden Differenzen der älteren Autoren, so lässt sich nach unserer Meinung aus einer gleichen Zusammensetzung des Knochengewebes nicht auf ein Vorhandensein einer chemischen Verbindung schliessen, da ein wichtiges Moment, auf Grund dessen analytische Resultate zu solcher Folgerung benützt werden dürfen, hier fehlt, und das ist die äussere Eigenschaft eines chemischen Individuums. Bei einem krystallisirten Körper wird die Constanz seiner Zusammensetzung einen kaum irreführenden Schluss zulassen auf die Einheit seiner chemischen Constitution; bei einem Gewebe, wie dem Knochen, wird man einen solchen Schluss zu ziehen noch nicht berechtigt sein. Denn wir müssen ja annehmen, dass die chemische Zusammensetzung gleicher Theile vor

<sup>1)</sup> l. o.

<sup>2)</sup> Noch viel höher fand Zalesky die organische Substanz in den Knochen der Tauben, was aber hier unberücksichtigt bleiben kann, da Z. selbst sagt, dass bei diesen eine genügende Reinigung von Sehnen- und dgl. Theilen nicht gelang.

Individuen der gleichen Species eine und dieselbe ist. Das Bestreben, eine richtige Stickstoffzahl im Muskel für die Untersuchungen der Stickstoffbilanz im Thierkörper zu finden, zeigt, dass diese Ansicht eine allgemeine ist, und doch wird sich deshalb Niemand das Muskelgewebe als einen einheitlichen chemischen Körper denken.

### III.

An den vorstehenden Punkt schliesst sich eine Reihe wichtiger physiologisch-chemischer Experimente, jene bezüglich des Verhaltens der Knochenzusammensetzung bei einseitiger Nahrung, wie Kalk- und Phosphorsäurehunger, respective Ueberschuss. Diese Experimente, zumeist allerdings in anderer Absicht unternommen und durch Zalesky<sup>1)</sup> an Tauben und besonders durch Weiske<sup>2)</sup> an Ziegen zu interessantem Abschluss geführt, haben das gegenüber den nicht vertrauenswürdigen Angaben von Chossat<sup>3)</sup> und Papillon sichere Resultat geliefert, dass unter den bezeichneten Umständen die Zusammensetzung der Knochen sich möglichst gleich erhält, dass also weder Entziehung von Phosphorsäure oder von Kalk, noch Steigerung derselben, Thiere liefert mit von normal ernährten Thieren abweichend zusammengesetzten Knochen.

Auf den ersten Blick liessen sich derlei Resultate, an denen nun nicht mehr gezweifelt werden kann, vielleicht im Sinne einer chemischen Bindung des Knochenmaterials deuten, allein wir glauben, dass sie für diese Frage nicht mehr Gewicht haben als die sub II besprochenen Verhältnisse; sie sagen vielmehr nur nach einer ganz anderen Richtung etwas aus, nämlich in Bezug auf den Punkt, dass innerhalb einer gewissen Breite des physiologischen Zustandes der Organismus die Fähigkeit hat, die Constanz seiner Zusammensetzung aufrecht zu erhalten. Man erinnert sich dabei leicht als naheliegend der Eigenschaft

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Biologie 7, 179 und 333. — Jahresb. f. Thierchemie 1, 255.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1842.

des Blutes trotz aller Zufuhr freier Säuren (F. Hofmann,<sup>1)</sup> Gäthgens<sup>2)</sup> seine alkalische Reaction zu bewahren, seiner Eigenschaft, fremdartige Körper aus sich auszuschleiden und andererseits das ihm Eigenthümliche, z. B. Kochsalz, zurückzuhalten auch dann, wenn die Einfuhr unter die Norm sinkt.

So ist selbst der procentische Hämoglobingehalt des Blutes beim Hunde nach den von Viet. Subbotin<sup>3)</sup> im Voit'schen Laboratorium angestellten Untersuchungen am 88. Hungertage nicht kleiner als am ersten Hungertag. Noch manche andere Erfahrungen liessen sich ausser den genannten dafür anführen, welche erstaunliche Beharrlichkeit der Organismus entwickelt in der Fähigkeit, seine chemische Zusammensetzung constant zu erhalten, und was vom Blute gilt, gilt nach den eben citirten Untersuchungen auch vom Knochen, bei welchem letzteren in Folge seines minder raschen Stoffwandels es uns nicht einmal in diesem Maasse zu überraschen braucht.

Diese Ueberraschung reicht hin zu zeigen, dass ein bekräftigender Grund für die einheitliche chemische Natur des Knochens aus den Ernährungsversuchen nicht gezogen werden kann. Würde dies aber dennoch jemand wollen, so zeigen Knochenanalysen von Individuen jenseits physiologischer Zustände, dass die Knochen in ihrer qualitativen Zusammensetzung sehr wohl veränderlich sind und dass gerade das Verhältniss zwischen organischer und anorganischer Substanz sich mannigfach ändern kann, zumeist in der Art, dass die Knochensalze vermindert, die organische Grundlage erhöht erscheint. Beispiele dafür geben die zahlreichen Analysen der pathologischen Knochen.

#### IV.

In manchen Lehrbüchern und Abhandlungen über Knochen findet sich die Angabe, dass im ossificirenden

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biologie 7, 398.

<sup>2)</sup> Centrbl. f. d. med. Wiss. 1872.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Biologie 7, 185.

Knochen das Knochenstück um das punctum ossificationis herum schon gleich von vornherein dieselbe Zusammensetzung zeige wie der fertige Knochen. Diese mehrfach ohne Gewährsmann citirte Angabe rührt von Frémy<sup>1)</sup> her, und man könnte ihr eine gewisse Wichtigkeit in unserer Frage nicht absprechen, wie das auch theilweise geschehen ist. Merkwürdiger Weise aber stellt gerade Frémy in derselben Abhandlung, wo er diese Angabe macht, die These auf: Das Ossein ist, wie es scheint, in den Knochen frei vorhanden, es ist nicht mit dem phosphorsauren Kalk chemisch gebunden! Die analytischen Grundlagen über die ersten ossificirenden Knochenlamellen dürften daher nicht sehr umfangreich gewesen sein, da Frémy selbst so wenig Werth darauf legt. Auch die schon öfter gemachte, zwar widerrufen, neuestens aber von Eugen Wildt<sup>2)</sup> durch zahlreiche analytische Resultate bekräftigte Behauptung, dass im wachsenden Thiere (Kaninchen) der Osseingehalt proportional mit dem zunehmenden Alter fällt und erst im ausgewachsenen Zustand eine bis auf individuelle Verschiedenheiten constante Grösse erreicht, ist nicht günstig der Annahme, dass schon die erste Ossification ebenso mineralreich ist als der ausgewachsene Knochen.

## V.

Endlich sind im Gegensatz zu diesen zumeist analytischen noch synthetische Resultate anzuführen, welche vor allen anderen benützt wurden und auch geeignet erscheinen konnten, der Erörterung über die Art der Bindung zu Hilfe zu kommen. Man verdankt die Idee zu diesen Versuchen Frerichs,<sup>3)</sup> der sie zuerst angestellt hat. Sie gingen darauf hinaus, in einer salzsauren, phosphorsauren Kalk enthaltenden Glutininlösung mit Ammoniak einen Niederschlag zu erzeugen, wobei nicht phosphor-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 39.

<sup>2)</sup> Landwirthschaftliche Versuchstationen 16, 404. Auch Inauguraldiss. Leipzig 1872.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43.



saurer Kalk allein ausfiel, sondern ein Körper, der auch gut ausgewaschen, neben dem Phosphat noch viel Leim enthielt. Bei einem ersten Versuch mit Tischlerleim resultirte eine Verbindung, die getrocknet 18,6 p.C. Leim enthielt. Bei ähnlichen andern Versuchen und bei Anwendung von aus Knochenknorpel bereitetem Leim, dessen Lösung im Ueberschuss mit der salzsauren Lösung der Knochenerde vermischt und mit Ammoniak gefüllt wurde, enthielt der Niederschlag 24,4—28,2 p.C. Leim. Ein Jahr später hat Bibra und dann auch Milne Edwards solche Verbindungen gemacht; nur fanden beide den Leimgehalt durchschnittlich etwas kleiner als Frerichs.

Der Zweck dieser Versuche war, den Knochen als chemische Verbindung ansprechen zu können. Der von einer Seite gemachte Einwurf, dass die genannten Versuche nichts taugen, weil die Bedingungen der Knochenentwicklung im Organismus wesentlich verschieden von dem Verfahren zur Erzeugung dieser Niederschläge sind, ist nicht stichhaltig, weil, ganz abgesehen davon, dass man von der Knochenbildung im Organismus nichts weiss, ein und derselbe Körper auf verschiedene Weise dargestellt werden kann.

Was hingegen mehr gegen diese Versuche sprechen würde, wäre, dass dabei von einem Material ausgegangen wird, das im Knochen bestimmt nicht enthalten ist. Andererseits aber ist das leimgebende Gewebe dem Leim so nahe stehend, als es irgend welche Substanzen sein können, etwa wie Stärke und Dextrin, denn man weiss, dass leimgebendes Gewebe nach seiner durch Kochen erfolgten Umwandlung ein gleiches Gewicht Leim gibt. Beide sind auch procentisch vollkommen gleich zusammengesetzt, also isomer. Chevreul, Frémy, sowie Scherer und neuestens De Bary stimmen in dieser Beziehung überein. Es bleibt deshalb diesen von Frerichs abgeahnten Versuchen immer noch ein gewisses Gewicht in der Beurtheilung der einheitlichen oder Gemengsnatur des Knochens.

Wir haben deshalb längere Zeit unter verschiedenen abgeänderten Bedingungen uns damit beschäftigt, ähnliche Verbindungen mit Beziehung auf die discutirte Frage zu untersuchen. Ihre Beschreibung und die Resultate, zu denen sie geführt haben, folgen weiter unten.

Vorher sollen noch einige andere Experimente angeführt werden, welche ebenfalls hierher gehören und bei welchen wir uns bestreben, nicht mit fertig gekochtem Leim, sondern mit Hilfe des leimgebenden Gewebes der Knochen, dem Osssein selbst, synthetisch zu einer knochenartigen Verbindung zu gelangen. Das Material dazu, der Knochenknorpel, ist leicht aschefrei zu erhalten. Von röhri gen Ochsenknochen wurden prismatische Stücke gesägt und in oft erneute, verdünnte Salzsäure gelegt, bis die Säure keinen Kalk mehr anzeigte, und dann mit Wasser ausgelaugt. Die so völlig aschefrei erhaltenen Knochenknorpel (welche noch vollkommen die äussere Gestalt der Knochenstücke und bekanntlich auch deren mikroskopische Structur erkennen lassen) müssen nach dem gegenwärtigen Dafürhalten die vollkommen unveränderte organische Knochengrundlage darstellen. Es war deshalb zu vermuthen, dass solcher Knochenknorpel noch leichter und im höhern Grade seine chemische Affinität zum Kalkphosphat geltend macht als Leim, wenn ihm dasselbe in passender gelöster Form dargeboten wird.

Da wir früher gesehen haben, dass basisch phosphorsaurer Kalk in Wasser ein wenig löslich ist und die Löslichkeit noch grösser wird, wenn man von der Luft nicht abgeschlossenes, also ein wenig kohlenensäurehaltiges Wasser nimmt, so wurde ein Versuch derart angestellt, dass Stücke von aschefreiem Knochenknorpel in Wasser gelegt wurden, worin gelatinöses Kalkphosphat aufgeschwemmt war. Ein anderes Stück desselben Knochenknorpels wurde gleichfalls in suspendirtes Kalkphosphat versenkt, aber zugleich noch etwas Salmiak hinzugesetzt. Man wird wohl darin keinen Widerspruch im Versuch finden, dass, während wir einerseits gefunden haben, dass Salmiak etwas Knochenmasse löst, hier nun umgekehrt der Salmiak benutzt wer-

den sollte, um unter dem Einfluss einer eventuellen Verwandtschaft des Knochenknorpels zum Kalkphosphat eine Bindung zu veranlassen. Denn die Verhältnisse sind dabei durch die Mengen der angewandten Bestandtheile nicht dieselben; im letzteren Falle ist der dargebotene phosphorsaure Kalk im Ueberschuss, der Knorpel kann davon aus der Lösung aufnehmen und letztere sich wieder sättigen.

Versuch. Von drei aus demselben Ossein geschnittenen Stücken wurde das eine (a) zur Controle auf seinen Aschengehalt untersucht, das zweite (b) zu in Wasser vertheiltem, das dritte (c) zu in verdünnter Salmiaklösung vertheiltem Calciumphosphat gesetzt. Beide blieben bei Zimmertemperatur 3 Monate stehen, während mitunter aufgerüttelt wurde. Nach dieser Zeit waren diese Osseinstücke noch weich und elastisch wie vorher, sichtlich ohne bedeutenden Mineralgehalt, nur von etwas Schleim und grünen Algen überzogen. Es wog:

Knorpelstück a bei 114° getrocknet 0,4361 Grm. und enthielt Anorganisches 0,0007 Grm. = 0,16 p.C.;

Knorpelstück b bei 114° getrocknet 0,4962 Grm. und enthielt Anorganisches 0,0011 Grm. = 0,22 p.C.

Auch das Knorpelstück c enthielt nur eine Spur von feuerbeständigen Salzen, man sieht also, dass unter im ganzen als günstig zu bezeichnenden Bedingungen der unversehrte Knochenknorpel keine irgend nennbare chemische Verwandtschaft zum Kalkphosphat ausübt.

Um in einem andern Versuche den Knochenknorpel mit in statu nascendi befindlichem Kalkphosphat in Wechselwirkung zu bringen, wurden aschefreie Knorpelstücke abwechselnd in verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und von basischem Natronphosphat gelegt und mit diesem Wechsel täglich durch mehrere Wochen fortgefahren. Das Resultat war, dass diese Knorpelstücke an ihrer Oberfläche und namentlich an den Kanten verkalkt und rauh geworden waren, ohne dass aber die incrustirende Substanz ins Innere der nur einige Linien dicken Stücke eingedrungen war, welche weich und biegsam blieben.

Mikroskopisch ergaben sich Kalkkrümeln ohne Amalgamirung mit der Osseïnmasse.

Es wurde endlich noch der Versuch gemacht, eine Lösung von Kalkphosphat durch Druck in den aschefreien Knochenknorpel hineinzupressen, und zwar war es wünschenswerth, eine Lösung zu diesem Zweck ausfindig zu machen, die erst dann, sobald sie in den Knorpel eingedrungen war, Calciumphosphat entstehen liess. Diese Bedingungen erfüllt eine Lösung des phosphorsauren Kalks in kohlen-säurehaltigem Wasser. Presst man eine solche mittelst Luftdruck durch eine Scheibe von Knochenknorpel, der an seiner untern Seite mit einem luftverdünnten Raum in Verbindung steht, so muss, während der Druck die Flüssigkeit in den Knorpel presst, durch die Luftverdünnung zugleich Kohlensäure entweichen, Calciumphosphat sich abscheiden, und dieses kommt so in die Lage, sich in statu nascendi im Knorpel fixiren zu können. Mehrfach in dieser Weise angestellten Versuchen stellte sich jedoch das unerwartete Hinderniss entgegen, dass auch dünnere Knorpelschichten Flüssigkeit bei einem Druck von circa 600—700 Mm. nicht hindurchliessen.

