



CPm 127

PRAKTISCHE

C H E M I E

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIERT

von

HERMANN KOLBE.

BAND 9.



LEIPZIG, 1874.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



INHALT des neunten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(31. Januar.)

Seite

G. Delitsch: Ueber eine neue Synthese des Guanidins	1
J. Volhard: Ueber einige Derivate des Sulfoharnstoffs	6
E. Budde: Ueber die Abweichungen der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, vom Mariotte'schen Gesetz	30
Egidio Pollacci: Eine neue Reaction auf jodsaure Salze	47

Zweites und drittes Heft.

(28. Februar.)

Seite

F. A. Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen und die ihn begleitenden Mineralien	49
Dr. F. Wibel: Die Constitution des Knochenphosphates, insbesondere die Existenz und Bildung einer basischen Verbindung: $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + x\text{CaO}$	113
Anton Weddige: Ueber einige schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure	132
E. Carstanjen: Synthese des Oxaluramids (Oxalan) (Vorläufige Mittheilung)	142

Viertes und fünftes Heft.

(31. März.)

	Seite
G. Wiedemann: Ueber die Bindungsverhältnisse der Basen und Säuren.....	145
Dr. Jul. Donath: Ueber die bei der sauren Reaction des Harns betheiligten Substanzen.....	172
W. Stein: Ueber die Entleuchtung der Flammen durch Stickstoff und andere Gase	180
O. Bach: Ueber den Nachweis von Aloë und ähnlichen Bitterstoffen	188
Rud. Boettger: Ueber Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff über-sättigten Palladiumbleches	193
Troost und Hautefeuille: Notiz über Palladiumwas-serstoff	199
Dr. R. Schenk: Ueber Viertel-Phosphornickel	204
R. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze	209
J. Volhard: Ueber eine neue Methode der maassanalyti-schen Bestimmung des Silbers	217
Dr. D. Macaluso: Untersuchungen über die galvanische Polarisation durch Chlor und Wasserstoff.....	225
L. Henry: Untersuchungen über Derivate des Glycerins	231
Theodor Petersen: Zur Kenntniss der triklinon Feld-spathe	237
A. Gawalovski: Ueber bequemes Pulvern von chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden.....	240

Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(30. April.)

	Seite
Ernst Schmidt: Beiträge zur Kenntniss des Anthracens und Chrysens	241
Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. Wiedemann:	
I. F. Salomon: Einige Bemerkungen über den Zu-sammenhang der Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure	290
II. Derselbe: Ueber Isocyankohlensäureäther	298

	Seite
III. P. Kretzschmar und F. Salomon: Ueber die Einwirkung von Chloriden auf Amide.....	299
IV. R. Conrad: Darstellung des Succinylidharnstoffs	300
L. Carius: Ueber glycolsaurer Calcium	303
H. Laspeyres: Mittheilung über künstliche Antimon-krystalle	305
Peter Griess: Ueber die Entschwefelung der Schwefel- harnstoff-Benzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid).....	315
Ernst Schulze und A. Urich: Ueber die Zusammensetzung des Wollfett's (zweite Abhandlung).....	321
G. Wiedemann: Ueber die Dissociation der wasserhaltigen Salze.....	328
A. E. Nordenkiöld: Ueber kosmischen Staub, der mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche herabfällt.....	356
R. Fresenius: Chemische Untersuchung der warmen Mineralquelle im Badhaus der Königlichen Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden.....	368
O. Bach: Untersuchung der Kirchhofbrunnenwässer Leipzigs	374
G. Grimeaux: Ueber den Oxalursäureäthyläther und das cyanursaure Oxamethan	380
W. Stein: Zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser (erster Theil)	383

Neuntes und zehntes Heft.

(15. Juni.)

	Seite
A. C. Oudemans jr.: Ueber die Podocarsäure.....	385
R. Fresenius: Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens	454
L. Henry: Ueber Schwefelcyankohlensäure und ihre Derivate.....	464
Dr. Carl Aeby: Ueber das basische Knochenphosphat...	469
L. Henry: Untersuchungen über Glycerinderivate.....	476





Ueber eine neue Synthese des Guanidins¹⁾;

von

G. Delitsch.

Seit längerer Zeit bin ich mit der Untersuchung der Produkte beschäftigt, welche bei der Einwirkung von Chlor-kohlensäureäther auf Sulfoharnstoff und Rhodanammonium entstehen. Ich erwartete, in ersterem Falle einen geschwefelten Allophansäureäther von der Zusammensetzung NH_3
 GS $\text{NH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$, analog der Bildung von Allophansäure-
äther aus Harnstoff, in letzterem Rhodankohlensäureäther
 CO OC_2H_5 , neben Salzsäure, bezüglich Chlorammonium zu
erhalten; in beiden Fällen entsprach das Resultat den Er-
wartungen nicht, oder doch nur unvollständig. Bei der
Einwirkung von Chlor-kohlensäureäther auf Sulfoharnstoff
bildet sich unter starker Erwärmung ein gut krystallisiertes
Anlagerungsproduct aus gleichen Molekülen der ange-
wendeten Körper dessen Zersetzungspunkte ziemlich
complicirt sind. Aus Rhodanammonium scheint sich zwar
Rhodankohlensäureäther zu bilden, worauf wenigstens die

¹⁾ Dr. Delitsch hat das Hauptergebniss seiner Versuche schon Bd. 8, S. 240 durch eine vorläufige Mittheilung zur Kenntniß gebracht. Als diese Mittheilung sich eben im Druck befand, erhielt ich von Professor Volhard aus München eine briefliche Mittheilung von seinen neueren, sehr interessanten Arbeiten über Harnstoffe, aus der ich sah, dass Volhard und Delitsch bezüglich der Bildung von Guanidin aus Rhodanammonium zu gleicher Zeit dieselben Beobachtungen gemacht haben. Da jetzt von Beiden die ausführlicheren Mittheilungen ihrer Versuche mir zugegangen sind, so bringe ich dieselben hinter einander zum Abdruck.

H. K

2. Delitsch. Ueber eine neue Synthese des Guanidins.

reichliche Salmiakausscheidung und die Reaktionen des frisch gebildeten Aethers schliessen lassen, die Unbeständigkeit des letzteren aber machte mir bisher die Reinigung und Analyse unmöglich. Die Zerzeulungsprodukte desselben haben mit den aus oben erwähntem Anlagerungsprodukt erhaltenen grosse Aehnlichkeit, und hoffe ich, in kurzer Zeit über diese Körper Näheres mittheilen zu können.

Zu diesen Versuchen stellte ich grössere Mengen Sulfoharnstoff dar, den ich nach Reynold's Methode leicht erhielt; hierbei fiel mir indoss ein Umstand auf der mich für einige Zeit von meiner eigentlichen Arbeit ablenkte. Ich erhitzte das Rhodanammonium etwas zu hoch und erhielt aus der gesättigten Lösung beim Erkalten neben einer nur geringen Menge Sulfoharnstoff einen in dünnblättrigen, biegsamen grossen Krystallen anschiesenden Körper, welcher die Rhodanreaktion sehr scharf zeigte, mit Natronlauge in der Kälte aber kein Ammoniak entwickelte. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0,491 Grm. Substanz mit chroms. Blei verbrannt gaben 0,374 Kohlensäure und 0,229 Wasser.
- II. 0,426 Grm. Substanz mit chroms. Blei verbrannt gaben 0,319 Kohlensäure und 0,199 Wasser.
- III. 0,2705 Grm. Substanz mit chroms. Blei verbrannt gaben 0,207 Kohlensäure und 0,135 Wasser.
- IV. 0,178 Grm. Substanz nach Carius mit siedender Salpetersäure und chroms. Kali auf 230° erhitzt, gaben 0,362 BaSO₄, entsprechend 0,0497 Schwefel.

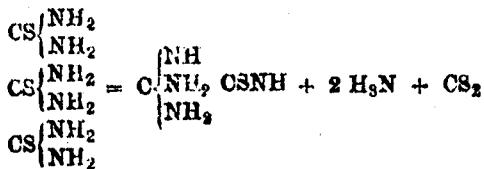
In 100 Theilen

	berechnet		gefunden		
			I. u. IV	II.	III.
C ₂	24	20,84	20,77	20,04	20,89
H ₆	6	5,07	5,18	5,19	5,54
S	32	27,13	27,02	—	—
N ₄	56	47,46	—	—	—
		100,00			

Nach der Analyse und den erwähnten Reactionen unterlag es kaum einem Zweifel, dass der schön krystallisierte Körper rhodanwasserstoffsäures Guanidin sei, zur

Bestätigung wurde der Versuch wiederholt. In einen Kolben wurde Rhodanammonium im Oelbade auf etwa 220° erhitzt, die entweichenden gasförmigen Produkte durch eine gekühlte Vorlage mit wenig Wasser geleitet. Ströme von Ammoniak, welches nicht absorbirt wurde, entwichen, eine beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff sammelte sich am Boden der Vorlage. In Folge secundärer Bildung traten die charakteristischen Krystalle des von Zeise beschriebenen trisulfocarbonsauren Ammoniaks auf, auch liess sich nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung dieses Salzes in der Vorlage Rhodanammonium nachweisen.

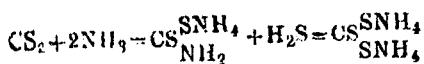
Der Process, nach welchem die Bildung des Rhodanguanidins vor sich geht, scheint folgender¹⁾ zu sein:



¹⁾ So eben geht mir eine Abhandlung aus den Sitzungsberichten der physikalisch-chemischen Classe der Akademie der Wissenschaften in München zu, worin Herr Professor Velhard gleichfalls über die Bildung von Rhodanguanidin aus Rhodanammonium berichtet. Derselbe erklärt die Bildung des Rhodanguanidins durch folgende Gleichung:



nimmt also die Bildung des Zeise'schen Salzes als primär und haupt geschlich an. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschliessen. Die oben angeführte Bildungsgleichung des Rhodanguanidins lässt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig, die entweichenden Produkte sind Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, der Gewichtsverlust spricht gleichfalls für die obige Annahme, da der theoretische Gewichtsverlust 48.2% betragen würde, und endlich hat das Auftreten von sulfocarbaminosaurem und trisulfocarbonsaurem Ammoniak durchaus nichts Be fremdet des, da sich dasselbe bei der Berührung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak bildet.

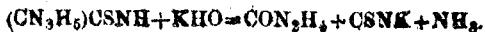


4 Delitsch: Ueber eine neue Synthese des Guanidins.

Nach zweistündigem Erhitzen des Rhodanammoniums auf 190°—200° beträgt der Gewichtsverlust etwa 50%; in der Schmelze fanden sich nur noch geringe Mengen von Sulfoharnstoff und Rhodanammonium.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt und durch Umkristallisiren gereinigt. Zur Prüfung auf die Reinheit des Rhodanguanidin gewährt Thalliumoxydösung ein vor treffliches Mittel. Die geringsten Spuren von Sulfoharnstoff, welche hartnäckig anhängen, geben damit schwarze Flocken von Schwefelthallium, während reines Rhodanguanidin weisses Rhodanthallium fällt, das sich beim Erhitzen klar löst und nach dem Erkalten das Gefäss mit farblosen, metallisch glänzenden Nadeln erfüllt.

Das Rhodanguanidin bildet grosse farblose, biegsame Krystallblätter, von eigeathümlichem Fettglanz; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 118° und kann bis 150° ohne Zersetzung erhitzt werden. Bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Ammoniak-entwickelung, und Melam bleibt zurück. Das geschmolzene Rhodanguanidin erstarrt in glänzenden Krystallen. Durch nicht zu concentrirte Natronlauge wird das Rhodanguanidin nicht, oder doch erst nach langer Zeit angegriffen; Kalilauge entwickelt schon in der Kälte reichliche Mengen von Ammoniak. Es entsteht zunächst Harnstoff, neben Rhodankalium und Ammoniak:



Durch weiteres Einwirken von Kalilauge zerfällt der Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure.

Durch Mineralsäuren kann die Rhodanwasserstoffäsüre nicht direkt ersetzt werden, da sich Zersetzungsprodukte bilden, welche sich auch durch wiederholtes Eindampfen, Ausziehen und Filtriren nicht entfernen lassen. Ich behandelte darum das Rhodusalz in concentrirter Lösung mit salpetersaurem Kali, wobei salpetersaures Guanidin und Rhodankalium entsteht, dampfte zur Trockne ein und zog mit heißem Alkohol aus. In kaltem Alkohol ist das salpetersaure Guanidin sehr löslich, so dass ich nach

Delitsch: Ueber eine neue Synthese des Guanidins. 5

dem Abpressen und einmaligem Umkristallisiren dasselbe völlig rein erhielt. Es wurde mit Salzsäure eingedampft und mit Platinchlorid in wässriger Lösung versetzt. Nach mässiger Concentration der Lösung schossen die charakteristischen, orangegelben Nadeln des Platindoppelsalzes an, welche abgepresst, getrocknet und der Analyse unterworfen wurden.

1,1085 Grm. Substanz gaben 0,413 Grm. Platin.

Die Formel $(CN_3H_6Cl)_2PtCl_6$ verlangt 37,32%, gefunden 37,53%.

Durch Behandeln des rhodanwasserstoffsauren Salzes mit Kupfervitriollösung erhält man leicht das schwefelsaure Guanidin, welches nach Ausfällen der Schwefelsäure durch Barytwasser Guanidin liefert. Die Eigenschaften dieser Base sind schon von Hofmann genügend beschrieben; es ist äusserst schwierig, das Guanidin völlig rein zu erhalten, da es mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht. Man versetzt darum einfacher mit einem Ueberschuss von Barytwasser, leitet Kohlensäure bis zur vollständigen Sättigung ein und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand ist reines kohlensaurer Guanidin, welches ein bequemes Material zur Darstellung aller andern Salze darbietet. Es krystallisiert in Formen des regulären Systems und ist äusserst leicht löslich in Wasser. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkohol als Krystallpulver ausgeschieden.

Die Salze des Guanidins zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, sowie durch ihre grosse Löslichkeit aus. Sie sind farblos, wenn die Säure farblos ist.

Das salzaure Guanidin krystallisiert regulär und ist sehr zur Bildung salmiakartiger Verastellungen geeignet.

Das salpetersaure Guanidin ist von den Guanidinsalzen, die ich bis jetzt dargestellt habe, am schwersten löslich, macht aber immer, besonders in heißem Wasser, noch auf das Prädikat „leicht löslich“ Anspruch. Es krystallisiert in zarten weissen Krystallschuppen, welche oft zu langen

6. Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs.

blattähnlichen Gefügen aneinander gelagert sind und sich unter dem Mikroskop in zahllose Tetraeder mit abgestumpften Ecken auflösen.

Das schwefelsaure Salz ist noch leichter löslich als die übrigen und erstarrt erst beim völligen Verdunsten seiner Lösung.

Besonders schön krystallisiert noch das chromsaure Guanidin, welches gedrungene, dunkel orangefarbene, glänzende Prismen bildet, welche treppenförmig übereinander gelagert sind.

Ich hoffe, in nächster Zeit ausführlicher über eine Reihe von Guanidinsalzen berichten zu können, besonders über das cyansaure Guanidin, welches zweifelsohne zum Guanidinharnstoff führt und mit dessen Darstellung ich jetzt beschäftigt bin. Die Darstellung des Rhodanguanidins aus Rhodanammonium ist für die nähere Kenntniss des Guanidins, dieser bisher noch so wenig untersuchten Base von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, da sie uns in den Stand setzt, das bisher äusserst kostspielige Material in jedem beliebigen Quantum ohne Mühe und bedeutende Kosten darzustellen.

Ueber einige Derivate des Sulfoharnstoffs¹⁾;

von

J. Volhard.

1. Senfölessigsäure.

Vor einigen Monaten beschrieb ich in einer kurzen Notiz²⁾ eine Verbindung, welche durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff entsteht, den Glycolylsulfoharnstoff oder das Sulfhydantoin. Ich hatte die

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der mathem.-phys. Classe der Bayer. Akademie der Wissenschaften. 3. Januar 1874. 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 383.

Versuche, welche zur Darstellung dieses Körpers führten, unternommen, indem ich nach den Untersuchungen A. W. Hofmann's über das Verhalten der Sulfoharnstoffe gegen Metalloxyde erwartete, dass ein in das Radical der Essigsäure eingeführter Sulfoharnstoffrest durch Entschwefelung in einen Cyanamidrest oder bei Gegenwart von Ammoniak in einen Guanidinrest übergehen würde. Ich hoffte, so synthetisch die schon so vielfach erörterte Frage nach der Constitution des Glycoeyamins und Kreatins, sowie einiger Harnsäurederivate zur Entscheidung zu bringen.

Die Untersuchung der Entschwefelungsproducte des Glycolylsulfoharnstoffs bot jedoch unerwartete Schwierigkeiten, die zu überwinden mir noch nicht gelungen ist. Wohl wird beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Quecksilberoxyd oder -cyanid, mit Silberoxyd, mit Kupferoxyd und Ammoniak Schwefelmetall gebildet, die völlige Entschwefelung vollzieht sich aber nur schwierig und ist von Oxydationswirkungen begleitet, da neben Schwefelmetall auch Metall oder Oxydul ausgeschieden wird. Die Producte der Entschwefelung sind schmierige Massen deren Zusammensetzung ich noch nicht zu entwirren vermochte.

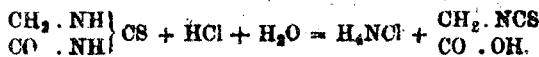
Um gleichzeitige Oxydationswirkung auszuschliessen, wendete ich zur Entschwefelung schweflige Säure an. Ich erhitzte Glycolylsulfoharnstoff mit einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefriger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 130—150°. Dabei wird allerdings Schwefel ausgeschieden; die Menge desselben erreichte jedoch nie die der Rechnung nach bei völliger Entschwefelung zu erwartende, auch bildete sich viel Schwefelsäure und die Lösung enthielt reichlich Ammoniaksalz.

War mit schwefriger Säure nur kurze Zeit erhitzt worden, so trat beim Erkalten, auch wenn eine Ausscheidung von Schwefel noch nicht statt gefunden hatte, eine so reichliche Krystallabscheidung ein, dass die Flüssigkeit nahezu erstarrte. Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit enthielt reichlich Ammoniaksalz, während die Krystalle sich als schwefelhaltig erwiesen.

Der nämliche Körper, ausgezeichnet durch grosse Kry-

8 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs.

stallisationsfähigkeit, wird nicht allein durch schweflige Säure, sondern durch Einwirkung aller Säuren aus Glycolylsulfoharnstoff erzeugt; er bildet sich aus letzterem ausserordentlich leicht. Es genügt, die wässrige Lösung des salzauren Glycolylsulfoharnstoffs während einiger Zeit im Sieden zu erhalten, um allen Glycolylsulfoharnstoff in diesen neuen Körper überzuführen. Die Zersetzung, welche der Glycolylsulfoharnstoff unter diesen Umständen erfährt, ist die nämliche, welche die Amide unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren zu erleiden pflegen, nämlich Ausscheidung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser oder Austausch von Amid gegen Hydroxyl:



Der neue Körper ist mithin eine Essigsäure, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das dem Sulfocyan isomere Radical der Senföle ersetzt ist und wird daher zweckmässig als Senfölessigsäure bezeichnet.

Bei der Analyse der Senfölessigsäure wurden folgende Zahlen erhalten:

0,3805 Grm. mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3880 Kohlensäure und 0,0948 Wasser.

0,3766 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben eine Ammoniakmenge, welche 4,8 Co. Normaloxalsäurelösung sättigte, entsprechend 0,0672 Stickstoff.

0,1237 Grm. mit Salpeter und Kalihydrat verbrannt gaben 0,2514 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0548 Schwefel.

In 100 Theilen:

	berechnet	gefunden
C ₃	36	30,76
H ₂	8	2,56
N	14	11,56
S	32	27,85
O ₂	32	27,35
		100

Die Senfölessigsäure ist in heissem Wasser äusserst leicht löslich, schwer in kaltem. Sie krystallisiert in grossen, weissen, an den Rändern farblosen und durchsichtigen Blättern von rhombischer Gestalt. Sie schmilzt und be-

ginnt zu sublimiren schon unterhalb der Temperatur des siedenden Wassers. Sie zeigt saure Reaction.

Die Senfölessigsäure bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff in beträchtlicher Menge, wenn man der Mischung etwas Wasser zusetzt. Ihre Darstellung ist daher sehr einfach.

Eine Mischung von 104 Grm. Monochloressigsäure, 78 Grm. Sulfoharnstoff und 100 Cc. Wasser wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter Umrühren gelinde erwärmt. Sobald sich alles gelöst hat beginnt die Flüssigkeit stark zu rauchen. Man nimmt jetzt die Schale vom Wasserbad weg und lässt sie ruhig stehen. Die Flüssigkeit geräth nach einigen Augenblicken in lebhaftes Sieden, dies hält kurze Zeit an, bis die Resection verüber ist. Beim Erkalten krystallisiren salzsaurer Glycolylharnstoff und sein erwähntes Zersetzungsp product gemeinschaftlich aus. Man lässt nicht völlig erkalten, sondern giesst die noch heiße Masse, sobald sie zu krystallisiren anfängt, in so viel kochendes Wasser, dass sie vollkommen gelöst wird. Die Lösung erhält man nun während einiger Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Kochen. Wenn eine etwas verdünnte Probe bei der Neutralisation mit Ammoniak keinen Niederschlag von Glycolylsulfoharnstoff mehr gibt, lässt man erkalten, wodurch eine reichliche Krystallisation von Senfölessigsäure erhalten wird. Die Mutterlauge enthält, wenn man nicht zuviel Wasser anwendete, nicht mehr viel davon. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wird die Verbindung sehr leicht vollkommen rein erhalten.

Mit der Untersuchung der Senfölessigsäure bin ich noch beschäftigt; ich hoffe in Kürze weitere Mittheilungen über diesen Körper machen zu können. Es verdient bemerk't zu werden, dass derselbe in seiner Zusammensetzung sich von einem noch sehr wenig untersuchten schwefelhaltigen Bestandtheil seltener Blasenconcretionen, dem Cystin, nur durch den Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff unterscheidet. Mit dem Cystin hat die Senf-

ölessigsäure die Eigenschaft gemein, beim Erhitzen der kalischen Lösung Schwefelkalium zu bilden. Auch zu dem Sarkosin, dem Zersetzungsp product des Kreatins, steht die Senfölessigsäure in einer gewissen Beziehung; es wäre nicht undenkbar, dass sie durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand unter Abspaltung von Schwefel vier Atome Wasserstoff aufnähme, um in Sarkosin überzugehen.

2. Sulfoharnstoff.

Für die Fortsetzung jener Untersuchung musste ich mir eine grössere Menge von Sulfoharnstoff darstellen. Bei dieser Arbeit machte ich einige Beobachtungen, deren Verfolgung mich zwar einerseits von dem eigentlichen Ziel der Arbeit etwas ablenkte, dafür aber andererseits reichlichen Ersatz gewährte durch Ergebnisse, welche an sich von hohem Interesse und mannigfacher Anwendung fähig, namentlich für die synthetische Untersuchung der Harnsäure und ihrer Derivate sowie der mit der Harnsäure in naher Beziehung stehenden thierischen Auswurfsstoffe eine nicht unerhebliche Wichtigkeit erlangen dürften.

Man erhält den Sulfoharnstoff nach Reynolds¹⁾, wenn das ihm isomere Rhodanammonium während etwa zwei Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt wird. Die auf 100° erkalte Schmelze wird mit dem gleichen Gewicht heissen Wassers behandelt und filtrirt. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer Masse feiner langer Nadeln von Sulfoharnstoff, die man von der Mutterlauge trennt und durch Umkristallisiren reinigt. Die Ausbeute ist nicht gross; ich habe sie nicht genau bestimmt, schätze sie aber auf kaum mehr als 15 p.C. des Rhodanammoniums.

Es fiel mir zunächst auf, dass die Ausbeute an Sulfoharnstoff durch längeres Erhitzen bei der gleichen Temperatur nicht vermehrt wird. Wenn die hohe Temperatur eine Umlagerung der elementaren Atome des Rhodanammoniums veranlasst, so sollte man denken, dass durch das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 226.

Fortwirken der gleichen Ursache zuletzt die ganze Menge des Rhodanals in den isomeren Körper umgewandelt werden müsste. Dies ist aber wie gesagt nicht der Fall. Ob man zwei oder fünf oder sechs Stunden die angegebene Temperatur erhält, die Ausbeute bleibt sich ziemlich gleich.

Diese auffällige Erscheinung findet eine Erklärung in dem merkwürdigen Verhalten des Sulfoharnstoffs bei hoher Temperatur. Erhält man nämlich Sulfoharnstoff während einiger Stunden bei $160-170^{\circ}$, so wird er in Rhodanammonium zurückverwandelt. Eine durch mehrstündigtes Erhitzen bei $150-170^{\circ}$ bereitete Schmelze enthält daher immer die beiden Körper, Sulfoharnstoff und Rhodanammonium, gleichgültig welchen von beiden Körpern man anfänglich anwendete. In dem gleichen Paraffinbad, dessen Temperatur zwischen 160 und 170° gehalten wurde, erhitze ich eine Anzahl von Reagirröhren, die mit je gleichen Mengen Rhodanammonium oder Sulfoharnstoff beschickt waren. Die Schmelzen wurden nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die Lösungen auf bestimmtes Volum gebraucht. Mittelst eines weiter unten zu beschreibenden Titrirverfahrens wurde sodann der Gehalt an Sulfoharnstoff in den verschiedenen Proben ermittelt. Die Schmelzen enthielten Sulfoharnstoff in Procenten der angewendeten trockenen Substanz:

aus Rhodanammonium

nach 1 stündigem Erhitzen 17,2

“ 2 “ “ 17,7

“ 3 “ “ 17,7

aus Sulfoharnstoff

nach 3 stündigem Erhitzen 84.

Offenbar ist der wechselseitige Uebergang des einen Körpers in den andern ein den Dissociations-Erscheinungen ähnlicher Vorgang: Wie bei diesen tritt wohl auch hier nach einiger Zeit ein Zustand des Gleichgewichts ein, bei welchem in der Zeiteinheit ebenso viel Rhodanammonium in Sulfoharnstoff, als Sulfoharnstoff in Rhodanammonium übergeht.

Es kommt übrigens noch ein Umstand hinzu, welcher die Anhäufung des Sulfoharnstoffs in der Schmelze verhindert, dies ist seine leichte Zersetzbarkheit. Man kann Rhodanammonium nicht schmelzen, ohne dass durch Zersetzung ein Gewichtsverlust stattfindet, und bei der Behandlung desselben in der angegebenen Weise beträgt der Gewichtsverlust, selbst wenn man die Temperatur nie über 160° steigen lässt, immer mindestens 3 p.C., bei 170° steigt er oft auf 5 und 6 p.C. Dieser Gewichtsverlust führt von einer Zersetzung des gebildeten Sulfoharnstoffs her. Er ist um so geringer, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Die von Reynolds angegebene Temperatur ist unnötig hoch. Es genügt zur Erzeugung des Sulfoharnstoffs, das Rhodansalz eben im Schmelzen zu erhalten.

Das Maximum des aus der Schmelze gewinnbaren Sulfoharnstoffs erfährt man annähernd, wenn man eine abgewogene Probe der erhaltenen Schmelze zerreibt und mit soviel kaltem Wasser anröhrt, als zu ihrer völligen Lösung nötig wäre, wenn sie nur aus Rhodanammonium bestünde, das ist etwa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes. Der Sulfoharnstoff bleibt zum grössten Theil ungelöst. Nach dem Absaugen der Lösung lässt man ihn auf einer Gypsplatte ausgebreitet trocken werden. Diese Behandlung der Schmelze ist auch bei grösseren Mengen dem von Reynolds angegebenen Verfahren vorzuziehen.

54 Grm. Rhodanammonium wurden in einem Kölben geschmolzen; dabei stieg die Temperatur während einiger Augenblicke bis 160° ; die Schmelze wurde dann 3 Stunden lang bei 135 bis 145° erhalten; beim Auflösen blieben 12 Grm. oder 22 p.C. Sulfoharnstoff.

23,5 Grm. Rhodanammonium 2 Stunden bei 170° erhitzt, hinterlassen 4,5 Grm. oder 19 p.C. Sulfoharnstoff.

Wird die von dem auskristallisierten Sulfoharnstoff abgesaugte Mutterlauge etwas eingedampft, so liefert sie beim Erkalten und längerem Stehen noch eine weitere Krystallisation von Sulfoharnstoff, die dem Aussehen nach sehr beträchtlich erscheint, da die langen Nadeln die Flüssigkeit so durchziehen, dass sie erstarrt. Wenn jedoch die Mutterlauge auf dem Trichter abgesaugt ist, so bleibt

so wenig zurück, dass eine besondere Verarbeitung nicht lohnt. Man kann die Mutterlauge, da sie mindestens noch zwei Drittel des angewendeten Rhodanammoniums enthält, auch geradezu bei gelinder Wärme entrocknen, entwässern und der ganzen Operation zur Gewinnung von Sulfoharnstoff von Neuem unterziehen. Ich habe das mit einer grösseren Menge von Rhodanammonium wirklich ausgeführt und die Mutterlauge immer wieder verschmolzen, bis aus der Schmelze kein Sulfoharnstoff mehr zu gewinnen war. Es ist dies jedoch eine äusserst unbequeme und durch Gestank belästigende Arbeit; dabei nimmt die Ausbeute an Sulfoharnstoff bald ab, das Produkt füllt stärker gefärbt aus und ist schwieriger zu reinigen, so dass es nicht lohnt, die Mutterlauge mehr als ein- oder höchstens zweimal auf Sulfoharnstoff zu verarbeiten, zumal sie eingetrocknet zur Darstellung vieler anderer wertvollen Präparate benutzt werden kann; sie lässt sich auf Guanidinsalze verarbeiten, auch ist der beim Calciniren bleibende Rückstand ein ausgezeichnetes und viel zu wenig geschätztes Material zur Bereitung von cyansaurem Kali, von Cyanursäure und manchen anderen interessanten Körpern.