Nachdem auf diese Weise Resultate erhalten waren, welche im ganzen einer chemischen Verbindung nicht günstig waren, wurde noch eine längere Reihe von Versuchen aufgenommen mit fertigem Leim, analog denen, welche Frerichs angestellt hat. Denn zeigten sich hier, wie einige Forscher vermuthet haben, entschieden Verhältnisse, die als eine chemische Verbindung von Leim und Phosphat zu deuten wären, so würden sie immerhin einen Rückschluss der Wahrscheinlichkeit auf das isomere Osseïn erlauben, während anderseits, wenn auch hier die Untersuchung der Niederschläge die Probe nicht aushielt, jedweder Anhaltspunkt vorläufig fehlte, eine derlei chemische Verbindung zu supponiren.

Es wurde theils roiner, weisser Tischlerleim, theils Fischleim (Hausenblase) angewendet und so verfahren, dass zu der in der Regel lauen, immer filtrirten Leimlösung einerseits eine Chlorcalciumlösung, anderseits eine ammo-

niakalische Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat gesetzt wurden. Die beiden letzteren Lösungen waren von der Concentration, dass sich gleiche Volume eben vollständig zu dreibasischem Calciumphosphat umsetzten, und zwar gaben je 40 CC. derselben zusammengemischt 1,9615 Grm. trockenes  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Der weisse, gelatinöse, immer leimhaltige Niederschlag wurde stets sorgfältig gewaschen, bis jede Reaction auf Leim sowie Chlor im Filtrat verschwunden war, oder eine Probe des Filtrats beim Abdampfen nichts zurückliess. Die getrockneten Niederschläge waren grau oder gelblich-weiss, brüchig, von flach-muscheligem Bruch und ziemlich hart, in der Regel entflammten sie beim Glühen und liessen dann weisses Calciumphosphat. Trocken ins Wasser geworfen, knistern sie. Zur Analyse wurden sie bei  $110\text{--}120^\circ$  getrocknet. In den folgenden Reihen werden einige Niederschläge mit gleichen Mengen Kalkphosphat und wechselnden Leimmengen angeführt.

### I. Reihe.

Die Leimlösung enthielt 1,70 p.C. Leim. Eine bestimmte Menge derselben wurde mit 40 CC. obiger Chlorcalciumlösung gemischt und dann 40 CC. ammoniakalische Phosphatlösung hinzugefügt.

- a) 800 CC. Leimlösung; der Niederschlag enthielt 25,94 p.C. Leim.
- b) 600 CC. Leimlösung; der Niederschlag enthielt 20,60 p.C. Leim.

### II. Reihe.

Die Leimlösung hielt 1,18 p.C. Leim. Die Componenten zur Kalkphosphatbildung in den Mengen wie oben.

- a) 160 CC. Leimlösung. Der Niederschlag enthielt Leim 16,01 p.C. (getrocknet bei  $115^\circ$ )
- b) 200 CC. Leimlösung. Der Niederschlag enthielt Leim 20,24 p.C. (getrocknet bei  $120^\circ$ )
- c) 400 CC. Leimlösung. Der Niederschlag enthielt Leim 19,55 p.C. (getrocknet bei  $120^\circ$ ).

436 Maly u. Donath: Beiträge zur Chemie der Knochen.

Man sieht, dass die Niederschläge in dem Masse leimreicher werden, als mehr Leim geboten wird, ohne dass aber, wenn nur geringere Mengen Leim vorhanden sind, dieser genügend ausgenützt wird, denn eine einfache Rechnung zeigt, dass z. B. beim Niederschlag II a, der nur 16 p.C. Organisches enthielt, eine beträchtlich grössere Menge Leim, als im Niederschlag überhaupt enthalten war, der Fällung entging. Dieselbe Menge Calciumphosphat 1,96 Grm., riss daher mit:

in I a	von 13,6 Grm. vorhandenem Leim	0,67 Grm.
„ I b	„ 10,2 „	„ 0,50 „
„ II b	„ 2,3 „	„ 0,49 „
„ II c	„ 4,5 „	„ 0,47 „
„ II a	„ 1,8 „	„ 0,87 „

Ein solches Verhältniss spricht für keine chemische Verbindung.

III. Reihe.

In gleicher Weise und mit wachsenden Mengen von Hausenblasenleim dargestellte Niederschläge enthielten andauernd bei 100° getrocknet:

16,11; 22,84 und 39,62 p.C. Leim.

IV. Reihe.

Die Leimlösung (Tischlerleim) enthielt 0,92 p.C. Leim. Chlorcalcium- und Phosphatlösung wie oben.

Nr.	Leimlösung Cc.	Phosphatlös. Cc.	Chlorcalciumlösung Cc.	Niedersch. hält Organisches p.C.
1	100	100	100	6,83
2	200	100	100	15,14
3	200	100	100 (kochend gefällt)	12,04
4	300	100	100	15,89
5	100	50	Cl <sub>2</sub> Ba (dem Phosphat entsprechend)	3,04
6	100	50	Mg SO <sub>4</sub> (dem Phosphat entsprechend)	30,79

Diese letzteren Zahlen in Verbindung mit den vorhergehenden Reihen zeigen ferner noch, dass die Leimmenge, welche in den Niederschlag eingeht, nicht allein abhängig ist von der absolut vorhandenen Leimmenge, sondern auch von der Concentration der Leimlösung, wie aus der Vergleichung der Reihen I, II und IV deutlich hervorgeht.

Aus den Angaben in Reihe IV ist ausserdem ersichtlich, dass das Kalkphosphat die Eigenschaft, Leim bei der Fällung mitzunehmen, noch mit andern Phosphaten (Barium und Magnesium) theilt.

Es musste dies zu dem Gedanken führen, dass man es hier keineswegs mit einer specifisch chemischen Verwandtschaft des Leims zum Phosphat zu thun hat, und dass nur die gelatinöse, einhüllende Beschaffenheit des dreibasischen Kalkphosphats es ist, welche bewirkt, dass bei dessen Ausfällung eine gewisse, je nach Concentration und Volum schwankende Leimmenge mitgerissen wird. Es kommt diese Thatsache sehr unserer Vorstellung zu Hilfe, welche wir von einer Leimlösung im Gegensatz zu echten Lösungen haben.

Um dies völlig klar zu stellen, wurde noch eine Reihe verschiedener gelatinöser Niederschläge innerhalb einer Leimlösung erzeugt, nämlich jene von Thonerde-, Eisenoxyd-, Kieselerde- und Zinkoxydhydrat.

1. Thonerde. Aus Alaun mit Ammoniak in einer Leimlösung von circa 1 p.C. Leim gefällt. Der wohlgewaschene, getrocknete Niederschlag bildet blassbräunliche, krümlige Massen, die bei Erhitzen Horngeruch verbreiten und 19,98 p.C. Leim enthielten. Letzterer wurde gefunden nach Abzug von Wasser unter der Voraussetzung, dass im Niederschlag die Thonerde als  $Al_2(OH)_6$  enthalten war.

2. Eisenoxyd. Leimlösung wurde mit Eisenchlorid gemischt und mit Ammoniak versetzt. Der schwer filtrirbare Niederschlag wurde zuerst auf Leinwand gesammelt, abgepresst, dann aufs Filter gebracht und mit heissem, sowie kaltem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden

jeder Reaction im Filtrate. Der Glühverlust des getrockneten Niederschlages betrug 64 p.C. Nach Abzug der dem Eisenhydroxyd entsprechenden Menge Wasser, selbst unter der Voraussetzung, dass das über 100° getrocknete Hydroxyd noch die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  gehabt hätte, berechnet sich noch immer für den Niederschlag der Leimgehalt zu 51,8 p.C.

3. Kieselerde. Filtrirte Leim- und Wasserglaslösung wurden gemengt und mit Salzsäure ein Niederschlag erzeugt. Nach der Behandlung mit grossen Wassermengen, bis jede Reaction auf Salzsäure oder Leim verschwunden war, und nach dem Trocknen blieben grauliche Stücke, die beim Erhitzen mit Horngeruch verkohlten. Der Glühverlust betrug 40,5 p.C. Davon muss das Wasser in Abzug gebracht werden, welches eine 59,5 Theilen wasserfreier Kieselsäure entsprechende Menge bei 120° getrocknetes Kieselsäurehydrat beim Glühen abgibt. Nach Rose verlieren 100 Theile bei 150° getrockneten Hydrates 4,85 Thl. Wasser. Diese Zahl zu Grunde gelegt, enthält der Kieselerdeleimniederschlag immer noch 37,5 p.C. Leim.

4. Zinkoxyd. Ueberschüssige Leimlösung wurde mit Zinkvitriol versetzt und mit Ammoniak gefällt; der schwer sich absetzende Niederschlag sank zu Boden, als nachträglich noch etwas Zinkvitriol hinzugefügt wurde. Gut gewaschen und getrocknet, bleiben gelbweisse Stücke, die noch ein wenig Schwefelsäure enthielten. Beim Erhitzen entflammte und verkohlte der Niederschlag wie die übrigen unter Horngeruch. Sein Leimgehalt berechnete sich nach Abzug des dem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  entsprechenden Wassers zu 47,8 p.C.

Nachdem wir so gezeigt haben, dass man mit Hilfe der verschiedensten Niederschläge, welche man innerhalb Leimlösungen erzeugt, wenn diese Niederschläge nur genügend gallertig sind, leimreiche Fällungen hervorbringen kann, denen sich durch Wasser der Leim nicht mehr entziehen lässt, blieb noch nachzusehen, ob diese Eigenschaft nur der Knochenleim hat, oder ob auch andere Leimarten oder ob überhaupt organische colloide Körper, welche keine



echte Lösung geben, das Gleiche thun. Es wurden deshalb Niederschläge von dreibasischem Kalkphosphat erzeugt in Chondrin- und Hühnereiweißlösung, sowie in Gummi- und Salepschleim. Darstellung dieser Niederschläge wie oben.

Der Niederschlag aus der Eiweißlösung enthielt nach sorgfältigem Auswaschen in trockenem Zustande 82,41 p.C. organische Substanz, der aus einer verdünnten Chondrinlösung (Kalbsrippen) 4,05 p.C.

Gummi. Der in der filtrirten Gummilösung erzeugte Niederschlag von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  setzt sich schwer ab. Nach längerem Stehen und anhaltendem Auswaschen, bis eine Filtratprobe keinen Abdampfrückstand mehr zeigte, wurde bei  $130^\circ$  getrocknet und dann calcinirt. Der Gehalt an Gummi betrug 27,7 p.C.

Salap. Der im filtrirten Salepdecoct wie vorher erzeugte Niederschlag enthielt 15,25 p.C. Organisches.

Übersieht man dies alles, zumal den reichen Gehalt organischer, gequollener Substanz, welchen gelatinöse Niederschläge mit sich reissen, so kann man nicht mehr annähernd an eine Verbindung chemischer Art denken, sondern muss diese Erscheinung in ihrer Allgemeinheit als rein mechanischer Natur auffassen. Die beobachteten Thatsachen, nach welchen einerseits gelatinöse Niederschläge, andererseits unechte Lösungen gleichzeitig zusammenwirken müssen, während pulverige Niederschläge eine Mitreissung gequollener organischer Substanz nicht bewirken, lassen diese mechanische Auffassung deutlich genug erscheinen.

Bezüglich der letzteren Angabe sei noch das Verhalten des rein pulverigen kohlensauren Kalks, den man in einer Leimlösung entstehen lässt, erwähnt. Derselbe schwärzte sich beim Glühen nicht, und 0,7575 Grm. verloren im Gasgebläse 0,389 Grm., während die Rechnung für eine gleiche Menge Calciumcarbonat 0,334 Grm. Verlust verlangt. Dieser Niederschlag war also leimfrei.

Obwohl die vorher beschriebenen Leimniederschläge nur Gemenge sind, so zeigen sie doch einige Eigenschaf-

ten, welche unter diesen Umständen bemerkenswerth sind. Es ist dies erstens die Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss, von der schon vorher die Rede war, zweitens die schon von Edwards beobachtete Eigenschaft, dass sie den Leim beinahe so fest wie Knochenpulver zurückhalten und ihn selbst bei andauernder Behandlung mit heissem Wasser nur ganz allmählig abgeben. Wir haben darüber auch quantitative Versuche angestellt. Ein Niederschlag von Leim und Calciumphosphat mit 17,16 p.C. Leim enthielt nach mehrtägiger Behandlung mit heissem Wasser noch 13,7 p.C. Leim, während das Filtrat nach dem Abdampfen einen Rückstand mit 88 p.C. Leim liess. Ein zweiter Versuch gab ähnliches Resultat.

Es entfällt daher auch die angebliche Nachbildung einer der Knochenmaasse ähnlichen Verbindung als Stütze für die chemische Bindung im Knochen.

## VI.

Diesen negativen Beweisen gegenüber lässt sich aber aus den vorher von uns angeführten Löslichkeitsbestimmungen auch ein positiver ableiten. Es ist klar, dass wenn der phosphorsaure Kalk im Knochen in einer Verbindung mit Ossein vorhanden ist, dieser dann auch gegen Lösungsmittel, welche die eventuelle Verbindung nicht zersetzen, andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen wird, als unverbundener phosphorsaurer Kalk.

Da Wasser die Knochenmasse sicher nicht zersetzt, so ist es zu diesem Vergleiche geeignet. Nun löst aber reines Wasser unter gleichen Verhältnissen vom Knochen ebensoviel auf als vom Calciumphosphat, denn wir haben gefunden das Löslichkeitsverhältniss des gelatinösen Phosphats, des geglühten Phosphats und des Knochenphosphats, beziehungsweise zu: 2,36; 2,56 und 3,00. Da diese Zahlen sich auf 100000 Theile Wasser beziehen, kann man sie als fast gleich betrachten.

Die Resultate dieser Untersuchung ergeben daher, dass wir durchaus keinen Grund vorläufig kennen, die

Knochensubstanz für eine chemische Verbindung zu halten, dass im Gegentheile es höchst wahrscheinlich ist, dass man es hier nur mit einer mechanischen, natürlich höchst feinen Mengung zu thun hat.

Medic. chem. Laboratorium in Innsbruck.