Bezüglich der Reinigung des rohen Sulfoharnstoffs durch Umkrystallisiren ist Folgendes zu beachten. Aus der heißen concentrirten Lösung schiesst der Sulfoharnstoff beim Erkalten, auch wenn er fast ganz rein ist und mit Eisensalzen nur noch geringe Rhodanreaction zeigt, in Nadeln an, die zwar keine so voluminöse Masse bilden, wie die erste Krystallisation aus der Rhodanammoniumschmelze, auch nicht den schönen Seidenglanz zeigen, sondern aus an einander gereihten deutlich unterscheidbaren Würfelchen bestehen. In ihrem netzartigen Gewebe halten sie sehr viel Mutterlauge fest; aus der verdünnten Lösung dagegen, wenn diese auch ziemlich viel Rhodanammonium enthält, krystallisiert der Sulfoharnstoff in derben Krystallen der bekannten würfähnlichen Form, die leicht von der Mutterlauge getrennt und ohne grossen Verlust mit kaltem Wasser gewaschen werden können. (1 Theil Sulfoharnstoff braucht etwa 11 Theile kalten Wassers zur Lö-

14 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs.

sung). Beim Umkristallisiren ist es daher zweckmässiger, etwas verdünntere Lösungen längere Zeit zur Krystallisation stehen zu lassen und wiederholt mässig abzudampfen, als die Hauptmasse aus der stark eingedampften Lösung auf einmal zur Abscheidung zu bringen. Dem aus mehrfach eingedampften und wiederholt verschmolzenen Mutterlaugen erhaltenen Sulfoharnstoff sind in der Regel und namentlich wenn die Temperatur bei der Schmelze zu hoch gestiegen war, Melaminverbindungen beigemengt, von denen er durch blosse Krystallisation nicht zu trennen ist. Man erkennt deren Gegenwart durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des rohen Sulfoharnstoffs, welche eine krystallinische Ausscheidung von sehr schwer löslichem schwefelsaurem Melamin hervorruft. Dieselben werden entfernt, indem man der Lösung des Sulfoharnstoffs nach dem Eindampfen Essigsäure zusetzt, wodurch das Melamin in Lösung gehalten wird, während der Sulfoharnstoff auskrystallisiert.

Sulfoharnstoff verbindet sich nach Art des gewöhnlichen Harnstoffs mit den Salzen schwerer Metalle zu meist krystallinischen, manchmal auch eigenthümlichen ölichen Doppelsalzen. Reynolds hat Doppelsalze mit Gold-, Platin-, Quecksilber- und Silbersalzen beschrieben. Ähnliche Verbindungen erhält man mit Kupfer-, Zink-, Thallium- und Cadmiumsalzen. Frisch gefälltes Chlorsilber löst sich in einer warmen Auflösung von Sulfoharnstoff, die mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert ist, mit grosser Leichtigkeit auf. Beim Erkalten krystallisiert eine Verbindung von Sulfoharnstoff mit Chlorsilber in schönen, glänzenden, weissen Nadeln. Möglicherweise liesse sich diese Eigenschaft des Sulfoharnstoffs, Chlorsilber aufzulösen, in der Photographie verwerthen. Man schreibt allgemein das allmäthliche Verderben der nach dem gewöhnlichen Verfahren erzeugten Papiercopien einem durch Auswaschen nicht vollständig entfernten Rückhalt von unterschwefelsaurem Natron zu. Durch Anwendung des Rhodanammoniums, welches ebenfalls die Fähigkeit besitzt, Chlorsilber zu lösen, glaubte man diesen Missstand beseitigt und vol-

lige Haltbarkeit der Bilder erreicht zu haben. Doch stellten sich seiner Verwendung zum Fixiren andere technische Schwierigkeiten entgegen, so dass man davon wieder zurückgekommen ist. Es wäre wohl möglich, dass der Sulfoharnstoff, der sich vor dem Rhodanammonium durch Luftbeständigkeit und Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren auszeichnet, als Ersatz für das Natronhyposulphit sich geeignet erwiese, zumal seine Eigenschaft, mit Goldchlorid, Platinchlorid und anderen schweren Metallsalzen lösliche Doppelsalze zu bilden, vielleicht gestatten würde, das Fixiren und Tonen der Bilder in einer einzigen Operation zu vereinigen.

Das Schwefelcyanammonium war, so lange es in der Photographie ausgedehnte Anwendung fand, ausserordentlich billig; man bezahlte das Pfund des reinen Salzes mit 10 bis 12 Sgr.; jetzt wird es bei geringem Begehr wohl nicht mehr im Grossen fabricirt und ist daher beträchtlich theurer. Eine Verwendung in grösseren Mengen würde aber sicherlich den Preis wieder auf den früheren Stand zurückführen, so dass in dieser Hinsicht der technischen Verwendung des Sulfoharnstoffs ein Hinderniss wohl nicht im Wege stünde.

3. Guanidin.

Bei der fortgesetzten Verarbeitung der Rhodanammoniummutterlaugen auf Sulfoharnstoff nahm die Ausbeute an Sulfoharnstoff rasch ab und schliesslich könnte aus der Schmelze Sulfoharnstoff gar nicht mehr erhalten werden, obwohl sich die Lösung ganz wie eine Rhodanammoniumlösung verhielt, mit Alkalien reichlich Ammoniak entwickelte und mit Eisensalzen höchst intensive Rhodan-reaction gab. Um die Natur des rückständigen Salzgemisches zu erforschen, wurde die Lösung etwas eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die anschliessenden Krystalle gaben sich schon durch ihr äusseres Ansehen als ganz verschieden von Sulfoharnstoff wie von Rhodanammonium zu erkennen: breite, sehr dünne, stark glänzende, biegsame Krystallblätter, die sich nach dem Trocknen fettig

anfühlten, leichter schmelzbar als Sulfoharnstoff, in Wasser äusserst leicht löslich aber doch nicht zerflüssiglich wie Rhodansammonium. Der neue Körper wurde als Rhodansalz einer sehr stickstoffreichen Basis erkannt. Um die Basis dieses Salzes abzuscheiden, wurde die wässrige Lösung des Salzes mit schwefelsaurem Silber zersetzt; das so erhaltenen schwefelsaure Salz durch Acetbaryt von Schwefelsäure befreit, gab eine stark alkalische Lösung, die auch nach langem Kochen und Eindampfen ihre alkalische Reaction behielt, in concentrirtem Zustand ätzende Eigenschaften zeigte Kohlensäure aus der Luft anzug und nach Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und hinlänglichem Eindampfen ein im schönen Quadratoaedern anschliessendes kohlensaures Salz lieferte. Letzteres löste sich leicht in Wasser nicht in Alkohol. Das salzaure Salz leicht löslich in Alkohol, auch nach Zusatz von Aether, gab mit Platin und mit Goldchlorid schön krystallisirende Doppelsalze. Nach diesen Eigenschaften und der Entstehungsweise des Körpers konnte die Basis dieses Salzes nichts anderes sein als Guanidin. Dies wurde auch durch die Säurebestimmung im Rhodanat, die Bestimmung des Gold- und Platингehaltes der Doppelsalze, sowie durch Bestimmung des Stickstoffes im kohlensauren Salz bestätigt¹⁾.

I. Rhodanwasserstoffsaures Salz.

0,3876 Grm. des mehrfach aus Weingeist umkristallirten und bei 124° geschmolzenen Salzes brauchten zur völligen Auflösung des Rhodans als Rhodansilber 29 Cm. ^{1/2} ro. Silberlösung, woraus sich berechnet Rhodanwasserston 0,711, entsprechend 50,5 p.C. Das rhodanwasserstoffsaure Guanidin besteht auf Hälfte seines Gewichtes aus Rhodanwasserstoff.

II. Platinsalz; zur Analyse wurden Proben von drei nach einander aus der gleichen Lösung anschliessenden

¹⁾ Herr Prof. Kolbe, dem ich am 21. December 1873 diese Beobachtung mittheilte, schreibt mir, dass in seinem Laboratorium Herr Delitsch die Bildung von Rhodanguanidin aus Rhodansammonium gleichfalls beobachtet habe und in dem nächsten Heft des Journals für praktische Chemie eine vorläufige Notiz darüber erscheinen werde.

Krystallisationen 1, 2 und 3 verwendet. Die Krystalle werden an der Luft blind, wie wenn sie verwitterten, erwiesen sich aber wasserfrei. Substanz bei 100° getrocknet.

1)	Substanz	0,4935;	Platin	0,1829;	in 100 Theilen	57,03.
2)	"	0,1686;	"	0,062;	" "	86,77.
3)	"	0,229;	"	0,0855;	" "	57,33.

Berechnet für $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$ „ „ „ 57,2.

III. Goldsalz. Glänzende, gelbe, flache Nadeln, von zwei verschiedenen Darstellungen, bei 103° getrocknet.

Substanz	0,1932;	Gold	0,0083;	in 100 Theilen	56,87.
"	0,8607;	"	0,1775;	" "	49,21.

Berechnet für $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ „ „ „ 49,4.

IV. Kohlensäures Salz, wasserfrei, bei 100° getrocknet.

0,2484 Grm. gaben 102 Grm. feuchtes Stickgas bei 10° und 720 Mm. Barometerstand = 0,12313 Stickstoff oder 46,65 p.C.; berechnet 46,7 p.C.

Nachdem die Natur des aus den Mutterlaugen des Sulfoharnstoffs erhaltenen Salzes erkannt war, musste sich sofort der Gedanke aufdrängen, die Zersetzung des Rhodiammoniums oder des Sulfoharnstoffs zur Darstellung des durch Zusammensetzung und Eigenschaften, sowie durch seine Beziehungen zu den stickstoffhaltigen Producten des thierischen Stoffwechsels so ausserordentlich interessanten Guanidins zu benutzen. Denn alle bis dahin bekannten Methoden der Darstellung dieses Körpers sind sowohl sehr kostspielig als schwierig in der Ausführung. Die Zersetzung des Guanins, durch welche Strecker¹⁾ das Guanidin entdeckte, kann als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommen, ebensowenig die schöne Synthese, die man Erlenmeyer²⁾ verdankt. Zur Umwandlung des Chlorpikrins in Guanidin nach Hofmann³⁾ sind Apparate erforderlich, die nicht jedem zu Gebote stehen. Die Umsetzung des Jodeyans mit alkoholischem Ammoniak endlich, durch welche neuerdings Bannow⁴⁾ Guanidin er-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 159

²⁾ Dasselbst 148, 253.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1, 145.

⁴⁾ Dasselbst 4, 161.

18 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs.

hielt, leidet gleichfalls an dem Missstand, dass sie in hermetisch verschlossenen Gefässen vorgenommen werden muss, und hat noch den weiteren Nachtheil, dass nicht allein die Preise der Materialien, sondern auch deren Atomgewichte sehr hoch sind.

Meine Versuche zur Darstellung von Guanidin aus Rhodanammonium hatten ein so vollständig befriedigendes Ergebniss, dass man nunmehr diesen Körper mit geringer Mühe und kaum nennenswerthen Kosten in jéder beliebigen Menge gewinnen kann.

Ich habe bereits erwähnt, dass das Rhodanammonium, wenn es einige Zeit im Schmelzen erhalten wird, immer einen Gewichtsverlust erleidet. Die Grösse dieses Verlustes ist bei gleichbleibender Temperatur abhängig von der Dauer des Erhitzen. Die Ursache desselben ist eben der Zersetzungsprocess, welchem das Rhodanguanidin seine Entstehung verdankt.

Bei fortgesetztem Erhitzen des Rhodanammoniums bei einer Temperatur, welche nicht höher ist, als die zu seiner Umwandlung in Sulfoharnstoff nöthige Temperatur, wird das Rhodansalz fast vollständig zersetzt, und der Menge nach das Hauptproduct dieser Zersetzung ist rhodanwasserstoffsaures Guanidin.

Erhitzt man Rhodanammonium¹⁾ in einer mit Vorlage

¹⁾ Zur Darstellung sowohl des Sulfoharnstoffs als des Rhodanguanidins habe ich Kolben und Retorten, in welchen das Rhodanammonium geschmolzen wurde, immer ohne Bad oder Drahtnetz über freiem Feuer erhitzt. Die primitivsten Gaskochapparate, die man kennt, sogenannte Ringbrenner leisten hiezu vortreffliche Dienste. Dieselben sind von äusserst einfacher Construction; sie bestehen aus einem $\frac{3}{4}$ zölligen schmiedeeisernen Gasleitungsrohr, das einerseits zu einem mit einer Anzahl feiner Löcher versehenen Ring von etwa 4 Cm. lichtem Durchmesser gebogen ist, andererseits durch Schlauch mit dem Gashahn in Verbindung steht. Der Ring kann concentrisch in einem weiteren Cylinder von Eisenblech, der das Kochgefäß trägt, in beliebiger Entfernung von dem Boden des letzteren durch eine an dem Rohr angebrachte Klemmschraube festgestellt werden. Diese vortrefflichen Apparate sind in den deutschen Laboratorien viel weniger bekannt als sie verdienen.

verbundenen Retorte, so sieht man, dass die Zersetzung schon beginnt, bevor noch der Schmelzpunkt desselben erreicht ist. Der obere Theil der Retorte erfüllt sich mit dicken, weissen Dämpfen, die sich als fast farbloses oder kaum gelblich gefärbtes krystallinisches Sublimat an die Glaswand anlegen. Bei fortgesetztem Erhitzen, selbst wenn die Temperatur von 160° nie überschritten wird, vermehrt sich allmählich die Menge des krystallinischen Sublimates, zugleich geht seine Farbe durch entschiedenes Gelb nach und nach in feuriges Orange über, und schliesslich findet man den ganzen Hals der Retorte, sowie die untere Hälfte der Vorlage mit einer dicken orangerothen Krystallkruste überzogen. Der Vorgang ist ziemlich der gleiche, ob man die Temperatur bei 170° erhält oder sie auf 180° steigert; bei $185-190^{\circ}$ etwa beginnt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff sich bemerklich zu machen, der in niedriger Temperatur nicht wahrzunehmen ist.

Es ist, wie gesagt, um das Rhodanammonium vollständig zu zersetzen, nicht nöthig, die Temperatur über 170° zu steigern und ich habe Grund zu glauben, dass bei dieser niederen Temperatur die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch muss dann das Erhitzen etwa 100 bis 120° Stunden fortgesetzt werden. Steigert man die Temperatur auf etwa $180-185^{\circ}$, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden.

Der Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus rhodanwasserstoffsaurem Guanidin.

Gasförmige Zersetzungspoducte treten, wenn die Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen gehalten wird, bei dieser Zersetzung des Rhodanammoniums nicht auf.

Das krystallinische Sublimat raucht, wenn man es an die Luft bringt, und verbreitet einen starken Schwefelammoniumgeruch. Trocken in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt sublimirt es nach Art des Camphers schon bei gewöhnlicher Temperatur und setzt sich in glänzenden, hellgelben, wohl ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen an die Glaswand an. Es löst sich leicht in kaltem Wasser mit rothgelber, bei starker Verdünnung etwas bräunlicher

20 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs.

Farbe. Beim Kochen wird diese Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast farblos und gibt dann mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction. Mit Salzsäure versetzt, wird sie milchig, wie wenn sich Schwefel ausgeschieden hätte, nach einiger Zeit sammeln sich am Boden rothbraune Oeltropfen an. Mit Zinkvitriol gibt die wässrige Lösung des rothen Sublates einen hellgelben, mit Bleisalzen einen rothen, mit Quecksilberchlorid bei starker Verdünnung einen bräunlich gelben, mit Silberlösung einen braunschwarzen Niederschlag. Alle diese Niederschläge verwandeln sich, wenn sie mit der Flüssigkeit, aus der sie entstanden, erwärmt werden, in die entsprechenden Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff. Durch diese Reactionen wird das orangefarbige Sublmat als Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, sulfokohlensaures oder trisulfocarbonsaures Ammoniak, als das rothwerdende Salz Zeise's gekennzeichnet.

Der Verlauf der Zersetzung des Rhodammoniums wird durch die Natur der beiden, dabei fast ausschliesslich entstehenden Zersetzungspredkte, nämlich des Guanidinsalzes und des Ammoniumsulfocarbonates, vollständig erklärt. Sie verläuft im Sinn der folgenden Gleichung

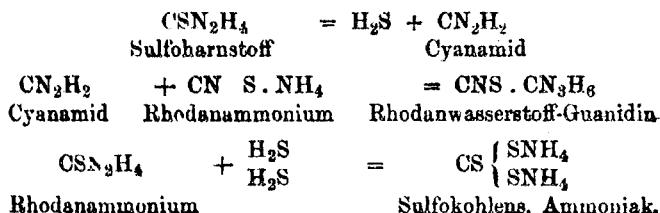


Dieser Gleichung entspricht ein Gewichtsverlust des Rhodammoniums von 37,9 p.C. Bei den besseren Schmelzen, die durch 15--20 stündiges Erhitzen auf etwa 185° erhalten waren, wurde ein Gewichtsverlust von 34 bis 38 p.C. gefunden.

Was den inneren Zusammenhang dieses Zersetzungsvorgangs anlangt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass das Rhodammonium vor seiner Zersetzung in Sulfoharnstoff übergeht. Letzterer verhält sich offenbar beim Erhitzen so, wie er sich auch gegen Entschwemmungsmittel verhält, er verliert die Elemente des Schwefelwasserstoffs, um in Cyanamid überzugehen, welches im Moment seiner Bildung sich mit Rhodammonium zu Rhodanguanidin vereinigt. Ich habe

mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Cyanamid und Rhodanammonium sich wirklich, wie nach Erlenmeyer's Synthese des Guanidins zu erwarten war, mit einander zu Rhodanguanidin verbinden. Die beiden Körper wurden in trocknem Zustande zusammengebracht, und bei 100° erhitzt. Das Rhodanammonium löste sich rasch in dem geschmolzenen Cyanamid zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nachdem die Masse während 10 Stunden in Wasserbad verblieben war, konnte nach dem später anzugebenden Verfahren leicht das durch seine alkalische Reaktion, durch Krystallform, Verhalten beim Erhitzen und gegen Lösungsmittel so charakteristische kohlensaure Guanidin daraus abgeschieden werden.

Auch die Bildung des rothen Zeise'schen Salzes ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass dieses Salz eigentlich aus Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium besteht; die Lösung des sulfokohlensauren Ammoniaks zerfällt ja beim gelinden Erwärmen geradeauf in diese beiden Bestandtheile. Man muss daher annehmen dass der aus dem Sulfoharnstoff sich abspaltende Schwefelwasserstoff sofort mit einem anderen Theil des Rhodanammoniums unter Erzeugung von sulfokohlensaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Diese Umsetzungen finden in folgenden Gleichungen Ausdruck:



Zur Darstellung von rhodawasserstoffsaurem Guanidin erhält man also wohl getrocknetes Schwefelcyanammonium in einem Kolben oder in einer Retorte mit Vorlage und eingesenktem Thermometer während etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 180 bis 190°. Dass die Operation gut gelungen, erkennt man sofort an dem Aussehen der erkalteten Schmelze. Diese ist durch und durch von

22 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs.

grossen fast farblosen Krystallblättern durchzogen, die, wie es scheint, die gleiche Krystallform haben, wie das aus wässriger Lösung krystallisierte Salz, die ganze Masse ist von grünlicher Farbe und zeigt beim Zerschlagen Höhlungen, die mit farblosen, stark glänzenden, prismatischen und blättrigen Krystallen erfüllt sind. Sie löst sich äusserst leicht in wenig mehr als ihrem gleichen Gewicht kalten Wassers, unter Hinterlassung eines der Menge nach sehr geringen grauen flockigen Schlammes¹⁾.

Die wässrige Lösung etwas abgedampft, gesteht beim Erkalten zu einer Masse dünner Krystallblätter von den schon erwähnten Eigenschaften. In der Flüssigkeit erscheinen die Krystalle farblos; nach dem Abfiltriren und Trocknen zeigen sie jedoch einen Stich ins Gelbliche. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen weitere Krystallisationen der gleichen Substanz, nur mehr gelb bis braun gefärbt. Wenn man lange genug erhitzt hatte, krystallisiert die Mutterlauge fast bis auf den letzten Tropfen in der gleichen Weise. Wurde das Erhitzen zu früh unterbrochen, so bedecken sich die aus der Mutterlauge anschiesenden Krystalle, wenn sie an der Luft liegen, mit einer schimmelartigen Efflorescenz, die aus kleinen Nadeln von Rhodanammonium besteht.

Das auskrystallisierte rhodanwasserstoffsäure Guanidin wird durch längere Digestion seiner wässrigen Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist in vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystallblättern erhalten.

Um aus dem Rhodansalz andere Guanidinsalze zu bereiten, kann man die Rhodanwasserstoffsäure nicht wohl durch stärkere Säuren ausscheiden und durch Abdampfen

¹⁾ Dieser Schlaum wurde hauptsächlich dann beobachtet, wenn schon mehrfach auf Sulfoharnstoff verschmolzene Massen zur Bereitung von Rhodanguanidin verwendet wurden. Einen in heissem Wasser löslichen und beim Erkalten in feinen, weissen, wolligen Nadeln krystallisirenden Bestandtheil dieses Schlammes habe ich zwar in kleiner Menge isolirt, aber noch nicht näher untersucht.



VOLHARD, Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs. 23

entfernen, da sie aus verdünnten Lösungen nur zum kleineren Theil abdunget, in concentrirten Lösungen aber zur Bildung nicht unlöslicher Zersetzungspredkte Veranlassung gibt. Ich schied dieselbe daher anfänglich als Kupferrhodanür ab, durch Ausfällung mit einer Mischung von Kupfervitriol und schwefliger Säure oder mit einer Mischung von Kupfer- und Eisenvitriol. Dies Verfahren hat den Missstand; dass man für jedes Aequivalent Rhodan drei, resp. vier Aequivalent Schwefelsäure wieder entfernen muss, was enorme Mengen von Baryt, oder wenn man die Schwefelsäure als Gyps abscheidet eine weitere Behandlung zur Entfernung des in Lösung bleibenden Gypses erfordert; in beiden Fällen aber ist man durch grosse Mengen von Waschwasser belästigt.

Dampft man eine Lösung des Rhodansalzes mit salpetersaurem Ammoniak ein so setzen sich die beiden Salze gegenseitig um und das gebildete salpetersaure Guanidin, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, lässt sich leicht vom Rhodanammonium scheiden. Zur Darstellung des salpetersauren Salzes ist dies der einfachste Weg.

Diese Beobachtung veranlasste mich auch die Wechselzersetzung mit anderen Alkalosalzen zu versuchen, und so stellte sich ein Verfahren zur Verarbeitung des Rhodanguanidins heraus, welches an Einfachheit, Raschheit und Sauberkeit nicht viel zu wünschen übrig lässt, zumal es die für die Darstellung aller übrigen Salze geeignete Verbindung, das kohlensaure Salz liefert.

100 Theile mehrmals umkristallisiertes und farbloses Rhodanguanidin, in möglichst wenig heissem Wasser gelöst versetzt man mit der gleichfalls concentrirten Lösung von 58 Theilen möglichst reinen kohlensauren Kalis. Die gemischte Lösung wird zuerst über freiem Feuer eingekocht, dann im Wasserbad stark eingeengt; der Rückstand wird mit 200 Theilen Weingeist einige Zeit im Sieden erhalten. (Rhodankalium braucht etwa $2\frac{1}{2}$ Theile kochenden Weingeist von 92 p.C. zur Lösung). Die Stärke des Weinsteistes richtet man nach dem Grad des Eindampfens, man

24 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoff's

nimmt ihn um so weniger stark, je mehr sich das Eindunsten dem völligen Trocknen genähert hatte. Rhodankalium löst sich auf und kohlensaures Guanidin bleibt zurück; es wird heiss abfiltrirt und mit Weingeist sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen bleibt ein weisser, pulveriger Rückstand, der bis auf eine minimale Spur von kohlensaurem Kali aus reinem kohlensaurem Guanidin besteht; durch einmalige Krystallisation aus Wasser wird es in kleinen Krystallen der charakteristischen Form vollkommen rein erhalten. Wie viele andere Salze, bildet auch das kohlensaure Guanidin grosse und wohl ausgebildete Krystalle viel leichter aus unreinen als aus reinen Lösungen.

Man erhält so etwa 70 p.C. des aus der angewendeten Mengen Rhodanguanidins berechneten kohlensauren Salzes. Der alkoholische Auszug scheidet bei längerem Stehen noch etwas kohlensaures Guanidin ab; dasselbe ist stark kalihaltig und wird zweckmässig bei einer folgenden Darstellung mit verarbeitet. Auch wird etwas Guanidin zerstetzt. Beim Einkochen des Rhodansalzes mit kohlensaurem Kali entweicht anfänglich etwas Ammoniak; durch längeres Kochen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali wird das Guanidin unter fortwährender Ammoniakentwicklung zerstört.

Es scheint mir bemerkenswerth, dass kohlensaures Natron in gleicher Weise angewendet, sich mit Rhodanguanidin nicht umsetzt; der mit Weingeist ausgezogene Abdampfungsrückstand enthielt nur kohlensaures Natron.

4. Cyanamid.

Ich erwähnte oben, dass ich durch besondere Versuche die Bildung von Rhodanguanidin aus Cyanamid und Rhodanammonium constatirt habe. Das zu diesen Versuchen verwendete Cyanamid war aus Sulfoharnstoff dargestellt und zwar nach einer neuen Methode, nach welcher es sehr leicht in grösseren Mengen erhalten werden kann.

Eine leicht ausführbare und ergiebige Methode zur Darstellung von Cyanamid erscheint ganz besonders wünschenswerth, da dasselbe durch seine nahen Beziehungen

zu den meisten stickstoffreichen Ausscheidungsproducten des Thierkörpers ein hohes Interesse bietet und namentlich für die synthetischen Untersuchungen in dieser Richtung von hervorragender Wichtigkeit ist; ich erinnere nur daran, dass die Harnsäure und viele ihrer Derivate als Cyanamidverbindungen betrachtet werden, und dass das Kreatin, wie ich nachgewiesen habe, durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin synthetisch gebildet wird.

Bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs mittelst Metalloxyden erhielt Hofmann¹⁾ nur das dem Cyanamid polymere Dicyandiamid; er erklärte aber ganz richtig die Bildung, sowohl dieses Körpers, als auch der aus den substituirten Sulfoharnstoffen erhaltenen Entschwefelungsproducte aus der Umwandlung von Sulfoharnstoff in Cyanamid. Neuerdings wies Baumann²⁾ nach, dass in der That durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff Cyanamid gebildet wird, er zeigte, dass die mittelst Quecksilberoxyd entschwefelte alkoholische Lösung mit Silber- und Kupfersalzen die Reactionen des Cyanamids gibt. Von dem Versuch, das Cyanamid in Substanz aus dieser Lösung darzustellen, liess sich Baumann vermutlich durch unrichtige Angaben der Entdecker¹⁾ des Cyanamids, über das Verhalten desselben beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung, welche in alle Lehrbücher übergegangen sind, abschrecken.

Sehr viel leichter als die alkoholische Lösung wird, wie ich gefunden habe, die wässrige Lösung des Sulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd entschwefelt. Mit gelbem Quecksilberoxyd bei nicht allzu niederer Temperatur, bei 15° schon, ist die Reaction eine augenblickliche, das Oxyd wird momentan schwarz und bei genügendem Zusatz von Quecksilberoxyd wird aller Schwefel des Schwefelharnstoffs sofort als Schwefelquecksilber ausgeschieden. Wendet man

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 605.

²⁾ Dasselbst 6, 1871.

³⁾ Cloëz und Cannizzaro, Jahresber. f. Chem. 1851, 382.

eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte, wässrige Lösung von reinem Sulfoharnstoff und ein sehr sorgfältig ausgewaschenes Quecksilberoxyd, das in Wasser aufgeschlammmt ist, und lässt man sich die öthige Zeit, das Oxyd langsam und allmäthlich in kleinen Antheilen einzutragen, so enthält die entschwefelte Lösung fast nur Cyanamid. Man erreicht denselben Erfolg auch mit rothem Quecksilberoxyd²⁾, wenn man dieses zuvor schlämmt und mit Wasser angorührt einträgt, oder mit der wässrigen Lösung des Sulfoharnstoffs längere Zeit abreibt; zur Darstellung grösserer Mengen von Cyanamid hat dasselbe vor dem gelben manchen Vorzug, es wirkt weniger energisch und erspart das immerhin lästige Auswaschen.

Auch ich wurde Anfangs durch die vorgefasste Meinung von der leichten Veränderlichkeit der Cyanamidlösung zu einer Reihe von Versuchen geführt, das Cyanamid aus seiner Lösung in Wasser an ein leichter flüchtiges und indifferentes Lösungsmittel zu übertragen. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether wird der wässrigen Lösung nur ein kleiner Theil des Cyanamids entzogen; auch gelang es nicht, die Hauptmasse des Cyanamids aus dem Wasser an Aether zu überführen, bis ich die wässrige Lösung unter einer Aetherschicht gefrieren liess. Ich versuchte dann, das Wasser in anderer Weise fest zu machen, indem ich in die mit Aether überschichtete Lösung allmäthlich so viel entwässertes Glaubersalz eintrug, bis sie bei einigem Stehen gänzlich erstarrte. Das Resultat war immer das gleiche, der Aether nahm nur etwa den achten bis sechsten Theil des vorhandenen Cyanamids auf. Als ich jedoch die wässrige Lösung nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure auf das Wasserbad setzte und sie bei heftig kochendem Wasser eindampfte, bis eine Probe beim Er-

²⁾ Das rothe Quecksilberoxyd lässt sich sehr leicht schlämmen wenn man es vor dem Wasserzuatz mit wenig Alkohol befeuchtet sorgfältig abreibt. Man überzeuge sich zuvor durch Erhitzen einer Probe, dass das Oxyd von Salpetersäure völlig frei ist. Das gelbe Oxyd scheint so gut ausgewaschen, wie zu diesem Zweck nöthig, nicht im Handel zu sein.

kalten völlig erstarrte, zeigte sich, dass der Abdampfungs-
rückstand bei der Behandlung mit wenig absolutem Aether
nur eine kleine Menge Dicyandiamid und etwas flockiges
Gerinsel zurückliess. Beim Verdunsten der ätherischen
Lösung hinterblieb reines Cyanamid in Aether völlig und
leicht löslich. Aus 30 Grm. Sulfoharnstoff wurden so in
verschiedenen Proben 8—10,5 Grm. bei 40° vollkommen
geschmolzenes Cyanamid erhalten (die berechnete Menge
wäre 16 Grm.).

Zum Gelingen der Operation ist es durchaus noth-
wendig, die angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobach-
ten. Namentlich muss man das Eintragen des Quecksil-
beroxydes nicht beeilen und für Reinheit und sorgfältig-
Vertheilung des Oxydes sorgen. Gelbes Oxyd in trocke-
nem Zustande eingetragen, gibt fast nur Dicyandiamid; auch
bei dem rothen ist es sicherer, dasselbe feucht einzutragen.