---

## Ueber das Wesen des Bleichkalkes<sup>1)</sup>;

von

C. Göpner.

Wissenschaftliche Fragen sind öfter in der Art mit zufälligen und äusserlichen Umständen verknüpft, dass sie mit diesen jederzeit und in Gemeinschaft auftreten. Wie bei einem archäologischen Fund die Wegräumung des Schuttes der Hebung des Schatzes vorausgehen muss, so werden auch Fragen jener Gattung sich solange einer abschliessenden Erkenntniss und Beantwortung entziehen, als der bedeckende Schutt der die Haupterscheinung begleitenden ausserwesentlichen Erscheinungen nicht zur Seite geschafft ist. Für keine Frage gilt diese Wahrheit in so hohem Grade, als für die Frage von dem Wesen des Bleichkalkes. In dem Drange des überraschen Fortschrittes hat die chemische Wissenschaft nicht Musse gefunden, zuerst mit den die Bildung des Bleichkalkes begleitenden Nebenerscheinungen aufzuräumen; indem sie diese Vorbedingung aber übersprang, ohne die ein fester Boden nun einmal nicht zu gewinnen ist, und unmittelbar zur Hauptfrage griff, war eine endgültige Lösung natürlich nicht zu erzielen. So kam es, dass die Natur des Bleichkalkes der sich wie kaum ein anderer Gegenstand der Berücksichtigung fast aller hervorragenden Vertreter der Wissenschaft zu erfreuen gehabt, bei vielfältiger Bereicherung

---

<sup>1)</sup> Aus Dingler's polytechnischem Journal 209, 204. -- Diese Untersuchung ist im technisch-chemischen Laboratorium des Collegium Carolinum ausgeführt.

unsrer Kenntnisse doch ein Gegenstand der Hypothese blieb und getheilter widersprechender Ansicht. Von Dalton an, durch Gay-Lussac, Liebig, Houton-Labillardière, Dingler, Fresenius, Bolley und viele Andere, bis zu Bobierre, Scheurer-Kestner und Kolb, ist die Wissenschaft einer grossen Zahl von Bearbeitungen für die wichtigsten Aufschlüsse (namentlich in Bezug auf das Verhalten und die Werthbestimmung des Bleichkalkes) verpflichtet; aber immer sind gewisse die Bildung und Constitution betreffende Punkte dunkel geblieben<sup>1)</sup>. Es sind dies besonders die folgenden:

1) Die Bleichkalko aller Darstellungen weichen von einander ab in ihrem chemischen Bestande;

2) alle Bleichkalko enthalten wechselnde Mengen von Chlorcalcium und Aetzkalk, deren Ursprung und Bedeutung unsicher ist.

3) Die chemische Constitution des Bleichkalkes ist, abgesehen von Gesichtspunkten höherer Ordnung, schon in der Vorfrage zweifelhaft, ob die unterchlorige Säure als solche zu seinem chemischen Bestande gehört oder nicht.

Was den ersten Punkt anlangt, so liefert schon die fabrikmässige Praxis den Beweis, dass auch bei Einhaltung derselben Vorschrift und überhaupt gleichem Verfahren niemals identische Producte erhalten werden; denn man ist genöthigt von Beschickung zu Beschickung den Gehalt an bleichendem Chlor durch Maassanalyse festzustellen. Der Grund liegt nicht allein in späteren Umsetzungen und Zersetzungen des Bleichkalkes, die Abweichungen sind schon bei dem frisch aus den Kammern genommenen Producte vorhanden. Noch viel bestimmter ergibt sich dies bei der Bereitung von Bleichkalk im Kleinen. Die zahlreichen Darstellungen, welche im hiesigen Laboratorium bei Gelegenheit dieser Untersuchung ausgeführt wur-

---

<sup>1)</sup> Auch die denkwürdige Untersuchung, mit der Fr. Crace Calvert neuerlich die Literatur bereicherte (polytechn. Journal, 1872, 206, 44), hat darüber kein Licht verbreitet!

den, gaben, auch bei anscheinend ganz gleichen Voraussetzungen, nicht zwei identische Producte. Hier, bei dem Versuch im Kleinen ist der Bleichkalk bis auf wenige Fälle mit grossem Ueberschuss an Chlor dargestellt; bei dem fabrikmässigen Betriebe ist dies bekanntlich nicht der Fall, man lässt das aus einer bestimmten Menge Salzsäure entwickelte Chlor auf eine gegebene Menge gelöschten Kalk einwirken, die man grösser oder geringer nimmt, je nachdem stärkerer oder schwächerer Bleichkalk verlangt wird. In dem einen wie in dem anderen Fall, ob man Ueberschuss von Chlor, ob man mehr oder weniger Chlor anwendet, fallen die gleich behandelten Producte niemals identisch aus.

Wie längst bekannt, ist der Gehalt des Bleichkalkes an Chlor überhaupt, wie er sich durch die Bestimmung als Chlorsilber ergibt, stets grösser, als der Gehalt an wirksamem Chlor, wie man ihn durch die üblichen Titrirmethoden erfährt. Die Differenz zwischen den beiden Beträgen an Chlor kann nur als nicht bleichende Verbindung, sie kann nur als Chlorecalcium vorhanden sein. Ebenso weiss man aus der täglichen Erfahrung, dass der Bleichkalk stets bei der Auflösung in Wasser eine gewisse Menge Kalkhydrat hinterlässt. Die Abweichungen in dem chemischen Bestande des Bleichkalkes verschiedener Darstellungen stellen sich nun als Schwankungen in dem Verhältniss des absoluten Gehaltes an Chlor zu dem Gehalt an bleichendem Chlor und zu dem Gehalt an Kalkhydrat dar; Schwankungen, die sich zwar in der Regel in engen Grenzen bewegen, aber doch stets und bei noch so sorgsamer Einhaltung gleicher Bedingung der Darstellung, weit über die Beobachtungsfehler hinausgehen.

Die Frage der steten Schwankungen im chemischen Bestande des Bleichkalkes ist daher auf's innigste mit dem Punkte 2), nämlich mit der Frage von dem steten Auftreten und dem Ursprung des Chlorecalciums und des Kalkhydrates im Bleichkalke verknüpft. Das ständige Auftreten beider Verbindungen scheint darauf hinzudeuten, dass sie mit der Bildung des Bleichkalkes in innerer

Ursachenverbindung stehen, dass sie constituirender Natur sind; dagegen liegt in den nicht minder ständigen Schwankungen in dem Betrage derselben, in dem Mangel an festen Gewichtsverhältnissen, — nicht blos zu dem Gehalt an bleichendem Chlor, sondern auch unter sich, — eine ebenso starke Hinweisung auf eine äusserliche Ursache, auf etwas Zufälliges in ihrer Erscheinung. Die Muthmaassung, dass die beiden Bestandtheile, Chlorcalcium und Kalkhydrat, eher zufällige Gemengtheile als constituirende Bestandtheile des Bleichkalkes sind, wird noch durch andere Beobachtungen theils wissenschaftlicher, theils praktischer Natur gestützt. Hierher gehört zunächst eine werthvolle Beobachtung von Hrn. Dr. Ad. Rose in Schöningen in Bezug auf das der Behandlung mit Chlor vorausgehende Löschen des Kalkes zu Hydrat. Beide Körper sind nicht nur im absolut trockenen Zustande ohne Wirkung auf einander, wie diess längst feststeht<sup>1)</sup>, sondern es ist auch ein gut verlaufender fabrikmässiger Betrieb und ein brauchbares Product nur bei einem gewissen Betrag (etwa 8 Procent) an ungebundenem Wasser im gelöschten Kalk möglich. In diesem Feuchtigkeitszustande ist das Kalkhydrat aber schon dem Zustande nahe gebracht, wo es mit der grössten Energie Kohlensäure aus der Luft anzieht. Da man nun in der Fabrikpraxis den Kalk in grösserem Vorrath löscht und in solchem Vorrath nicht in luftdicht verschlossenen Gefässen, sondern nur in hölzernen Kästen aufbewahrt, so wird der vorrätthige Kalk von Beschickung zu Beschickung immer reicher an Carbonat in die Kammern gelangen. Nach der Beobachtung des Hrn. Dr. Ad. Rose ändert sich in gleichem Schritt auch das Ergebniss der Titrirung. Man arbeitet in der That nicht mit Kalkhydrat, sondern mit einem Gemenge von solchem und Carbonat in wechselnden Verhältnissen. Man kann sich der Folgerung nicht entziehen, dass das Vorhandensein von Carbonat in dem Hydrat zu den Ursachen jener Schwankungen zu rechnen sei. — Viele Braunsteine ent-

<sup>1)</sup> Polytechn. Journal, 1869, 192, 297 ff.

halten Carbonate der Erden und des Eisens, deren Kohlensäure sich gleich zu Anfang bei der ersten Berührung mit der Salzsäure entbindet und zur Bildung von Kalkcarbonat im Beginn der Darstellung von Bleichkalk Veranlassung gibt.

Eine zweite hierher gehörende Beobachtung ist namentlich im hiesigen Laboratorium seiner Zeit gemacht und verfolgt worden<sup>1)</sup>, die Beobachtung, dass bei der üblichen Entwicklung von Chlor aus Salzsäure und Braunstein, stets gasförmige Chlorwasserstoffsäure in dem Chlorstrom enthalten und durch keines der gewöhnlichen Mittel vollständig wegzuschaffen ist, wie Waschflaschen mit Wasser, Röhren mit Chlorcalcium, fusslange Röhren mit Braunstein gefüllt. Bei der Fabrikation im Grossen begnügt man sich meist, zwischen den Chlorentwickler und die Kalkkammer ein einfaches Gefäss zur Aufnahme der durch Abkühlung niedergeschlagenen Flüssigkeit einzuschalten. Sie mag zur Kühlung des Chlorgases hinreichen, aber sicherlich nicht zur Entfernung der Salzsäure, namentlich hier nicht, wo die Salzsäure meist gasförmig im Chlor enthalten ist. Man leitet also in der Wirklichkeit nicht Chlor, sondern viel Chlor mit geringeren und wechselnden Mengen Chlorwasserstoffgas auf den Kalk (je nach der Temperatur im Chlorentwickler). Diese Chlorwasserstoffsäure kann nicht ohne Einfluss auf das Product bleiben. Man studirte aus diesen Gründen zunächst den Einfluss des Kalkcarbonats und den der Chlorwasserstoffsäure auf dem Wege des Versuches.

Beim Hinüberleiten von Chlorgas über pulverförmigen kohlensauen Kalk in der Kälte wird dieser — vorausgesetzt dass einige Feuchtigkeit im Spiel ist, — denn auch auf den kohlensauen Kalk ist Chlor wirkungslos, wenn beide absolut trocken sind — zersetzt. Bei der Zersetzung tritt zuvörderst die Kohlensäure aus, während gleiche Antheile Chlor an den Sauerstoff und das Calcium treten



<sup>1)</sup> Polytechn. Journal, 1869, 192, 297 ff.

es wird also bei dieser übrigens nicht sehr energischen Reaction<sup>\*)</sup> Chlorcalcium gebildet. — Augenfällig wurde der Einfluss des kohlensauren Kalkes durch folgende vergleichende Versuche. Durch zweimaliges Brennen gänzlich kohlensäurefrei gemachter Marmor, gelöscht und bei Abschluss gegen Kohlensäure der Luft in der Wärme getrocknet, gab das Kalkmaterial. Darüber leitete man Chlor, mit Wasser, Schwefelsäure und Braunsteinrohr gereinigt, in Ueberschuss. Der entstandene Bleichkalk gab durch Titriren mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak 37,9 p.C. bleichendes Chlor und durch die Bestimmung mit Silber 40,7 p.C. Gesamtchlor. Es kamen mithin nur 2,8 p.C. Chlor auf das im Product enthaltene Chlorcalcium.

Als Gegenprobe diente derselbe gelöschte Kalk, aber mit gleichen Theilen kohlensaurem Kalk innig gemischt. Nach der Behandlung mit überschüssigem Chlor gab die Bestimmung mit Silber 30,88 p.C. Gesamtchlor und 23,05 p.C. wirksames Chlor, mithin 7,83 p.C. Chlor im Chlorcalcium, gegen 2,8 p.C. oben.

Der Gehalt an unwirksamem Chlor vom Chlorcalcium (jene 2,8 p.C.) rührt zum grossen Theil in den beschriebenen Versuchen von kohlensaurem Kalk im Braunstein her. Als man denselben mit Salpetersäure ausgezogen und dann ganz verfuhr wie oben, erhielt man in drei Darstellungen Bleichkalke mit

I.	II.	III.
39,00	39,90	40,89 p.C. Gesamtchlor
und 37,76	38,61	39,24 p.C. bleichendem Chlor
also 1,24	1,29	1,15 p.C. unwirksamem Chlor

des Chlorcalciums.

Die 2,8 p.C. unwirksames Chlor rührten demnach fast zur Hälfte von der Kohlensäure aus dem Braunstein her. Sie wird natürlich gleich im Beginn der Chlorentwicklung frei, in diesem Zustand auch sofort von dem zu chlorirenden Kalk ganz oder theilweise aufgenommen und das entstandene Carbonat von dem nachfolgenden Chlor in

<sup>\*)</sup> Es wird von obiger Reaction noch weiter unten die Rede sein.



einem späteren Stadium des Vorganges wieder unter Bildung von Chlorcalcium zersetzt. — Es unterliegt nach diesen Beobachtungen keinem Zweifel, dass das Chlorcalcium im Bleichkalk wenigstens zum Theil von kohlen-sau-rem Kalk in dem zu chlorirenden Hydrat herrührt, gleich-viel ob das Carbonat von unvollständigem Brennen des Kalkes, ob vom Anziehen der atmosphärischen Kohlen-säure oder der Kohlensäure aus dem Braunstein herrührt.

Eine weit einflussreichere Quelle für die Bildung von Chlorcalcium und zugleich ein hochwichtiger Schlüssel für die Natur des Productes der Bleichkalkfabrikation, ist der Gehalt des Chlors an Chlorwasserstoffgas. — Schon der Vergleich der Darstellungen von Bleichkalk im hiesigen Laboratorium, und zwar der zu Anfang der Untersuchung, wo das Chlor nur einfach gewaschen ohne Braunsteinrohr zur Anwendung kam<sup>1)</sup> und der vorhin angeführten bei denen der Chlorstrom sorgfältig und dreifach, zuletzt mit der Braunsteinröhre gewaschen wurde, legt davon Zeug-niss ab.

1) Anfängliche Versuche; auf 100 Gew. Th. Gesamtchlor kommen unwirksames Chlor oder Chlor im Chlorcalcium:

I. II. III. IV. V. VI.

12,77 — 13,55 — 14,30 — 14,99 — 17,68 — 20,62 Gew. Th.

und auf 100 Gew. Th. wirksames Chlor ebenso:

14,68 — 15,68 — 17,37 — 17,63 — 21,47 — 25,98 Gew. Th.

2) die späteren (schon oben angeführten) Versuche; auf 100 Gew. Th. Gesamtchlor kommen unwirksames Chlor

I. II. III.

3,18 — 3,28 — 2,81 Gew. Th., oder auf

100 Gew. Th. wirksames Chlor ebenso:

3,28 — 3,34 — 2,98 Gew. Th.

Der Einfluss der Carbonate im Braunstein (bei meinen Versuchen eliminirt, bei Ebell's nicht) ist bei weitem nicht ausreichend um so grosse Unterschiede zu erklären, wie obige. Es war natürlich, diese Unterschiede auf Rechnung der in dem Chlorstrom enthaltenen Chlorwasserstoff-säure zu setzen, welche auf der einen Seite so vollständig

<sup>1)</sup> Sie sind von Hr. Paul Ebell ausgeführt, Darstellung und Analyse

wie möglich, auf der anderen sehr unvollkommen entfernt war. Aber man musste doch billiger Weise Anstoss nehmen an dem nie fehlenden Gehalt des Bleichkalkes an Kalkhydrat im Betrag mitunter von 30 p.C. Das Bedenken, ob es möglich sei, dass bei dem Gehalte des Chlorstromes an Chlorwasserstoffsäure während der ganzen Dauer der Einwirkung, selbst bei oberflächlicher Reinigung des Chlors, noch so beträchtliche Mengen von Kalk ungesättigt bleiben können, — dieses Bedenken, gegenüber obigen Erfahrungen, führte darauf, die Einwirkung des gasförmigen Chlorwasserstoffgases auf den Kalk näher zu studiren. Die dabei gemachten Beobachtungen gaben einen werthvollen Schlüssel zum Verständniss der Bildung und Natur des Bleichkalkes.