Selbstverständlich ist ein Ueberschuss von Quecksilber-
oxyd sorgsam zu vermeiden. Die Farbe des Quecksilber-
oxydes verschwindet jedoch in der von Schwefelquecksilber
geschwärzten undurchsichtigen Masse sofort, auch wenn
aller Sulfoharnstoff bereits zersetzt ist, und erst ein be-
trächtlicher Ueberschuss von Quecksilberoxyd macht sich
durch bräunlichen Ton des Niederschlages bemerklich. In
folgender Art gelingt es jedoch sehr leicht die völlige Ent-
schwefelung mit genügender Sicherheit zu erkennen. Man
zieht von Zeit zu Zeit und gegen Ende der Operation vor
jedem neuen Zusatz von Quecksilberoxyd eine kleine Probe,
indem man mit einem Schnitzel Filtrirpapier die Oberfläche
der Flüssigkeit berührt. Den neben dem schwarzen Schwei-
felquecksilberfleck entstehenden Wasserrand auf dem Papier
betupft man mit einer ammoniakalischen Lösung von sal-
petersaurem Silber. So lange noch unzersetzer Sulfoharn-
stoff vorhanden ist, entsteht sofort ein schwarzer Fleck
und auch die geringste Spur desselben macht sich noch
durch die nach einigen Augenblicken eintretende Bräunung
des zuerst entstandenen hochgelben Fleckes von Cyanamid-
silber, die namentlich auf der Rückseite des Papiers leicht
erkannt wird, aufs unzweideutigste bemerklich.

28 Volhard: Ueber einige Derivate d. Sulfoharnstoffs

Die Reaction zwischen Sulfoharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung vollzieht sich so rasch und die angegebene Probe ist so empfindlich, dass man sie recht gut zur Titrirung des Sulfoharnstoffs verwenden kann. Man lässt eine $\frac{1}{10}$ Silberlösung zu der mit Ammoniak versetzten Lösung von Sulfoharnstoff fliessen, bis die angegebene Probe die völlige Entschwefelung anzeigt.

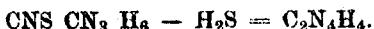
Auch hier entsteht zuletzt ein Fleck, der vollkommen die Farbe des Cyanamidsilbers zeigt. Dies beweist zweierlei, einmal dass auch in der ammoniakalischen Lösung durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs in erster Linie Cyanamid gebildet wird, und sodann, dass das Cyanamidsilber durch Sulfoharnstoff in Schwefelsilber übergeführt wird; was aus den Resten der beiden Körper wird, habe ich noch nicht untersucht.

Bezüglich der Titrirung des Sulfoharnstoffs stimmten die bei einigen vergleichenden Vorversuchen erhaltenen Zahlen hinlänglich überein um zu erkennen, dass sich auf die erwähnte Reaction eine recht gute Titrirmethode gründen liesse, wenn dies einen Zweck hätte. Ich wollte nur annähernd die Menge des Sulfoharnstoffs in den Rhodanammoniumschmelzen damit bestimmen. Die Gegenwart grösserer Mengen von Rhodanammonium verlangsamt zwar die Einwirkung des Silberoxydes auf Sulfoharnstoff sehr, erschwert damit auch das Erkennen der völligen Umsetzung; immerhin konnte, wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt wurde und die mit Silberlösung betupfte Probe vor Licht geschützt kurze Zeit liegen blieb, eine für den gedachten Zweck völlig genügende Annäherung erzielt werden.

5. Melam.

Die Bildung des Rhodanwasserstoffguanidins wirft ein neues Licht auf die Entstehung der merkwürdigen Zersetzungsproducte des Rhodanammoniums, welche v. Liebig vor längerer Zeit untersuchte. Der Rückstand, welchen man bei noch länger anhaltendem Erhitzen des Rhodanammoniums erhält, Liebig's Melam, ist offenbar ein

Zersetzungssproduct des Rhodanguanidins. Denkt man sich den gleichen Vorgang, dem das Guanidinsalz seine Entstehung verdankt, nochmals wiederholt, aus der Zusammensetzung des Rhodanguanidins die Elemente des Schwefelwasserstoffs weggenommen, so bleibt ein polymeres Cyanamid:



Die Zusammensetzung des Melams kommt der eines Cyanamids sehr nahe; durch wiederholt abwechselndes Auskochen mit Wasser und trockenes Erhitzen des ausgekochten Rückstandes erhält man daraus immer von Neuem kleine Mengen von Melamin; es geht zum grössten Theil in Melamin über, wenn man es mit Ammoniakwasser in zugeschmolzenen Röhren bei 150° erhitzt. Bekanntlich hat v. Liebig aus diesem Melam eine Reihe von merkwürdigen Zersetzungssproducten dargestellt. Ich habe die meisten dieser Körper eingehend untersucht, die Arbeit ist jedoch noch nicht ganz zum Abschluss gekommen. Nur folgende Punkte möchte ich hervorheben.

Da die nach den verschiedenen Angaben bereiteten ammelidartigen Körper sich verschieden zeigten, suchte ich nach einer neuen Methode, und es ist mir gelungen ein Verfahren zu finden, welches constant ein gleichartiges Product liefert. Dasselbe hat die Zusammensetzung, welche Gerhardt dem Ammelid zuschreibt. Es verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit fast allen Basen zu Salzen. Die Salze mit schweren Metalloxyden sind im Wasser unlöslich, die mit alkalischen Basen löslich, und krystallisirbar; namentlich die Salze mit Kalk, Magnesia und Baryt krystallisirbaren schön und zeigen constante Zusammensetzung.

Wird der Rückstand, welcher bei starkem und bis zum Aufhören der Gasentwicklung anhaltendem Calciniren des Melams bleibt, mit Kalihydrat geschmolzen, so erhält man bekanntlich cyanssaures Kali. Ich habe gefunden, dass er durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali fast reines Mellonkalium liefert, welches durch Umkristallisiren unter Zusatz

30 Budde: Ueber die Abweichungen der Gase,

von etwas Essigsäure sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten wird. Es ist dies eine sehr einfache, ergebige und leicht ausführbare Methode der Darstellung dieses merkwürdigen Körpers. Löst man den erwähnten Rückstand in heisser concentrirter Kali- oder Natronlauge, so erhält man sofort sehr schöne Krystallisationen der Salze der von Henneberg als Cyamelursäure beschriebenen Säure.

Ich hoffe über diese Körper in Kürze eingehendere Mittheilungen machen zu können.

Ueber die Abweichungen der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, vom Mariotte'schen Gesetz

von

E. Budde.

Bezeichnet v das Volumen eines Gases, p seinen Druck, so sollte bekanntlich, wenn die Temperatur unveränderlich ist, nach Mariotte

1) $pv = \text{const.}$

sein; in Wirklichkeit ist aber

2) $pv = \text{const} + \varphi(p)$

wo φ das Symbol einer noch nicht näher bekannten Function ist. Diese Function kann positiv oder negativ sein; ist sie für ein Gas positiv, so wollen wir dasselbe positiv abweichend, im entgegengesetzten Falle negativ abweichend nennen.

Das Erfahrungsmaterial, welches für die Bestimmung von φ Werth hat, sind eintheils die berühmten Versuche von Regnault (Rélation des expériences etc. Paris, 1847, im Original schwer zu finden, abgedruckt in dem Mémoires de l'acad. des sc. de l'Institut de Fr. Jahrgang 1847), anderntheils die verhältnissmässig wenig beachteten

insbes. d. Wasserstoffs, vom Mariotte'schen Gesetz. 31

Experimente von Natterer (Ber. der Wiener Akademie 5, 6, 12). Die Resultate beider sind in allen Lehrbüchern zu finden. Regnault erkannte, dass der Wasserstoff eine positive, alle anderen Gase eine negative Abweichung zeigen; seine Ergebnisse gelten für einen Druck bis zu 30 Atm. und eine Temperatur von nahe 4°. Er stellt die empirische Formel auf:

$$3) \quad \frac{v'p'}{vp} = 1 + \alpha \left(\frac{v}{v'} - 1 \right) + \beta \left(\frac{v}{v'} - 1 \right)^2$$

in welcher α und β constante Zahlen sind, deren Werthe uns hier nicht weiter interessiren. Bei Wasserstoff ist α und β positiv; trotzdem spricht er in seiner Abhandlung die Vermuthung aus, dass auch dies Gas wie alle anderen bei wachsendem Druck schliesslich zu einer negativen Abweichung übergehen werde. Er denkt, sämtliche Gase müssten zuletzt das bekannte Verhalten der Kohlensäure zeigen.

Natterer findet für alle permanenten Gase gerade das Entgegengesetzte. Nach ihm verwandelt sich die negative Abweichung von Luft, Stickstoff und Kohlenoxyd bei sehr hohem Druck in eine positive, welche schliesslich sogar stärker wird, als die des Wasserstoffs, übrigens auch bei diesem einen enorm hohen Grad erreicht. Einem Druck von 2790 Atmosphären entspricht nach ihm eine Verdichtung

von H ₂	N ₂	Luft	CO
auf $\frac{1}{1008}$	$\frac{1}{705}$	$\frac{1}{726}$	$\frac{1}{727}$

Für Wasserstoff hebe ich aus seiner Serie zur vorläufigen Uebersicht folgende Wert¹e von p und $\frac{1}{v}$ hervor: der Druck ist in Atmosphären gemessen.

P	$\frac{1}{v}$	P	$\frac{1}{v}$	P	$\frac{1}{v}$
2790	— 1008	930	— 598	352	— 298
1995	— 898	685	— 498	222	— 198
1226	— 698	505	— 398	111	— 108

Abweichungen bleiben bei seiner Methode un-

O ₂	N ₂	Luft	CO
177	85	96	127 Atm.

Die Werthe von pv , welche sich aus obigen Zahlen berechnen, sind gewiss nicht besonders genau, namentlich bei relativ niedrigen Drucken; dies folgt sowohl a priori aus der Construction seines Apparates, wie a posteriori daraus, dass er z. B. bei Wasserstoff bis zu 78 Atm. die Abweichung = 0 findet. Indess genügen seine Beobachtungen jedenfalls, um das Dasein einer sehr bedeutenden positiven Abweichung, und wohl auch, wenn man von den niedrigeren Drucken absicht, um ungefähr das Gesetz derselben zu constatiren.

A. Dupré (C. R. der Pariser Akademie 57 und 59) hat versucht, die Regnault'schen Zahlen auf eine einfachere Formel zu bringen. Zu dem Zweck führt er den Begriff des „Covolumens“ ein. Man denke sich zu dem Volumen v eines Gases einen constanten Zusatz c , das Covolumen, addirt; dann verhalten sich die Gase nach Dupré so, als ob die Summe $v + c$ dem Mariotte'schen Gesetz gehorchte. Für zwei Drucke p und p_1 wird also

$$4) \quad (c + v)p = (c + v_1)p_1$$

c ist nach ihm nur von der Natur des Gases abhängig. Für H₂ ist es negativ, für die anderen Gase positiv; für Kohlensäure will sich aber kein constanter Werth von c aus den Zahlen Regnault's ergeben. Dupré, der seine Formel für allgemein gültig hält, hilft sich durch die Annahme, dass eine Fehlerquelle, die für die anderen Gase verschwindet, die Bestimmungen bei CO₂ verunreinige. Diese Fehlerquelle ist aber nicht zu finden; er discutirt zwar einige störende Umstände, aber aus seinen Erörterungen folgt eben, dass diese nicht ausreichen, die auftretenden Differenzen zu erklären.

Den theoretischen Werth von Dupré's Formel (er stützt sie auf den zweiten Lehrsatz der mechanischen Wärmetheorie, meiner Ansicht nach in nothwendig hypo-

thetischer Weise) lassen wir bei Seite; wäre sie für mehrere Gase empirisch gültig, so würde sie immerhin Bedeutung beanspruchen. Es schien mir aber, als müsse er, auch um sie nur als Erfahrungssatz hinzustellen, den vorhandenen Zahlen einige Gewalt angethan haben, und eine ziemlich hohe, aber für die Sachlage hinreichend genaue Rechnung zeigte allerdings, dass dem so ist. Ich gebe diese Rechnung zunächst wieder.

Regnault's Methode setze ich als bekannt voraus. Die Tabellen, auf welche er seine Formel gründet, haben folgende Gestalt:

Nr.	v	p	t	Combinirte Nummern.	$\frac{v_0}{v_1}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$
9	970,63	4209,48	40,68	9—10	1,998135	1,992625	1,002766
10	1939,45	2112,53	"				
11	970,57	4208,97	"	11—12	1,998731	1,998292	1,002759
12	1939,91	2111,63	"				
13	970,00	4212,14	"	13—15	1,998758	1,993714	1,002603
15	1938,00	2112,69	"				

Das Beispiel ist der zweiten Serie für Luft entnommen. Es enthält Column:

1. Die laufende Nummer des Experiments;
2. die beobachteten Volumina, ausgedrückt in Grammen Quecksilber;
3. die zugehörigen Drucke in Min. (auf 0° reducirt);
4. die Temperatur, auf welche v bezogen ist;
5. die Nummern, welche combiniert sind, um in
6. die Werthe von $\frac{v_0}{v_1}$, in
7. die von $\frac{p_1}{p_0}$, und in
8. die von $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$ zu erhalten.

Die Grösse $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$ lässt erkennen, wie das Gas vom Mariotte'schen Gesetz abweicht.

34 Budde: Ueber die Abweichungen der Gase,

Man sieht, dass in den Werthen von $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} - 1$ die zweite Stelle schon unsicher ist; dasselbe zeigt sich bei höheren Drucken, bei niederen ist die Unsicherheit noch grösser. Die Präcision der Beobachtung ist demnach, wie sich das auch leicht begreift, gering; wo die Werthe von $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} - 1$ weniger als 0,002 betragen, findet man bei Durchsicht der Tabellen, dass ihr Betrag durch die Beobachtungsfehler nahe verdeckt wird. Deshalb kann man in der Rechnung einige bequeme Vernachlässigungen einführen.

Regnault hat seine Versuche bekanntlich so eingerichtet, dass bei einem grossen Theil derselben $\frac{v_0}{v_1}$ sehr nahe gleich 2 wird. Ich habe zunächst nur diesen Theil der Versuche berücksichtigt; beim Wasserstoff sind dieselber jedoch unter 4 M. Druck kaum brauchbar, weshalb ich dort zwei andere Verhältnisse mit in Rechnung zog.

Ferner sieht man, dass die Volumina für v_0 und v_1 immer nahe bei 970 und 1940 liegen; dies Verhältniss, durch die Methode bedingt, kehrt immer wieder. Ich habe nun für je eine Serie das arithmetische Mittel sämtlicher v_0 , sämtlicher v_1 , p_0 , p_1 , $\frac{v_0}{v_1}$, $\frac{p_1}{p_0}$ und $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$ genommen, und alle diese Mittel so behandelt, als ob sie zusammengehörten, als ob sie den mittleren Inhalt der Serie darstellten. So zieht sich also obige Serie zusammen auf folgendes Resultat:

$$v_0 = 1939,37 \quad v_1 = 970,40 \quad \frac{v_0}{v_1} = 1,998593 \quad \frac{p_1}{p_0} = 1,998190 \\ p_0 = 2112,38 \quad p_1 = 4210,36$$

$$\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} = 1,002676$$

Dabei war es für den ferneren Verlauf nicht nöthig, die sämtlichen Decimalstellen zu suchen; es schien aber wünschenswerth, die Beträge von $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} - 1$ hervorzuheben

und dabei anzudeuten, welches die mittlere Abweichung der Regnault'schen Zahlen von dem gefundenen Mittel ist. Diese Mittel stehen unten unter der Ueberschrift x , und hinter ihnen ist der Betrag jener mittleren Abweichung mit einem \pm in Einheiten der letzten Stelle angefügt.

Endlich wurden die vorkommenden Temperaturdifferenzen, die bis $\frac{1}{2}^{\circ}$ von Mittel gehen, vernachlässigt, was man um so eher darf, da Regnault die direct mit einander verglichenen Volumina je einer Serie bereits auf gleiche Temperatur corrigirt hat.

So ergab nun eine grössere Anzahl von Serien die folgenden Resultate: (Bei Wasserstoff ist das Vorzeichen von x umgekehrt; die beiden letzten Zeilen bei diesem Gase sind vereinzelte Versuche; daher fehlt bei ihnen die Angabe der mittleren Abweichung.)

Luft.

v	p	$\frac{v_0}{v_1}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$	x
1940	739				
970	1476	2,001	1,997	1,0014	0,0014 \pm 1
1939	2112				
970	4210	1,998	1,998	1,0027	0,0027 \pm 1
1941	4042				
980	8178	1,981	1,975	1,0032	0,0032 \pm 1
1940	6770				
970	13474	1,969	1,990	1,0045	0,0045 \pm 1
1940	9331				
971	18549	1,990	1,987	1,0062	0,0062 \pm 2
1946	11476				
1054	21057	1,843	1,833	1,0057	0,0057 \pm 2

Stickstoff.

v	p	$\frac{v_0}{v_1}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$	x
1939	754	1,999	1,997	1,0011	0,0011 \pm 4
970	1506				
1939	2159	1,999	1,997	1,0012	0,0012 \pm 1
970	4313				
1940	3910	2,000	1,998	1,0024	0,0024 \pm 2
967	7801				
1941	8632	2,008	1,998	1,0046	0,0046 \pm 1
967	17251				
1943	10979	1,934	1,921	1,0065	0,0065 \pm 2
1004	21109				

Wasserstoff.

v	p	$\frac{v_0}{v_1}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1}$	x
1940	3991	1,999	2,005	0,9972	0,0028 \pm 3
970	8001				
1940	5844	2,001	2,008	0,9960	0,0040 \pm 1
970	11741				
1940	9176	2,001	2,014	0,9933	0,0087 \pm 2
970	18482				
1940	2211	4,821	4,845	0,9948	0,0052
402	10715				
1940	3989	4,975	5,041	0,9869	0,0131
390	20111				

Auf diese Tabellen ist nun Dupré's Gleichung anzuwenden. Wir bringen dieselbe zuerst auf die einfachste Form, indem wir darauf verzichten, das Covolumen explicite in ihr zum Ausdruck zu bringen. Denn dies Covolumen ist doch nur eine mathematische Fiction, deren Annahme Nichts weiter aussagt, als das $\varphi(p)$ eine lineare Function von p sei. Statt (4) schreiben wir also die gleichbedeutende Formel:

in welcher k eine constante, a der gleichfalls constante Grenzwerth ist, dem v_p für $p = 0$ sich nähert.

Für ein Gas unter zwei verschiedenen Drucken p_0 und p_1 folgt aus (5):

$$6) \quad v_0 p_0 = a + k p_0$$

$$7) \quad v_1 p_1 = a + k p_1$$

$$8) \quad x = \frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} - 1 = \frac{a + k p_0}{a + k p_1} - 1$$

und hieraus durch passende Umformungen:

$$9) \quad x = \frac{k}{a} p_0 \left(1 - \frac{v_0}{v_1} \right)$$

Diese Gleichung benutzen wir zunächst, um alle obigen Werthe von x auf das genaue Verhältniss $\frac{v_0}{v_1} = 2$ zu corrigiren. Man sieht, dass diese Correction verschwindet, wo $\frac{v_0}{v_1} = 2$ absolut genommen kleiner als 0,01 ist. Setzt man sie als überall geschehen voraus, so wird:

$$10) \quad x = - \frac{p_0}{a} k$$

$$11) \quad \frac{x}{p_0} = - \frac{k}{a}$$

Es muss also $\frac{x}{p_0}$ eine constante Grösse sein. Wir erhalten für dieselbe, wenn der Druck in Metern gemessen wird, folgende Tabelle:

Luft

Stickstoff

p_0	$\frac{x}{p_0}$	p_0	$\frac{x}{p_0}$
0,739	0,019 ± 2	0,754	0,00150 ± 5
2,112	0,013 ± 1	2,159	0,00056 ± 5
4,042	0,008 ± 2	3,010	0,00061 ± 5
6,770	0,007 ± 1	8,632	0,00058 ± 1
9,331	0,007 ± 2	10,979	0,00060 ± 2
11,476	0,005 ± 1		

Wasserstoff.

P_0	$\frac{x}{P_0}$	P_0	$\frac{x}{P_0}$
3,991	0,00070 \pm 7	2,211	0,0006
5,844	0,00069 \pm 2	3,990	0,0008
9,176	0,00073 \pm 2		

Die Luft ergibt eine regelmässig fortschreitende Reihe, und man sieht deutlich, dass von einer Constanze von $\frac{x}{P_0}$ nicht die Rede sein kann. Beim Stickstoff sind die Resultate unregelmässig, was offenbar mit der Kleinheit von x zusammenhängt. Wenn man bedenkt, dass dies Gas nothwendig mit Luft eine gewisse Analogie haben muss, so scheint es annehmbar, dass die Grösse des ersten Werthes nicht zufällig, sondern dass eher die zweite Zahl 0,0006 beträchtlich zu klein sei, und dass auch hier eine Abnahme von $\frac{x}{P_0}$ bei steigendem Anfangsdrucke vorliege.

Will man das nicht, so kann man nur das ganze Resultat als unzulänglich bei Seite lassen. Der Wasserstoff dagegen stimmt innerhalb der beobachteten Grenzen mit der Du-pré'schen Voraussetzung leidlich überein.

Es lässt sich nun aus der Krönig-Clausius'schen Gastheorie für die positiven Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz eine einfache Erklärung geben, deren Consequenzen mit diesem Verhalten in auffallender Weise zusammen treffen.

Man kennt die Bedingungen für die vollkommene Gasicität, welche Clausius festgesetzt hat: Verschwinden der anziehenden Kräfte, die zwischen den Molekülen thätig sind, Verschwinden des Radius der Wirkungssphären gegen die mittleren Bahnlängen der Moleküle, Verschwinden der Zeit, welche zu einem Stoss gebracht wird, gegen die Zeit der freien Bewegung eines Moleküls. Die letzte Bedingung schliesst die andere mit ein, dass das Stück der Bahn, auf dem ein Molekül der abstossenden Wirkung

eines andern ausgesetzt ist, gegen die Bahnlänge der freien Bewegung verschwinde. Bei einem realen Gas sind nun zunächst die Anziehungen der Moleküle nicht völlig aufgehoben, und man ist allgemein darüber einig, dass eben den Anziehungsresten die gewöhnlichen, negativen Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zuzuschreiben seien. Man hat sich sogar daran gewöhnt, die Vollkommenheit eines Gases nach ihnen allein zu beurtheilen, und hat demgemäß den Wasserstoff hier und da ein „mehr als vollkommenes“ Gas nennen und sein Verhalten als widersinnig in Zweifel ziehen wollen. Wenn aber die durch Anziehung hervorgebrachten Unvollkommenheiten in einem Körper bis auf die letzte wahrnehmbare Spur verschwinden, so bleiben immer noch zwei Ursachen übrig, die eine merkliche Abweichung desselben vom Mariotte'schen Gesetz bedingen können. Erstens nämlich wird der Radius der Sphäre, innerhalb deren jedes Molekül elastisch abstossend wirkt, eine wenn auch geringe Grösse ϵ haben, zweitens kann die Zeit eines Stosses und die Tiefe, bis zu der die Elasticität der Moleküle nachgibt, gegen die Zeit und die mittlere Länge der freien Bewegung einen kleinen Betrag von der Ordnung ζ aufweisen. Nach den Betrachtungen, welche Clausius über die Art des Abprallens angestellt hat, kann man sich die Moleküle so vorstellen, als ob jedes derselben einen Raum vom mittleren Radius δ , dessen Centrum sein Schwerpunkt ist, durch abstossende Kräfte sperre. Eine Kugel vom Radius 2δ nennt Clausius die Wirkungssphäre des Moleküls; die Kugel vom Radius δ wollen wir seine Elasticitätssphäre nennen. Man kann die Moleküle für die Betrachtung ersetzen durch elastische Kugeln von der Grösse der Elasticitätssphären. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, dass die abstossenden Kräfte, welche das Abprallen verursachen, bei steigender Annäherung der Moleküle sehr rasch wachsen, dass also die Elasticitätssphären als hart elastisch zu betrachten seien. Demnach wäre ζ gegen ϵ eine kleine Grösse, und von den beiden zuletzt genannten Abweichungen würde sich die erste vorwiegend geltend machen. Jedenfalls darf

man voraussetzen, dass bei constanter Temperatur die Elasticität der Moleküle durch die Zahl der Stösse, welche in der Zeiteinheit stattfinden, nicht geändert werde; so lange also die Bahnlängen hinreichend gross sind, darf man die Elasticitätssphären bei constanter Temperatur als incompressible Räume von unveränderlicher Grösse behandeln.

Wird demnach der Druck eines Gases variiert, so trifft die Volumänderung nur die leeren Räume zwischen den Elasticitätssphären; diese selbst füllen einen constanten Raum α . Für ein Gas, in welchem kein anderer Grund der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz vorhanden ist, erhalten wir demnach, wenn v_1 sein Volum beim Drucke 1 bezeichnet:

$$12) \quad v = \alpha + \frac{v_1 - \alpha}{p}$$

oder, wenn man α statt $v_1 - \alpha$ schreibt:

$$13) \quad vp = \alpha + \alpha p$$

Man sieht, diese Gleichungen sind identisch mit (4) und (5), wobei $-\alpha$ an die Stelle von ϵ in (4) tritt. Das Dupré'sche Covolumen bekommt also hier einen physikalischen Sinn; es ist der Raum, den die Elasticitätssphären füllen. Man sieht aber auch, dass dieser Sinn nur in dem Falle möglich ist, wo, wie beim Wasserstoff, das Covolumen einen negativen Werth hat.

Wir haben nun oben gezeigt, dass gerade der Wasserstoff dem empirischen Gesetz, welches Gleichung (4) und (5) ausdrücken; innerhalb der Grenzen von Regnault's Beobachtungen gehörcht. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die Abweichung dieses Gases ihren Grund in den Verhältnissen hat, aus welchen die Gleichungen (12) und (13) abgeleitet sind. Somit legen wir dem Folgenden vorläufig die Hypothese zu Grunde: „Im Wasserstoff verschwinden die Anziehungen der Moleküle so vollkommen, dass sie bei der Discussion der Regnault'schen Beobachtungen ganz ausser Acht gelassen werden können. Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz, welche das Gas zeigt, röhren davon her, dass die Elasticitätssphären

seiner Moleküle gegen den Raum, den es im Ganzen einnimmt, eine nicht ganz unmerkliche Grösse haben.“ Die Grössen a und k der Gleichung (5) bekommen dann die Bedeutung, welche die Entwicklung von Gleichung (13) den Grössen α und x zuweist. k ist der Raum den die Elasticitätssphären in einem gegebenen Wasserstoffquantum füllen, a der leere Raum, welcher bei 4° und 1 Meter Druck zwischen ihnen enthalten ist. $\frac{k}{a}$ findet sich aus der letzten Tabelle im Mittel zu 0,0007, das heisst also:

„Bei 4° und 1 Meter Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0,0007 von dem Volum, welches leer zwischen ihnen enthalten ist“

oder, da $\frac{0,0007}{1,0007}$ merklich gleich 0,0007 ist,

„Bei 4° und 1 Meter Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0,0007 vom scheinbaren Volumen desselben.“

Wie oben bemerkt, ist der Radius einer Clausius'schen Wirkungssphäre das Doppelte vom Radius unserer Elasticitätssphären; das Volumen, welches die Wirkungssphären füllen, ist demnach das 8fache von dem der Elasticitätssphären. Es hat nun Clausius den Satz bewiesen, dass der Radius der Wirkungssphären sich zur mittleren Weglänge der Moleküle verhält, wie der Raum den die Wirkungssphären füllen, zu dem Raum, den das Gas im Ganzen einnimmt. Bezeichnet also ℓ die mittlere Weglänge der Wasserstoffmoleküle so ist:

$$16) \quad \frac{2\delta}{\ell} = \frac{8k}{v}$$

$$17) \quad \frac{\delta}{\ell} = \frac{4k}{v}$$

und das Verhalten des Wasserstoffs lässt sich auch reduzieren auf den Satz:

„In Wasserstoff von 4° und 1 Meter Druck beträgt die mittlere Weglänge der Moleküle das 358fache vom Radius der Elasticitätssphären.“

Man könnte in dem obigen Annäherungswert von k noch etwas Unwahrscheinliches finden. Aus demselben ergibt sich nämlich durch eine sehr einfache Rechnung, dass bei 4° und 1 Atm. Druck der mittlere Abstand der Moleküle im Wasserstoff etwa das 20fache vom Radius der Elasticitätssphären beträgt. Man ist aber gewohnt — mit wie viel Grund, lassen wir dahin gestellt sein — sich die Abstände der Moleküle als sehr gross gegen „dren Dimensionen“ vorzustellen. Was nun unter „Dimensionen der Moleküle“ zu verstehen sei, ist schwer zu sagen, wenn man sich nicht darunter die Elasticitätssphären derselben oder etwas Aehnliches denken will; die Zahl 20 könnte demnach etwas klein erscheinen. Aber einerseits ist sie gross genug, um den Bedingungen der Gasicität annähernd zu genügen — das zeigt eben unsere ganze Rechnung, insbesondere Gleichung (13), andererseits kommen ihr die Versuche von Natterer direct zu Hilfe. Denn aus diesen ergibt sich; wenn man Wasserstoff von 1 Atm. auf $\frac{1}{1000}$ seines Volumens bringt, bleibt vom Mariotto'schen Gesetz in demselben nichts Merkliches mehr übrig, und daraus folgt: wenn man die mittleren Abstände der Wasserstoffmoleküle bei 1 Atm. auf $\frac{1}{2}$ verkleinert, werden sie Grössen von gleicher Ordnung mit den Dimensionen, auf welche die specifischen Kräfte der Moleküle wirksam sind.

Die Versuche von Natterer zeigen aber nicht bloss das, sondern sie ordnen sich unserer Theorie in einer Weise unter, die, wenn man die Schwierigkeiten des Vergleichs bedenkt, geradezu merkwürdig genannt werden muss. Setzt man voraus, Gleichung (5) und (13) lassen sich auf dieselben anwenden, so kann man jedes der Zahlenpaare welche Natterer für p und $\frac{1}{v}$ gibt, mit dem Anfangsdatum combiniren, welches lautet: „Das Volumen beim Druck einer Atmosphäre ist = 1 gesetzt“, und man kann daraus für jedes Zahlenpaar den Werth von $\frac{k}{a}$ berechnen. So erhält man folgende Tabelle:

P	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	P	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
2790	1008	0,00083	808	588	0,00078
2689	998	0,00083	878	579	0,00077
2694	988	0,00082	850	568	0,00077
2505	978	0,00082	824	558	0,00076
2423	968	0,00082	799	548	0,00075
2347	958	0,00081	775	538	0,00075
2277	948	0,00081	751	528	0,00075
2218	938	0,00081	728	518	0,00073
2154	928	0,00081	706	508	0,00073
2098	918	0,00081	685	498	0,00072
2044	908	0,00081	665	488	0,00072
1995	898	0,00081	646	478	0,00072
1948	888	0,00081	627	468	0,00071
1904	878	0,00081	608	458	0,00071
1862	868	0,00081	590	448	0,00071
1821	858	0,00081	573	438	0,00071
1781	848	0,00081	556	428	0,00071
1741	838	0,00081	539	418	0,00071
1701	828	0,00081	522	408	0,00070
1662	818	0,00082	506	398	0,00070
1623	808	0,00082	488	388	0,00069
1584	798	0,00082	471	378	0,00069
1548	788	0,00081	454	368	0,00068
1508	778	0,00082	438	358	0,00067
1471	768	0,00082	423	348	0,00067
1434	758	0,00081	408	338	0,00067
1398	748	0,00080	393	328	0,00067
1362	738	0,00082	379	318	0,00067
1326	728	0,00082	365	308	0,00067
1292	718	0,00081	352	298	0,00068
1259	708	0,00081	339	288	0,00068
1226	698	0,00081	326	278	0,00070
1194	688	0,00080	313	268	0,00071
1164	678	0,00081	300	258	0,00072
1134	668	0,00081	287	248	0,00072
1104	658	0,00081	274	238	0,00073
1074	648	0,00080	261	228	0,00073
1044	638	0,00080	248	218	0,00069
1015	628	0,00080	235	208	0,00073
986	618	0,00079	222	198	0,00072
958	608	0,00079	209	188	0,00071
930	598	0,00079	196	178	0,00068

P	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	P	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
183	168	0,00065	123	118	0,00048
170	158	0,00059	111	108	0,00038
158	148	0,00057	100	98	0,00027
146	138	0,00653	89	88	0,00017
134	128	0,00048	78	78	0,00000

Natterer's Druckeinheit ist die Atmosphäre; die obigen Werthe von $\frac{k}{a}$ sind durch Division mit 0,760 auf 1 M. als Einheit reducirt. Die Versuchstemperatur hat Natterer nicht angegeben; ebenso geht aus seinem Bericht hervor, dass er die Differenz zwischen dem augenblicklichen Barometerstand und 0,760 M. als eine zu vernachlässigende Grösse betrachtet hat. Es bleibt uns nichts übrig, als seine Resultate, so wie sie da sind, mit denen Regnault's zu vergleichen.

Da ist nun die Uebereinstimmung immer noch eine merkwürdig gute. Bei Drucken unter 170 Atmosphären ergibt sich $\frac{k}{a}$ zu klein, und nach dem, was über seine Methode bekannt ist, lässt sich, wie auch im Eingang bemerkte, kaum bezweifeln, dass dieser Umstand in der mangelhaften Empfindlichkeit des Natterer'schen Apparates seinen Grund hat. Von 170 Atmosphären an aber werden die Zahlen für $\frac{k}{a}$ nahe constant, und ihr Mittelwerth bis hoch hinauf zu 700 Atmosphären entfernt sich nicht wesentlich von

0,0007,

d. i. von dem Regnault'schen Werth. Für die höchsten Pressionen zeigt sich ein langsames Steigen derselben. Dies ist mit der Theorie vollkommen im Einklang. Dann wenn die Annäherung der Moleküle aneinander mehr und mehr zunimmt, so gewinnt die Zeit, während deren dieselbe abstossend aufeinander wirken, an Bedeutung gegen-

über der Zeit der freien Bewegung. Die Moleküle erleiden also auf einer relativ längeren Strecke der Bahn eine Abstossung, sie verhalten sich so, als ob sie auch jenseits der Elasticitätssphären noch merklich abstossend auf einander wirkten; d. h. die Funktion $\varphi(p)$ nimmt schliesslich schneller zu, als der Druck. Das Wachsthum desselben in obigen Reihen ist aber so gering, dass es noch fraglich bleibt, ob man nicht besser thut, sie vorläufig zu vernachlässigen und die Moleküle bis hoch hinauf als hart elastisch anzusehen.

Nach alle dem trage ich nun kein Bedenken, anzunehmen, dass die Beobachtungen von Natterer und die von Regnault sich derselben Gleichung

$$5) \quad vp = a + kp$$

mit dem Werth $\frac{k}{a} = 0,0007$, bis gegen 700 Atmosphären unterordnen, und dass, über wie unter 700 Atmosphären, das Verhalten des Wasserstoffs sich in zweiter Annäherung erklären lässt durch die Annahme, die Elasticitätssphären seiner Moleküle haben eine nicht ganz verschwindende Grösse.

Wir haben nun bisher vorausgesetzt, dass die Abweichungen unseres Gases vom Mariotte'schen Gesetz ganz ausschliesslich durch die abstossenden Kräfte seiner Moleküle bedingt seien. Diese Annahme ist die einfachste, aber sie ist weder nothwendig, noch sehr wahrscheinlich. Ein sehr kleiner Rest von Anziehungen mag auch im Wasserstoff immerhin noch vorhanden sein. Die Grösse $\varphi(p)$ zerfällt dann in zwei Summanden, einen positiven und einen negativen, und unser Werth kp stellt die Differenz der beiden dar. Es ist aber wahrscheinlich, dass der negative Theil der Abweichung nach einem anderen Gesetz wachse, als der positive — wie das sich auch bei Luft und Kohlensäure deutlich zeigt. Da nun $\frac{k}{a}$ bis zu vielen Atmosphären so sehr nahe constant bleibt, so ist zu schliessen, dass die negative Abweichung nicht im Stande ist, das Gesetz der positiven merklich zu stören, dass sie

also gegen diese überhaupt nur einen geringen Betrag hat. Der Werth 0.0007 für das Verhältniss der Grösse der Elasticitatssphären zu den Volumen des Gases mag also etwas zu klein sein: er bleibt aber immerhin angenähert richtig.

Derselbe Grund, der die Abweichung des Wasserstoffs veranlasst, existirt nun auch für die anderen Gase, und er muss auch bei ihnen eine Tendenz zu positiver Abweichung hervorrufen. Ja, es ist nicht unwahrscheinlich, dass die schwereren Moleküle der anderen Gase grössere Elasticitatssphären besitzen, als die des Wasserstoffs, dass also in ihre Abweichungen ein positives Element eingeht, welches die Gesamtabweichung des letzteren noch übertrifft. Und so sehen wir denn in der That, dass Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd bei Natterer schliesslich noch erheblich weniger sich zusammendrücken lassen als der Wasserstoff.

Bei niedrigem Druck wird aber diese Eigenschaft der letztnannten Körper durch die Anziehung ihrer Moleküle verdeckt. Unter allen Umständen hat man für ein Gas die Grösse φ (p) in zwei Summanden zu theilen; der eine derselben φ_- ist negativ, und röhrt von den in ihm vorhandenen Anziehungresten her, der andere φ_+ ist positiv und gehorcht annähernd dem Gesetz der Gleichung 12. Unter verschiedenem Druck kommen dabei folgende Combinationen zu Stande:

1. p sehr klein, $\varphi_+ = \varphi_- = \frac{1}{\infty}$, alle Gase nahe vollkommen.
2. p mässig, $\varphi_+ > \varphi_-$ Fall des Wasserstoffs
 $\varphi_- > \varphi_+$ Fall der übrigen Gase.
3. p sehr gross, $\varphi_+ > \varphi_-$ Fall aller Gase, welche permanent bleiben — Natterer.

Weiter ins Einzelne soll die Betrachtung der Gase, welche nicht Wasserstoff sind, hier nicht verfolgt werden.

Die Kenntniß der Abweichungen, welche die Gase zeigen, gewinnt offenbar an Interesse, wenn man sich dem Ziele nähert, sie zu erklären und ihre Gesetze zu dedu-

eiren. Die obigen Resultate gelten alle nur für eine Temperatur von nahe 4° ; es wäre nun sehr zu wünschen, dass wir auch Gelegenheit hätten, Beobachtungen bei anderer, namentlich höherer, Temperatur zu erörtern.

Nachträgliche Anmerkung. In den Bemerkungen, welche der Gleichung 12 vorausgehen, habe ich die Elasticitätssphären der Moleküle als Kugeln bezeichnet. Damit habe ich dem allgemeinen Gebrauch, die Moleküle so lange es angeht, als Kugeln aufzufassen, nachgegeben, um die Discussion nicht durch Nebendinge aufzuhalten. Das dort Gesagte gilt aber auch, wenn man der Elasticitätssphäre irgend welche andere Form zuschreibt und unter δ den mittleren Radius derselben, d. h. den Radius einer Kugel, deren Volumen dem der Elasticitätssphären gleich ist, versteht. Ich bemerke dies ausdrücklich, weil ich keine unmotivirten Annahmen über die Gestalt der Moleküle einschleppen möchte.

Paris, 6. Januar 1874.

Eine neue Reaction auf jodsaure Salze;

von

Egidio Pollacci.

(Aus der Gaz. Chimica Ital. 1873, S. 474.)

Die vorgeschlagene Reaction ist sehr empfindlich und anwendbar, sowohl wenn man es mit reinem jodsaurem Salze als auch mit einem Gemenge von jodsauren Salzen und Jodüren zu thun hat. Sie bereht auf der Thatsache dess Phosphor die Jodsäure, freie oder gebundene, auch in sehr verdünnten Lösungen reducirt unter Bildung von Phosphorsäure; diese setzt aus noch unzersetztem jodsaurem Salze, sowie aus den gebildeten oder bereits vorhandenen Jodüren Jodsäure und Jodwasserstoffsäure frei, welche

48 Pollacci: Eine neue Reaction auf jodsaure Salze.

sich schliesslich zu Jod und Wasser umsetzen. Folgende drei Gleichungen stellen die Reaction dar:

- 1) $3 \text{P}_4 + 12 \text{JO}_3\text{K} + 18 \text{H}_2\text{O} = 12 \text{PO}_4\text{H}_3 + 10 \text{KJ} + 2 \text{JO}_3\text{H};$
- 2) $12 \text{PO}_4\text{H}_3 + 10 \text{KJ} + 3 \text{JO}_3\text{K} = 12 \text{PO}_4\text{KH}_2 + 10 \text{HJ} + 2 \text{JO}_3\text{H};$
- 3) $10 \text{HJ} + 2 \text{JO}_3\text{H} = 6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{J}_2.$

Die Reaction wird so ausgeführt, dass man die zu prufende Lösung in ein Probierröhrchen gibt, und ein kleines dünnes Stückchen Phosphor hineinwirft. Ist jodsaures Salz vorhanden, so beginnt die Reduction fast augenblicklich und die Flüssigkeit um den Phosphor herum farbt sich dunkelgelb. Wendet man statt des reinen durchscheinenden Phosphors, durch Einwirkung des Lichtes undurchsichtig gewordenen an, so erfolgt die Reduction momentan. — Wenn die Menge des in Lösung befindlichen jodsauren Salzes nicht allzu gering ist, so setzen sich auf dem Phosphorstückchen und am Boden der Röhre gut sichtbare, glänzende Blättchen von Jod ab.

Auffälliger Weise wirkt rother amorpher Phosphor noch energischer reducirend auf Jodsäure ein, als der gewöhnliche Phosphor. Die Reaction erfolgt augenblicklich und so heftig, dass die Flüssigkeit lebhaft aufwallt. Der Grund hierfür kann nicht wohl darin gesucht werden, dass der amorphe Phosphor mit grösserer Oberfläche, wirkt; denn als gewöhnlicher Phosphor in feiner Vertheilung angewandt wurde, konnte keine Beschleunigung der Jodabscheidung bemerkt werden.

Es versteht sich von selbst, dass bei Gegenwart von freiem Alkali die Reaction nicht vor sich gehen kann.

Ueber Korund, seine Umwandlungen, und die
ihn begleitenden Mineralien;

von

F. A. Genth¹⁾.

Vor etwa drei Jahren kamen mir eigenthümliche, aus Hindostan stammende, mit Korund zusammen vorkommende Krystalle zu Gesicht, deren Form die des Korunds war, während die damit angestellte chemische Untersuchung die Zusammensetzung eines Spinells ergab. Diese interessante Thatsache führte zum Studium anderer Umwandlungsproducte des Korunds, dessen Resultat Schlussfolgerungen ergab, welche nicht nur für Chemiker und Mineralogen, sondern namentlich für Geologen von ganz besonderer Wichtigkeit sein dürften. Entfernt von vollständigen wissenschaftlichen Bibliotheken oder grösseren Sammlungen, und nur mit den nothdürftigsten Hülfsmitteln ausgestattet, kann ich mir kaum erlauben, mich auf weitere Discussionen einzulassen, und bin genöthigt, mich lediglich auf meine eignen Beobachtungen zu beschränken.

Doch ehe ich mich dem eigentlichen Gegenstande meiner Untersuchung zuwende, möge es mir vergönnt sein, einen kurzen Ueberblick über die geologischen Verhältnisse zu geben, unter denen Korund in Masse auftritt.

In den zum Laurentischen System gehörenden Schichten ist der Korund fast unbekannt, nur wenige isolirte Krystalle weissen, rothen und blauen Korunds sind in dem darin auftretenden körnigen Kalk beobachtet worden, so namentlich in Begleitung von rothem Spinell, Chondroitit, Hornblende, Graphit und vielen andern Mineralien

¹⁾ Für dieses Journal nach der vor der American Philosophical Society am 9. September 1873 gelesenen Abhandlung vom Verf. bearbeitet.

D. Red.

zu Warwick und Amity in New-York und Newton, Vernon und Franklin in New-Jersey; ebenso in Canada.

Die mächtigsten bis jetzt beobachteten Korundlager finden sich in der Chromit-haltigen Serpentin- oder vielmehr Chrysolith-Formation, und in den diese einschliessenden Felsarten. Zahllose Localitäten sind innerhalb der letzten Jahre in einer Längenerstreckung von beinahe tausend Meilen (englisch) in den Vereinigten Staaten aufgefunden worden, von Massachusetts bis nach Alabama,

Woher die enormen Quantitäten von Thonerde gekommen, die als Korund abgelagert sind, dessen spätere Umwandlung zur Bildung vieler unserer am weitesten verbreiteten Felsarten beitrug, wird stets eine höchst interessante Frage sein.

Die wichtigste Ablagerung von Korund in den östlichen Staaten wurde durch C. T. Jackson¹⁾ zu Chester, Mass., entdeckt, und später durch C. U. Shepard²⁾ und J. L. Smith³⁾ beschrieben.

Sie besteht entweder aus feinkörnigem Korund mit feinschuppigem Chlorit oder aus einem eigenthümlichen Gemenge von körnigem und krystallisiertem Korund mit (titanhaltigem) Magnetit und einem chloritischen Mineral.

Das ganze Lager durchsetzt im Herzen der Grünen Berge mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von vier Fuss zwei Berge auf eine Distanz von etwa vier Meilen, und liegt in Talkschiefer und Serpentin zwischen Gneiss und Glimmerschiefer. Der Gneiss enthält keinen Korund; die kalkigen Schichten dagegen enthalten durch die ganze Masse vertheilt, Smirgel, Korund und Magneteisen. Ein mehrere Zoll mächtiger Gang von feinkörnigem Oligoklas mit eingemengten Stückchen von Korund durchsetzt die chloritische Felsart.

Der Korund selbst tritt gewöhnlich in kleinen bräunlichen Krystallen auf oder in sehr feinen Körnchen; die

¹⁾ C. T. Jackson, Sill. Journ. [2] 89, 88.

²⁾ C. U. Shepard, Sill. Journ. [2] 40, 112—123; 42, 421; 46, 256.

³⁾ J. L. Smith, Sill. Journ. [2] 42, 88.

Varietät Sapphir findet sich mitunter in sechseitigen Doppelpyramiden. Blassrother Margarit, Diaspor und Korundophilit umhüllen häufig den Smirgel sowohl als den Korund. Andere Begleiter sind Turmalin, Cyanit, Chloritoid, Ilmenit, Rutil u. s. w. Mit dem Oligoklas findet sich ein dunkelgrüner Biotit.

Jackson war der Ansicht, worin ihm Shepard bestimmt, dass der Smirgel (emery) von Chester die Zusammensetzung des Hercynits, FeO, Al_2O_3 , besitze, was J. L. Smith bereits widerlegt hat.

Ich will hier noch einige Korundlocalitäten in den östlichen Staaten erwähnen, die möglicher Weise nicht zu der chromithaltigen Serpentinformations gehören.

J. H. Adams¹⁾ beobachtete ihn in geringer Menge und selten auf ursprünglicher Lagerstätte zu Pelham, Mass., in platten Massen eines braunschwarzen Glimmers (Biotit, Shepard²⁾), welche Knollen von Korundophilit (Vermiculit, Shepard) mit eingeschlossenem weissem und sapphirblauem Korund enthalten.

Zu Litchfield, Conn., findet er sich in Kugeln von Cyanit stets in Begleitung von Talk und Diaspor (Shepard) und vollständig von Fibrolit eingehüllt zu Norwich, Conn., in kleinen Krystallen von sapphirblauer Farbe (Shepard).

In Pennsylvania tritt er mehr oder weniger massenhaft in den Grafschaften Delaware und Chester zwischen Serpentin und granitischen und gneissartigen Felsarten in einer Ausdehnung von etwa fünf Meilen auf.

Bei Mineral Hill und Black Horse bei Media in der Grafschaft Delaware findet sich ein körniges, granitisches Gestein, welches aus einem weissen oder gelblich-weissen triklinischen Feldspath, der auf den Spaltungsflächen sehr deutliche Streifung zeigt, aber bereits grossen Theils in Kaolin umgewandelt ist, besteht, keinen Quarz zu enthalten scheint, dagegen hie und da Blättchen von braunschwarzem Biotit, und durch die ganze Masse vertheilt

¹⁾ J. H. Adams, Sill. Journ. [2] 49, 272.

²⁾ C. U. Shepard, Sill. Journ. [3] 4, 179—180.

52 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

Krystalle von Korund, theilweise mit einem Ueberzug eines glimmerartigen Minerals (Damourit) theilweise mehr oder weniger vollständig in Fibrolit umgewandelt. Viele lose Krystalle finden sich in der Erde.

Bei Unionville in der Grafschaft Chester hatte man seit langer Zeit nicht allein Krystalle, sondern auch lose Blöcke von massigem Korund gefunden; die Lagerstätte, von welchem diese Bruchstücke kamen, wurde vor etwas länger als einem Jahre entdeckt. Zur Zeit meines Besuchs vor etwa sechs Monaten war durch Tagebau eine fast solide Masse von Korund blosgelegt, die eine Länge von ohngefähr dreissig Fuss hatte, und zwischen fünf und zehn Fuss dick war, bei einer Tiefe von fünfzehn Fuss.

Der Korund ist grobkörnig, zeigt nur selten Spaltungsflächen; von bräunlich-grauer Farbe und lässt, wie die in der Erde gefundenen Krystalle, eine mehr oder weniger weit fortgeschrittene Umwandlung in andre Mineralien wahrnehmen. Folgende sind an dieser Localität beobachtet worden: Diaspor, Gibbeit (Seal¹) Damourit, Margarit, Natron-Margarit, Euphyllit, Zoisit, Turmalin, Chlorit, Lesleyit und Pattersonit.

Etwa eine Meile entfernt von Unionville am Weg nach Kennett Square findet sich Korund in körnigen Albite eingeschlossen, begleitet von Euphyllit und Turmalin, und in Gesellschaft von schwarzem Spinell, Chlorit, Talk, Actinolit u. s. w.

Von Maryland ist mir kein Korund zu Gesicht gekommen, und von Virginia nur ein Stück, das auf das Vorhandensein eines Korund-Lagers schliessen lässt, nämlich ein Bruchstück eines Gerölles aus der Nachbarschaft von Staunton in der Grafschaft Augusta, hauptsächlich aus Chloritoid bestehend, in Begleitung von Damourit. Eine qualitative Analyse zeigte im Chloritoid eine Beimengung sehr feiner Theilchen von Korund.

Von grossem wissenschaftlichem Interesse sind die Verhältnisse, unter denen Korund, in Nordecarolina, Süd-

¹) T. F. Seal, Sill. Journ. [2] 11, 267.

carolina, Georgia und Alabama auftritt. Das östlichste Vorkommen, welches zur nämlichen chromithaltigen Chrysotit-Formation zu gehören scheint, findet sich in der Nachbarschaft von Friendship in der Grafschaft Guilford, und kommt in Begleitung reicher titanhaltiger Magnetit-Lager vor. Der Korund ist ein echter Smirgel, von grauweisser und röthlicher Farbe, feinkörnig und innig mit Magnetit gemengt. Accessorische Mineralien sind Chlorit, gewöhnlich in ein weisses glimmerartiges Mineral umgewandelt, Ilmenit und höchst geringe Mengen Chromit.

Die Analyse zweier Muster gab:

Korund	=	52,24	—	44,86
Magnetit	=	42,77	—	46,29
Silicate	=	4,99	—	8,85

Das ganze Lager liegt im Granit und obgleich in der Nähe weder Chrysotit noch Serpentin vorkommt, so macht die Gegenwart des Chromits und die Aehnlichkeit des Chlorits mit dem aus Serpentin, es dennoch höchst wahrscheinlich, dass das ganze Vorkommen hierher gehört.

Die grösste Ausdehnung erreicht der Korund im westlichen und südwestlichen Nordcarolina, und eine oft unterbrochene Reihe von Korund-Lagern erstreckt sich auf eine Entfernung von mehr als 250 Meilen von den Grafschaften Madison und Jancey in Nordcarolina durch Georgia bis nach der Grafschaft Tallapoosa in Alabama.

Die erste grosse Masse von Korund wurde im Jahre 1847 am French Broad River, drei Meilen unterhalb Marshall in der Grafschaft Madison gefunden. Er war von dunkelbrauner Farbe und von Chlorit und Margarit begleitet. Das Lager, von dem dieser über 100 Pfund schwere Block und einige kleinere Blöcke hergekommen, ist bis jetzt nicht aufgefunden worden; doch lassen die damit vorkommenden Mineralien keinen Zweifel übrig, dass sie aus der grossen Chrysotit-Formation stammen, die in linsenförmigen Lagern zwischen Granit, Gneiss und Hornblendeschiefer u. s. w. auftreten. Ich glaube der Erste ge-

wesen zu sein, welcher darauf aufmerksam machte, dass die chrom- und nickelhaltigen Serpentine und Talkschiefer der Zersetzung von Chrysolit-Fels ihre Entstehung verdanken¹⁾; eine Ansicht, die sich seitdem allgemeine Geltung verschafft hat, vor Kurzem durch die ausgezeichneten Untersuchungen der Serpentine und serpentinartiger Felsarten durch R. v. Drasche²⁾.

C. U. Shepard³⁾ hat vor Kurzem in einem ausgedehnteren Artikel die Vorkommnisse in Nordcarolina und Georgia behandelt. Er sucht darin zu zeigen, dass es nicht Chrysolit, sondern Villarsit sei, der die Hauptmasse der Formation bildet. Ich bat desshalb Thomas M. Chatard, ein Stück von der Culsagee-Grube in der Nachbarschaft von Franklin, Grafschaft Macon zu untersuchen und gebe zum Vergleich meine alte Analyse (l. c.) einer Varietät von Webster, Grafschaft Jackson, N. C.:

	Chatard	Genth
SiO ₂	41,58	41,89
Al ₂ O ₃	0,14	Spur
FeO	7,49	7,39
NiO (Spur Co und Mn)	0,34	0,35
MgO	49,28	49,13
CaO	0,11	0,06
Glühverlust	1,72	0,82
Chromit etc.	—	0,58
	100,66	100,22

Villarsit ist nur eine Zwischenstufe in der Zersetzung des Chrysolits in Serpentin. Eine Felsart, welche aus einem serpentinähnlichen Mineral und einem triklinischen Feldspath besteht, tritt unter ähnlichen Verhältnissen zu Cul-

¹⁾ F. A. Genth, Sill. Journ. [2] 83, 202.

²⁾ R. v. Drasche, in G. Tschermak's Mineralogischen Mittheilungen, 1871. 1. (R. v. Drasche erwähnt Serpentin von Easton Pa., als aus Chrysolit entstanden. Dies ist sicher ein Irrthum, da der an dieser Localität vorkommende Serpentin aus Pyroxen entstanden ist. Das untersuchte Stück hatte wahrscheinlich eine falsche Bezeichnung.)

³⁾ C. U. Shepard, Sill. Journ. [8] 4, 109—114 und 175—180.

Laknee oder auf der Buck Creek-Grube in der Grafschaft Clay auf.

Die Zusammensetzung des serpentinähnlichen Minerals (jedoch mit nicht ganz reinem Material angestellt) gab:

SiO ₂ (durch Differenz) =	35,19
Al ₂ O ₃ =	0,64
FeO =	9,70
MgO =	40,99
Glühverlust . . . =	18,48
	100,00

Die Culsagee-Grube ist die am besten aufgeschlossene. Das Ausgehende erstreckt sich über dreissig Acker. Die auftretenden Felsarten sind: Chrysolitfels, eine Schicht Glimmerschiefer, eine Schicht einer chloritischen Felsart.

Das Lager ist durchsetzt durch Schnüre von Chalcedon und Andesit, sowie feinkörnigen Oligoklas, ähnlich dem von Chester, Mass.

Namentlich im Chlorit kommt der Korund vor, in Körnern, Krystallen und schmalen Gängen, die sich manchmal zu mehreren Fuss Mächtigkeit erweitern, ausserdem ein schwarzgrüner Spinell in dünnen Schnüren, mitunter mit schwarzem Turmalin gemengt. Der Chlorit ist häufig in andere Mineralien umgewandelt bis zu einer Tiefe von 50 bis 60 Fuss, und der darin enthaltene Korund zerfällt leicht zu Fragmenten. Der Glimmerschiefer sowohl wie der Andesit enthalten Krystalle und Fragmente von Korund. — Andere begleitende Mineralien sind Actinolit, Asbest, Talk, Rutil u. s. w.

Etwa 20 Meilen südwestlich von Culsagee ist ein anderes sehr interessantes Vorkommen auf der sogenannten Cullakenee-Grube bei Buck Creek in der Grafschaft Clay beobachtet. Der Chrysolitfels nimmt einen Raum von etwa 300 Acker ein, und enthält die gewöhnlichen accessorischen Mineralien, wie Actinolit, Pikrolit u. s. w. Etwa in der Mitte des Chrysolit-Lagers tritt eine eigenthümliche Felsart auf; die dem bei Hof in Bayern vorkommenden Eklogit täuschend ähnlich ist, und aus grasgrünem, grünlich-grauem oder schwärzlichem Smaragdit, einem weissen

triklinischen Feldspath und hochrothem Rubin besteht, häufig Cyanit und Chromit enthält und mitunter von Schnüren von Zoisit durchzogen ist. — Der Korund der Cullakenee-Grube ist gewöhnlich von gräulich-weißer oder hell aschgrauer Farbe, selten mit dunkel sapphirblauen Flecken, doch kommen auch ausgezeichnete rosenrothe und dunkelrothe Varietäten vor. Begleitende Minerale sind namentlich Andesit, Zoisit, Margarit, Hornblende und, dann und wann, Chlorit, Spinell, Turmalin und ein eigenthümliches unter dem Namen Wilcoxit beschriebenes Mineral.

Viele andere Localitäten in Nordcarolina zu Pentland's, Shooting Creek, Hogback u. s. w., sowie in den Grafschaften Rabun und Towns in Georgia und Tallapoosa in Alabama bieten ganz ähnliche Verhältnisse wie Culsagee und Cullakenee.

Eigenthümlich ist das Vorkommen des Korunds zu Gainesville in der Grafschaft Hall in Georgia. Die damit auftretende Felsart scheint eine Varietät Steatit zu sein, ausserdem hell grünlich-weiße, dem Talkschiefer sehr ähnlich sehende Schiefer, die aber nach der von Dr. G. A. Koenig angestellten Analyse echte Chloritschiefer sind. Sie enthalten:

SiO_2	...	=	80,33
Al_2O_3	...	=	20,90
Fe_2O_3	...	=	4,00
FeO	...	=	4,11
MgO	...	=	27,79
Glühverluste	...	=	12,62
			99,75

Der Korund findet sich als Kern in unregelmässigen nierenförmigen Massen feinblättrigen Margarits oder mit einem eigenthümlichen erdigen, zwischen isabell- und fleischfarbigem Mineral, das mit Schnüren von massivem oder feinschuppigem grünlichem Margarit durchzogen ist. Dunkelgrüner blättriger Chlorit, Actinolit, Asbest und Turmalin finden sich an der nämlichen Localität.

Diesem Auftreten des Korunds in Verbindung mit

der amerikanischen chromithaltigen Chrysolit- oder Serpentin-Formation ist ganz analog das im Ural von Gustav Rose¹⁾ beschriebene.

Zu Mramorsk an der Westseite eines Marmorbruchs, ist ein Bruch eines lauchgrünen Serpentins und ein anderer von grünlich-schwarzem Chloritschiefer gemengt mit feinkörnigem Smirgel. Der Chloritschiefer enthält kleine Gänge oder Ausscheidungen, die mit einem rosenrothen röthlich-braunen Mineral ausgefüllt sind, ausserdem mit blättrigem Chlorit, einem weissen glimmerartigen Mineral und gelblich-grauem körnigem Zoisit. Einige von den Gängen enthalten Diaspor und Chloritoid. Der Marmorbruch zu Kassolbrod liegt zwischen Chloritschiefer auf seiner westlichen Seite und Granit auf der östlichen. Im Chloritschiefer fand sich ein Krystall von blauem Korund in Form einer sechsseitigen Säule mit Endfläche mit weissem sternartigen Schimmer.

In der Regel ist nur wenig Korund im Chloritschiefer vorhanden, gewöhnlich in Begleitung von Turmalin, Chlorit u. s. w.

Nach den wichtigen Mittheilungen, die J. L. Smith²⁾ über das Vorkommen des Smirgels, Korunds und der sie begleitenden Mineralien in Kleinasiens und dem griechischen Archipel machte, finden sich dieselben in Marmor oder körnigem Kalk; der Kalk liegt auf Glimmerschiefer, Gneiss oder Granit. Die den Korund begleitenden Mineralien sind: Diaspor, Gibbsit, Zinkspinell, Pholerit, Ephesit, Margarit, Glimmer (? Muscovit) Chloritoid, schwarzer Turmalin, Chlorit, Magnetit, Limonit, Rutil, Ilmenit und Titaneisen.

Diess sind so ziemlich alle mit den amerikanischen chromithaltigen Chrysoliten und Serpentinien vorkommende Species, und es ist höchst wahrscheinlich, was auch J. L. Smith³⁾ neuerdings constatirt, dass die Smirgel-Lager in Kleinasiens und Griechenland von analogem Alter sind.