Zu den Versuchen diente Chlorwasserstoffgas, aus concentrirter Salzsäure durch Erhitzen entwickelt und mit englischer Schwefelsäure gewaschen.

Als man solchen Chlorwasserstoff über gelöschten Kalk (aus gebranntem weissen Marmor) leitete, so wie derselbe zum Bleichkalk dient, als loses leichtes Pulver mit wenigen Procenten Feuchtigkeit, so verwandelte sich derselbe in eine steinfeste, weisse, äusserlich feuchte Masse. Diese Masse löste sich in Wasser mit Hinterlassung eines weissen Bodensatzes; setzt man dem Wasser Lackmustrinctur zu, so wird diese im ersten Anfang geröthet, dann während der Auflösung alsbald aber wieder blau. Die Masse bestand aus Chlorcalcium mit überschüssigem eingeschlossenem Kalkhydrat. Von einer Probe, 1 Stunde lang dem Chlorwasserstoffstrom ausgesetzt, waren 40 p.C. Kalkhydrat in Chlorcalcium verwandelt, der Rest war caustisch geblieben; man hatte ein (vorübergehend) sauer reagirendes Product mit 60 p.C. caustischem Kalk. Diese Erscheinung mochte von dem Zusammenbacken des Chlorcalciums zu einem festen Kuchen herrühren, der das freie Kalkhydrat zuletzt dicht umschliesst. Um diese Zusammenbackung zu verhindern, rieb man den gelöschten Kalk mit seinem 20 fachen Gewicht Quarzmehl zusammen und vertheilte das Gemenge in kleinen unter einer Glasglocke

aufgestellten flachen Schalen, so dass jede 0,2 Grm. Kalkhydrat mit 4 Grm. Quarz enthielt. Ein durch einen grossen Kolben mit heisser concentrirter Salzsäure geführter Luftstrom ging mit Chlorwasserstoffgas geschwängert erst durch die Waschflasche mit Schwefelsäure, dann durch die Glocke. Die Temperatur der Salzsäure und der Luftstrom waren so geregelt, dass derselbe beim Austritt aus der Glocke in's Freie noch Nebel von Salzsäure bildete. Von Zeit zu Zeit nahm man eine Schale aus der Glocke, um den Sättigungsgrad des Kalkes festzustellen. Von den 200 Milligrm. Kalkhydrat jeder Schale waren in der

1ten Schale nach 1 Stunde	noch 184 Milligrm.
2ten „ „ 2 Stunden	„ 118 „
3ten „ „ 6 „	„ 84 „

unverändertes Kalkhydrat. Die Wiederholung des Versuches führte zu demselben Ergebniss, selbst noch bei längerem Ueberleiten von Chlorwasserstoff haltendem Gas (wie bei der Darstellung des Bleichkalkes.)

Die beschriebenen Versuche erweisen die Thatsache, dass Kalkhydrat, auch noch so verdünnt mittelst eines indifferenten Körpers, durch Chlorwasserstoffgas nur sehr unvollständig gesättigt werden kann, auch dann, wenn die Mitwirkung der Feuchtigkeit nicht gänzlich ausgeschlossen ist; denn bei den Versuchen war weder der Gasstrom noch das Kalkhydrat absolut trocken, auch wird Hydratwasser aus dem Kalke frei. Das vorhandene Wasser reicht nicht zu, um das Chlorcalcium zu einer flüssigen Lösung aufzunehmen, es bildet sich festes, mehr oder weniger Wasser enthaltendes Chlorcalcium. Die Kalktheilchen überziehen sich mit einer Hülle von Chlorcalcium, die alsbald jeder weiteren Einwirkung des Chlorwasserstoffes eine Grenze setzt. Bei der Darstellung von Bleichkalk findet dasselbe statt, mit dem Unterschied jedoch, dass der Chlorwasserstoff stets in grosser Verdünnung ist, also in gleicher Zeit weniger tiefgreifend wirkt als blosser Chlorwasserstoff. Es wird ferner bei der Darstellung des Bleichkalkes das gebildete Chlorcalcium nicht nur der Wir-

kung des Chlorwasserstoffes, sondern auch des Chlors ein grosses Hinderniss bieten und zuletzt eine Grenze setzen.

Das Kalkhydrat, welches der trockene Bleichkalk stets mit sich führt, ist nur derjenige Antheil des in Arbeit genommenen Kalkes, der hinter jener Mauer von Chlorcalcium Schutz gefunden hat. Es ist ebenso einleuchtend, dass das Gegentheil bei der Bereitung des flüssigen Bleichkalkes stattfinden muss und ein solcher Rückstand von Kalkhydrat natürlich nicht vorkommen kann. Denn beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch löst sich in dem grossen Ueberschuss von Wasser alles Chlorcalcium auf, das Kalkhydrat findet nicht jene Zuflucht, wie bei dem trockenen dargestellten Präparat, auch das letzte Atom Kalkhydrat wird von dem Chlor erreicht und zersetzt. Es begreift sich ebensowohl, dass grössere Zertheilung des Kalkhydrates die Wirkung des Chlorcalciums nur mildern, aber nicht beseitigen kann, denn auch staubförmiges Kalkhydrat besteht immer noch aus Massetheilchen, nicht aus blossen Molekeln<sup>1)</sup>; bei kleineren Massetheilchen von Kalk wird dasselbe eintreten wie bei grossen, nur in etwas anderen Verhältnissen. Wenn es möglich wäre, ein einzelnes Stäubchen Kalkhydrat dem Versuch und der Analyse zu unterwerfen, so würde man ohne Zweifel darin noch freien Kalk finden. In der That kam mit viel Quarzmehl vermischtes Kalkhydrat bei einem besonders angestellten Versuch bei der Behandlung mit Chlor zu keiner grösseren Stärke als gewöhnlich.

Wenn es wahr ist, dass durch das sich bei der Chlorirung des Kalkhydrates bildende Chlorcalcium ein Theil des Hydrates der Wirkung des Chlors entzogen wird, so muss diese Wirkung auch wieder in Gang kommen, wenn man die Fessel zerbricht, d. h. den fertigen Bleichkalk zerreibt und nochmals dem Chlor aussetzt.

---

<sup>1)</sup> Ob bei diesen und anderen ähnlichen Fällen der Unterschied der spezifischen Volume des ein- und des austretenden Körpers — hier des Chlors und Wassers — im Spiel ist, wird eine besondere bereits im Gang befindliche Untersuchung entscheiden.

Bei der zweiten Chlorirung kann es jedoch nicht fehlen, dass dieselbe Erscheinung wieder eintritt wie bei der ersten: der mit dem Chlor übergehende Chlorwasserstoff wird durch fortgesetzte Bildung von Chlorcalcium den Process vor der Erschöpfung des Kalkes wieder zum Stillstand bringen. Führt man so fort mit auf einander folgenden Zerreiben und Chloriren, so wird ein in erster Operation fertiger Chlorkalk, der im Ueberschuss von Chlor sich nicht mehr änderte, auf einen höheren Gehalt an bleichendem Chlor gebracht werden können.

Die Versuche sprechen für sich selbst:

Hr. P. Ebell stellte einen Bleichkalk dar aus 12 Grm. Kalkhydrat (aus gebranntem weissen Marmor) ausgebreitet in eine flache Schichte. Nachdem ein grosser Ueberschuss von Chlor 1 Stunde lang über den Kalk geleitet worden war, entnahm man eine Probe (1), zerrieb den Rest sorgfältig in einem Mörser, behandelte ihn in demselben Apparat abermals und zwar eine Stunde mit Chlor, und entnahm eine Gegenprobe (2). Durch Titriren mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak fand man

in (2) bleichendes Chlor	85,4 Proc.
in (1) " "	84,2 "
Zuwachs durch Zerreiben	1,2 Proc.

In einem zweiten Versuch von Hrn. P. Ebell ist das Zerreiben 4 mal wiederholt und jedesmal 1 volle Stunde Chlor zugeleitet worden. Der Gehalt an bleichendem Chlor war schliesslich jedoch nur 31,5 p.C. Der Versuch unterscheidet sich von den vorhergehenden darin, dass man die Probe vor der jedesmaligen Behandlung mit Chlor über concentrirter Schwefelsäure getrocknet hatte. Die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure im Chlorstrom wurde so durch Verminderung des mitwirkenden Wassers gesteigert.

Der Gang der Zunahme der Grädigkeit des Bleichkalkes lässt sich noch deutlicher aus meinen eigenen Versuchen ersehen; sie sind mit demselben Material nur ausführlicher angestellt. Den Ausgangspunkt bildete ein im Chlorstrom aus flach ausgebreitetem Kalkhydrat dargestell-

## 452 Göpner: Ueber das Wesen des Bleichkalkes.

ter Bleichkalk, der nach beendigter Einwirkung nach der Probe mit ammoniakalischem Eisensalz 86,88 p.C. bleichendes Chlor enthielt. Folgendes sind die Ergebnisse mit den jedesmal sorgfältig zerriebenen und jedesmal auf's neue mit Chlor behandelten Producten:

	Titer	Differenz
ursprüngliches Product	86,88 p.C.	0 p.C.
2tes Product, 2 <sup>b</sup> chlorirt	87,44 „	0,56 „
3tes „ 3 <sup>b</sup> „	87,71 „	0,87 „
4tes „ 4 <sup>b</sup> „	87,96 „	0,86 „
5tes „ 2 <sup>b</sup> „	88,37 „	0,41 „
6tes „ 3 <sup>b</sup> „	88,54 „	0,17 „
	Summa	1,67 p.C.

Der Titer der Producte ist bei diesen Versuchen höher als bei den vorigen, weil hier das Chlor durch ein längeres Rohr mit Braunstein möglichst von Chlorwasserstoff gereinigt war. Die höchste Ziffer, auf die man auf diesem Wege überhaupt kam, war 89,72 p.C. wirksames Chlor in dem Präparate.

Das im Bleichkalk durch Chlorwasserstoffgas gebildete Chlorcalcium findet nur so viel Wasser vor, als in dem entwickelten Chlor Feuchtigkeit enthalten ist und durch das letztere aus dem Kalkhydrat frei wird. Diese Quantität Wasser ist nicht zureichend, um das Chlorcalcium aufzulösen, um so weniger als davon ein Theil von der entstehenden bleichenden Verbindung festgehalten, ein anderer Theil durch die Wärmeentwicklung in dem Stadium der intensivsten Einwirkung des Chlors mit weggeht. Wie weit das Wasser bei der Darstellung des Bleichkalkes davon entfernt ist, zu dem genannten Zweck auszureichen, ersieht man aus dem Verhalten des Barythydrates unter gleichen Umständen. Krystallisirter Aetzbaryt, — bekanntlich 10 Atome Wasser enthaltend — statt 1 Atom wie der Kalk, — wurde mehrere Stunden mit durch concentrirte Schwefelsäure streichendem Chlor behandelt. Die Einwirkung erwies sich sehr energisch; es bethätigte sich starke Wärmeentwicklung, die Röhre mit dem Baryt beschlug an den kühl gebliebenen Theilen mit Wasser, es

bildete sich krystallinisches Chlorbaryum in dem Product, welches nach der Beendigung des Versuches noch 28,5 p.C. freien Baryt enthielt.

Bei der fabrikmässigen Darstellung des Bleichkalkes im Grossen sind die Umstände für die störende Mitwirkung des Chlorwasserstoffgases viel günstiger, insofern das entwickelte Chlor nicht besonders gereinigt noch getrocknet ist. Daher die gewöhnliche Erscheinung, dass sich zu einem gewissen Zeitpunkt der Einwirkung des Chlors in den Kammern auf den darin ausgebreiteten Kalk eine oberflächliche Kruste bildet, die man durch Umrühren mit den hölzernen Krücken unterarbeitet. Bei den Versuchen im Kleinen kommt es nicht zur Krustenbildung, die Bildung von Chlorcalcium erstreckt sich nur auf die kleinsten Massetheilchen des Kalkhydrates im chlorirten Zustande.

Ueber die Bedeutung des Chlorcalciums im Bleichkalk und seinen Ursprung sind die Ansichten von jeher schwankend und unsicher gewesen, namentlich auch darüber, ob es frei neben der bleichenden Verbindung vorhanden oder etwa ein Zersetzungsproduct der bleichenden Verbindung mit Wasser sei. Die Ansicht, dass das Chlorcalcium im Bleichkalk nicht frei, sondern gebunden vorhanden sei, findet man u. a. durch die Angabe gestützt, das Chlorcalcium werde von absolutem Weingeist nicht ausgezogen, wie es doch geschehen müsste, wenn es fertig gebildet und frei vorhanden wäre. Es ist sehr schwer zu begreifen, wie man zu einem solchen Ergebniss gekommen sein mag. Bei den Versuchen zur Prüfung dieser Angabe enthielt der absolute Alkohol stets Chlorcalcium in Menge, aber es war auch unmöglich, selbst bei sorgfältiger Abkühlung der Gefässe, Zersetzung gänzlich zu verhindern. Es entwickelt sich stets ein erquickender obstartiger Geruch, und wird jedenfalls durch den Angriff des wirksamen Chlors auf den Alkohol Chlorcalcium nicht bloss ausgezogen, sondern durch den Versuch selbst gebildet. Ein Bleichkalk eigener Darstellung mit gereinigtem Chlor, der (aus dem Ueberschuss seines Gesamt-Chlorgehaltes über den Gehalt an

wirksamem Chlor berechnet) nur 3,2 p.C. Chlorcalcium enthielt, mit Weingeist behandelt, ergab folgende Resultate:

0,965 Grm. Bleichkalk, mit 15 Cc. wasserfreiem Alkohol bei  $+ 10^{\circ}$  behandelt, hatte nach 5 Minuten 14,09 p.C., nach  $1\frac{1}{2}$  stündiger Digestion 17,74 p.C. an den Weingeist abgegeben. Es sind also 10,9 resp. 14,5 p.C. neu gebildet. Die Probe ist für die Frage völlig werthlos.

Schon R. Fresenius<sup>1)</sup> hat es versucht, aus dem Verhalten des Bleichkalkes beim Auflösen mit Wasser Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das Chlorcalcium frei oder gebunden im Bleichkalk vorhanden ist. Er kam zu dem Schluss, das Chlorcalcium sei nur als ein mechanischer Gemengtheil anzusehen, wenn man nicht etwa eine Verbindung voraussehen wolle, die mit Wasser sofort und völlig in die bleichende Verbindung und in Chlorcalcium zerfalle. Bei der fractionirten Auslaugung bestimmte Fresenius das wirksame und das unwirksame Chlor in den einzelnen Auszügen.

Fresenius gibt für jede Fraction das Verhältniss des gesammten Chlorgehaltes zu dem Gehalt an wirksamem Chlor in 100 Theilen des jedesmaligen Auszuges. In den folgenden Versuchen ist die fractionirte Auslaugung mit selbstbereitetem Bleichkalk wiederholt, aber die gefundenen Werthe sind in Procenten dieses letzteren angegeben. Die erste Reihe (I.) von Auslaugungen ist mit 3,990 Grm., die (II.) mit 3,901 Grm. Bleichkalk durchgeführt und in beiden Reihen die Lösung von 20 zu 20 Cc. gesondert und analysirt. (Der gesammte Gehalt an Chlor, nach Zersetzung des Bleichkalkes, als Chlorsilber, das wirksame Chlor durch Titriren mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak bestimmt). Man erhielt so:

<sup>1)</sup> Polytechn. Journal, 1861, 161, 444.