¹⁾ G. Rose, Reise nach dem Ural I, 151, 248, 256.

²⁾ J. L. Smith, Sill. Journ. [2] 10, 355 ff. und 11, 53 ff.

³⁾ J. L. Smith, Sill. Journ. [3] 6, 180—186.

Noch sind einige Vorkommnisse von Korund und von, aus der Zersetzung von Korund, entstandenen Mineralien zu erwähnen, welche in andern Formationen auftreten, vor allen das in den sogenannten Taconischen Schiefern von E. Emmons¹⁾.

Der meiste bis jetzt darin beobachtete Korund erscheint in losen Massen von geringer Grösse, gewöhnlich von grauer, blauer oder röhlich-blauer Farbe, manchmal in Krystallen mit deutlicher Spaltbarkeit, gewöhnlich aber derb. Ein sehr charakteristischer Begleiter ist Rutil in Krystallen oder körnigen Massen, ausserdem Cyanit, Damourit, Pyrophyllit, Lazulit und körniger Quarz. Fundorte sind Crowder's Mountain und Clubb's Mountain in der Grafschaft Gaston und eine neuerdings entdeckte Localität in der Grafschaft Rutherford in Nordcarolina. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Lager von Pyrophyllit in den Grafschaften Orange, Chatham, Moore und Montgomery in Nordcarolina, sowie die von Graves Mountain in der Grafschaft Lincoln in Georgia den Korund führenden Schichten in der Grafschaft Rutherford u. Gaston analog sind.

Höchst interessant und wahrscheinlich analog dem Vorkommen des Korunds in Blöcken von Cyanit in Connecticut, ist das im Cyanit aus dem Gneiss bei Swannanoa Gap in der Grafschaft Buncombe und das in der Grafschaft Wilkes in Nordcarolina.

Das Vorkommen von Korund in Laurens Distrikt in Südcarolina scheint nach den vorliegenden Stücken dem Glimmerschiefer anzugehören und wahrscheinlich analog zu sein dem zu Culsagee im Glimmerschiefer vorkommenden Korund. Nur Krystalle sind mir zu Gesicht gekommen und diese bestehen gewöhnlich aus rauhen Doppelpyramiden von einem bis drei Zoll Länge und einem viertel Zoll bis zu einem Zoll Dicke. Alle Krystalle sind mehr oder weniger umgewandelt, manche haben nur einen Ueberzug eines glimmerartigen Minerals, während

¹⁾ Ebenezer Emmons, Geol. of the Midland Counties of North Carolina 1856.

andere vollständig daraus bestehen, und keine Spur von Korund enthalten.

Die im Diluvial-Gerölle mit Gold und Edelsteinen häufig vorkommenden isolirten Krystalle von Korund, Rubin und Sapphir werde ich in dieser Untersuchung ausser Acht lassen, da ihr Vorkommen zu unbedeutend ist, um auf die in gegenwärtiger Untersuchung zu behandelnden Fragen von Einfluss zu sein.

Nachdem ich nun einen kurzen Ueberblick über die geologischen Verhältnisse gegeben, unter denen das massenhafte Auftreten des Korunds beobachtet worden ist, sei es mir erlaubt, ehe ich mich zur Aufzählung der aus Korund entstandenen, oder ihn begleitenden Mineralien wende, einige Bemerkungen über die Art und Weise mitzutheilen, wie die chemischen Analysen ausgeführt worden sind. Die grösste Aufmerksamkeit wurde der Auswahl des Materials zur Analyse geschenkt und die dazu gewählten reinsten Fragmente unter starker Vergrösserung untersucht, etwaige unreine oder zweifelhafte Stücke stets verworfen. In einigen Fällen war es trotz aller Mühe unmöglich, vollkommen reine Substanz zur Analyse zu erhalten, eine annähernde Analyse war aber oft zur Identificirung der Species von Wichtigkeit, und wurde deshalb ausgeführt.

Das fein gepulverte Material wurde unterm Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Da die wenigsten der analysirten Mineralien durch Säuren zersetzbare sind, so wurden sie durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen. Zur Bestimmung der Alkalien wurde das Mineral in einigen Fällen durch Fluorwasserstoffsäure zerstetzt, in den meisten Fällen jedoch nach J. L. Smith's genauer und bequemer Methode, durch Erhitzen mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid.

Die durch Natriumcarbonat aufgeschlossene Masse wurde in Wasser aufgeweicht, bis sie vollständig zerfallen war, und dann das Ganze in höchst verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. — Wenn die Aufschliessung vollkommen war, und das Mineral keine bestimmbarer

Mengen mechanisch beigemengten Korunds enthielt, löste sich alles vollständig auf, und nur selten schieden sich geringe Flocken von Kieselsäure aus, die leicht zu unterscheiden waren von dem harten, schweren, sandigen Korund. Beide (im Falle beide vorhanden waren) wurden abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen. Die Kieselsäure wurde durch verdünntes Kaliumhydroxyd aufgelöst, zuerst mit kochendem, zuletzt mit schwach durch Chlorwasserstoffsaure angesäuertem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen und Glühen der Korund gewogen, hierauf durch Kaliumhydrosulphat aufgeschlossen und aus der Lösung die reine Thonerde wie gewöhnlich gefällt. Von der Schmelze für Alkalien-Bestimmung wurde der Rückstand, nachdem er mit kochendem Wasser ausgewaschen war, auf ähnliche Weise behandelt.

Schmelzen mit Natriumcarbonat wirkt viel kräftiger auf den Korund ein, doch unglücklicher Weise wird auch durch Schmelzen desselben mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid ein beträchtlicher Theil desselben aufgeschlossen, so dass diese Methode zur quantitativen Bestimmung des mechanisch beigemengten Korunds nur annähernde Resultate giebt.

Die Analysen wurden dann wie gewöhnlich ausgeführt, Thonerde und Eisenoxyd zusammen durch Ammoniumhydroxyd gefällt und so lange gekocht, bis die Masse eine neutrale oder selbst saure Reaction zeigte. Nach dem Filtriren und Auswaschen wurde der Niederschlag wieder aufgelöst, und die nämliche Operation gewöhnlich drei bis viermal wiederholt. Nach dem Wägen der Thonerde und des Eisenoxyds wurden sie in Sulphate verwandelt, das Eisenoxyd durch Zink reducirt und mittelst Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die Menge des in einem Mineral vorhandenen Eisenoxyduls wurde stets dadurch ermittelt, dass dasselbe in zugeschmolzenen Röhren unter Druck in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und dann das Eisenoxydul durch Titriren mittelst Kaliumpermanganats bestimmt wurde.

Einige mit der grössten Vorsicht ausgesuchte und dem Anschein nach ganz reine Spinelle gaben bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren, bei einer Temperatur von etwa 175 bis 200°, wobei sie sich vollständig lösten, einen geringen unlöslichen sandigen Rückstand, der aus Korund bestand. Ich hatte gehofft, dass durch dieses Mittel andern Mineralien mechanisch beigemengter Korund sich mit Genauigkeit bestimmen lasse, fand aber, dass auch er im Zustand sehr feiner Zertheilung dadurch ziemlich leicht in Auflösung geht. Wir haben deshalb keinen Weg, die Quantität des Korunds zu bestimmen, der in einem andern Mineral mechanisch beigemengt vorhanden ist. Wir bleiben deshalb unglücklicher Weise in Zweifel über die wahre Constitution einiger Varietäten von Lesleyit und Ephesit.

Magnesia wurde immer mit Ammoniumphosphat niedergeschlagen. Die Alkalien wurden zusammen als Chloride gewogen, hierauf das Kali als Kaliumplatinchlorid abgeschieden und gewogen und dann nach der Entfernung des überschüssigen Platins und der Umwandlung der Alkalien in schwefelsaure Salze die Quantitäten von Lithion und Natron durch indirekte Analyse bestimmt. — Da jedoch, wie die Spectral-Analyse zeigte, in den meisten Fällen die Quantität des Lithions gering war, so wurden nur wenige solcher Bestimmungen gemacht.

Diese sind die wichtigsten bei den Analysen befolgten Methoden, die einer Erwähnung bedurften; ich wende mich nun zur Betrachtung der einzelnen Mineralien.

1. Korund.

Es würde unnötige Wiederholungen verursachen, wollte ich mich auf die Beschreibung aller Korundvarietäten einlassen; ich werde etwaiges Eigenthümliche bei der Beschreibung der damit vorkommenden Mineralien erwähnen.

2. Spinell.

Die Umwandlung des Korunds in verschiedene Varietäten des Spinells findet sich in mehreren Localitäten.

a. Die interessanteste Varietät kommt von Hindostan und fand sich in einer Quantität von dorther importirten Korundkrystallen. Der Korund enthält mitunter kleine Schuppen eines röthlich-weissen Margarits. — Die Oberfläche der umgewandelten Krystalle und krystallinischen Massen ist rauh, und manche Stücke zeigen Fragmente eines rothen Orthoklasses und eines dunklen Glimmers, welche beweisen, dass sie aus Granit stammen. Die Krystalle sind zu undeutlich für Messung, doch lassen sich die Endfläche und ein oder zwei Pyramiden unterscheiden; sie sind von einem halben Zoll bis zu etwa zwei Zoll gross, selten grösser. Viele sind vollständig umgewandelt, die meisten jedoch zeigen, dass die Umwandlung an der Oberfläche anfing und unregelmässig gegen den Mittelpunkt fortschritt, und enthalten oft einen Kern von bräunlich-grauem spaltbarem Korund, oder Flecken desselben unregelmässig durch die Masse vertheilt.

Der aus dieser Umwandlung hervorgegangene Spinell hat eine schwarze Farbe, körnig krystallinische Struktur und halbmetallischen zum Glasigen sich neigenden Glanz; Strichpulver grau; schwach magnetisch.

b. Im Schacht am Weg von Unionville nach Kennett Square findet sich in Begleitung eines grau-weissen feinblättrigen Talks und grünlichen Actinolits und innig mit Chlorit gemengt ein schwarzes Mineral von Glasglanz und einer grösseren Härte als Quarz, das sich als Spinell ergab. Es war unmöglich, ihn für die Analyse von grösserer Reinheit zu erhalten als nothwendig war zur Identificirung der Species.

c. Der durch den Chlorit von Culsagee streichende Spinellgang ist bereits oben erwähnt worden. Der Spinell ist gewöhnlich massiv, von grobkörnig bis feinkörnig; doch kommen in Drusen auch Oktaeder mit Dodekaedersäulen vor, die letzteren mitunter nur angedeutet durch Streifung. Die Krystalle sind gewöhnlich unvollkommen löcherig, an der Oberfläche grösstentheils umgewandelt und mit einem bräunlich-grauen glasglänzenden Mineral farnissartig überzogen. Das Innere der Krystalle, sowie

frische Bruchflächen, zeigen den unveränderten schwarzen Spinell. Er enthält mitunter Körner von röthlich-braunem Rutil, und ist stets mehr oder weniger mit Körnern von Korund oder Chlorit gemengt, welcher letztere sich häufig strahlig von demselben ausbreitet.

d. Eine andere Varietät von Spinell von derselben Localität, hat eine dunkel lauchgrüne und grünlich-schwarze Farbe, ähnlich G. Rose's Chlorospinell, und findet sich in Oktaedern und tiefgestreiften Dodekaederflächen oder körnig; in Begleitung von hellgrünem Chlorit und weissem Korund. Der Spinell ist häufig zwischen den Blättern des Chlorits eingeschlossen und enthält nicht selten Theilchen von Korund in seiner Mitte.

Strichpulver hell grau-grün.

e. In der Sammlung des Col. Willcox ist ein Exemplar von derselben Localität, welches augenscheinlich früher Korund war. Es ist $2\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser und seine Contouren zeigen seinen Ursprung. Es besteht aus einem Kern von schwarzem Spinell mit einer Umhüllung von Chlorit.

f. Unter ähnlichen Verhältnissen habe ich vor Kurzem schwarzen Spinell mit Korund aus der Grafschaft Jancey erhalten.

g. Auf der Cullakanee Grube kommt Spinell nur selten vor. Ich habe nur ein Stück gesehen, in welchem schwarzer Spinell in Körnern und oktaedrischen Kristallen in dunkelgrünem blättrigem Chlorit vertheilt, eingewachsen war.

h. Zu Dudleyville in der Grafschaft Tallapoosa in Alabama umhüllt schwarzer Spinell Theilchen eines gelblich-weissen Korunds, die zusammen im Chlorit vorkommen.

i. Die von J. L. Smith (l. e.) gemachte Beobachtung, dass die Spinellvarietät Gahnit zu Gumuch-Dagh in Kleinasien in Begleitung von Korund vorkommt, ist mit Rücksicht auf die erwähnten Beobachtungen von vielem Interesse.

64 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

- a 1 und a 2 von Hindostan, von mir selbst;
- b. von Dr. G. A. Koenig;
- c 1, feinkörnig und c 2 von gröberem Korn — beide von Culsagee, von Dr. Koenig;
- d, grobkörnig und krystallisiert und dunkelgrün von Culsagee, von mir selbst.

	(a 1)	(a 2)	Mittel	(b)	(c 1)	(c 2)	(d)
Spec. Gew. =	4,208	—	—	—	3,766	3,797	—
Al_2O_3 =	43,87	48,10	48,49	54,61	60,03	62,88	68,08
Fe_2O_3 =	17,80	18,17	17,73	4,10	9,49	7,79	1,75
Cr_2O_3 =	—	—	—	—	3,23	1,81	Spur
Fe O =	23,53	23,25	23,39	10,67	9,33	11,89	11,02
Mn O =	Spur	Spur	Spur	—	—	—	Spur
Mg O =	6,86	6,66	6,76	13,88	16,74	14,98	19,29
SiO_2 =	—	—	—	1,26	1,14	1,36	$\text{CuO} = 0,11$
Corundum =	4,31	4,31	4,31	16,24	—	—	$\text{NiO} = 0,24$
	100,87	100,49	100,68	100,71	99,96	100,41	100,49

Keins der untersuchten Muster zeigte bei der Untersuchung mit einer starken Loupe die geringste Spur von Korund, b und c 1 und c 2 enthielten jedoch eine Beimengung von Chlorit. Die Analyse von b hatte nur zum Zweck, auszufinden, was das glänzende schwarze Mineral sei, sie zeigte jedoch ausser der Thatsache, dass es Spinell sei, eine andere höchst wichtige, nämlich dass dieser Spinell eine mechanische Beimengung von Korund hatte und wahrscheinlich daraus entstanden war.

Eine Betrachtung der übrigen Analysen führte zu folgenden Resultaten:

a. Der Sauerstoffgehalt des Mittels der beiden Analysen des Spinells von Hindostan ist in den Sesquioxiden 4,22 p.C. mehr als die Formel $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ verlangt, welches zeigt, dass der Spinell ausser den 4,31 p.C. von der verdünnten Schwefelsäure nicht gelösten Korunds, noch 9,05 p.C. enthielt, die in Lösung gegangen waren, und dass selbst der sorgfältigst ausgesuchte, aus Korund entstandene Spinell von Hindostan, wahrscheinlich noch 13,36 p.C. des ursprünglichen Minerals beigemengt enthielt. —

c1. Nach Abzug von 0,93 Al_2O_3 , 0,09 Fe_2O_3 , 0,22 FeO und 1,18 MgO für 1,14 p.C. SiO_2 , übereinstimmend mit der Zusammensetzung des blättrigen Chlorits von Culsagee, ist das Sauerstoffverhältniss von RO und R_2O_3 , welches die Spinellformel verlangt, für die Sesquioxide um 6,67 p.C. zu hoch, was einer mechanischen Beimengung von 14,74 p.C. Korund entspricht.

c2. Die gefundenen 1,56 p.C. Kieselsäure verlangen zur Bildung von blättrigem Chlorit 1,28 Al_2O_3 , 0,14 Fe_2O_3 , 0,32 FeO und 1,61 MgO , nach deren Abzug die vorhandenen Sesquioxide 7,58 p.C. mehr Sauerstoff enthalten, als die Spinellformel verlangt, wodurch eine Beimengung von 16,27 p.C. Korund augezeigt wird.

d. Die Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure gab 0,73 p.C. Kieselsäure mit einer Spur Korund, welche von der zur Analyse verwandten Quantität abgezogen wurden. Das Sauerstoffverhältniss von $\text{RO}:\text{R}_2\text{O}_3 = 1:3,15$ ist nahe dem des Spinells. Der Ueberschuss von 1,57 p.C. Sauerstoff würde einer Beimengung von 3,37 p.C. Korund entsprechen.

Nach Abzug der mechanisch beigemengten Substanzen würden die verschiedenen Spinelle folgende Zusammensetzung zeigen:

a Hindostan	c1 Culsagee	c2 Culsagee	d Culsagee
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 45,17$	54,32	56,58	66,63
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = -$	3,96	2,28	Spur
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20,30$	11,51	9,66	1,80
$\text{FeO} = 26,79$	11,16	14,60	11,35
$\text{MgO} = 7,74$	19,05	16,88	19,86
$\text{CuO} = -$	-	-	0,11
$\text{NiO} = -$	-	-	0,25

Diese Analysen zeigen, dass der nach Korund pseudomorphe Spinell von Hindostan und der grüne Spinell von Culsagee Gemenge der Spinellvarietäten Hercynit und Pleonast sind, während die beiden andern von Culsagee ausser diesen noch Picotit enthalten. Die Spinelle von Unionville Pa. und Dudleyville Alab. enthalten nur Spuren

66 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,
von Chromoxyd, sind also wahrscheinlich Gemenge von
Pleonast und Hercynit.

3. Diaspor.

An vielen Fundorten des Korunds ist Diaspor beobachtet worden, ohne Zweifel als das Resultat der Wasser- aufnahme desselben; wirkliche Pseudomorphosen sind meines Wissens nirgends beobachtet worden.

J. L. Smith (l. c.) machte die sehr wichtige Beobachtung, dass aller Korund, welchen er untersuchte, wechselnde Mengen Wasser enthielt, von 0,68 bis zu 3,74 p.C., dass sich aber durch die wiederholte genaueste Untersuchung kein Diaspor noch sonstiges Thonerdehydrat nachweisen liess. —

Möchte nicht der Diaspor so ausserordentlich fein im Korund vertheilt sein, dass er selbst mit dem besten Mikroskop nicht zu entdecken war, genau so, wie ich es so eben an den Beimengungen des Korunds im Spinell gezeigt habe? Die folgende Bemerkung, welche J. L. Smith auf S. 58 macht ist von grossem Interesse in dieser Beziehung. Er sagt: „Doch von allen gesammelten Stücken zeigen „keine so hohes Interesse, als die von im Korund einge- „lagerten Diaspor. Hier sieht man beide Mineralien, „„ohne im Stande zu sein, an vielen Stellen ihre Tren- „nungslinie zu unterscheiden, so allmählich ist der Ueber- „gang. Nach dem in Beziehung auf Korund Gesagten, „„kann es nicht befremden, diese Verbindung von mehr „„oder weniger gewässerter Thonerde mit einem Hydrat „„derselben in bestimmter Zusammensetzung zu sehen.“ —

Der Diaspor der verschiedenen Fundorte ist so vollständig beschrieben, dass es keiner Wiederholung bedarf.

Diaspor ist mit Ausnahme der Localität in Chester, Mass., wo er in grossen Quantitäten und von ausgezeichneter Schönheit gefunden worden ist, ein seltenes Mineral in Amerika. Dr. Isaak Lea¹⁾ gab in der Aca-

¹⁾ Isaak Lea. — Proceedings Acad. Nat. Sciences, Philadelphia.
April 9. 1867.

demy of Natural Sciences of Philadelphia eine Beschreibung ausgezeichneter Krystalle, welche er zu Unionville, Pa., aufgefunden hatte. — Blos ein oder zwei Stücke fanden sich in Drusen des blättrigen Korunds von Cul-sagee in kleinen nadelförmigen Krystallen der gewöhnlichen Form¹⁾.

Ich war nicht im Stande, dieses Mineral an einer andern Localität von Nordcarolina, Südcarolina, Georgia und Alabama zu entdecken.

4. Beauxit.

Dieses Hydrat der Thonerde, gewöhnlich mit beträchtlichen Mengen von Eisenoxydhydrat und wasserhaltigem Thonerdesilikat gemengt, findet sich in bedeutenden Lagern im südlichen Theile von Frankreich; zuweilen schliesst es Körner von Korund ein.

T. S. Hunt²⁾ macht folgende Bemerkungen über diese interessante Thatsache: „Durch intensive Hitze „wird diese Substanz (Beauxit) in krystallini- „schen Korund umgewandelt, der in seinen phy- „sikalischen Eigenschaften dem Smirgel ähnlich „ist; aber die Gegenwart von Körnern von Ko- „rund in dem wasserhaltigen Mineral scheint zu „beweisen, dass diese Umwandlung auch bei ge- „wöhnlicher Temperatur stattfinden mag.“ — Ich kenne keinen einzigen Fall, in welchem unter den gegebenen Verhältnissen Korund aus dem Hydrat hätte abgeschieden werden können; im Gegentheil, die Gegenwart von Korund im Beauxit beweist mit ziemlicher Sicherheit, dass das letztere Mineral aus Korund durch Wasseraufnahme entstanden ist, und dass die darin gefundenen Körner von Korund, Reste nicht umgewandelten Materials sind.

5. Gibbsit.

Dieses sehr seltene Thonerdehydrat ist, so viel ich finden kann, nur zweimal mit Korund zusammen beobach-

¹⁾ J. C. Trautwine, Journ. Franklin Institut. 94, 7.

²⁾ T. S. Hunt, Sill. Journ. [2] 82, 288.

68 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

tet worden, und ohne Zweifel durch Wasseraufnahme daraus entstanden; zuerst von J. L. Smith (l. c.) zu Gumuch-Dagh in Kleinasiens, wo es einen Ueberzug auf einem Korundkrystall bildet, ausserdem in der Form einer sechsseitigen Säule. Letzteres ist sehr wahrscheinlich eine Pseudomorphose von Gibbsit nach Korund. — Die zweite Localität ist Unionville, Pa., wo er von T. F. Seal¹⁾ als ein dünner Ueberzug und in warzenförmigen Inkrustationen auf Albit gefunden wurde. (Die übrigen zu Unionville auf Korund vorkommenden Inkrustationen sind kein Gibbsit, sondern Margarit, wie in der Folge gezeigt werden wird).

6. Quarz.

Sillem²⁾ erwähnt, dass Quarz pseudomorph nach Korund vorkommt. Ich habe diese Pseudomorphose nie gesehen und erwähne sie nur der Vollständigkeit halber.

7. Opal.

Ausscheidungen von amorpher Kieselsäure finden sich an mehreren Orten zusammen mit Korund und aus ihm entstandenen Mineralien, so als Hyalit in schönen farblosen und weissen traubigen Inkrustationen auf blättrigem Chlorid und auf Korund zu Culsagee, desgleichen zu Dudleyville, Ala., in bräunlich weissen, traubigen Inkrustationen auf blauem blättrigem Korund.

Eine der Fibrolitpseudomorphosen nach Korund von Mineral Hill, Grafschaft Delaware in Pennsylvannien, hat ebenfalls einen schwachen, glasigen, traubigen Ueberzug, der Hyalit zu sein scheint.

8. Smaragdit (?) — Kokscharoffit.

Ich habe bereits die eigenthümliche Felsart erwähnt, die zu Cullakenee untergeordnet auftritt und aus Smaragdit (?), einem triklinischen Feldspath und Körnern eines rosenrothen bis tief rubinrothen Korunds besteht, mitunter von Cyanit und Krystallen von Chromit begleitet.

¹⁾ T. F. Seal, Sill. Journ. [2] 11, 267.

²⁾ Sillem, Leonhard und Brönn's Jahrbuch 1851. 385.

Der Smaragdit hat sehr undeutliche Form, doch lassen sich häufig stumpfe Winkel wie bei Hornblende beobachten. Seine Farbe ist von smaragd- bis grasgrün, sich ins Graugrüne und Graue neigend.

Härte = 5,5. — Specifiches Gewicht der grasgrünen Varietät = 3,120.

Vor dem Licht leicht zu grünlichem Glas schmelzbar, wobei die äussere Flamme gelb gefärbt wird.

Das mit grosser Vorsicht ausgewählte Material der grasgrünen Varietät, und anscheinend frei von Feldspath, wurde von Thomas M. Chatard mit folgendem Resultat untersucht:

SiO_3	= 45,14	enthält Sauerstoff	= 24,07	= 2,06
Al_2O_3	= 17,59	"	= 8,20	= 8,45 = 0,72
Cr_2O_3	= 0,79	"	= 0,25	
FeO	= 3,45	"	= 0,77	
NiO	= 0,21	"	= 0,04	
MgO	= 16,69	"	= 6,68	
CaO	= 12,51	"	= 3,57	= 11,7 = 1
Na_2O	= 2,25	"	= 0,58	
K_2O	= 0,36	"	= 0,06	
Glühverlust . . .	= 1,34			
	100,33			

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel: $4\text{RO}^1), 3\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$, und stimmt ganz mit der des Kokscharoffsits, sie hat keine Aehnlichkeit mit der des Arfvedsonits, wozu dieses Mineral von Shepard als Chromarfvedsonit (l. c.) gezählt wird. J. L. Smith (l. c.) hat neuerdings eine grüne und eine schwarze Varietät untersucht, in welcher letzteren ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd substituirt ist, hält aber beide irrthümlich für Zoisit.

An demselben Fundort und einigen anderen Korund-localitäten kommen noch andere Hornblendevarietäten vor, die mitunter tief in die Masse des Korunds eindringen.

¹) RO mit Einschluss von R_2O in dieser und allen folgenden Analysen.

9. Zoisit.

Zoisit ist mehrmals in Begleitung des Korunds beobachtet worden, zuerst von G. Rose (l. c.) zu Mramorsk im Ural, sodann zu Unionsville zugleich mit Turmalin und Euphyllit von B. Sillimann¹⁾ und von ihm als Unionit beschrieben; das ausgezeichnetste Vorkommen ist jedoch das zu Cullakenee, entweder in dem so eben beschriebenen graulichgrünen oder grasgrünen Smaragdit (?), oder direct mit Korund. Hier findet er sich in Krystallen, jedoch gewöhnlich in stänglichen oder säulenförmigen, kompakten, spaltbaren Massen von weisser und graulich oder grünlich-weisser Farbe. Viele der Stücke zeigen unwiderleglich, dass der Zoisit das Product der Zersetzung des Korunds ist. Der rosenrothe blättrige Korund bildet Schnüre oder Gänge in dem horublendeartigen Gestein und ist oft von einem dünnen Ueberzug von weissem Zoisit umgeben, der den Anfang der Umwandlung bildet, dieser wird dicker und dicker, bis er den ganzen Gang ausfüllt, zuerst dicht, dann in spaltbaren stänglichen Massen, während der Korund ganz verschwunden ist. — Andere Stücke zeigen einen bläulich grauen Korund auf einer Seite in stänglichen Zoisit, auf der anderen in blättrigen Margarit umgewandelt. Viele enthalten noch Kerne von unverändertem Korund durch die Zoisitmasse vertheilt.

Folgende Varietäten wurden untersucht:

a) ein blättriger grünlichweisser aus der Umwandlung von rosenrotem Korund entstandener, von Dr. Georg A. Koenig;

b) ein weisser ins Graue sich neigender stänglicher Zoisit, der aus bläulichgrauem Korund entstanden war und noch Korundkerne einschloss, von mir;

c) zur Vergleichung gebe ich die Analyse des Zoisits von Unionville (Silliman's Unionit) von Georg F. Brush²⁾.

¹⁾ B. Silliman, Sill. Journ [2] 8, 384.

²⁾ G. F. Brush, Sill. Journ. [2] 26, 69.

	a.	b.	c.
Specifisches Gew. =	3,286	3,224	3,299
SiO ₃ =	40,70	39,86	40,61
Al ₂ O ₃ =	38,86	33,84	33,44
Fe ₂ O ₃ =	0,81	1,62	0,49
MnO	Spur	Spur	—
MgO =	0,22	0,18	Spur
CaO =	24,05	23,82	24,18
Na ₂ O (Spur Li ₂ O) nicht bestimmt		0,22	—
K ₂ O} "	"	0,09	—
Glühverlust	0,63	0,78	2,22
	100,27	100,41	100,89

Die Sauerstoffverhältnisse von RO : R₂O₃ : SiO₂ sind wie folgt:

$$a = 6,96 : 16,02 : 21,71 = 1 : 2,80 : 3,12$$

$$b = 6,94 : 16,25 : 21,26 = 1 : 2,34 : 3,06$$

$$c = 6,89 : 15,74 : 21,66 = 1 : 2,23 : 3,14$$

Alle diese Analysen des den Korund begleitenden Zoisits zeigen einen geringen Ueberschuss von Thonerde, wenn man das Verhältniss von 1:2:3 als richtig annimmt. Sollte dies, was wahrscheinlich ist, einer geringen Beimengung von Korund zuzuschreiben sein, so würde a — 4,50 p.C., b — 5 p.C. und c — 4,21 p.C. davon enthalten.

10. Feldspäthe.

Mehrere Feldspathvarietäten kommen unter Verhältnissen, die von grossem Interesse sind, zusammen mit Korund vor.

a) Eine weisse, grauliche und röthliche Varietät, die Indianit genannte Varietät des Anorthits, wurde vom Grafen Bournon als die Gangmasse des Korunds im Carnatic angegeben. Begleitende Mineralien sind Cyanit und Granat. Er wurde bereits vor mehr als 70 Jahren von Chenevix analysirt und neuerdings mit fast gleichem Resultat von G. J. Brush¹⁾, wenn wir die geringen Mengen von Natron, die Ersterer übersah, ausser Acht lassen. Das Sauerstoff-

¹⁾ G. F. Brush, Dana's Descriptive Mineralogy 1868. 339.

72 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,
verhältniss von $RO (1/6 Na_2O + 5/6 CaO) : Al_2O_3 : SiO_2$ ist
= 1 : 3 : 4.

b) Unter dem Namen Barsowit beschrieb G. Rose einen anderen körnigen Feldspath von schneeweißer Farbe, der zu Barsowskoi bei Kyschtimsk im Ural die Gangmasse des Korunds bildet. Seine Bestandtheile haben folgendes Sauerstoffsverhältniss: $CaO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3 : 5$. — Ich habe nur ein Stück gesehen, welches aus einem körnigen feldspathigen Mineral bestand, in welchem kleine Krystalle von grauem Korund in Doppelpyramiden eingeschlossen waren. Beim Zerschlagen eines Stücks liessen die Korundkrystalle einen glatten Abdruck im Barsowit zurück, als ob der letztere noch in plastischem Zustand gewesen wäre, als die Korundkrystalle bereits gebildet waren.

c) Eine schneeweisse und bläulichweisse blättrige Varietät eines Feldspaths, welcher feine Zwillingsstreifung auf den Spaltungsflächen zeigt, findet sich mit grünlich-schwarzer Hornblende, die ebenfalls deutlich einen Winkel von nahezu 124° zeigt, zu Cullakenee; ich konnte aber keinen Korund in dem blättrigen Mineral entdecken. Die Analyse gab die Zusammensetzung des Andesits. (Analyse c 1. von Dr. G. A. Koenig.)

Mit ihm zusammen findet sich ein körniger und dichter Feldspath, der wahrscheinlich damit identisch ist und Krystalle von Korund durch die Masse vertheilt hat. In einem frischen Bruchstück ist der Korund kaum zu bemerken, in theilweise verwitterten Stücken ragen die Korundkrystalle, manche bis nahezu einen Zoll im Durchmesser hervor. Sie sind sehr rauh, als ob sie zerfressen wären, und bei vielen ist ein glimmerähnliches Mineral (wahrscheinlich Damourit) vorhanden, welches nicht nur die Aussenseite der Krystalle bedeckt, sondern sogar bis ins Innere derselben eindringt.

Mit dem massiven grauen Korund von Cullakenee, der, wie ich oben angab, theilweise in Zoisit und Margarit umgewandelt ist, findet sich, jedoch selten, ein feinkörniger, zäher, weißer Feldspath, der ganz das Ansehen von

Zucker hat, und wahrscheinlich aus Korund entstanden ist.
Analyse (e 2.) durch Thomas. M. Chatard.

	(e 1)		(e 2)	
Spec. Gew.	= 2,611 — Sauerst.		2,610 — Sauerst.	
SiO ₂	= 57,29	30,55	58,41	31,15
Al ₂ O ₃	= 26,52	12,36	25,93	12,08
Fe ₂ O ₃	= 0,21	0,06	0,38	0,11
MgO	= 0,15	0,06	0,18	0,07
CaO	= 7,80	2,23	5,82	1,66
Na ₂ O	= 6,75	1,74	6,45	1,66
K ₂ O	= 0,33	0,06	2,10	0,35
Glühverlust	= 1,43		0,93	
	100,48		100,20	

Das Sauerstoffverhältniss der beiden Analysen ist wie folgt:

$$RO : R_2O_3 : SiO_2 \text{ in (e 1)} = 4,09 : 12,42 : 30,55 = 0,99 : 3 : 7,51$$

$$RO : R_2O_3 : SiO_2 \text{ in (e 2)} = 3,74 : 12,19 : 31,15 = 0,93 : 3 : 7,67$$

übereinstimmend mit der Formel für Andesit = (Na₂O, CaO) SiO₂ + Al₂O₃ · 3 SiO₂.

d) Eine andere feinkörnige leicht zerreibliche Varietät von Feldspath, sehr ähnlich dem Oligoklas von Chester, Mass., findet sich ebenfalls zu Cullakenee. Dies ist wahrscheinlich der von J. L. Smith (l. c.) als Andesit beschriebene Feldspath, dessen Analyse jedoch sehr nahe das Sauerstoffverhältniss des Oligoklases gibt und ohne Zweifel das letztere Mineral ist.

e) Der von Smith und Brush¹⁾ analysirte Soda-Oligoklas kommt in Begleitung von Euphyllit mit Korund bei Unionville, Pa., vor.

Ein Stück in der Universitätssammlung von der nämlichen Localität, besteht aus einem körnigen, gelblichen oder bräunlichweissen Oligoklas, dessen kleine Spaltungsflächen mitunter feine Streifung zeigen. Er enthält, durch seine Masse vertheilt, kleine Flecken von körnigem grauem Korund, mit einem harten schwarzen Mineral, das wahrscheinlich Spinell ist, gemengt. — Der Korund ist an manchen Stellen in ein weiches kryptokrystallinisches, etwas

¹⁾ Smith und Brush, Sill. Journ. [2] 15, 211 und 16, 44.

74 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

perlmutterglänzendes weisses oder grauweisses Mineral umgewandelt, welches Margarit zu sein scheint; er ist häufig vom Oligoklas durchdrungen, und sieht aus, als ob er ein Rest wäre, zurückgeblieben bei seiner Umwandlung in Oligoklas und andere Species. Eine Analyse dieses Oligoklases durch Thomas M. Chatard gab folgende Resultate:

SiO_2	=	59,85	enthält Sauerstoff	31,65			
Al_2O_3	=	24,16	"	11,26			
Fe_2O_3	=	0,61	"	0,18			= 11,44
MgO	=	0,34	"		0,14		
CaO	=	3,08	"		0,88		
Na_2O	=	7,22	"		1,86		= 3,52
K_2O	=	3,78	"		0,64		
Glühverlust .	=	1,96					
		100,56					

Das Sauerstoffverhältniss von $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3,52 : 11,44 : 31,65$ ist $= 0,92 : 3 : 8,30$ oder nahezu $= 1 : 3 : 9$, in Uebereinstimmung mit der Oligoklasformel $= 2(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}) 3 \text{SiO}_2 + 2(\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SiO}_2)$.

f) Der gelblichweisse, oben erwähnte, die Pseudomorphosen von Fibrolit nach Korund enthaltende Feldspath von Mineral Hill, Grafschaft Delaware, Pa., scheint ebenfalls Oligoklas zu sein.

g) Der weisse körnige Feldspath aus der Nachbarschaft von Unionville, Pa., ist von Brush und Weld¹⁾ analysirt worden, welche fanden, dass er ein Albit mit einem geringen Kalkgehalt ist. Er bildet häufig die Matrix von grauen Korundkristallen und wird von Euphyllit (?) begleitet. Die Korundkristalle sind rauh und unregelmässig und stets mehr oder weniger von Euphyllit überzogen, umhüllt oder darin umgewandelt, ausserdem in ein weiches anscheinend amorphes Mineral, das eine Varietät von Margarit zu sein scheint, von dem ich aber nicht hinreichend Material für eine Analyse besass.

Es ist eine höchst interessante Frage, ob die mit dem Korund zusammen vorkommenden Feldspäthe das Pro-

¹⁾ Brush und Weld, Sill. Journ. [2] 8, 390.

duct der Umwandlung des ersten sind. Die vorliegenden Beobachtungen sind nicht hinreichend, um eine entscheidende Antwort geben zu können. Es kann jedoch kaum einem Zweifel unterliegen, dass einige derselben, zum Beispiel der körnige zuckerähnliche Andesit von Cullakenee, aus Korund entstanden sind. Viele andere sind wahrscheinlich ebenso entstanden, aber zur Zeit der Bildung kry stallisierte ein Ueberschuss der vorhandenen Thonerde wieder als Korund heraus.

Aehnliche Erscheinungen finden sich bei einigen anderen Substanzen, die ich hier erwähnen will, namentlich bei den Korundkrystallen in einer Matrix von Turmalin und den schönen, vollkommen ausgebildeten Krystallen von Korund in Chlorit von der Culsagee Grube.

11. Turmalin.

Turmalin ist einer der gewöhnlichsten Begleiter des Korunds; so findet er sich zu Kassoibrod im Ural, auf Naxos in Griechenland, zu Chester, Mass., Unionville, Pa., auf der Culsagee Grube, zu Dudleyville, Ala., und mehreren anderen Orten.

a) Zu Unionville tritt er häufig mit Korund oder den aus ihm entstandenen Mineralien auf, und bildet unregelmässige Massen von der Grösse kleiner Körner bis zu einigen Zollen im Durchmesser, namentlich im blättrigen Margarit, oder mit Zoisit und Euphyllit. Er zeigt manchmal prismatische Flächen, gewöhnlich aber ist er körnig und bildet die Ausfüllungsmasse zwischen dem Korund. Ein sehr interessantes Vorkommen von derselben Localität erwähnt Isaac Lea (l. c.). Ein Krystall eines durchsichtigen grünen Turmalins durchdringt die Mitte eines Diasporkrystalls, beide von blättrigem perlmutterglänzendem Emerylit (Damourit, Genth) eingeschlossen. Aehnlich ist das Auftreten langer, dunkelgrüner Turmalinkrystalle in dem pseudofaserigen, weissen Damourit. — Diese Krystalle sind wahrscheinlich bei der Umwandlung von Korund entstanden, oder der schwarze Turmalin löste sich auf und schied sich im Diaspor und Damourit wieder in

Krystallen aus, in ähnlicher Weise, wie Apophyllit unter Druck in Wasser gelöst, beim Erkalten auskristallisiert, wie Wöhler durch sein bekanntes und wichtiges Experiment gezeigt hat.

b) Höchst wichtig ist das Vorkommen des Turmalins mit dem Korund auf der Culsagee Grube.

Dort findet sich schwarzer Turmalin, welcher mehr oder weniger häufig Krystalle von weissem oder gelblich-weissem Korund unregelmässig durch seine Masse vertheilt enthält. Chloritblätter durchsetzen mitunter den Turmalin.

Die Korundkrystalle enthalten Theilchen von Turmalin eingemengt und umgekehrt; im Ganzen jedoch erscheint der Turmalin mehr als Matrix des Korunds. Mitunter findet ein fast unbemerkbarer Uebergang von körnigem Korund in Turmalin statt. Hauptsächlich erwähnenswerth ist ein Stück eines schwarzen stängeligen Turmalins mit einem glimmerartigen Mineral (wahrscheinlich Margarit) und grauweissem Korund. An einem Krystall besteht das obere Ende des stängeligen Turmalins aus Korund, der auch theilweise in denselben eindringt.

Das zweite Exemplar von derselben Grube ist eine Pseudomorphose von Turmalin nach Korund. Es besteht aus einem Fragment eines Krystalls von röthlich-grauem Korund von etwas mehr als zwei Zoll Höhe und etwa zwei Zoll im Durchmesser. Es zeigt drei Flächen der hexagonalen Säule mit einer Pyramidenfläche. Am oberen Theil des Krystalls ist fast aller Korund in schwarzen Turmalin umgewandelt und nur eine zwischen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ Zoll dicke Schale von Korund ist übrig geblieben; am unteren Theil des Krystalls ist der Korund, jedoch gemengt mit Turmalin, noch einen Zoll dick. Blätter von Chlorit durchdringen den Turmalin und den Korund.

c) Auf der Cullakenee Grube kommt der Korund nur selten vor; er ist in Begleitung von schwach röthlichem Margarit und einem Mineral in dünnen prismatischen, längsgestreiften Krystallen von bräunlich gelber Farbe, das manchen Varietäten von Epidot ähnlich sieht, aber in

zu geringer Menge vorhanden war, um eine genauere mineralogische Bestimmung davon zu machen.

Die übrigen mir bekannt gewordenen Vorkommnisse von Turmalin mit Korund in Nordearolina, Georgia und Alabama zeigen keine erwähnenswerthen Eigenthümlichkeiten.

12. Fibrolit.

Seit langer Zeit war Fibrolit als Begleiter des Korunds in der Carnatic in Indien und aus der Nachbarschaft von Canton in China bekannt; eine Varietät, welche während der Steinperiode vielfach von den Celten zur Anfertigung verschiedener Werkzeuge gebraucht wurde, findet sich unter Anderen in der Nachbarschaft von Chavagnac und Ourouze in Frankreich, wo er zusammen mit Glimmer, Cyanit und rothem und blauem Korund vorkommt.

Eine der interessantesten Localitäten findet sich bei den Fällen des Jantic bei Norwich in Connecticut¹⁾), wo kleine Krystalle von Sapphir vollständig in Fibrolit eingehüllt sind. Dies ist zweifelsohne Folge der theilweisen Umwandlung von Korund in Fibrolit.

Wie ich bereits oben erwähnte, giebt es ein ganz ähnliches Vorkommen in einem feldspathigen Gestein zu Mineral Hill, in der Grafschaft Delaware in Pennsylvanien. Die Korundkrystalle sind rauhe sechsscittige, an beiden Enden sich zuspitzende Prismen, von $\frac{1}{2}$ bis zu $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und einer Dicke von $\frac{1}{8}$ bis zu einem Zoll. Sie haben verschiedene Farben von weiss bis braun, gewöhnlich von einer reichen nelkenbraunen Nuance; viele haben weisse oder farblose sechsstrahlige Sterne auf der Endfläche. Diese zeigen unter Vergrösserung stets eine faserige Struktur. — In Fällen, wo die Umwandlung des Korunds eben anfängt, hat er nur einen schwachen Ueberzug, oft nicht dicker als ein Firniss, von einem graulich-weissen Mineral. Dieses zeigt bei starker Vergrösserung Glasglanz und eine

¹⁾ C. U. Shepard, Sill. Journ. [2] 4, 180.

faserige oder vom Korund ausgehende strahlige Structur. Viele der Krystalle haben noch einen Kern von Korund, andere sind total umgewandelt und jede Spur desselben ist verschwunden, und Krystalle mit einer verworren faserigen Structur, Pseudomorphosen von Fibrolit nach Korund, sind geblieben.

Nur mit grossen Schwierigkeiten war ich im Stande, reines Material für die Analysen auszulesen, welche folgende Resultate ergaben:

Spec. Gew. = 3,286.

	a.	b.	c.	
	Beinahe rein		reinster Sauerstoff.	
SiO_3 =	37,76	37,62	37,37	19,93
Al_2O_3 =	60,27	60,91	69,52 ¹⁾	28,20} = 28,47
Fe_2O_3 =	0,98	0,94	0,90	0,27
MnO =	0,10	} 0,24	0,10	
MgO =	0,44			0,25
CaO =	0,44	0,40	0,38	
Glühverlust =	0,73	0,62	0,48	
	100,46	100,78	100,00	

Das Sauerstoffverhältniss von $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ist $1,43 : 1 = 3 : 2$, entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$.

Fibrolit findet sich ganz in der Nachbarschaft im Staate Delaware und der Grafschaft Delaware in Pennsylvanien an verschiedenen Orten innerhalb der Serpentin-region, und mindestens ein Theil desselben scheint aus der Umwandlung von Korund entstanden zu sein. Ich wünschte namentlich die Aufmerksamkeit auf eine Varietät zu lenken, die in der Grafschaft Delaware, Pa., vorkommt, und zwar zwischen Media und dem Asyl für geistesschwache Personen. Auf der frischen Bruchfläche kann der Seidenglanz seiner Fasern leicht beobachtet werden, er hat eine schieferige Structur, und weisse und hellbläuliche Krystalle von Cyanit und von braunem Staurolit sind darin eingeschlossen, die letzteren oft in Zwillingen. Das ganze Vorkommen erinnert lebhaft an die bekannten Staurolit- und Cyanitkrystalle im Paragonitschiefer vom St. Gotthardt.

¹⁾ Aus der Differenz.

Ein ähnlicher Fibrolitschiefer ist in der Nachbarschaft der Culsagee Grube in der Grafschaft Macon, Nordcarolina beobachtet worden.

Unter fünfzig Korundkrystallen von Laurens District in Südecolina, die zum Theil in Damourit umgewandelt waren, fand ich einen zerbrochenen Krystall, dessen Aussenseite zu Fibrolit umgeändert war. Er bestand aus einem unregelmässigen hexagonalen Prisma, $5/8$ Zoll lang und nicht ganz einen halben Zoll dick, mit einem Kern von unverändertem Korund von $1/4$ Zoll im Durchmesser. Der Fibrolit hat eine strahlige Structur von der Oberfläche nach dem Kern zu, und seine Oberfläche besteht aus einem krystallinischen Aggregat von faserigem Fibrolit mit einigen Blättchen von Damourit.

Ich will hier noch ein sehr interessantes Stück erwähnen, welches vor vielen Jahren zu Germantown bei Philadelphia gefunden worden ist. Es besteht aus körnigem Quarz mit Streifen eines grau-weissen faserigen Fibrolits von $1/4$ bis $3/8$ Zoll Breite und weniger als einer Linie Dicke. Die Mitte einzelner dieser Streifen besteht aus blättrigem blauem Cyanit. — Es ist unmöglich, zu entscheiden, ob dieses ein Fall von Paramorphismus ist, in welchem das monoklinische Thonerdesilicat, Al_2O_3 , SiO_2 in das triklinische sich verändert hat, oder ob beide unabhängig von einander in ihrer jetzigen Form aus demselben Medium herauskrystallisirten.

13. Cyanit.

Cyanit ist ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Korunds. Er findet sich an verschiedensten ausländischen Localitäten, so z. B. am St. Gotthardt, zu Petschau in Böhmen, Frankreich, China, Indien u. s. w.

Er ist eines der wichtigsten Producte der Umwandlung von Korund. Ich habe die Umwandlung des Korunds in Fibrolit etwas weitläufiger behandelt, da wir bei ihm, einem in seiner chemischen Zusammensetzung identischen Körper, wirkliche Pseudomorphosen besitzen, welche beim Cyanit bis jetzt nicht beobachtet sind, wahrscheinlich

nicht, weil durch seine breitblättrige Structur jede Spur der früheren Gestalt verwischt worden ist. Von grosser Wichtigkeit sind deshalb solche Stücke, in denen sich noch ein Kern von Korund nachweisen lässt.

a) Zu Litchfield und Washington, Conn., sind Rollstücke von Cyanit gefunden worden, welche Korund und Diaspor einschliessen. Durch Prof. Brush erhielt ich ein schönes und höchst instructives Stück von Newton, Conn., welches aus unregelmässig geordneten blättrigen Massen von grauem, bläulichweissem und blauem Korund besteht. An manchen Stellen, und namentlich wo die in verschiedener Richtung laufenden Blätter sich berühren, findet sich ein weisser oder gelblichweisser glimmerartiges Mineral (Damourit?), in ihm ist manchmal Diaspor eingeschlossen, und an einer Stelle in inniger Berührung mit dem Cyanit ein abgerundetes Fragment schwach röthlichen Korunds.

b) Ein zweites Stück von Swannanons Gap, in der Grafschaft Buncombe, Nordcarolina, besteht aus einem Bruchstück einer hexagonalen Säule von Korund von tiefblauer und weisser Farbe und vollkommener rhomboedrischer Spaltbarkeit. Die Oberfläche sieht zerfressen aus, und ist in inniger Berührung mit den daraus entstandenen Mineralien, einem hell bläulich-weissen Cyanit und Damourit.

c) Ein drittes Stück kommt aus der Grafschaft Wilkes in Nordcarolina. — Es besteht aus einem grob breitblättrigen unreinen bläulich grünen Cyanit in Krystallen und krystallinischen Massen, manche der Blättern sind 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll breit. Der Korund ist in kleinen Fragmenten und Körnern durch die Masse des Cyanits verteilt, von grauer bis zu röthlich-brauner Farbe und die charakteristische Streifung mitunter deutlich zeigend. Eine kleine Quantität von Damourit ist ebenfalls vorhanden.

Ich will hier noch einige Punkte in Hinsicht auf das Vorkommen von Korund in den Grafschaften Gaston und Rutherford, Nordcarolina, erwähnen, welche in naher Beziehung zu dem so eben Erwähnten stehen, muss mir aber erlauben, auf einige Thatsachen hinzuweisen, die erst im

weiteren Verlauf dieser Untersuchung in Betrachtung gezogen werden.

Zu Crowder's und Clubb's Mountains in der Grafschaft Gaston, Nordcarolina, sowie an einer neuerdings aufgefundenen Localität in der Grafschaft Rutherford findet sich Korund massiv oder in krystallinischen Stücken, die zuweilen die hexagonale Form zeigen. Seine Farbe ist von tief Blau bis zu einem unreinen Purpur oder graublau mit Weiss gemengt. Der unzersetzte Korund ist zuweilen eisenhaltig und enthält stets durch seine ganze Masse vertheilt Rutilkrystalle von verschiedener Grösse.

Der Korund ist zuweilen in dichten Margarit umgewandelt, welcher die blauen Krystalle umhüllt, gewöhnlich aber in Cyanit und Damourit, welche von Gold, körnigem Quarz u. s. w. begleitet werden. Diese Umwandlung jedoch geschieht häufig viel weiter und keine Spur von Korund bleibt übrig, oft nichts als schlackenartig aussehende Massen, in deren Höhlungen sich Krystalle von Cyanit und von glänzendem Rutil zeigen, in der Regel von schwärzlich-braunem Limonit überzogen. Mit ihnen finden sich zwei neue Producte aus der Zersetzung des Korunds, nämlich Pyrophyllit und Lazulit.

Obgleich meines Wissens Korund niemals dort vorgekommen, so ist es dennoch höchst wahrscheinlich, dass die bei Graves Mountain in der Grafschaft Lincoln in Georgia in einem sandigen Quarz mit Rutilkrystallen vorkommenden Mineralien, Pyrophyllit, Cyanit und Lazulit, ebenfalls aus Korund entstanden sind, so wie auch die sternförmig strahligen und schiefrigen Pyrophyllite in den Grafschaften Montgomery, Randolph, Moore, Chatham und Orange in Nordcarolina und Chesterfield, District in Südcarolina.

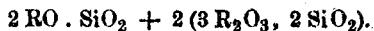
Ein sehr ähnliches Zusammenvor kommen von Cyanit, Pyrophyllit, Damourit, Lazulit, Rutil und Hämatit findet sich zu Horrsjöberg im District Elfsdalens in Wermland und Westana in Schweden, und es kann kaum ein Zweifel über die Bildung dieser thonerdehaltigen Mineralien aus Korund vorhanden sein.

14. Staurolit.

Mit dem aus Korund entstandenen Damourit der Cullagee Grube in Nordcarolina finden sich selten braune Körnchen eines etwas glasglänzenden Minerals; sie sind dicht, von unregelmässiger Form und zeigen keine Spur einer krystallinischen Struktur oder Form. Ihr specifisches Gewicht fand ich = 3,711 und ihre Zusammensetzung als die des Staurolits. Sie enthielten:

SiO_2	= 27,91	enthält Sauerstoff	14,49
Al_2O_3	= 52,92		24,74
Fe_2O_3	= 6,87		2,06
FeO	= 7,80		1,73
MgO	= 3,28		1,31
MnO und CaO	= Spuren		
Glühverlust	= 1,59		
			100,87

Das Sauerstoffverhältniss von 3,04 : 26,80 : 14,49 ist = 1 : 8,8 : 4,8 oder nahezu wie 1 : 9 : 5, entsprechend der Formel:



15. Pyrophyllit.

T. S. Hunt¹⁾ sagt in seinen „Chemischen und Mineralogischen Beziehungen der metamorphischen Felsarten“ „das letzte Glied dieses erschöpften Vorgangs „scheint durch die Disthen- (Cyanit-) und Pyrophyllit-Felsarten, welche in einzelnen Regionen „krystallinischer Gesteine vorkommen, vertreten „zu sein.“

Ich habe im Capitel „Cyanit“ darauf hingedeutet, dass der in mehreren Grafschaften von Nordcarolina, Südcarolina und Georgia und anderweitig vorkommende Pyrophyllit aus der Umwandlung des Cyanits entstanden ist, vielleicht aus Al_2O_3 , SiO_2 — Al_2O_3 , 3SiO_2 , + H_2O .

Diese Ansicht wird durch die von F. Sandberger²⁾

¹⁾ T. S. Hunt, Sill. Journ. [2] 36, 222.

²⁾ F. Sandberger, Leonhard-Bronn's Jahrbuch 1855. 315.

gemachte Beobachtung von Pseudomorphosen von Pyrophyllit nach Cyanit von Villa Rica in Brasilien bekräftigt.

Einige andere wasserhaltige Thonerdesilicate, welche mit Korund oder aus Korund entstandenen Mineralien zusammen vorkommen, sind wahrscheinlich auf ähnliche Weise gebildet worden, zum Beispiel das im südlichen Frankreich den Bauxit begleitende, der den Diaspor zu Schemnitz einschliessende Dillnit, und einige andre, deren Identität noch nicht hinreichend festgestellt worden ist. Sie sind meistens amorph und ihre Beziehungen zum Korund sind nicht markirt genug, um länger bei ihnen zu verweilen.

16. Damourit.

Dieser Name wurde von Delesse einem in feinen Schuppen vorkommenden glimmerartigen Mineral beigelegt, welches zu Pontivy in der Bretagne die Gangmasse des Cyanits bildet.

Aus dem Folgenden geht hervor, dass Damourit eine der wichtigsten Produkte der Umwandlung des Korunds, und entweder direct aus ihm entstanden ist, oder indirect, indem der Korund zuerst in Cyanit oder Fibrolit übergeführt wurde, welche letztere dann eine weitere Umwandlung in Damourit erfuhren.

Es giebt kaum ein Mineral, welches in so verschiedenen Formen auftritt, und es ist deshalb sehr oft unmöglich, es ohne Analyse zu bestimmen.

S. P. Sharpless¹⁾ war der Erste, welcher zeigte, dass das mit dem Diaspor bei Unionville in Newlin Township in der Grafschaft Chester, Pa., vorkommende glimmerartige Mineral, welches man stets für Margarit (Emerylit) gehalten hatte, Damourit sei.

Bei Unionville finden sich die folgenden Varietäten:

a. Krystalle, welche häufig die Seitenflächen und mitunter die Endflächen deutlich zeigen; sie erscheinen als sechseitige Platten, die aber wahrscheinlich rhombisch

¹⁾ S. P. Sharpless, Sill. Journ. [2] 47, 319.

sind. Sie sind mitunter fächerartig und strahlig; die kry-stallinischen Platten erreichen manchmal eine Grösse von drei Zoll. Ihre Farbe ist gewöhnlich grünlich-gelb oder bräunlich-weiss; nach ihrer Behandlung mit Chlorwasser-stoffsäure, welche die geringe Menge des sie färbenden Eisenoxydhydrats entfernt, sind sie weiss mit einem sehr schwachen Stich in's Meergrüne, selten bis grasgrün. Sie besitzen Perlmutterglanz, der sich zum Glasglanz hinneigt. —

Diese Krystalle oder krystallinischen Platten von grös-serem oder geringerem Durchmesser sind in inniger Be-rührung mit dem körnigen grauen oder bräunlich-weissen Korund, oder finden sich in dessen Masse verheilt; mit-unter findet sich zwischen ihnen und dem Korund ein Saum von einem krystallirten dunkelgrünen Chlorit. Schwarzer Tourmalin ist ein nicht ungewöhnlicher Beglei-ter, und, hauptsächlich da, wo der seltene Diaspor sich zeigt, finden sich dünne Krystalle von dunkelbläulichem, bräunlichem oder grünlichem Turmalin. Diese Varietät wurde von Sharpless (l. c.) und Dr. G. A. König un-tersucht (a).

b. Eine andere Varietät des Damourits besteht aus Aggregaten grau-weisser und gelblich-weisser schuppiger Krystalle von etwa $\frac{1}{16}$ bis nicht über $\frac{1}{4}$ Zoll im Durch-messer. Nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure sind sie silbergrau.

Sie bilden einen Ueberzug auf Korund und manch-mal die ganze Masse früher vorhanden gewesener Korund-krystalle, solche Aggregate sind wirkliche Pseudomor-phosen nach Korund, von welchem gewöhnlich noch ein Kern übrig geblieben ist.

Ein Bruchstück eines schönen Krystals von blauem Korund über 3 Zoll lang und etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll im Durch-messer mit einem Ueberzug von Damourit von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser findet sich in der Sammlung von Isaac Lea, welcher mir das Material für die Analyse (b1) gütigst mittheilte. Er und Coll. Jos. Willcox besitzen die reichsten Sammlungen von amerikanischer Korund-

vorkommnissen und mehrere ausgezeichnete Exemplare dieser Art von Unionville. — Die Analyse (b2) wurde mit aus grauem Korund entstandenem Damourit angestellt.

c. Eine andre sehr schöne Varietät desselben Minerals bildet ebenfalls pseudomorphe Krystalle nach Korund. Das Material für meine Analyse kam von einem Krystallfragment, das noch an zwei Seiten Pyramidenflächen zeigt. Ein Kern von grauem Korund ist noch vorhanden, von welchem die Schüppchen des weissen perlmutterglänzenden Damourits ausstrahlen und ihm eine pseudofaserige Structur geben (c).

d. Die Schüppchen des Damourits werden mitunter so fein, dass sie sich nicht mehr mit blossem Auge unterscheiden lassen, und das Mineral wird dicht, manchmal kugelförmig, manchmal schieferig, ähnlich manchem Talk-schiefer. Aggregate grösserer Schuppen von grünlich-weisser Farbe und Perlmutterglanz sind mitunter in der Masse eingemengt. Eine Analyse der dichten kugelförmigen grünlich-weissen kryptokristallinischen Varietät wurde von Dr. G. A. Koenig ausgeführt (d).

e. Eine weisse oder graulich-weisse Varietät von feinschuppiger, oft kryptokristallinischer Structur, die mitunter schieferig ist, gewöhnlich aber pseudofaserig, die faserigen Aneinanderreihungen der Schüppchen von $\frac{1}{2}$ bis über sechs Zoll Länge, umhüllt häufig den körnigen grau-weissen Korund. Ihr Glanz ist gewöhnlich schwach perlmutterartig, sich zum Seidenglanz neigend. Schuppen von weissem oder grünlich-weissem Damourit sind durch die Masse vertheilt, manchmal in Schnüren, mitunter in solcher Menge, dass das Ganze eine körnig-schuppige Felsart bildet. Eine Analyse des pseudofaserigen, weissen Damourits wurde von Dr. G. A. Koenig gemacht (e).

Auf der einen Seite und in der Regel am weitesten vom Korund entfernt, wird er nach und nach unrein grün und in reinen Chlorit umgewandelt.

f. In inniger Berührung mit dem Korund tritt gewöhnlich noch eine weitere Varietät des Damourits auf,

welche einen Saum zwischen ihm und der Varietät (e) bildet und zwischen $\frac{1}{4}$ und zwei Zoll breit ist. Sie ist kryptokrystallinisch und besteht aus unendlich feinen Schüppchen, die in faseriger Structur rechtwinklig zum Korund angeordnet sind. Dieser Damourit hat viele Aehnlichkeit mit einigen Varietäten von Serpentin. Er hat eine gelblich-ölgrüne Farbe und ist entweder ohne Glanz oder besitzt Wachsglanz. — Es ist höchst merkwürdig, dass die dünnen Turmalinkryställchen, welche häufig in der weissen Varietät (e) auftreten und bis in den Chlorit sich fortsetzen (wovon weiter unten), in den vielen Stücken, welche ich untersuchte, niemals ihren Anfang in der ölgrünen Varietät nahmen.