Nummern der Fraction	I.		II.	
	Wirksames Chlor	Unwirksames Chlor	Wirksames Chlor	Unwirksames Chlor
1.	16,18	8,87 p.C.	14,46 p.C.	3,98 p.C.
2.	8,72	0,74	5,93	1,07
3.	2,71	0,46	3,58	1,64
4.	0,62	0,06	2,18	0,22
5.	0,16	0,09	1,59	0,37
6.	0,09	0,08	0,64	0,14
7.	—	—	0,38	0,49
Rückstand	0,32	0,12	0,41	0,04
	28,30 p.C.	5,42 p.C.	29,12 p.C.	7,35 p.C.

Der Bleichkalk wird also — in Uebereinstimmung mit Fresenius — viel rascher erschöpft an Chlorcalcium (unwirksamem Chlor) als an der bleichenden Verbindung (wirksamem Chlor). Im Ganzen bestätigt sich, dass der Vorgang bei der Auslaugung des Bleichkalkes ebenso verläuft wie in einem Gemenge.

Einen weiteren Grund gegen das Vorhandensein des Chlorcalciums im freien Zustande wollte man noch darin gefunden haben, dass der Bleichkalk nicht zerflüsse. Bei dem Bleichkalk des Handels ist es bekanntlich nicht gerade unerhört, dass er nach einiger Zeit eine nasse schmierige Masse bildet. Besser gearbeitete Producte mit mässigem Gehalt an Chlorcalcium werden nicht schmierig aber sie ziehen, wenn vorher getrocknet, mit grosser Schnelligkeit Wasser an. Diese Erfahrung machte Hr. P. Ebell in schlagender Weise beim Trocknen von käuflichem Bleichkalk über Schwefelsäure unter einer Glasglocke. Die Proben wurden täglich gewogen; bei I ergab sich zuletzt, dass die Glocke an einer Stelle nicht dicht schloss, bei II war der vollkommen dichte Schluss wieder hergestellt. Folgendes sind die Ergebnisse der auf einander folgenden Wägungen:

II.		II.	
Gewicht des Bleichkalkes = 4,828 Gr.		Gewicht des Bleichkalkes = 1,928 Gr.	
Gewichtsverlust	0,221	Gewichtsverlust	0,328
„	0,416	„	0,037
„	0,007	„	0,022
„	0,047	„	0,014
„	0,185	„	0,004
„	0,012	„	0,002
Gewichtszunahme	0,001	„	0,001
Gewichtsverlust	0,020	„	0,001
„	0,031		
„	0,007		
„	0,018		

Wie man sieht, wechselt bei I der Gewichtsverlust und die Zunahme, d. h. die Abgabe und Aufnahme von Wasser, je nachdem die Glocke mehr oder weniger beim jedesmaligen Aufsetzen schloss, — während bei II regelmässige Abnahme des Gewichtes vorliegt.

Die Anziehung von Wasser durch das Chlorcalcium macht sich, je nach dem Betrage von nicht zerfliesslichen Verbindungen im Bleichkalk mehr oder weniger geltend und äusserlich bemerklich.

Bei dem Zusammentreffen von Chlor mit Kalkhydrat kommt die Reaction nicht augenblicklich zu Stande, weil das Chlor erst nach vorhergegangener Absorption durch die Feuchtigkeit des Kalkes in Wirksamkeit tritt. Diese Absorption erfordert einige Minuten Zeit, dann erfolgt die Reaction mit grosser Energie, endigt aber zuletzt verlangsam und schleichend. Ein Versuch (von Hrn. P. Ebell) veranschaulichte diesen Gang der Reaction sehr gut. Unter einer mit Chlor gefüllten, über concentrirter Schwefelsäure abgesperrten Glocke befand sich das Kalkhydrat (3,106 Grm.) in einer auf der Schwefelsäure schwimmenden Glasschale, aber durch einen darüber gestülpten, an einem feinen Platindraht aufgehängten kleinen Glassturz hydraulisch vom Chlor abgesperrt. Durch Aufziehen des Sturzes an dem (durch einen Gummistöpsel gehenden) Platindraht, liess sich die Berührung des Chlors mit dem Kalk mit

einem Ruck herstellen und an dem Steigen des Flüssigkeitsspiegels der Gang der Absorption mit dem Auge verfolgen. Zur Ausgleichung der Druckunterschiede goss man in das äussere Gefäss Schwefelsäure nach, so dass diese innen und aussen auf gleicher Höhe stand. Nach einigen Minuten sehr langsamer Bewegung stieg die Schwefelsäure rasch, wurde aber nach etwa zwei Stunden wieder so träge, dass der erst am andern Tage erfolgende Abschluss der Absorption nur schwer zu erkennen war. Diese langgedehnte Verzögerung ist das Spiegelbild der Wirkung des entstandenen Chlorcalciums, welches die Berührungspunkte des Chlors mit dem noch vorhandenen Kalk gegen Ende mehr und mehr vermindert und zuletzt einen nach dem andern abschneidet, bis der Stillstand der Action und zwar vor der völligen Sättigung des Kalkes eintritt.

Wie schon Bolley dargethan, kann die Erhaltung von Aetzkalk im Bleichkalk nicht von der Bildung von basischem Chlorcalcium abhängen, denn dieses liefert mit seinem Calciumoxyd ebenso Bleichkalk als ob dieses frei wäre. Wiederholte Versuche bestätigten die Angabe Bolley's vollkommen. Nur ist auch bei dem basischen Chlorcalcium der Erfolg sehr von dem Feuchtigkeitszustande abhängig. Bei 110° getrocknetes basisches Chlorcalcium (mit 42 p.C. Aetzkalk) nahm 12,35, eine andere Probe 8,10 Chlor (auf 100 CaO) auf. Nur zwischen Fliesspapier oberflächlich getrocknete Proben nahmen 88,9 und 82,8 Chlor (auf 100 CaO) auf.

Die bis dahin dargelegten Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, dass bei der Darstellung des Bleichkalkes nebenbei zufällig aus dem Chlorwasserstoff des Chlorgases Chlorcalcium entsteht, ebenso dass der im Chlorkalk vorhandene freie Kalk lediglich durch das Chlorcalcium der Wirkung des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure entzogen bleibt. — Ob das Chlorcalcium des Bleichkalkes ausschliesslich aus dieser zufälligen Quelle stammt oder ob ein Theil des Chlorcalciums im Bleichkalk als nothwendiges Product der Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat auftritt, — ist eine Frage, die auf's engste mit der

Discussion über die Zusammensetzung der bleichenden Verbindung selbst zusammenhängt.

Nach der herkömmlichen Anschauung der grossen Mehrzahl der Chemiker und chemischen Lehrbücher ist die bleichende Verbindung im Bleichkalk unterchlorigsaurer Kalk. Diese Anschauung ist, nach der Entdeckung der unterchlorigen Säure durch Balard, wesentlich aus der Analogie mit den auf gleichem Wege wie der Bleichkalk erzeugten Verbindungen der Alkalien, den alkalischen Bleichsalzen, hervorgegangen; sie fand eine starke Stütze in dem allerdings auffallenden Umstande, dass der Geruch des Bleichkalkes von dem des auf gewöhnliche Weise entwickelten Chlorgases entschieden abweicht und vielmehr dem Geruche der unterchlorigen Säure gleichend, milder und weniger angreifend auf die Athmungsorgane erscheint. Wenn auch dieser herrschend gewordenen Ansicht, wie nicht leugbar ist, ein bedeutendes Maass von Wahrscheinlichkeit zur Seite stand, so ist sie doch immer hypothetisch geblieben und niemals zu dem Rang einer objectiven Wahrheit erhoben worden. In der Literatur gewöhnte man sich demungeachtet mehr und mehr, sie als Thatsache zu behandeln und bestimmte Folgerungen daraus abzuleiten; sie hat sich nachgerade in dem Maasse befestigt, dass man in den Lehrbüchern die Abscheidung der unterchlorigen Säure aus dem Bleichkalk mit Hülfe von Mineralsäuren und Destillation überall beschrieben findet, wie eine hundertmal vorgenommene Operation. Die herrschende Ansicht war übrigens nicht die allein geltende, vielmehr haben einige Chemiker wie Millon, Odling etc. andere Auslegung der Bildung und chemischen Constitution des Bleichkalkes versucht, aber auch diese sind nicht experimentell festgestellt. Der Hauptgrund, warum die Frage über die Zusammensetzung der bleichenden Verbindung des Chlorkalkes so fest in den Bereich der Hypothese gebannt blieb, war der Mangel einer geeigneten Methode, unterchlorige Säure und Chlor sicher zu unterscheiden. Denn der Punkt, um den es sich zunächst handelt, sind die Zersetzung und die Zersetzungsprodukte des Bleich-

kalkes, in erster Linie die mit Mineralsäuren. Dass das Studium dieser Erscheinungen zum Ziel und festen Endergebnissen führte, ist allein der trefflichen, von Hrn. Wolters im hiesigen Laboratorium aufgefundenen Methode zur Unterscheidung des Chlors und der unterchlorigen Säure zu verdanken<sup>1)</sup>. Sie bedient sich des metallischen Quecksilbers, welches auf die betreffenden Chlorverbindungen in folgender Weise reagirt:

1) Quecksilber mit Chlorwasser geschüttelt, gibt einfach Quecksilberchlorür ( $\text{Hg Cl}$ ):

2) Quecksilber mit unterchloriger Säure geschüttelt, gibt eine Quecksilberverbindung die zugleich Chlor und Sauerstoff enthält, krystallinisch, von brauner Farbe, unlöslich in Wasser; in der Flüssigkeit finden sich geringe Mengen von Quecksilberchlorid gelöst.

Nach den Angaben der Lehrbücher soll Chlorkalk mit unzureichenden Mengen Mineralsäure versetzt, so dass noch kein Chlorcalcium zersetzt wird, durch Destillation abcheidbare unterchlorige Säure frei machen. Zur Aufklärung dieses Gegenstandes setzte man dem Bleichkalk verdünnte Chlorwasserstoffsäure in diesem Verhältniss zu, dann in auf einander folgenden Versuchen in immer schwächerem Verhältniss, so dass zuletzt ein grosser Ueberschuss von Chlorkalk vorhanden war, erwärmte die Mischung und fing das Uebergelohende in destillirtem Wasser auf. In dem Uebergegangenen liess sich durch Schütteln mit metallischem Quecksilber durchaus nur Chlor nachweisen, ohne die geringste Anzeige von unterchloriger Säure. Ganz so wie Chlorwasserstoffsäure verhielt sich verdünnte Schwefelsäure.

Auch die Zersetzung des Bleichkalkes durch Kohlensäure gab kein anderes Resultat.

Bei dem Durchleiten von Kohlensäure durch eine Röhre mit Bleichkalk liess sich in den entweichenden Gasen nur

<sup>1)</sup> Herr W. Wolters, Assistent des chemisch-technischen Laboratoriums der hiesigen Lehranstalt, wird eine nähere Darlegung seiner Methode gleichzeitig mit dieser Abhandlung veröffentlichen. — s. die folgende Abhandlung.

Chlor, keine unterchlorige Säure nachweisen. Die Zersetzung durch Kohlensäure ist ganz von der Mitwirkung der Feuchtigkeit abhängig, bei Bleichkalk in fester Form stets äusserst langsam. Ist der Bleichkalk besonders feucht, so ist die Wirkung der Kohlensäure energischer, bei starkem Strom sogar mit Wärmeentwicklung verbunden. Je trockener der Bleichkalk, um so langsamer und matter ist die Einwirkung, dergestalt dass man zuletzt kaum zu einem Abschluss gelangt. Bei einer besonders trockenen Probe, wo man den austretenden Gasstrom durch eine Lösung von salpetersaurem Silber gehen liess, war die Trübung durch Chlorsilber erst nach Stunden deutlich hervorgetreten. Eine andere Probe, 38,2 p.C. bleichendes Chlor enthaltend, war nach 28 tägigem ununterbrochenem Durchleiten von Kohlensäure noch nicht vollständig zersetzt, das Bleichvermögen noch nicht ganz geschwunden; die Probe enthielt in diesem Zustande 72 p.C. kohlensauren Kalk. — Freiwerden und Auftreten von Sauerstoff ist in keinem Fall der Zersetzung des Bleichkalkes durch Mineralsäure in obiger Weise beobachtet worden.

Etwas abweichend schien sich eine filtrirte Lösung von Bleichkalk in Wasser gegen Kohlensäure zu verhalten. Die Zersetzung war ebenfalls langsam. Es füllt alsbald kohlensaurer Kalk, der sich bei fortgesetztem Durchleiten mehr und mehr wieder auflöst. In dem austretenden Gasstrom liess sich nur Chlor nachweisen.

Die Lösung dagegen, bis zur Abscheidung des durch die Kohlensäure gelösten Kalkcarbonats erhitzt, dann filtrirt und destillirt, gab im übergegangenen Theil neben viel Chlor nachweisbar Reaction auf unterchlorige Säure. Diese letztere betrug um so mehr, je länger Kohlensäure eingeleitet war; die Bildung der unterchlorigen Säure tritt überhaupt nicht im Anfang, sondern erst mit dem weiteren Verlauf der Behandlung mit Kohlensäure auf. Dieser Umstand deutet auf eine secundäre Entstehungsursache hin, wie sie sich denn auch in der Einwirkung des frei werdenden, in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Chlors auf den gefällten kohlensauren Kalk herausstellte. Durch

besondere, schon Eingangs (bei dem Nachweis über den Ursprung des Chlorcalciums im Bleichkalk erwähnte) Versuche war es leicht zu constatiren, dass kohlensaurer Kalk, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, mit Chlor unterchlorige Säure liefert ( $\text{Ca CO}_3 + 4 \text{ Cl} = \text{Cl}_2 \text{ Ca} + \text{Cl}_2 \text{ O} + \text{CO}_2$ .) Als unmittelbares Product der Zersetzung des Bleichkalkes durch Kohlensäure ist nur Chlor zu nennen.

Es kann nach dem Obigen als festgestellt angesehen werden, dass der Bleichkalk mit Mineralsäuren ausschliesslich Chlor, aber keine unterchlorige Säure entwickelt, dass mithin auch im Bleichkalk kein unterchlorigsaurer Kalk vorhanden sein kann. Nach der herkömmlichen Erklärung soll bei hinreichendem oder überschüssigem Zusatz von Mineralsäure zu dem Bleichkalke, zugleich Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure frei werden, die sich zu Chlor und Wasser zersetzen. Mit dem Nichtvorhandensein der unterchlorigen Säure fällt selbstverständlich auch die Möglichkeit des Freiwerdens von Chlor auf diesem Wege weg. Nach der bisherigen Annahme wirkt das Chlor auf 2 Atome Kalk ein und verwandelt das eine in Chlorcalcium, während sein Sauerstoff, zur Bildung von unterchloriger Säure mit einem anderen Antheil Chlor verwendet, auf das zweite Atom Kalk übergang:

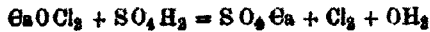


nach der dualistischen Aequivalentformel.