Folgende Analysen wurden angestellt, (f1) von einer körnigen Korund einschliessenden Masse von mir; (f2) das Mittel zweier gut übereinstimmender von Thos. M. Chatard gemachten Analysen eines sehr charakteristischen Stückes aus der Mitte zwischen Korund und der weissen Varietät (e).

g. Höchst interessante Pseudomorphosen von Damourit nach Korund treten in Laurens District, Südcarolina, wahrscheinlich im Glimmerschiefer (Damouritschiefer) auf. Ich habe oben erwähnt, dass die meisten Korundkrystalle dieses Fundorts einen Ueberzug eines glimmerartigen Minerals hatten, welches als Damourit bestimmt wurde. Die Pseudomorphosen zeigen die Form des Korunds, sind aber zusammengedrückt, als ob sie einen grossen Druck ausgehalten hätten. Viele enthalten noch einen Kern von unverändertem Korund, während andere vollkommen umgewandelt sind und aus einem Aggregat von kleinen gelblich-weissen Schuppen bestehen, welche durch Chlorwasserstoffssäure gereinigt, silberweiss werden. Meine Analyse derselben s. u. (g).

h. Diesem sehr ähnlich ist der Damourit, welcher auf der Culsagee-Grube ein Lager von Glimmerschiefer bildet, und unzählige, aber stets mehr oder weniger umgewandelte Korundkrystalle enthält; begleitende Minerale sind der oben erwähnte Staurolit und einige schwarze

Mineralien, wahrscheinlich Menaccanit u. s. w. Die Damouritblättchen sind etwas grösser, als die von Südcarolina, und gaben nach ihrer Reinigung durch Chlorwasserstoffsäure dem Dr. G. A. Koenig die unter (b) angegebenen Resultate.

i. Der Krystalle und Massen blauen Korundes einschliessende Damourit von Crowder's Mountain, Grafschaft Gaston, Nordcarolina, welcher ebenfalls aus der Zersetzung desselben hervorgeht, bildet gewöhnlich eisenschüssige Blättchen. Das durch Chlorwasserstoffsäure gereinigte Material wurde durch Thos. M. Chatard untersucht (i).

Folgendes sind die Resultate der Analysen der verschiedenen Varietäten:

	a	(b 1)	(b 2)	(c)	(d)	(e)
Spec. Gew.	= 2,851	—	2,843	—	2,857	2,832
SiO ₂	= 43,03	45,49	45,57	45,86	45,78	45,78
Al ₂ O ₃	= 39,06	—	34,83	37,85	37,10	36,90
Fe ₂ O ₃	= 1,48	2,84	2,94	0,59	1,30	0,83
MgO	= 0,80	—	0,83	0,65	0,34	0,54
CaO	= Spur	—	0,40	0,31	Spur	0,74
Li ₂ O	= Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Na ₂ O	= 0,58	0,32	0,87	0,80	0,88	0,58
K ₂ O	= 10,05	9,88	10,16	10,40	10,50	10,49
Glühverlust	= 5,40	3,89	5,80	4,74	4,48	5,17
	99,90	100,90	100,90	100,33	100,38	
	(f1)	(f2)	(g)	(h)	(i)	
Spec. Gew.	= 2,779	2,760	—	2,867	2,860	
SiO ₂	= 46,98	46,60	45,71	45,62	43,51 ¹⁾	
Al ₂ O ₃	= 35,13	32,39	34,12	35,93	37,85	
Fe ₂ O ₃	= 0,61	2,54	3,45	2,93		
MgO	= 1,32	2,01	0,71	0,34	0,31	
CaO	= 0,13	Spur	0,48	Spur	0,42	
Li ₂ O	= Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
Na ₂ O	= 0,76	0,54	0,49	0,71	1,04	
K ₂ O	= 10,74	10,39	10,36	9,40	11,35	
Glühverlust	= 4,77	4,81	4,67	4,98	7,73 ¹⁾	
	100,44	99,28	99,99	99,86	102,21	

Obgleich der Zweck vieler dieser Analysen nur die Bestimmung der Species im Auge hatte, so wurde dennoch

¹⁾ Mittel von drei Bestimmungen.

stets das Material für dieselben mit grosser Sorgfalt ausgewählt. Trotzdem zeigten einige noch Spuren von Korund, wodurch der Gehalt an Kieselsäure oder Thonerde anscheinend etwas erhöht wird; die Mehrzahl derselben jedoch stimmt vollständig mit der angenommenen Formel, deren Sauerstoffverhältniss von $\text{R}_2\text{O} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 9 : 12 : 2$. Einige Varietäten enthalten einen Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt. — Nur der Damourit von Crowder's Mountain giebt, als übereinstimmendes Resultat dreier Bestimmungen, 3 Mol. Wasser.

17. Ephesit-Lesleyit.

J. L. Smith (l. c.) beschreibt in seinen Untersuchungen über Smirgel (emery) unter dem Namen Ephesit ein Mineral, welches Lamellenstructur zeigt und weissem Cyanit ähnlich sieht. Ich werde unten seine Analyse des Ephesits anführen, ausserdem eine von mir mit Material, welches mir derselbe gütigst zum Vergleich bei meinen Untersuchungen über Korund zusandte. Beide stimmen ziemlich gut überein, doch halte ich die von Smith für die bessere, da er eine grössere Quantität und sicher besseres Material zur Verfügung hatte. Der Zweck meiner Analyse war übrigens ein ganz anderer, nämlich der, zu untersuchen, ob die von ihm gefundene Thonerde vollständig zur Constitution des Minerals gehört, oder ob ein Theil derselben als Korund mechanisch beigemengt sei, welches Letztere unwiderleglich bewiesen wurde.

Ein ähnliches Mineral von Unionville, wurde von Isaak Lea (l. c.), der keine Gelegenheit gehabt hatte, den Ephesit kennen zu lernen, als Lesleyit beschrieben. Er beobachtete die Umwandlung des harten Korunds in weiche Mineralien, die er in Ermangelung von Analysen alle für identisch hielt: ein sehr zu entschuldigender Irrthum.

Von den dichten und faserigen Damouriten, die er hierher rechnete, habe ich bereits gesprochen, von den

Margariten wird weiter unten die Rede sein, ich will jetzt nur die dem Ephesit analogen, von Lea zuerst beschriebenen und typischen Lesleyite in Betracht ziehen. Diese waren bereits Gegenstand der Untersuchungen von S. P. Sharpless¹⁾, J. L. Smith²⁾ und G. J. Brush³⁾. Es existiren drei verschiedene Varietäten:

a. Die erste ist aus einander laufend faserig, von grauweisser Farbe, oft durch Eisenoxydhydrat äusserlich gefärbt, mit zum Seidenglanz sich neigenden Perlmuttenglanz. Ritzbar durch Flussspath und zu gleicher Zeit Quarz leicht ritzend. In Begleitung von schuppigem Damourit.

b. Die zweite Varietät ist der ersten sehr ähnlich, jedoch mehr eisenschüssig und weniger rein. Damourit und Pattersonit treten als Begleiter auf. Er enthält kleine Höhlungen durch seine ganze Masse und hat eine röthliche Farbe.

c. Die dritte Varietät enthält häufig ein chloritisches Mineral beigemengt. Der Lesleyit selbst ist feinfaserig, stänglig, manchmal divergirend, von graulich-grünlich- und bräunlich-weißer Farbe, sein Glanz zwischen Seiden- und Glasglanz. Leicht durch ein Messer ritzbar, aber härter als Apatit; einzelne Theile ritzen Quarz.

Thomas M. Chatard und ich analysirten die Varietät a, Dr. König und ich die Varietäten b und c; zur Vergleichung gebe ich die Analysen von Sharpless und C. W. Roepper, unter Sharpless Leitung angestellt. —

¹⁾ S. P. Sharpless, Sill. Journ. [2] 47, 319.

²⁾ J. L. Smith, Sill. Journ. [2] 48, 254.

³⁾ G. J. Brush, Appendix, 5th. edition of Dana's Mineralogy, New York 1872.

Ephesit.

	J. L. Smith	Geuth
SiO ₂	= 80,70	81,34
Al ₂ O ₃	= 55,67	55,55
Fe ₂ O ₃	= —	1,04
MgO (Spur MnO)	= —	Spur
CaO	= 2,55	3,82
Li ₂ O	= —	Spur
Na ₂ O	= 5,52	3,27
K ₂ O	= 1,10	1,68
Glühverlust	= 4,91	5,12
	100,45	101,72

Beim Schmelzen mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid blieben 10,26 p.C. Korund zurück.

Es war mir nicht möglich, aus obiger Analyse die Zusammensetzung des Gemenges zu berechnen, und diess wird unmöglich sein, so lange wir kein Mittel besitzen, den beigemengten Korund genau zu bestimmen.

Lesleyit.

	a. Weiss			b. Röthlich		
	Genth	Chatard	Sharpless	Genth	Koenig	Roepper
Spec. Gew. =	—	8,200	8,208	—	8,059	2,870
SiO ₂	= 32,92	32,32	33,59	31,96	31,90	47,00
Al ₂ O ₃	= 56,43	55,23	55,41	56,85	54,09	33,27
Fe ₂ O ₃	= 0,29	—	—	0,13	0,34	—
MgO	= 0,38	0,73	—	0,13	—	—
CaO	= 0,32	0,64	—	0,35	1,01	—
Li ₂ O	Geringe Spuren			Geringe Spuren		
Na ₂ O	= 0,32	0,64	—	7,83	8,71	9,97
K ₂ O	= 7,31	7,82	7,43	4,09	4,20	6,71
Glühverlust	= 4,01	8,86	4,90	101,34	100,76	99,79
	101,38	100,60	100,73			

Beim Schmelzen mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid blieben bei a — 21,40 p.C., bei b, 17,78 p.C. zurück.

Die Analyse der röthlichen Varietät durch Roepper enthält augenscheinlich etwa 15 p.C. Korund in der gefundenen Kieselsäure.

S. P. Sharpless bemerkt, dass beide Varietäten durch die Wirkung alkalischer Wässer auf Korund entstanden seien und dem Pinit näher ständen, als irgend einem andern Mineral; G. J. Brush, dass Ephesit und Lesleyit Gemenge von Korund seien, wahrscheinlich mit Diaspor, und einem Glimmer, ähnlich dem, an der Lesleyit-Locality vorkommenden Damourit, und dass das blättrige weiche Material Damourit sei, oder ein dieser Species nahe stehender wasserhaltiger Glimmer.

Ich hatte bereits vor dem Erscheinen von Brush Appendix die Gegenwart von freiem Korund im Lesleyit aufgefunden und kann jetzt den grösseren Theil seiner Bemerkungen bestätigen.

Eine Beimischung von Diaspor ist nicht vorhanden, wenn wir aber aus dem gefundenen Kali die Prozentgehalte für einen dem weissen Lesleyit ähnlichen Damourit (e) berechnen, so erhalten wir:

SiO_2	= 31,87	}	= 68,48 Damourit
Al_2O_3	= 25,30		
Na_2O	= 0,40		
K_2O	= 7,81		
H_2O	= 8,60		
		30,00	Korund
		1,52	Silicate u. s. w.
		<hr/> 100,00	

Die Analyse von Sharpless gibt etwa 69 p.C. Damourit und nahezu die nämliche Quantität beigemengten Korund.

Die Berechnung der Analysen der röthlichen Varietät gibt weniger befriedigende Resultate, ohne Zweifel wegen der grösseren Unreinheit des Minerals; doch entspricht sie einem Gemenge von etwa 70 p.C. Damourit, 27 p.C. Korund und 3 p.C. von andern Beimengungen.

Die dritte Varietät (c) des Lesleyits zeigt einen ganz verschiedenen Charakter. Die Analysen gaben folgende Zusammensetzung:

Spec. Gew.	Genth	Koenig
	--	8,157
Si O ₂	35,68	84,80
Al ₂ O ₃	60,29	59,77
Fe ₂ O ₃	0,72	0,73
Mg O	0,29	--
Li ₂ O	Geringste Spur	--
Na ₂ O	0,41	nicht bestimmt
K ₂ O	0,96	" "
Glühverlust	1,78	2,05
Korund	--	2,20
	100,13	99,55

Durch Aufschliessen mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid erhielt ich 11,08 p.C. Korund; die von Dr. Koenig gefundenen 2,20 p.C. sind beim Aufschliessen mit Natriumcarbonat übrig geblieben.

Das Sauerstoffverhältniss von RO : R₂O₃ : SiO₂ : H₂O in diesen Analysen ist wie folgt:

$$\text{Genth} \quad 0,39 : 28,32 : 19,03 : 1,58 = 1 : 72,6 : 48,8 : 4$$

$$\text{Koenig (angenommen} \quad 0,39 : 28,07 : 18,56 : 2,05 = 1 : 72 : 47,6 : 5,3$$

Hieraus geht hervor, dass das Sauerstoffverhältniss von R₂O₃ : SiO₂ = 3 : 2 ist oder genau das von Fibrolit. Obgleich es sehr wahrscheinlich ist, dass diese Varietät, ebenso wie die beiden andern ursprünglich aus der Umwandlung von Korund in Fibrolit entstanden ist, so ist der letztere in den beiden ersten Varietäten doch fast vollständig, in der letzten bereits zum Theil verschwunden. Der Versuch, aus den geringen Quantitäten von Kali, Natron und Magnesia die wahrscheinlichen Beimengungen zu berechnen, blieb ohne Erfolg.

Die gefundenen 11,08 p.C. Korund, machen eine Beimengung von 15 bis 16 p.C. wahrscheinlich.

18. Paragonit.

Ein höchst interessantes Vorkommen des Korunds ist das am Ochsenkopf bei Schwarzenberg in Sachsen. Er findet sich in körnigen Massen oder isolirten Körnchen von blaugrauer Farbe in einem schieferigen Gestein von bräunlich aschgrauer Farbe. Er wird von kleinen Blättchen dunkelgrünen Chloritoids, und einer höchst geringen Quantität eines blättrigen weissen glänzenden Minerals begleitet, welches wahrscheinlich Diaspor ist. Das schie-

reige Muttergestein besteht aus sehr feinen weissen und bräunlich-weissen Schüppchen, und das ganze Aussehen ist so so ähnlich einigen aus der Umwandlung des Korunds hervorgegangenen Varietäten des Damourits, dass ich eine chemische Untersuchung für sehr wünschenswerth erachtete. Das Material für dieselbe wurde mit grosser Sorgfalt ausgesucht, und ergab folgende Resultate:

Si O ₂	= 43,70
Ti O ₂	= 3,50
Al ₂ O ₃	= 39,60
Fe ₂ O ₃	= 0,66
MgO	= Spur
CaO	= 0,56
Li ₂ O	= Spur
Na ₂ O	= 6,52
K ₂ O	= 0,93
Glühverlust	= 4,83
	100,30

Da sich mit einer guten Loupe kein Rutil nachweisen liess, so war das Auffinden von Titansäure überraschend. Es wurde deshalb ein Theil des Schiefers zerdrückt, ohne ihn zu zerreiben, und die leichteren Theilchen durch Schlämmen von den schwereren getrennt. Letztere zeigten nun unter dem Mikroskop zahllose Körnchen gelblich-braunen Rutils.

Nach Abzug des mechanisch beigemengten Rutils zeigt dieser Schiefer die Zusammensetzung des Paragonits, und zur Vergleichung gebe ich eine Analyse des vom St. Gotthard von Rammelsberg und des von Pregatten in Tyrol (Pregattit-) von Oellacher:

	St.Gotthard	Pregatten	Ochsenkopf	
Si O ₂	= 46,81	44,65	45,14 enth. Sauerst.	24,07
Al ₂ O ₃	= 40,06	40,41	40,91 „ „ 19,06	
Cr ₂ O ₃	= —	0,10	— „ „	= 19,26
Fe ₂ O ₃	= Spur	FeO=0,84	Fe ₂ O ₃ =0,68 „ „ 0,20	
MgO	= 0,65	0,37	Spur	
CaO	= 1,26	0,52	0,58 „ „ 0,17	
Li ₂ O	= —	—	Spur	
Na ₂ O	= 6,40	7,06	6,74 „ „ 1,74	= 2,07
K ₂ O	= Spur	1,71	0,96 „ „ 0,16	
Glühverlust	= 4,82	5,04	4,99 „ „	4,44
	100,00	100,70	100,00	

94 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

Das Sauerstoffverhältniss von $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ ist = 1 : 9,8 : 11,6 : 2,1, oder sehr nahe wie 1 : 9 : 12 : 2, wie das vom Damourit. Paragonit ist ein Soda-Damourit.

Das von John¹⁾ untersuchte Mineral vom Ochsenkopf gehört nicht hierher.

Ich habe oben eine eigenthümliche Felsart erwähnt, welche in der Nachbarschaft von Media, Grafschaft Delaware in Pennsylvanien, und bei der Culsagee-Grube in N. C. vorkommt und aus schiefrigem Fibrolit besteht mit Krystallen von Cyanit und Staurolit-, und bemerkte, dass das Ganze lebhaft an die Paragonit-Schiefer vom St. Gotthardt erinnere. — Nachdem ich die Umwandlung des Korunds und Fibrolits in Damourit bewiesen habe, sowie die des Korunds vom Ochsenkopf in Damourit, wirft sich die Frage auf: sind nicht alle Paragonit-Schiefer vom St. Gotthardt und andrer Fundorte das Resultat der Umwandlung von Korund oder Fibrolit?

19. Euphyllit.

Euphyllit mit Turmalin und Zoisit ist ein seltner Begleiter des Korunds von Unionville. Er entsteht ohne Zweifel wie die andern aus der Umwandlung des Korunds. Da ich nicht hinreichend Material für eine neue Analyse hatte und die Resultate der alten von Smith und Brush keine Zweifel zuliess, wurde keine weitere Untersuchung damit angestellt.

Ein weisses glimmerartiges Mineral, welches mit Korund und Albit in der Nähe von Unionville vorkommt und dem Muscovit täuschend ähnlich sieht, gab Dr. Koenig etwa 42 p.C. Kieselsäure. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem von Sharpless²⁾ analysirten, und denen mit ähnlichem Kieselsäuregehalt von Kleinasien und Nicaria, die J. L. Smith untersuchte.

¹⁾ Dana's Mineralogy, 5th. edition. 482.

²⁾ Dana's Mineralogy, 5th. edition, 488 und 489.

20. Jefferisit.

Jefferisit, zuerst von G. J. Brush als eigenthümlich unterschieden, findet sich häufig als Product der Umwandlung von Chlorit, also indirect der des Korunds. Zu Unionville findet er sich selten in unregelmässigen Platten und Krystallen von braungelber Farbe. Er bläht sich auf wie der von Westchester.

Auf der Culsagee-Grube kommt er häufiger vor, der Chlorit zeigt oft eine beginnende Umwandlung durch eine Farbenveränderung der Blätter, welche braun oder gelblich-braun werden. Wenn die Umwandlung vollständig ist, erscheint er in Platten von einer gelblich-braunen Farbe, welche sich weder durch ihre physikalischen Eigenschaften noch durch die Art ihres Aufblähens von dem der ursprünglichen Localität unterscheiden lassen. Eine andere Varietät von der Culsagee-Grube mit einer beträchtlichen Beimengung von Korundfragmenten, kommt in feinen grünlich-bräunlich-gelben Schuppen vor, die nicht über $\frac{1}{8}$ im Durchmesser haben. Es wurden analysirt:

a. der breitblättrige von der Culsagee-Grube von Dr. Koenig (a1) und Thomas M. Chatard (a2).

b. der grünlich-bräunlich-gelbe in feinen Schuppen, von Thomas M. Chatard (b).

c. und zur Vergleichung, der breitblättrige von Westchester, Pa., von Dr. Koenig (c1) und Thomas M. Chatard (c2); ich füge außerdem die Analyse desselben von G. J. Brush bei (c3).

	Culsagee			Westchester		
	(a1)	(a2)	(b)	(c1)	(c2)	(c3)
SiO ₂	= 33,93	33,77	34,00	33,35	34,40	37,10
Al ₂ O ₃	= 17,98	17,56	20,86	17,78	16,63	17,57
Fe ₂ O ₃	= 5,42	5,61	4,91	7,32	8,00	10,54
FeO	= 0,50	0,50 ¹⁾	0,42	2,11	2,11 ¹⁾	1,26
NiO	= 0,35	nicht bestimmt	0,57	—	—	—
MgO	= 23,43	22,48	21,71	19,26	19,30	19,65
CaO	= —	—	—	—	—	0,56
Na ₂ O	= —	—	—	nicht bestimmt	Spur	0,43
K ₂ O	= —	—	—	—	—	—
Glühverlust	= 19,17	20,30	18,50	19,87	19,03	13,76
	100,18	100,22	100,47	99,69	99,47	100,87

¹⁾ Chatard bestimmte nur das Eisenoxyd, und nahm Dr. Koenig's Resultat für's Eisenoxydul.

Die Sauerstoffverhältnisse von $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$
sind in:

$$\begin{aligned} a_1 &= 2,94 : 3 : 5,59 : 5,26 \\ a_2 &= 2,77 : 3 : 5,48 : 5,49 \\ b &= 2,48 : 3 : 5,00 : 4,50 \\ c_1 &= 2,89 : 3 : 5,09 : 5,05 \\ c_2 &= 2,42 : 3 : 5,42 : 5,00 \\ c_3 &= 2,21 : 3 : 5,23 : 5,23 \end{aligned}$$

Die grossen Unterschiede in diesen Analysen erlauben kaum, eine Formel für das Mineral zu construiren. Die Analysen a1 und a2 geben nahezu $6\text{RO} + 2\text{R}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$; b, c1 und c2 nahezu $5\text{RO} + 2\text{R}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

(Die grösste und mir unerklärliche Differenz besteht zwischen den Resultaten von Prof. Brush und Dr. Koenig und Th. M. Chatard, namentlich in den Quantitäten der Kieselsäure und des Wassers in Westchester Jefferisit. Dr. Koenig's Analyse wurde mit dem fein gepulverten und der trocknen Luft des Zimmers ausgesetzten Mineral angestellt; Chatard's Material kam von einem andern Stück, er trocknete das fein gepulverte Mineral vier Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure; auf dieselbe Weise wurde der J. von Culsagee behandelt).

21. Chlorit.

In der geologischen Skizze habe ich erwähnt, dass chloritische Felsarten an fast allen Orten vorkommen, wo Korund in grossen Massen oder Lagern gefunden wird. Es bleibt nun noch übrig, eine Anzahl eigenthümlicher Verhältnisse zu untersuchen, unter denen Korund und Chlorit zusammen auftreten, um daraus Schlüsse auf das ganze Vorkommen ziehen zu können.

a. Bei Unionville im Schacht an dem Weg nach Kennett Square findet sich Chlorit in auffallender Weise; er ist oft innig mit Spinell gemengt und enthält, wie ich

oben gezeigt habe, eine beträchtliche Beimengung von Korund.

b. Im grossen Korundlager bei Unionville tritt Chlorit unter verschiedenen Verhältnissen auf. Manchmal bilden kleine dunkelgrüne Krystalle einen Raum zwischen Korund und blättrigem Damourit, oder der Korund ist in Schnüren oder Blättchen durch die Korundmasse vertheilt, oder er erscheint in grossen abgerundeten Massen, die aus Aggregaten feiner Schuppen bestehen, die sich schieferig um einen Centralpunkt abgelagert haben, und häufig im Innern noch einen Kern von körnigem Korund zeigen. Der Chlorit ist von einer unreinen ölgrünen Farbe, aber häufig unter dem Einfluss der Atmosphärlinen in röthliche oder gelblich-braune Schuppen oder selbst zu einem eisenschüssigen Thon umgewandelt, der dann in seinem Innern noch Reste unzersetzten Korunds enthält.

c. Eine andere Varietät entsteht, wie bereits oben angedeutet, aus der Umwandlung von Damourit und Turmalin, also indirect aus der des Korunds. Die pseudofasrige Varietät des Damourits (e) nimmt nach und nach einen grünlichen Ton an durch eine höchst geringe Beimengung von Chlorit, dessen Quantität rasch zunimmt und bald in einen reinen feinschuppig körnigen hell oliven-grünen Chlorit umgewandelt wird. Die dünnen Turmalinkryställchen setzen aus dem Damourit in den Chlorit fort, jedoch nur für eine kurze Strecke, da auch sie bald vollständig mit Beibehaltung ihrer Form in schuppig-körnigen Chlorit umgewandelt werden; die pseudomorphen Krystalle bilden die Fortsetzung der Turmalinkrystalle, und sind wie dieser in dem schuppig-körnigen Chlorit eingebettet. Dies ist ein höchst interessantes Vorkommen und ganz ähnlich dem von G. Rose (l. c.) beschriebenen, nach welchem zu Kassoibrod im Ural, in den mit dem Korund vorkommenden Chloritschiefern, Pseudomorphosen von Chlorit nach Turmalin eingeschlossen sind.

Thomas M. Chatard machte zwei Analysen dieses Chlorits von Uniouville (c1 und c2), eine andere, die ich

98 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,
zum Vergleich mittheile, wurde vor Kurzem von A. R.
Leeds publicirt (c3).

d. Die Culsagee-Grube bei Franklin, N. C., hat eine
grossse Anzahl von sehr interessanten Stücken geliefert.

Einige, welche Aggregate von dunkelgrünem blättrigem Chlorit sind, zeigen noch deutlich die Contouren der hexagonalen Form des Korunds, und zeigen in der Regel noch einen Kern desselben; andere sind weniger regelmässig in ihrer Form und scheinen Fragmente von massivem Korund gewesen zu sein, ehe sie umgewandelt wurden. Die darin auftretenden Korundkerne sind oft frei von Beimengungen, häufig aber sind solche von Chlorit, oft in grossen Quantitäten. Ein häufiges Vorkommen ist das der Umwandlung des Korunds in Spinell, welcher dann ebenfalls wieder zu Chlorit verändert wird.

Ob nun der Chlorit aus dem einen oder andern Material entstanden ist, so zeigt er häufig an der Berührungstelle mit dem noch unzersetzten Kern eine feinschupige, pseudofaserige Structur und nimmt erst in einer grösseren Entfernung blättriges Gefüge an; doch finden sich auch häufig die grossblättrigen Chlorite in directer Berührung mit Korund und Spinell, und einige der grössten Platten, von 3 bis 4 Zoll im Durchmesser, enthalten eine beträchtliche Menge Korund durch die ganze Masse vertheilt. Nicht aller Korund, der im Chlorit vorkommt, muss indessen als ein Rest, der der Zersetzung entgangen ist, betrachtet werden. Es finden sich nicht selten vollkommen ausgebildete und glänzende Korundkrystalle, welche gebildet zu sein scheinen, nachdem der grösste Theil der Korundmasse in Chlorit umgewandelt war, als ob ein Ueberschuss von Thonerde vorhanden gewesen wäre, der nicht die nöthige Quantität von Kieseläsäure und Basen vorfand, um Chlorit zu bilden, und deshalb wieder als Korund auskrystallisirte.

Folgende Analysen von Chlorit von der Culsagee-Grube wurden gemacht: dunkelgrüner breitblättriger (d1) von mir selbst, (d2) und (d3) von Thomas M. Cha-

und die ihn begleitenden Mineralien.



tard; feinschuppig pseudofaserig, von Korund divergirend, von mir selbst — (d4) und (d5).

e. Aehnliche Kerne unveränderten Korunds finden sich im Chlorit von Shooting Creek, Grafschaft Clay und andern Localitäten in Nordcarolina.

Feinschuppig-körniger Chlorit von Unionville, Pa.

	(c1)	(c2)	(c3)
SiO ₂	= 29,43	29,59	30,62
Al ₂ O ₃	= 22,08	22,18	21,73
Fe ₂ O ₃	= 1,41	1,33	0,42
FeO	= 5,64	5,77	5,01
MgO	= 28,46	28,54	29,69
Li ₂ O	}	nicht bestimmt	0,11
Na ₂ O			0,14
Glühverlust	= 12,40	12,40	12,26
	99,42	99,81	99,98

Chloritvarietäten von der Culsagee-Grube.

	(d1)	(d2)	(d3)	(d4)	(d5)
SiO ₂	= 27,56	27,28	27,17	29,48	29,59
Al ₂ O ₃	= 22,75	22,11	22,35	22,22	nicht bestimmt
Fe ₂ O ₃	= 2,56	2,50	2,71	0,70	0,64
FeO	= 5,43	5,43	5,43	5,30	nicht bestimmt
(NiCo)O	}	0,90	0,26	0,11	" "
MnO				0,17	" "
MgO	= 28,47	28,34	27,73	30,99	30,88
Glühverlust	= 18,80	14,50	14,36	11,63	11,56
	100,87	100,42	100,01	100,60	

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Bestimmung der Oxydationsstufen, in welcher das Eisen existirt, geschenkt; das Eisenoxyd röhrt nicht, wie Leeds vermutet, von einer oberflächlichen Oxydation des Chlorits her; sondern ist ein wesentlicher Bestandtheil der Chlorite, und macht einen wesentlichen Unterschied in den Verhältnissen zwischen den Oxyden und Sesquioxyden.

100 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

Das Sauerstoffverhältniss von $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ in obigen Analysen ist: in

$$\begin{array}{l} \text{c} 1 = 8,50 : 3 : 4,40 : 3,09 \\ \text{c} 2 = 8,50 : 3 : 4,40 : 3,08 \\ \text{c} 3^1) = 8,83 : 3 : 4,78 : 3,19 \\ \text{d} 1 = 8,66 : 3 : 4,20 : 3,55 \\ \text{d} 2 = 8,43 : 3 : 3,95 : 3,50 \\ \text{d} 3 = 8,30 : 3 : 3,87 : 3,41 \\ \text{d} 4 = 8,84 : 3 : 4,65 : 2,93 \end{array}$$

Dies kommt am nächsten dem Verhältniss 7:6:8:6 und correspondirt am besten mit der von Rammelsberg vorgeschlagenen Formel: $4\text{R}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Alle diese Chlorite gehören zu G. Rose's Ripidolit, der von Dana jetzt als Prochlorit unterschieden wird.

Ausser Jefferisit scheinen noch einige andere und neue Producte der Veränderung des Chlorits zu existiren, die ich unter Nr. 22 und 23 beschrieben habe.

22. Kerrit (ein neues Mineral).

Name nach Prof. W. C. Kerr, Staatsgeologen von Nordecarolina.

Er besteht aus einem Aggregat unzähliger Schüppchen, welche unter dem Mikroskop keine bestimmbarre Form zeigen. Sie sind sehr weich. — Spec. Gew. = 2,803 (Chatard). Farbe blass grünlich-gelb mit einem Stich ins Bräunliche. Perlmutterglanz.

Beim Erhitzen bläht er sich auf, doch nicht wie Jefferisit; v. d. L. schmilzt er zu weisser Emaille. — Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn beim Erhitzen leicht unter Abscheidung der Kiesel säure in perlmutterglänzenden Schuppen. Kein Korund fand sich in den untersuchten Stücken, dagegen blättriger Chlorit.