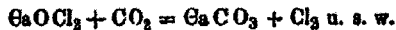
Nach dieser Vorstellung ist bei Ueberschuss von Mineralsäure nicht nur das Chlor, sondern auch der Sauerstoff der unterchlorigen Säure wirksam; der Sauerstoff in sofern, als er den aus dem Chlorcalcium frei werdenden Chlorwasserstoff in Wasser und Chlor umsetzt. Auch das Chlorcalcium dachte man sich als einen bei der Chlorentwicklung mit in Wirksamkeit tretenden Bestandtheil des Bleichkalkes. Enthält der Bleichkalk, nach den gelieferten Nachweisen, keine unterchlorige Säure, so muss auch diese Vorstellung fallen und der Bleichkalk kann nur, wie bereits mehrere Chemiker annehmen, das Product einer directen Aufnahme des Chlors durch den Kalk des Kalkhydrates, also nach der gegenwärtig üblichen Be-

zeichnung  $\text{CaOCl}_2$  sein, mit Ausscheidung von mehr oder weniger Wasser. Das Chlorcalcium in dem Bleichkalk ist keineswegs ein mit der Bildung des letzteren nothwendig entstehendes Product, sondern seinem ganzen Betrage nach, ebenso wie das Kalkhydrat, ein von äusseren Ursachen herrührender zufälliger und wechselnder Gemengtheil.

Der Vorgang bei der Zersetzung der bleichenden Verbindung des Bleichkalkes mit Mineralsäuren ist einfache Abscheidung von Chlor unter Bildung des entsprechenden Kalksalzes, z. B.



oder



Bei dem Zusammenbringen des Bleichkalkes mit Reductionsmitteln bildet sich Chlorcalcium und eine höhere Oxydationsstufe. Schweflige Säure bildet schwefelsauren Kalk, Ammoniak bildet Stickstoff und Wasser beide neben Chlorcalcium. Umgekehrt gibt Zinnchlorür mit dem Bleichkalk Zinnchlorid und Calciumoxyd.

Die Producte der Umsetzung des Bleichkalkes mit kohlen-saurem Natron sind bekannt, man erhält kohlen-sauren Kalk und nach dessen Abscheidung eine bleichende Lösung, welche Chlorcalcium enthält. Diese Lösung reagirt auf unterchlorige Säure und ist, wie auch bisher angenommen, identisch mit dem Producte der directen Einwirkung von Chlor auf das Natriumcarbonat. Die unterchlorige Säure, in dem Bleichkalke nicht vorhanden, entsteht in diesem Fall erst bei der Umsetzung. Man hat, wenn man von der bleichenden Verbindung des Chlorkalkes ausgeht:



Wie nicht zu verkennen, bietet diese Umsetzung noch ein besonderes Interesse, insofern darin eine starke Stütze für die Ansicht der Bivalenz des Calciums liegt. Die Bleichsalze der Alkalien sind nicht analoger Zusammensetzung mit dem Bleichkalke und die bleichende Verbindung desselben enthält nur halb so viel Sauerstoff als dem unterchlorigsauren Kalk zukommen würde. Allerdings



geben beide Verbindungen; die Bleichsalze der Alkalien und der Bleichkalk, qualitativ ein und dieselbe Reaction beim Schütteln mit metallischem Quecksilber, nämlich Quecksilberoxyd, aber nicht etwa als Ausfluss gleicher Constitution. Denn die alkalischen Bleichsalze geben bei der Zersetzung mit Säuren entschieden unterchlorige Säure, der Bleichkalk nicht. Es mag sein, dass dieser unmittelbar Sauerstoff an das Quecksilber abgibt,  $\text{CaOCl}_2 + \text{Hg} = \text{CaCl}_2 + \text{HgO}$ , während das Natronbleichsalz indirect, durch Reaction der unterchlorigen Säure in Chlornatrium und Quecksilberoxyd übergeht.

Der eigenthümliche Geruch des Bleichkalkes unter dem Einfluss der Luft erscheint nach obigen Thatsachen auffallend und räthselhaft, da er füglich nicht mehr aus einer Entwicklung von unterchloriger Säure erklärt werden kann. Nachdem eine Zeit lang vergebens nach der Ursache geforscht war, entdeckte man diese in einem sehr nahe liegenden Umstände. Es kommt oft, namentlich bei stark riechenden Substanzen vor, dass ihr Geruch durch Verdünnung mit Luft etc. nicht bloss nach Maassgabe der Verdünnung abgeschwächt, sondern specifisch verändert erscheint. Diess ist in der That und zwar in auffallender Weise mit dem Chlor der Fall. Davon kann man sich leicht durch folgenden Versuch überzeugen: man lässt in ein grösseres Glasgefäss mit eingeriebenem Stöpsel einen Tropfen Chlorwasser fallen, setzt den Stöpsel sofort wieder fest auf und wartet einige Zeit, bis das Chlor des Wassertropfens in das verhältnissmässig grosse Luftvolum (etwa 2 Liter) diffundirt ist. Oeffnet man jetzt den Stöpsel, so ist der Geruch der Flasche genau der des Bleichkalkes. Sein specifischer Geruch beruht also lediglich auf der Schwerzersetzbarkeit des Bleichkalkes durch Kohlensäure, wodurch langsam kleine Mengen von Chlor in die umgebende Luft verbreitet werden.

Dass der bleichenden Verbindung des Chlorkalkes die empirische Formel  $\text{CaOCl}_2$  zukommt, darüber können wohl keine Zweifel mehr bestehen; die Feststellung ihrer rationellen Formel muss weiteren Forschungen und com-

petenten Autoritäten überlassen bleiben. Nur eine Bemerkung mag noch beigefügt werden über den möglichen Wassergehalt der bleichenden Verbindung. Ein Bleichkalk, der im ungetrockneten Zustande 15,27 p.C. Wasser enthielt, gab nach vollständigem Austrocknen über Schwefelsäure in der Kälte und im Vacuum, noch 10,930 p.C. Wasser. Unter diesen Umständen hält das Chlorcalcium 2 At., der Aetzkalk wie immer 1 At. Wasser zurück. In dem Bleichkalk sind enthalten:

	Wasser
8,63 p.C. Chlorcalcium, entsprechend	2,799 p.C.
18,54 „ Calciumoxyd „	5,959 „
zusammen	8,758 p.C.

Für die bleichende Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  (83,42 p.C. des Chlorkalkes) bleiben folglich  $10,93 - 8,758 = 2,172$  p.C., also weniger als  $\frac{1}{4}$  Atom; sie scheint demnach kaum Wasser zu enthalten, was jedoch weitere Versuche entscheiden müssen.

Zum Schluss mögen einige praktische Bemerkungen hier eine Stelle finden.

Die Empfindlichkeit des Bleichkalkes gegen Temperaturerhöhung ist sehr überschätzt worden. So gab Berzelius als Grenze, welche ohne Gefahr der Zersetzung nicht überschritten werden kann,  $18^{\circ}$  an, aber Bobierre zeigte schon, dass eine bei der Bildung von Bleichkalk eingetretene Erhitzung auf  $50^{\circ}$  das Präparat nicht nachweisbar gefährdet. Auch verliert eine wässrige Lösung von Bleichkalk durch Sieden erst nach längerer Zeit die Eigenschaft zu bleichen. Einen weiteren Beweis liefern die folgenden Versuche über den Einfluss des Wassers bei der Bildung des Bleichkalkes. Absolut trockenes Chlor und absolut trockenes Kalkhydrat sind, wie man weiss, ohne alle Wirkung auf einander; die Gegenwart von freiem Wasser ist eine nothwendige Voraussetzung. Bei dem fabrikmässigen Betriebe auf Bleichkalk pflegt man den gebrannten Kalk in der Weise zu löschen, dass das Kalkhydrat etwa 8 p.C. ungebundenes Wasser enthält. Diese Quantität Wasser ist für die Bindung von Chlor im

höchsten Maass nicht zureichend, sie lässt sich aber nicht gut erhöhen ohne in anderweitige Nachtheile mit dem Fabricate zu gerathen.

Einen sehr deutlichen Fingerzeig hinsichtlich des günstigen Einflusses einer reichlicheren Mitwirkung von Wasser auf die Bildung der bleichenden Verbindung, gab der krystallisirte Aetzbaryt, der bekanntlich nicht 1 Atom wie das Kalkhydrat, sondern 10 Atome Wasser enthält. Ebenso mit Chlor behandelt wie Kalkhydrat, lieferte derselbe ein Präparat, welches durch Titriren mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak 29,93 p.C. bleichendes Chlor gab. Angenommen, die bleichende Barytverbindung sei dem Chlorkalk analog zusammengesetzt (also  $\text{BaOCl}_2$ ), so entspricht diess 93,02 p.C., während man beim Bleichkalk 70 p.C. an bleichender Verbindung nur selten erreicht.

Man versuchte demgemäss einen höheren Betrag von Wasser, und zwar durch Anwendung von feuchtem Chlor, in's Spiel zu bringen. Als man über einen auf gewöhnliche Weise dargestellten Bleichkalk mit 38 p.C. bleichendem Chlor nochmals Chlor leitete, welches zuletzt durch eine Woulff'sche Flasche mit Wasser von 40 bis 50° ging, stieg das wirksame Chlor auf 40,2 p.C. In einem zweiten Versuch leitete man Chlor ebenso durch eine Flasche mit Wasser von 60 bis 70° und so mit Wasserdampf geschwängert unmittelbar auf Kalkhydrat. Die Einwirkung war, wie zu erwarten, höchst energisch, die Wärmeentwicklung in dem Rohre mit Kalk stärker als gewöhnlich, die Absorption des Chlors verlief bedeutend rascher; 16 Grm. Kalkhydrat waren in 15 Minuten gesättigt und gaben ein Präparat von 42,84 p.C. wirksamem Chlor. Bei keinem der beiden Versuche, wo das Chlor doch durch heisses Wasser ging, war die Bildung von chlorsaurem Kalke nachweisbar. Man kommt also durch Mitwirkung des Wasserdampfes auf eine höhere Ziffer als gewöhnlich, doch ist der Zuwachs mässig, man bleibt — aus den Eingangs entwickelten Gründen — von dem höchsten Werthe noch weit entfernt, denn die reine bleichende Verbindung

des Kalkes  $\text{Ca O Cl}_2$  würde 55,9 p.C. wirksames Chlor enthalten.

Eine andere Bemerkung betrifft die verschiedenen Titrimethoden zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk. Im Laufe dieser Untersuchung hat sich nämlich ergeben, dass diese Methoden sehr ungleiche Werthe für ein und denselben Bleichkalk geben. Mit der Methode von Otto und der (von Mohr verbesserten) nach Penot wichen die Ergebnisse nur in den Bruchtheilen von Procenten von einander ab, so dass man sie als übereinstimmend betrachten kann; während die auf die Anwendung von unterschwefligsaurem Natrium begründete Methode höhere, und zwar um eine Anzahl Procente höhere Werthe lieferte. Um einen festen Anhaltspunkt zur Beurtheilung fraglicher Titrimethoden zu gewinnen, schlug man den Weg ein, den Gehalt des Bleichkalkes an bleichender Verbindung ( $\text{Ca O Cl}_2$ ) und folglich an wirksamem Chlor aus einer blossen Gewichtsanalyse und zwar aus Bestimmungen des Wassers, des Kalkes und des Chlors (als Chorsilber) abzuleiten. Zur Ermittlung des wirksamen Chlors neben dem Gesamtchlor erwies sich die Aufschliessung des Bleichkalkes mittelst Essigsäure zweckmässig und in Bezug auf sichere Ausführbarkeit empfehlenswerth.

Der Bleichkalk zu einer nach dieser Art ausgeführten Analyse — der sich Hr. Alb. Wilms unterzog — war aus kohlenstoffreiem gebranntem Marmor dargestellt und zwar mit Chlor, welches man zur Reinigung durch Wasser, durch concentrirte Schwefelsäure und eine Röhre mit Braunstein leitete. Die Operation wurde unterbrochen, nachdem die anfangs eingetretene Wärmeentwicklung sich völlig ausgeglichen. Das Product war pulverig, zerreiblich. Ein Theil davon wurde, ohne vorherige Trocknung über Schwefelsäure, in der Art verwendet, dass man ihn in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Ueberschuss von Essigsäure längere Zeit einer Temperatur von  $110^\circ$  aussetzte. Der Bleichkalk hatte sich vollkommen gelöst; bei Oeffnung des Rohres war keine Gasentwicklung bemerklich; das wirksame Chlor war durch Substitution des

Wasserstoffes zur Hälfte an die Essigsäure übergegangen, zur anderen Hälfte zu Chlorwasserstoff geworden und als Chlorcalcium vorhanden. Durch Fällen der Flüssigkeit in dem zugeschmolzenen Rohr mit salpetersaurem Silber erhielt man einen Niederschlag, welcher der Hälfte des wirksamen Chlors und dem vollen Betrag des Chlors in dem von vornherein vorhandenen Chlorcalcium entsprach. Ein anderer Theil des Bleichkalkes diente, und zwar ohne vorhergegangene Aufschliessung mit Essigsäure, zur Bestimmung des gesammten Gehaltes an Chlor, sowie zur Bestimmung des gesammten Wassergehaltes.

Man erhielt so für den gesammten Gehalt an Chlor 89,20 p.C. und von 0,54125 Grm. Bleichkalk 0,269 Grm. = 49,70 p.C. wasserfreien Aetzkalk. Ferner gaben 0,9550 Grm. Bleichkalk nach der Behandlung mit Essigsäure 0,7588 Grm. Chlorsilber, entsprechend 19,74 p.C. Chlor. Der unzersetzte Bleichkalk hatte endlich durch Erhitzen 10,65 p.C. Wasser geliefert. Die Rechnung ergibt zunächst:

$$2 \times 19,74 = 39,48$$

$$\text{davon ab } \underline{39,20 \text{ Gesamtchlor}}$$

$$\text{bleibt } 0,28 \text{ Chlor in Chlorcalcium,}$$

und weiterhin in Procenten: <sup>1)</sup>

bleichende Verbindung. . . . .	69,820
Chlorcalcium . . . . .	0,438
Aetzkalk (CaO) . . . . .	19,818
Wasser . . . . .	<u>10,650</u>
	99,521.

Das Chlor der bleichenden Verbindung ist nach dieser Analyse = 38,92; bei einem Gegenversuch durch Titriren nach der Otto'schen Methode ist es, nahe übereinstimmend, zu 39,24 p.C. (Differenz 0,32 p.C.) gefunden. Die Gewichtsanalyse spricht also zu Gunsten der letzteren und damit auch der Penot'schen Methode. Aus diesem Grunde hat man alle Bestimmungen im Verlauf dieser Abhandlung nach der Otto'schen Methode ausgeführt und diese vor-

<sup>1)</sup> Chlorsaurer Kalk ist, wie auch bei den früher angezogenen Analysen von Bleichkalk, nicht in irgend bestimmbarer Menge vorhanden gewesen.

läufige Mittheilung über die Kritik der verschiedenen Titirmethoden zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk angefügt; Weiteres über diesen besonderen Gegenstand ist einer im Gang befindlichen Untersuchung vorbehalten.

---

## Qualitative und quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure;

von

W. Wolters.

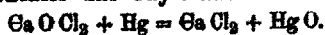
Im vergangenen Winter wurden im chemisch-technischen Laboratorium des Carolinum zu Braunschweig Arbeiten über Chlorkalk und chlorsaures Kali ausgeführt; dabei machte sich der Mangel einer Methode zur leichten Erkennung der unterchlorigen Säure besonders neben Chlor fühlbar. Um über die Constitution des Chlorkalks Aufschluss zu erhalten, wurde derselbe mit Säuren zersetzt und die flüchtigen Producte abdestillirt; dabei stellte sich denn fast die Unmöglichkeit heraus, mit den üblichen Reactionen unterchlorige Säure neben Chlor zu erkennen, besonders auch noch deswegen, weil stark verdünntes Chlor den Geruch nach unterchloriger Säure hat.<sup>1)</sup> Durch dieses Bedürfniss zu einen Suchen nach einer guten Unterscheidung der erwähnten Körper gedrängt, fand ich dazu das Quecksilber geeignet.

Freie unterchlorige Säure bildet mit Quecksilber dessen Oxychlorid, freies Chlor dagegen damit bekanntlich Chlorür. Die unterchlorige Säure lässt sich deswegen leicht durch die entstehende Farbe beim Schütteln mit Quecksilber erkennen, wenn sie neben dem Chlor nicht in ver- schwindender Menge vorhanden ist. Es bildet sich hierbei

<sup>1)</sup> Siehe „Ueber das Wesen des Bleichkalkes“. Dies. Journ. [2] 7, 463.

ein gelbliches Product, wahrscheinlich  $(\text{Hg Cl}_2)_2 + \text{Hg O}$  und ein dunkleres  $(\text{Hg O})_2 + \text{Hg Cl}_2$ . Ist wenig unterchlorige Säure neben vielem Chlor vorhanden und die Erkennung nach dem Schütteln durch die Farbe schwer, so hat man nur nöthig, durch Säuren das Oxychlorid zu zersetzen und abzufiltriren, um durch Prüfung auf Quecksilber im Filtrat sich von der Gegenwart der unterchlorigen Säure zu überzeugen.

Ist die unterchlorige Säure an Basen gebunden, so lässt sie sich leichter erkennen als in freiem Zustande, weil dann beim Schütteln mit Quecksilber das gelbe Oxyd entsteht, welches allmählich röthlich wird. Die im Chlorkalk befindliche Verbindung  $\text{Ca O Cl}_2$ , für deren Existenz bei oben erwähnter Arbeit bestätigende Reactionen aufgefunden sind, bildet ebenfalls das Oxyd nach der Formel:



Dieses Oxyd lässt sich wegen seiner Farbe leicht und deutlich neben Chlorür und dem fein vertheilten Quecksilber erkennen, besonders auch dadurch, dass es sich beim Schütteln an der Glaswand festsetzt. Bei erheblichem Antheil von unterchlorigsaurem Salz tritt die Reaction bei heftigem Schütteln schon nach ein paar Secunden ein, bei Spuren der Verbindung muss man das Schütteln schon einige Minuten fortsetzen.

Chlorige Säure und Chlorsäure wirken, wenn sie an Basen gebunden sind, nicht auf Quecksilber ein.

Auf diese Reactionen lässt sich eine quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure und des bleichenden Chlors im Chlorkalk gründen, auch bei Gegenwart von freiem Chlor, chlorigsaurem und chlorsaurem Salz.

Mit überschüssigem Quecksilber kann man in etwa fünf Minuten bei heftigem Schütteln sämtliche unterchlorige Säure und deren Salze zersetzen. Es ist dazu deshalb so viel Zeit erforderlich, damit die Körper mit einander in Berührung kommen. Das Quecksilberoxyd kann dann leicht durch Salzsäure in Lösung gebracht und im Filtrat das Quecksilber als Chlorür gefällt werden. Aus der Menge des Quecksilbers ergibt sich die Menge der

unterchlorigen Säure. Ein Atom Quecksilber entspricht zwei Atomen unterchloriger Säure oder zwei Atomen wirksamen Chlors im Chlorkalk. Freies Chlor stört die Bestimmung nicht, da beim Zusatz der Salzsäure das gebildete Chlorür ungelöst zurückbleibt und mit dem überschüssigen Quecksilber abfiltrirt wird. Chlorigsaure und chlorsaure Salze bilden mit Salzsäure beim Schütteln mit Quecksilber Quecksilberchlorür. Sollte also ein Gemisch der genannten drei Chlorverbindungen an Basen gebunden und freies Chlor vorhanden sein, so lassen sich chlorige Säure und Chlorsäure von den übrigen dadurch trennen, dass man nach dem Schütteln mit Quecksilber abfiltrirt, wo dann chlorige Säure und Chlorsäure im Filtrat vorhanden wären; das Oxyd, welches von dem Salz der unterchlorigen Säure herrührt, wäre nach der Filtration mit Salzsäure zu lösen und von dem Quecksilber und Quecksilberchlorür zu trennen, auf welche Art chlorige Säure und Chlorsäure noch zusammen bestimmt werden könnten. Soll aber in solchem Gemisch nur die unterchlorige Säure oder die bleichende Verbindung bestimmt werden, so braucht man die chlorige Säure und Chlorsäure nicht weiter zu berücksichtigen, man kann sie nach der Zugabe von Salzsäure durch erneuertes Schütteln in Chlorür überführen, bei Chlorsäure unter geringem Erwärmen, oder aber ohne weiteres Schütteln abfiltriren; die Quecksilberbestimmung im Filtrat wird dadurch nicht verhindert.

Zur Prüfung dieser quantitativen Methode wurde zunächst das sogenannte wirksame Chlor im Chlorkalk bestimmt. Hier konnten die bekannten Methoden zur Prüfung dieser Bestimmung mit Quecksilber dienen. Der Chlorkalk wurde, wie beim Titiren üblich, in Wasser gelöst, und ein Theil dieser Flüssigkeit, in dem einige Gramme Substanz enthalten waren, mit einem Ueberschuss von Quecksilber etwa fünf Minuten lang heftig geschüttelt. Vorher war festgestellt, dass nach dieser Zeit, wenn das Schütteln gut ausgeführt war, das Filtrat kein Quecksilberoxyd mehr erzeugte, auch war der Geruch des Chlorkalks nach dem Schütteln vollständig verschwunden. Dann



d. unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure etc. 471

wurde Salzsäure zugesetzt bis zum Lösen des Oxydes und filtrirt. Im Filtrat wurde das Quecksilber durch Eisenoxydsalz und Alkalilauge als Chlorür gefällt, nach Zusatz von Säure filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden folgende Resultate gewonnen:

Erste Sorte Chlorkalk: drei Bestimmungen mit Quecksilber, gefunden:

18,61	p.C.	wirksames	Chlor
18,55	"	"	"
18,71	"	"	"

Durch Titration mit Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon wurde als Durchschnittsergebniss von drei Titrationen 18,7 p.C. wirksames Chlor erhalten.

Zweite Sorte Chlorkalk: drei Bestimmungen mit Quecksilber ergaben:

26,42	p.C.	wirksames	Chlor
26,54	"	"	"
26,52	"	"	"

Die Titration mit Eisensalz ergab als Mittel von drei Bestimmungen:

27,6 p.C. wirksames Chlor.

Die Uebereinstimmung der beiden Methoden war bei der ersten Sorte Chlorkalk zufriedenstellend, bei der zweiten Sorte jedoch ungenügend. Der zweite Chlorkalk ergab aber nach vollständiger Zerstörung der Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  durch Quecksilber noch einen Gehalt an chloresaurem Salz, wodurch sich die Differenz in dem Ergebniss der verschiedenen Bestimmungen des wirksamen Chlors erklärt. Das chloresaure Salz kann durch zu starke Erhitzung des Chlorkalks bei der Bereitung entstehen und ist in den Fällen nutzlos, wo der Bleichkalk ohne Anwendung starker Säuren verwandt wird. Bei solchem Chloresäure haltigem Chlorkalk wird die Titration den Werth etwas zu hoch angeben, während die Bestimmung mit Quecksilber den wirklichen Gehalt an bleichender Verbindung anzeigt.

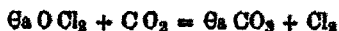
Die Bestimmungen mit Quecksilber stimmen unter einander weit besser, als die Titrationen, weswegen in

## 472 Wolters: Qualitative und quantitative Bestimmung

einzelnen Fällen, wo weniger auf Schnelligkeit als auf genaues Resultat gesehen wird, die Bestimmung mit Quecksilber den Vorzug vor der Titration verdient.

Um eine Prüfung der Bestimmung der unterchlorigen Säure mit Quecksilber auch dann, wenn neben der gebundenen unterchlorigen Säure noch freies Chlor vorhanden ist, auszuführen, war es unthunlich, einer Chlorkalklösung Chlor zuzusetzen, da wegen des Gehaltes von Aetzkalk im Chlorkalk durch das zugefügte Chlor noch eine neue Menge bleichender Verbindung gebildet werden würde; denn im Chlorkalk bleibt, auch wenn derselbe mit der grössten Sorgfalt bereitet wird, stets ein Antheil Aetzkalk vorhanden, nicht weil derselbe zur Constitution des Bleichkalks gehört, sondern weil er durch die bleichende Verbindung eingehüllt und deswegen dem Chlor unzugänglich ist. Wird aber der Chlorkalk in Wasser gebracht, so löst sich die bleichende Verbindung, und zugebrachtes Chlor kann wiederum auf den Aetzkalk wirken.

Um die quantitative Analyse unter genannten Umständen zu prüfen, wurde Kalkwasser mit Chlor im Ueberschuss versetzt und angenommen, dass dann sämmtlicher Kalk zu der bleichenden Verbindung  $\text{Ca O Cl}_2$  wird. Das zugesetzte Chlor muss vollständig frei sein von Säuren, da durch obige Arbeit über Chlorkalk festgestellt ist, dass sämmtliche Säuren, verdünnt und concentrirt, aus Chlorkalk, welcher mit chemisch reinem Kalk bereitet ist, nur Chlor entwickeln nach der Gleichung:



und deswegen bei Gegenwart von Säure im Chlorwasser nicht mehr der gesammte Kalk des Kalkwassers als bleichende Verbindung hätte angenommen werden können.

Das angewandte Kalkwasser enthielt in 1 Cc.

0,00133 Gr.  $\text{Ca O}$ .

Es wurden gefunden in 100 Cc. des mit Chlor übersättigten Kalkwassers nach Schütteln mit Quecksilber und Reduction mit Eisenoxydul

d. unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure etc. 473

1. Probe 0,550 Gr. Hg Cl
2. „ 0,546 „ „ „
3. „ 0,552 „ „ „

Das Gewicht des Quecksilbers, welches hätte gefunden werden müssen, wenn aller Kalk beim Zusatz von Quecksilber als  $\text{CaOCl}_2$ , vorhanden gewesen wäre, ist 0,559 Gr. Diese geringe aber constante Differenz rührt von der im Chlorwasser noch vorhanden gewesenen Salzsäure her, welche trotz grosser Sorgfalt nicht ganz fern gehalten werden konnte.

Nach diesem Resultate wird freies Chlor nicht als störend für die Analyse angesehen werden können. Es wurde eine vierte Bestimmung gemacht, wobei der Flüssigkeit noch chloresaures Salz zugesetzt war, und wurden aus 100 Cc. Kalkwasser bei dem gleichen Verfahren erhalten

0,548 Gr. Hg Cl.

Um nun noch die Frage zu erledigen, ob diese quantitative Methode auch für freie unterchlorige Säure bei und ohne Gegenwart von Chlor zu benutzen sei, wurde eine Lösung der unterchlorigen Säure durch Schütteln von Quecksilberoxyd mit Chlorwasser bereitet und das dabei gebildete Oxychlorid durch längeres Stehenlassen möglichst zum Ankrystallisiren gebracht. Von der Lösung wurden 50 Cc. mit Quecksilber geschüttelt und in obiger Weise bestimmt.

Es wurden gefunden:

- in 1. Probe 0,352 Gr. Hg Cl
- „ 2. „ 0,349 „ „ „

Dann wurden 50 Cc. mit Chlorwasser versetzt und ebenso analysirt; es waren enthalten:

- in 1. Probe 0,348 Gr. Hg Cl
- „ 2. „ 0,344 „ „ „

Es ist anzunehmen, dass dieser geringe Unterschied vor und nach Zusatz von dem schwer vermeidlichen Gehalt des Chlors an Salzsäure herrührt.

In der Lösung der unterchlorigen Säure war von der Bereitung her noch etwas Oxychlorid vorhanden, und

wurde deswegen das Quecksilber darin bestimmt: 50 Cc.  
gaben 0,025 Gr. Hg Cl.

Ausserdem wurde in dieser Lösung noch die unterchlorige Säure mit Eisenoxydul bestimmt und in 100 Cc. 0,181 Gr. Unterchlorigsäure-Anhydrit ( $\text{Cl}_2\text{O}$ ) gefunden, welches Ergebniss mit der Quecksilberbestimmung vor Zusatz von Chlor fast übereinstimmt.

---

## Mittheilungen

aus dem Laboratorium des Prof. Wiedemann.

### 1. Einwirkung von Phosphorchlorür und von Benzoylchlorid auf Rhodankalium;

von

L. Lössner.

(Vorl. Notiz.)

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung habe ich einen in feinen weissen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, dessen Analyse die empirische Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}$  ergibt. Ebenso entstehen bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium, in alkoholischer Lösung nach der Entfernung des Alkohols prachtvolle gelbe Nadeln von beträchtlicher Länge, deren Analyse zu der Formel  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NSO}$  führte. Beide Verbindungen scheinen mir geschwefelte Oxamide zu sein, und bin ich mit ihrer näheren Untersuchung behufs Auffindung der Constitution beschäftigt.

---

### 2. Zur Kenntniss des oxysulfocarbaminsäuren Ammoniaks;

von

Alfred Kretzschmar.

In einer Notiz über Kohlenoxysulfid sagt Berthelot<sup>1)</sup>, er habe beim Zusammenmischen von Ammoniak und Koh-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 266.

lenoxysulfid einen Körper erhalten, den er für carbaminsäures Ammoniak hält, in welchem 1 At O durch 1 At S vertreten sei. Than<sup>1)</sup> gibt gleichfalls an, dass Kohlenoxysulfid von Ammoniak absorbiert werde. Da nun die Constitution dieses Körpers aus dem bis jetzt Bekannten nicht abzuleiten war, andererseits einige Angaben von Berthelot etwas zweifelhaft erschienen, so habe ich die Verbindung dargestellt und in der angegebenen Richtung untersucht.

Zunächst habe ich bestätigt, dass der Körper allerdings durch einfaches Zusammenleiten der beiden Gase erhalten werden kann; jedoch ist die hierbei entstehende Menge so gering, dass es schwer hält, hinreichendes Material zu einer Analyse zu bekommen. Ich habe deshalb das Verfahren in folgender Weise abgeändert: Absoluter Alkohol wurde mit trockenem Ammoniak gesättigt und hierauf trocknes Kohlenoxysulfid bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit; wenn die Sättigung vollendet ist, findet man in der Regel die ganze Masse zu einem Brei von schön weissen Krystallen erstarrt. Man bringt die Krystalle auf ein Filter und wäscht sie schnell mit Aether aus, worauf sie sofort zur weiteren Untersuchung verwendet werden müssen. Lässt man die Verbindung nur einige Minuten an der Luft liegen, so färbt sie sich gelb und zersetzt sich unter Ausgabe von Schwefelammonium. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Aether unlöslich.

Die Analyse war in Folge der grossen Zersetzbarkeit mit Schwierigkeiten verknüpft und musste mehrmals wiederholt werden:

0,211 Grm. Substanz gaben  $0,097 \text{ CO}_2 = 0,0264 \text{ C}$   
 " " " " "  $0,119 \text{ H}_2\text{O} = 0,0132 \text{ H}$   
 entspricht 12,5 p.C. C und 6,2 p.C. H

Die Formel  $\text{COSN}_2\text{H}_6$  verlangt 12,76 p.C. C und 6,38 p.C. H.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1867, 155.

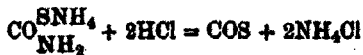
Um die Constitution der Verbindung näher festzustellen, wurden folgende Versuche unternommen:

1) Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelte der Körper sofort Kohlenoxysulfid, welches durch Bildung des Bender'schen Salzes<sup>1)</sup> beim Einleiten in alkoholische Kalilauge charakterisirt wurde. Die zur grösseren Sicherheit ausgeführte Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit Salpeter ergab:

0,176 Grm. Substanz gaben 0,291 BaSO<sub>4</sub> = 0,089 S, entspricht 22,1 p.C. S.

Die Formel des Bender'schen Salzes  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$  verlangt 22,2 p.C. S.

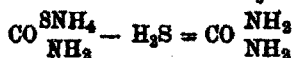
Die Zersetzung des oxysulfocarbaminsäuren Ammoniaks (mit Salzsäure) lässt sich demnach folgendermaassen darstellen:



2) Es handelt sich hauptsächlich noch darum, zu entscheiden, ob der Schwefel als CS, oder wie oben geschrieben als SNH<sub>2</sub> in der Verbindung vorhanden sei. Schon die Bildung von Schwefelammonium an der Luft weist auf die Formel  $\text{CO} \begin{matrix} \text{SNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  hin. Doch würde diese mit der

Angabe von Berthelot, dass durch Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100° in Röhren Rhodanammonium entsteht, so nicht stimmen. Eben so wenig würde sie mit der Beobachtung von Salomon in Einklang zu bringen sein, dass nur diejenigen geschwefelten Kohlensäureäther, welche das Radical CS enthalten, mit Ammoniak Rhodanammonium liefern, da man wohl auch hier von vornherein ähnliche Reactionen vermuthen durfte. In der That erhielt ich beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100° nicht eine Spur Rhodanammonium, sondern die Flüssigkeit enthielt kohlen-säures Ammoniak und Schwefelammonium.

3) Am besten scheint mir jedoch die Constitution durch folgende Reaction aufgeklärt zu werden. Erhitzt man nämlich das oxysulfocarbaminsäure Ammoniak mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140°, so bildet sich unter Austritt von 1 Mol. H<sub>2</sub>S Harnstoff:



Diese Umsetzung ist analog der des carbaminsäuren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 147.

Ammoniak, welches nach Basaroff<sup>1)</sup> durch Verlust von 1 Mol. H<sub>2</sub>O Harnstoff liefert.

Der auf die oben beschriebene Weise erhaltene Harnstoff wurde durch sein Verhalten gegen Oxalsäure und Salpetersäure, sowie durch seine physikalischen Eigenschaften identificirt.

Die Analyse ergab:

0,201 Grm. Substanz gaben 0,146 CO<sub>2</sub> = 0,0398 C  
 0,118 H<sub>2</sub>O = 0,013 H  
 entspricht 19,8 p.C. C berechnet 20,0 p.C. C.  
 „ 6,5 p.C. H „ 6,6 p.C. H.

Durch diese Reactionen glaube ich die rationelle Formel des oxysulfocarbaminsäuren Ammoniak als

CO  $\begin{matrix} \text{SNH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  festgestellt zu haben.

### 3. Darstellung des geschwefelten Allophan-

säureäthers:  $\begin{matrix} \text{NH} & \text{CONH}_2 \\ & \text{COSC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

von

B. Peitzsch und F. Salomon.

Nimmt man den Allophansäureäther nach der Formel  $\begin{matrix} \text{NH} & \text{CONH}_2 \\ & \text{COSC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  und tritt in demselben für 1 Atom O ein Atom S ein, so sind drei Fälle denkbar, welche in den Formeln

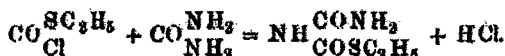


ihren Ausdruck finden würden.

Es ist uns gelungen, die der ersten Formel entsprechende Verbindung darzustellen und soll dieselbe im Nachfolgenden beschrieben werden.

Werden äquivalente Mengen von Harnstoff und Carbonylsulfäthylechlorid (dies. Journ. [2] 7, 252) in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler anhaltend auf 80—90° erhitzt, so tritt nach folgender Gleichung Zersetzung ein:

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 1, 283.



In der Retorte bleibt nach dem vollständigen Entweichen der Salzsäure eine weisse Masse, die ganz aus dem geschwefelten Allophansäureäther besteht.

Zur vollständigen Reinigung des Productes, löst man es in kochendem Wasser oder Alkohol, filtrirt und lässt es allmählich erkalten.

Hierbei scheidet sich der neue Körper entweder als krystallinisches weisses Pulver, oder, wenn die Lösung genügende Verdünnung besass, in Gestalt perlmutterglänzender Nadeln ab, da er in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist.

Das so gewonnene Product gab mit chromsaurem Blei verbrannt, folgende Resultate:

$$0,293 \text{ Grm. gaben } 0,278 \text{ CO}_2 = 0,0758 \text{ C} \\ 0,122 \text{ H}_2\text{O} = 0,01355 \text{ H}$$

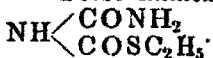
entspricht 32,5 C und 5,7 H

Schwefelbestimmung: 0,160 Grm. gaben 0,255 BaSO<sub>4</sub> = 0,0350 S  
entspricht: 21,8 p.C. S.

Die Schwefelbestimmung gelingt nicht immer. Man muss, um sicher zu gehen, die Substanz mit rauchender Salpetersäure und chromsaurem Kali anhaltend bis auf 220° erhitzen.

	Berechnet:	Gefunden:
C <sub>4</sub> = 48	32,5	32,5
O <sub>2</sub> = 32	21,6	—
S = 32	21,6	21,8
N <sub>2</sub> = 28	18,9	—
H <sub>8</sub> = 8	5,4	5,7
	148	100,00

Diese Zahlen stimmen mit der Formel:



Die physikalischen Eigenschaften der Substanz sind schon oben berührt. Es ist ein in glänzenden prismatischen Nadeln krystallisirender Körper, welcher in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich ist, in heissem Wasser löst er sich leicht ohne Zersetzung, ebenso in heissem Alkohol.

Er schmilzt bei 180° unter Zersetzung.

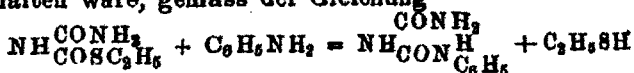
Erhitzt man den geschwefelten Allophansäureäther längere Zeit mit wässrigem Ammoniak auf etwa 100°, so bemerkt man beim Oeffnen der Röhre starken Mercaptan-geruch und beim Verdampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt Biuret in schönen Nadeln. Lässt man die mit Barytwasser aufgekochte Lösung des Körpers einige Tage stehen,



so entwickelt sich sehr bald intensiver Mercaptangeruch und die Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit schöne wavelitförmig gruppierte Nadeln von allophansäurem Baryt ab.

Man sieht hieraus, dass sich der Körper genau dem gewöhnlichen Allophansäureäther analog verhält und sich von Letzterem in den Reactionen nur dadurch unterscheidet, dass stets Mercaptan an Stelle des Alkohols auftritt.

Die ungleich grössere Leichtigkeit, mit welcher, wie der Eine von uns (dies. Journ. [2] 6, 433 ff.) schon an den geschwefelten Kohlensäureäthern nachgewiesen hat, die Gruppe  $SC_2H_5$  im Vergleich zur Gruppe  $OC_2H_5$  austritt, veranlasste uns zu untersuchen, ob nicht durch Einwirkung von Anilin auf unsern Körper ein monophenylirtes Biuret zu erhalten wäre, gemäss der Gleichung



Hofmann<sup>1)</sup> erhielt bekanntlich bei Behandlung des Allophansäureäthers mit Anilin das diphenylirte Biuret und konnte auch bei Anwendung verschiedener Verdünnungsmittel nicht zu dem monophenylirten Körper gelangen.

Unsere Verbindung verhielt sich in gleicher Weise.

Beim Erwärmen mit Anilin sowohl direct, als auch in alkoholischer Lösung, trat sofort Mercaptangeruch auf, dem sich jedoch schon nach einigen Augenblicken Ammoniakgeruch zumischte, ein Beweis, dass diphenylirtes Product gebildet wurde.

In der That schied sich bei dem Erkalten ein Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist die von Hofmann beschriebenen Eigenschaften zeigte. Schmelzpunkt  $210^\circ$ .

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

0,074 Grm. Substanz gaben  $0,1778 CO_2 = 0,0484 C$   
 $0,042 H_2O = 0,00466 H$   
 entspricht: 65,4 p.C. C und 6,2 p.C. H.

		Berechnet	Gefunden
C <sub>14</sub>	168	65,88	65,4
O <sub>2</sub>	32	12,55	—
N <sub>3</sub>	42	16,48	—
H <sub>13</sub>	18	5,09	6,2
	255	100,00	

Der zu hohe Wasserstoffgehalt lässt sich wohl durch die geringe Menge Substanz, welche zur Verfügung stand, entschuldigen.

Die Reaction war also genau wie bei dem Allophan-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 4.

säureäther verlaufen. Hiernach scheinen die Gruppen  $\text{CONH}_2$  und  $\text{COSC}_2\text{H}_5$  gleich leicht aus der Verbindung auszutreten, weshalb sie in derselben wahrscheinlich eine analoge Stellung einnehmen. Demnach dürfte wohl die Formel  $\text{NH} \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{COSC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  die geeignetste sein, um die Constitution des besprochenen Körpers auszudrücken.

## Ueber Nitrocarbol;

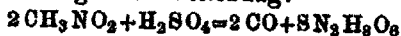
von

R. Preibisch.

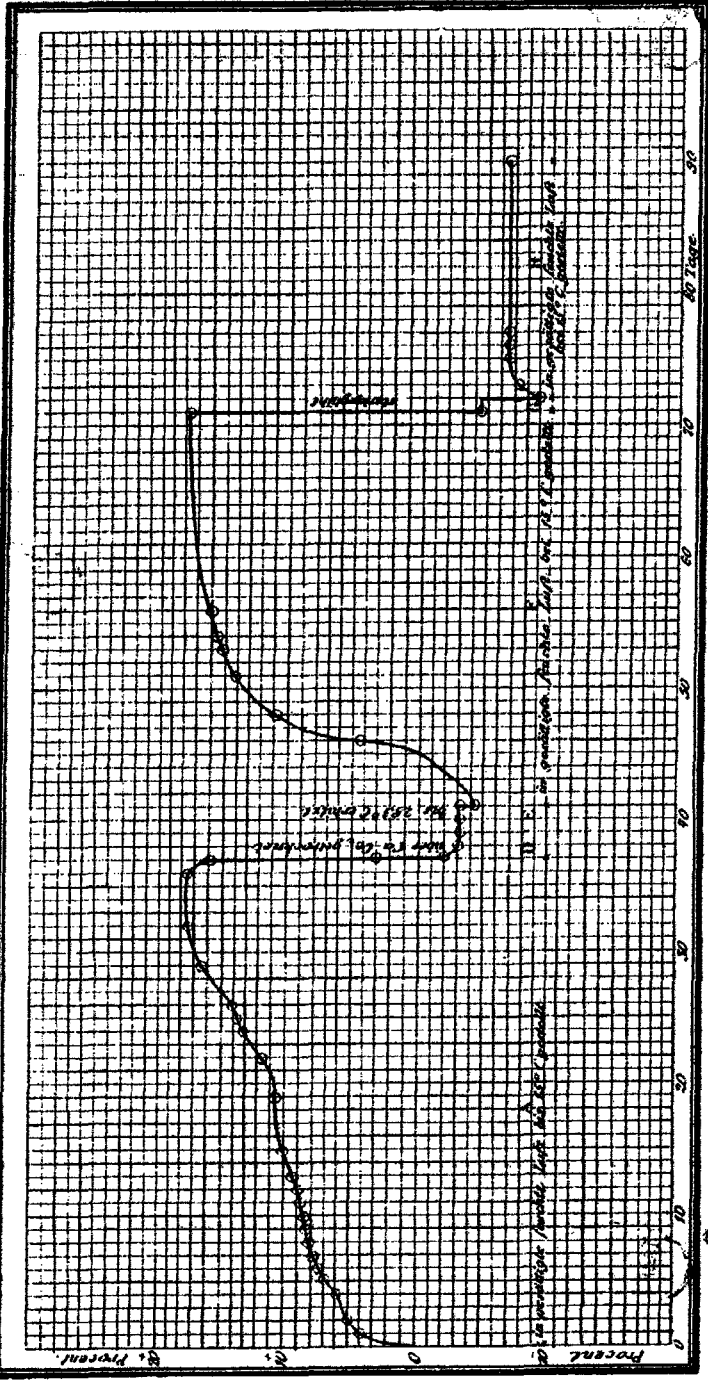
(Vorläufige Mittheilung.)

Herr Victor Meyer hat in der oben erschienenen Nummer (15) der Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft S. 1169, über das Verhalten des von ihm entdeckten Nitroäthans gegen Schwefelsäure Mittheilungen gemacht. Das veranlasst mich meinerseits schon jetzt zu berichten, dass ich während des letzten Sommers im Laboratorium des Herrn Professor Kolbe mit dem homologen Nitrocarbol eine Reihe von Versuchen angestellt habe, deren Ergebnisse ich in Kurzem ausführlich in diesem Journal veröffentlichen werde.

Als ein bemerkenswerthes Resultat erachte ich die Beobachtung über die Veränderung, welche das Nitrocarbol durch Schwefelsäure erfährt. Der Process verläuft sehr glatt im Sinne folgender Gleichung:



d. h. zwei Moleküle Nitrocarbol vereinigen sich mit einem Molekül Schwefelsäurehydrat, unter Ausgabe allen Kohlenstoffs als Kohlenoxyd, zu der Verbindung:  $\text{SN}_2\text{H}_2\text{O}_6$ , welche nicht nur die Zusammensetzung des schwefelsauren Hydroxylammons:  $(\text{SO}_2) \begin{matrix} \text{O}(\text{H}_2\text{HO})\text{N} \\ \text{O}(\text{H}_2\text{HO})\text{N} \end{matrix}$  hat, sondern auch in allen Eigenschaften damit übereinstimmt.



Die Kurve zeigt die Abhängigkeit der M.-Zahl von der prozentualen Menge des Substrats. Die Kurve steigt bis zu einem Sättigungspunkt bei ca. 70% an und steigt dann wieder an. Die Kurve zeigt die Abhängigkeit der M.-Zahl von der prozentualen Menge des Substrats. Die Kurve steigt bis zu einem Sättigungspunkt bei ca. 70% an und steigt dann wieder an.