¹⁾ Den Druckfehler in Leed's Sauerstoffverhältniss habe ich corrigirt und dasselbe in Uebereinstimmung mit meinen Ansichten in Betreff der Oxydationsstufen des Eisens gebracht. —

Er wurde von Thos. M. Chatard analysirt, der das unter dem Mikroskop als homogen erkannte Material folgendermassen zusammengesetzt fand:

	Mittel			
SiO ₂	= 38,91	38,26	38,29	enthält Sauerstoff 20,42
Al ₂ O ₃	= 11,41	11,42	11,41	„ „ 5,32 } = 5,91
Fe ₂ O ₃	= 1,93	1,97	1,95	„ „ 0,59 }
FeO	= 0,32	0,32	0,32	„ „ 0,07 }
(Ni,Co)O	= 0,29	0,22	0,25	„ „ 0,05 }
MgO	= 26,30	26,50	26,40	10,46 }
Glühverlust	= 21,22	21,28	21,25	18,89
	99,78	99,97	99,87	

Das Sauerstoffverhältniss der Durchschnittsanalyse für $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 5,4 : 3 : 10,3 : 9,5$ oder ziemlich nahe $= 6 : 3 : 10 : 10$, welches durch $2(3RO, 2SiO_2) + (R_2O_3, SiO_2) + 10H_2O$ ausgedrückt werden kann.

23. Maconit (ein neues Mineral).

Dies ist ein anderes schuppiges Mineral, welches grosse Aehnlichkeit mit einem feinschuppigen Jefferisit hat. Etwas härter als Kerrit, die Schuppen aber ebenso unregelmässig unter dem Mikroskop. Spec. Gew. = 2,827 (Chatard). Dunkelbraun. Glanz perlmutterartig, sich dem halbmetallischen nähern. — Blätzt sich beim Erhitzen ausserordentlich auf. V. d. L. schwierig zu braunem Glase schmelzbar. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-säure leicht zersetzbar unter Abscheidung von Kieselsäure in perlmutterglänzenden Schuppen.

Er enthält viele Fragmente von dunkel blaugrauem Korund und mikroskopische, glänzende, anscheinend tri-klinische Krystalle, welche vielleicht Sphen sind.

Der Name ist nach der Grafschaft Macon in Nord-carolina.

Zwei Analysen von mit grosser Sorgfalt ausgelesenenem, und anscheinend ganz reinem Material wurden von Thomas M. Chatard gemacht; die Alkalien in der zweiten Analyse wurden jedoch von mir bestimmt.

			Mittel		
SiO ₃	= 34,24	34,20	34,22	enthält Sauerstoff	18,25
Al ₂ O ₃	= 21,41	21,66	21,53	" "	10,03 } = 18,75
Fe ₂ O ₃	= 12,28	12,54	12,41	" "	3,72 }
FeO	= 0,82	0,82	0,82	" "	0,07
(NiCo)O	= 0,11	0,18	0,12	" "	0,08
MgO	= 14,90	14,61	14,46	" "	5,78 }
Li ₂ O	= Spur	Spur	Spur	" "	6,98
Na ₂ O	= 0,53	0,50	0,51	" "	0,13
K ₂ O	= 5,49	5,91	5,70	" "	0,97
Glühverlust	= 11,81	11,90	11,85	" "	10,53
Korund	= 0,20	—	—		
	100,69	101,77	101,12		

Das Sauerstoffverhältniss der Durchschnitts-Aanalyse giebt für RO : R₂O₃ : SiO₂ : H₂O = 1,52 : 3 : 3,98 : 2,8, oder nahezu 3 : 6 : 8 : 5, in Uebereinstimmung mit der Formel 3RO, 2SiO₂ + 2(R₂O₃, SiO₂) + 5H₂O. Etwa $\frac{1}{6}$ von RO sind Alkalien R₂O.

24. Willcoxit (ein neues Mineral).

Weisse, grünlich oder graulich-weisse Schuppen von Perlmutterglanz, die dem Talk ähnlich sehen.

V. d. L. in dünnen Splittern schwierig zu weisser Emaille schmelzbar, während die Oxydationsflamme gelb gefärbt wird. Von Chlorwasserstoffsaure beim Erhitzen schwierig zersetzbar mit Abscheidung von Kieselsäure in perlmutterglänzenden Schuppen. Er kommt nur selten vor, und nur zusammen mit Korund als Product seiner Umwandlung. Ein Exemplar von Shooting Creek, Grafschaft Clay, N. C., ist ein Fragment einer halbkugelförmigen Masse, welche vormals wahrscheinlich ganz Korund war, und welche jetzt aus einem Korundkern besteht, umgeben von dem schuppigen Mineral. Der grösste Durchmesser des Stückes ist 2 $\frac{1}{2}$ Zoll, der des Korundkerns $\frac{3}{4}$ Zoll.

Name nach Colonel Joseph Willcox, der noch ein grösseres, sonst aber sehr ähnliches Stück besitzt, und der mir viele Hülfe in der Erforschung der Korundmineralien leistete. —

Weniger rein und mehr mit Korund gemengt findet er sich zu Cullakenee, Grafschaft Clay und wahrscheinlich auf der Culsagee-Grube. Dr. Georg A. Koenig machte zwei Analysen dieses Minerals — 1) von Material den Korundkern umhüllend von Shooting Creek; — 2) von einem Stück von der Cullakenee-Grube:

	1	2	Mittel		
SiO ₂	= 28,96	29,50	29,23	enthält Sauerstoff	15,59
Al ₂ O ₃	= 37,49	37,56	37,52	" "	17,48 } = 17,88
Fe ₂ O ₃	= 1,26	1,40	1,38	" "	0,40 } = 0,54
FeO	= 2,44	2,38	2,41	" "	0,54 }
MgO	= 17,35	17,20	17,28	" "	6,91 }
Li ₂ O	= Spur	Spur	Spur		— } = 9,58
Na ₂ O	= 6,73	6,24	6,48	" "	1,67 }
K ₂ O	= 2,46	2,42	2,44	" "	0,41 }
Glühverlust	= 4,00	3,32	3,66		3,20
	100,69	100,02	100,85		

Das Sauerstoffverhältniss von RO : R₂O₃ : SiO₂ : H₂O = 1 : 1,88 : 1,64 : 0,38 oder ziemlich nahe 6:12:10:2, welches sich durch die Formel 3(2RO, SiO₂) + 2(2R₂O₃, SiO₂) + 2H₂O — ausdrücken lässt.

Ohngefähr $\frac{1}{5}$ von RO sind Alkalien R₂O.

25. Pattersonit.

Das mit dem Lesleyit von Unionville zusammen vorkommende und von Isaac Lea (l. c.) beschriebene chloritische Mineral Pattersonit, ist von S. P. Sharpless (l. c.) analysirt worden. Seine Analyse ist jedoch so mangelhaft, dass eine neue Untersuchung wünschenswerth erschien, wozu I. Lea eine Quantität vom Original-Material mittheilte.

Spec. Gew. = 2,810.

	Zieml. rein	Reinste Substanz		
SiO ₂	= 29,89	29,90	enthält Sauerstoff	15,95
Al ₂ O ₃	= 30,87	27,59	" "	12,86 } = 13,80
Fe ₂ O ₃		3,12	" "	0,94 }
FeO	= 9,17	9,17	" "	2,04 }
MgO	= 17,53	17,10	" "	6,84 }
Li ₂ O	= Spur	Spur		— } = 9,43
Na ₂ O	= 0,83	0,58	" "	0,15 }
K ₂ O	= 2,41	2,33	" "	0,40 }
Glühverlust	= 11,60	11,51		10,28
	102,90	101,30		

Das Sauerstoffverhältniss von $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ ist $= 2,05 : 3 : 3,47 : 2,22 = 6 : 9 : 10 : 6$, entsprechend der Formel: $2(3RO \cdot SiO_2) + 3(R_2O_3 \cdot SiO_2) + 6H_2O$. — Das Sauerstoffverhältniss ist nahe dem des Thuringits, welches $1 : 1,5 : 1,5 : 1$ ist.

26. Chloritoid.

Dieses Mineral ist an vielen Korundlocalitäten beobachtet worden. Zu Kassobrod am Ural kommt es mit Diaspor, Glimmer und Cyanit vor, in Kleinasien mit Korund, Diaspor und Margarit zu Chester, Mass., mit Korund und Diaspor. — Ein Stück aus der Grafschaft Augusta in Virginien besteht aus Chloritoid und Damourit und beigemengtem feinzertheiltem Korund; einen kleinen Krystall desselben fand ich in den aus der Ackererde ausgewaschenen Mineralien von Culsgaee. Ein sehr interessantes Vorkommen ist das in den Pyrophyllit-schiefern aus der Grafschaft Chatham in Nordcarolina, in welchen es, manchmal durch die ganze Masse derselben vertheilt, in glänzenden dunkel schwarz-grünen Krystall-schuppen gefunden wird. Nur mit grosser Schwierigkeit konnte ich Material, welches anscheinend rein war, in hinreichender Quantität zur Analyse aussuchen.

Spec. Gew.	=	3,358						
SiO ₂	=	26,18	enthält Sauerstoff	—	=	13,94		
Al ₂ O ₃	=	40,11	„	„	=	18,69	19,72	
Fe ₂ O ₃	=	3,44	„	„	=	1,03		
FeO	=	23,01	„	„	=	5,11		
MnO	=	Spur	„	„	=	—	5,49	
MgO	=	0,94	„	„	=	0,38		
Glühverlust.	=	6,91					=	6,14
		100,54						

Das Sauerstoffverhältniss von $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ ist: $0,83 : 3 : 2,12 : 0,87 = 4 : 15 : 10 : 4$, welches der Formel $4RO \cdot SiO_2 + 5R_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 4H_2O$ entspricht, die besser mit meiner Analyse stimmt, als $4RO \cdot SiO_2 + 4R_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 4H_2O$, welche gewöhnlich angenommen wird; doch mag

eine sehr geringe Beimengung von Pyrophyllit diese Differenzen verursachen.

27. Margarit.

Dies Mineral war seit langer Zeit von Sterzing in Tyrol bekannt; jedoch erst seit der fast gleichzeitigen Entdeckung desselben mit Korund von Pennsylvanien und Nordecarolina von Benj. Silliman und mit dem Smirgel in Kleinasiens und Griechenland von J. L. Smith wurde seine Wichtigkeit erkannt. Es scheint ein fast niemals fehlender Begleiter des Korunds zu sein und ist aus dessen Zersetzung entstanden. Viele Varietäten desselben sind dem Damourit so ausserordentlich ähnlich, dass beide oft verwechselt wurden. Der einzige sichere Weg der Unterscheidung ist die chemische Analyse.

Zu Unionville, Pa., und zu Crowder's Mln., N. C., finden sich die Korundkrystalle oft mit einem weichen wachsglänzenden Mineral überzogen, mitunter sind die ganzen Krystalle in dasselbe verwandelt. Eine qualitative Analyse zeigte, dass diese Ueberzüge Margarit seien. Besser wurden folgende Varietäten untersucht, von Unionville, Pa.

a) Ein Fragment eines Krystals, der die Endfläche \odot und eine Pyramide, welche $\frac{1}{2}$ zu sein scheint, zeigt, besteht aus einem grauweissen weichen Mineral, das mit blossem Auge betrachtet amorph zu sein scheint und ohne Glanz ist. Mit einer guten Loupe kann seine krystallinische Structur beobachtet werden, und dass es aus ausserordentlich kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen besteht, welche von einem Korundkern, der die Mitte des Krystals einnimmt, divergiren und dem kryptokrystallinischen Mineral eine etwas pseudofaselige Structur geben. — An der Aussenseite enthält das Mineral kleine Schuppen von Damourit.

Ich habe zwei Analysen des reinsten kryptokrystallinischen Minerals gemacht, deren Mittelwerthe ich unten gebe (a 1); zur Bestätigung habe ich eine dritte Analyse angestellt mit Material, welches weniger rein war und

106 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

einige Schuppen von Damourit enthielt (a.2), deren Einfluss in den etwas höheren Mengen von Kalk sich zeigt.

b) eine weisse blättrige Varietät, die einen schwachen Stich ins Röthliche zeigt, kommt, jedoch nicht häufig, mit Korund auf dem neuerdings entdeckten Korundlager in Begleitung von Turmalin vor. Er bildet einen Ueberzug oder dünne Schnüre im Korund. Die Blätter sind mitunter beinahe einen Zoll breit, aber gewöhnlich kleiner. Meine Analyse (b).

c) Ein Aggregat feiner Blättchen und Schuppen von einer etwas körnigen Structur und von weisser Farbe mit einem schwachen Stich ins Röthliche, welches in Begleitung von Turmalin vorkommt, schien ein Gemenge von Korund und Margarit zu sein; beim Pulverisiren fand sich aber, dass es fast reiner Margarit war, der nur sehr geringe Quantitäten von Korundkörnern eingeschlossen enthielt. Mit grosser Sorgfalt ausgewähltes Material wurde von Dr. G. A. Koenig untersucht (c).

d) Eine massive, anscheinend dichte oder feinkörnige Varietät ist vor Kurzem mit dem körnigen Korund vorgekommen; unter starker Vergrösserung erscheint sie als ein Aggregat höchst feiner Blättchen, die an einer Seite des Handstücks aus grösseren mit Chlorid gemengten Schuppen bestehen. Farbe weiss, doch sind viele eisen-schüssige Punkte durch die Masse vertheilt; das feinste Material wurde von mir analysirt (d).

e) Eine dichte Varietät, welche viele Fragmente von Korund, durch die Masse vertheilt, enthält, wurde von Thomas M. Chatard untersucht (e). Sie hat eine graulich weisse, bis bräunlich weisse Farbe und Wachsglanz. Unter dem Mikroskop zeigte sie eine kryptokrystallinische Structur. Bricht leicht in eckige Fragmente von eins bis zwei Zoll Grösse, die gewöhnlich mit Eisen- und Manganoxydhydrat überzogen sind.

f) Auf der Culsagee Grube findet sich der Margarit nur selten. Ich habe ihn nur in einem stark zu Kaolinit verwitterten feldspathigen Gestein in Begleitung einer grünlichen Hornblende und sehr wenigen Chlorids beobacht-

tet. Durch die ganze Masse sind Körner von weissem und rosenrothem Korund und Blättchen von Margarit vertheilt. Der Margarit ist weiss, blättrig und von Perlmutterglanz. Er wurde von mir (f 1) und Thomas M. Chatard (f 2) analysirt.

g) Die schönsten Varietäten von Margarit finden sich auf der Cullakenee-Grube in Nordcarolina. Hier findet er sich in Gruppen blättriger Krystalle, die die prismatischen Flächen deutlich zeigen. Die grösste mir zu Gesicht gekommene Gruppe ist 2 Zoll lang, $1\frac{1}{2}$ Zoll breit und $\frac{5}{8}$ Zoll dick. Die Farbe der basischen Spaltungsflächen ist bräunlich-weiss, nach Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsaure, welche einen dünnen Ueberzug von Eisenoxydhydrat entfernt, ist sie schwach röthlichweiss mit einem Stich ins Silbergrau; die prismatischen Flächen haben eine dunklere Farbe.

Schwarzer Turmalin ist mitunter zwischen den Blättern eingeschlossen, ausserdem findet sich ein bereits oben erwähntes unbekanntes Mineral in dünnen Krystallen eingewachsen. Das wichtigste mit dem Margarit vorkommende Mineral ist Korund, der in Kernen auftritt, die vollständig von dem blättrigen Margarit umgeben sind. Ausserdem kommen Blättchen eines bronze- oder bräunlichgelben Minerals vor, welche wahrscheinlich das Resultat der Zersetzung des Margarits sind und die ich später als Dudleyit beschreiben werde. Thomas M. Chatard untersuchte diese Varietät (g 1).

Eine andere als Zersetzungsproduct von grauweissem, gleichzeitig mit Zoisit auftretende Varietät, ist in breiten, sehr schwach rosenrothen Blättern mit dem Korund gemengt. Meine Analyse (g 2).

Mit dem den Willecoxit begleitenden Korund und ihn einhüllend findet sich eine faserige Varietät, die aus sehr feinen perlmutterglänzenden Blättchen besteht. Dieser Margarit sieht dem Damourit (e) täuschend ähnlich; eine qualitative Analyse zeigte jedoch einen bedeutenden Kalkgehalt und die Abwesenheit von Kali.

Noch eine andere Varietät findet sich in dünnen Schnü-

108 Genth: Ueber Korund, seine Umwandlungen,

ren von graulich-grüner Farbe. Bei starker Vergrösserung erscheint sie in feinen Schuppen von grünlich-weißer oder meergrüner Farbe. Meine Analyse (g 3).

h) Krystallinische Massen von grauem Korund aus der Nachbarschaft von Penland's, Grafschaft Clay, Nord-carolina, sind mit einem kryptokristallinischen, pseudofaserigen, weissen oder gelblichweissen Mineral überzogen, das, nach einer qualitativen Untersuchung zu urtheilen, Margarit zu sein scheint.

i) Ich habe bereits oben der eigenthümlichen nierenförmigen und unregelmässigen Massen von Margarit erwähnt, die bei Gainesville, Grafschaft Hall in Georgia sich finden und einen Kern von Korund vollständig umgeben, ebenso des diese begleitenden erdigen Minerals, das mit Schnüren von grünlich-weißem und meergrünem Margarit durchzogen ist. Der Margarit in Berührung mit dem Korund ist manchmal kryptokristallinisch oder pseudofaserig, aber gewöhnlich aus einem Aggregat von weissen perlmutterglänzenden Blättchen bestehend, von denen ich die Analyse (i 1) machte. Der meergrüne oder grünlichweisse, dem Kalk sehr ähnlich sehende Margarit wurde ebenfalls von mir untersucht (i 2).

k) Eine sehr schöne weisse Varietät von breitblättrigem Margarit findet sich zu Dudleyville, Alabama. Die Blätter sind manchmal zwei Zoll breit und hüllen mitunter blättrigen Korund vollständig ein. Eine von mir angestellte Analyse ist unter (k) aufgeführt.

	(a. 1)	(a. 2)	(b)	(c)
Spec. Gew. . =	3,012	—	—	—
SiO ₂ =	32,19	33,46	30,70	31,48
Al ₂ O ₃ =	49,62	—	49,33	49,01
FeO =	0,91	—	0,39	0,52
MgO =	0,41	—	0,76	0,54
CaO =	7,81	7,05	11,86	10,70
Li ₂ O =	Spur	—	0,36	
Na ₂ O =	4,78	4,41	0,96	1,34
K ₂ O =	0,57	1,02	0,65	
Glühverlust . =	3,93	4,94	5,91	3,94
Korund =	—	—	—	2,00
	100,22	100,92	99,54	

	(d)	(e)	(f 1)	(f 2)	(g 1)
Spec. Gew. . . =	8,047	8,00	—	8,087	2,990
SiO ₂ =	40,45	31,29	28,11	28,80	29,34
Al ₂ O ₃ =	50,86	47,24	49,16	49,57	48,78
FeO =	0,42	0,85	0,43	0,34	0,78
MgO =	0,37	0,88	0,45	0,75	0,78
CaO =	12,13	10,86	11,08	11,33	11,32
Li ₂ O =	Spur	Spur	0,45	nicht best.	Spur
Na ₂ O =	1,72	2,66	0,67	„	2,61
K ₂ O =	0,25	0,24	0,22	„	0,10
Glühverlust . . . =	4,48	5,92	6,43	6,64	6,55
Korund =	Spur	—	3,31	—	—
	100,68	99,94	100,31	—	100,21

	(g 2)	(g 3)	(i 1)	(i 2)	(k)
Spec. Gew. . . =	8,055	3,064	—	8,004	5,085
SiO ₂ =	30,72	29,68	33,21	32,15	28,71
Al ₂ O ₃ =	49,83	51,19	48,55	49,28	52,44
Cr ₂ O ₃ =	—	0,13	—	—	—
FeO =	0,84	0,59	0,46	0,57	0,39
MgO =	0,76	1,09	0,39	0,68	0,74
CaO =	10,84	11,28	10,04	11,09	11,52
Li ₂ O =	Spur	—	Spur	Spur	0,38
Na ₂ O =	2,19	1,22	1,64	1,18	0,67
K ₂ O =	0,26	0,20	1,39	1,04	0,80
Glühverlust . . . =	6,21	4,73	4,59	4,16	5,40
Korund =	—	—	—	—	—
	101,65	100,06	100,27	100,14	100,45

Diese Analysen zeigen, dass in manchen Margariten eine beträchtliche Menge des Kalks durch Alkalien, namentlich durch Natron ersetzt wird. So ist in (a 1) etwa der dritte Theil, in (e), (g 1) und (g 2) etwa ein Sechstel desselben durch Natron substituirt.

Obgleich viele dieser Analysen nur den Zweck der Speciesbestimmung hatten, so stimmen sie doch im Ganzen mit dem bekannten Sauerstoffverhältniss von RO:R₂O₃:SiO₂:H₂O = 1:6:4:1; einige zeigen etwas grösseren Wassergehalt.

Ich kann nicht unterlassen, hier eine sehr interessante von J. L. Smith (l. c.) gemachte Beobachtung zu erwähnen, und ihr die aus meinen Untersuchungen hervorgehende Erklärung beizufügen. Er sagt: „ein Knollen,

der Smirgel im Mittelpunkt enthält, mit zwei concentrischen Schichten, die innere aus Chloritoid, die äussere aus Emerylit (Margarit) bestehend", in anderen Worten, eine Pseudomorphose von Chloritoid und Margarit nach Korund.

28. Erdiges Mineral von Gainesville, Ga.

In Begleitung mit dem grünlichen Margarit dieses Fundorts (i 2), und beide aus Korund entstanden. Structur fein körnig, weich, aber mit einigen härteren Theilchen, die Quarz zu sein scheinen. Farbe zwischen isabell- und fleischfarbig. Enthält eine sehr geringe Beimengung von Margarit.

Das Sauerstoffverhältniss von $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 3,75 : 3,01 : 1,8$ oder nahezu $4 : 15 : 12 : 7$, welches der Formel $2(2RO \cdot SiO_2) + (5R_2O_3 \cdot 4SiO_2) + 7H_2O$ entspricht.

Obgleich das Material zur Untersuchung nicht vollständig rein erhalten werden konnte, und ich deshalb dieser Analyse keinen grösseren Werth beilegen möchte, so wünschte ich sie dennoch aus dem Grunde mitzutheilen, weil ich das Mineral für neu halte und hoffe, dass es in reinerem Zustande gefunden werden möge.

20. Dudleyit (ein neues Mineral).

Auf der Culakenee-Grube findet sich sparsam, in grösserer Quantität dagegen zu Dudleyville, Ala., ein weißes, bronze- oder braungelbes Mineral, welches das Resultat der Zersetzung des Margarits zu sein scheint, und

dessen Form noch beibehält. Es besitzt schwachen Perlmutterglanz. Vor dem Licht bläht es sich nur wenig auf und schmilzt mit Schwierigkeit zu einer braungelben bläsigem Masse. Von Chlorwasserstoffsäure wird er leicht unter Abscheidung von Kieselsäure in perlglänzenden Schuppen zersetzt.

Name nach dem Fundorte Dudleyville, Ala. Die Analyse gab:

SiO_3	= 82,42	enthält Sauerstoff	17,29
Al_2O_3	= 28,42	"	18,24
Fe_2O_3	= 4,99	"	1,50
FeO	= 1,72	"	0,38
MgO	= 16,87	"	6,75
Li_2O	= 0,19	"	0,10
Na_2O	= 1,52	"	0,39
K_2O	= 0,56	"	0,09
Glühverlust	= 18,43		= 11,94
	<hr/>	100,12	

Das Sauerstoffverhältniss von $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,91 : 2,24 : 1,55$ ist ziemlich nahe $= 6 : 12 : 14 : 10$, woraus sich die Formel: $2(3\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2) + (4\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) + 10\text{H}_2\text{O}$, entwickeln lässt.

30. Lazulit.

Als ich die Umwandlung des Korunds von Crowder's und Clubb's Mountain's, Grafschaft Gaston, Nordecarolina, erwähnte, bemerkte ich, dass Lazulit dort und an allen analogen Fundorten als eines der Umwandlungsproducte auftritt.

Der Lazulit findet sich entweder in Krystallen oder derben Massen mit sandigem Quarz, oder mit Damourit und Cyanit; sehr interessant sind die im Lazulit eingeschlossenen Rutilkristalle, da sie an den erwähnten Localitäten der beständige Begleiter des unveränderten Korunds sind, also den Ursprung des Lazulits beweisen.

Obgleich nicht in Uebereinstimmung mit den Ansichten der neueren Chemie, hielt ich es dennoch für zweckmässig, die erhaltenen analytischen Resultate durch For-

meln auszudrücken. Ich lege denselben keinen grösseren Werth bei, als sie verdienen. Sie haben jedenfalls den Vortheil, vielen Mineralogen und Geologen, die sich an solche Ausdrücke gewöhnt haben, ein Bild von der Zusammensetzung derselben vor Augen zu führen, was unstreitig mehr ist, als eine empirische Formel thun kann.

Die durch vorstehende Untersuchung gewonnenen That-sachen lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Während der grossen Periode in der die chrom-haltigen Chrysolitlager (an vielen Orten zu Serpentin umgewandelt) gebildet wurden, ward eine grosse Quantität Thonerde ausgeschieden, welche mächtige Korundlager bildete;

2. Dieser Korund wurde später mehr oder weniger verändert, und in verschiedene Mineralien umgewandelt, wie in Spinell, Fibrolit, Cyanit, wahrscheinlich in einige Feldspathvarietäten, sowie in Turmalin, Damourit, Chlorit, Margarit;

3. Die Producte dieser Umwandlungen bestehen theilweise noch in grossen Lagern von Glimmer (Damourit) und Chloritschiefern;

4. theilweise sind sie in andere Mineralien und Felsarten weiter umgewandelt worden, und bildeten Pyrophyllit, Paragonit, Beauxit, Lazulit u. s. w.

Die Frage, wie ein so unlöslicher Körper, wie Korund, solche grossartige Zersetzung erlitten haben könne, lasse ich unerörtert. Ich habe in der ganzen Untersuchung nur Thatsachen mitgetheilt, und muss die Frage über ihre Entstehung der Zukunft anheimstellen.

Univercität von Pennsylvanien.

Philadelphia, am 4. Januar 1874.

Die Constitution des Knochenphosphates,
insbesondere die Existenz und Bildung einer
basischen Verbindung;

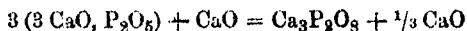
($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + x \text{CaO}$)

von

Dr. F. Wibel.

Nachdem früher mannichfache Zweifel über die wirkliche Zusammensetzung des Knochenphosphates bestanden und z. B. Berzelius, wie später Raewski einen Ueberschuss von Phosphorsäure (etwa $8 \text{CaO} 3 \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_8\text{P}_6\text{O}_{23}$) angenommen hatten; nachdem dann allgemein auf Grund zahlreicher Analysen der verschiedensten Autoren schliesslich die Formel $3 \text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ zur Annahme gelangt war -- wird jetzt seit mehreren Jahren von C. Aeby eine durchaus abweichende Ansicht aufgestellt und in vielfachen Publicationen eifrig verfochten¹⁾.

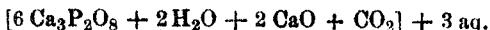
Neben mehreren anderen recht interessanten Resultaten glaubt nämlich C. Aeby die Zusammensetzung des Knochenphosphates als



nachgewiesen zu haben. Darnach wäre es also ein (im modernen chemischen Sinne) basisches Phosphat von einer den Fluor- und Chlorapatiten analogen Constitution. Diese Beziehung gibt Aeby denn auch die Veranlassung zu sehr anziehenden, wenn auch vielleicht etwas zu frühzeitigen Betrachtungen über die Entstehung der Phosphoritlager, über die Rolle, welche Fluor, Eisen- und Mangan- salze, organische Substanzen dabei spielen, über die Verschiedenheit der Constitution recenter Knochen nach dem Alter, über die Altersbestimmung fossiler Knochen u. s. w.

¹⁾ C. Aeby, Ueber die unorganische Metamorphose der Knochen- substanz. Inaug. Dissert. Bern, 1870. Mehrere Artikel in diesem Journal 1872, 5, 308; 6, 169; 1873, 7, 37. — Centralblatt f. d. medizin. Wissenschaften. 1871. Nr. 14 und 36. 1872. Nr. 7.

Im fernerem Verlaufe seiner Veröffentlichungen gelangt Aeby indessen noch zu einer viel radicaleren Umwälzung der bisherigen Annahme; denn nunmehr soll das eigentliche Knochenphosphat auch Kohlensäure, basisches und Krystallwasser enthalten und zwar entsprechend folgender Formel (6, 171):



Es wird darnach gewiss zugestanden werden müssen, dass „das Phosphat der Knochen einen höchst complicirten Atomcomplex darstellt.“

An und für sich betrachtet wäre kein Grund denkbar, jene Ergebnisse allzu stark zu bezweifeln. Die Physiologen sind noch in solcher Unkenntniss über die näheren Verhältnisse des Aufbaues der Knochen, wir Chemiker wissen noch so wenig über die eigentlich chemischen Beziehungen zwischen Leimsubstanz (Glutin, Ossein etc.) und den unorganischen Bestandtheilen, — kurz die ganze Frage ist noch so voller Räthsel, dass auch eine irrthümliche Deutung der bisherigen Analysen wohl begreiflich wäre. Allein die von Aeby neu angeregte Untersuchung betrifft gerade denjenigen Punkt, über welchen, wie erwähnt, schon früher der Kampf der Meinungen entbrannte und erst nach Beteiligung einer grossen Zahl der hervorragendsten Forscher der Friede gesichert war.

Dem gegenüber wird der Chemiker die Grundlagen neu aufgestellter Ansichten doppelt gewissenhaft zu prüfen sich verpflichtet fühlen, ehe er sich zu letzteren bekehrt. Aus diesem Bewusstsein heraus, erlaube auch ich mir nachstehenden kleinen Beitrag zur Klärung der Frage zu liefern, welcher neben dem kritischen Material vielleicht noch einiges chemisch Neue bieten dürfte. In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen¹⁾ habe ich vielfach Gelegenheit gehabt, mich mit der Analyse und der Constitution der Knochen zu beschäftigen und musste daher durch die Forschungen Aeby's ganz besonders überrascht werden.

¹⁾ F. Wibel; Die Veränderungen der Knochen bei langer Lagerung im Erdboden etc. Hamburg, 1809.

Die hier zu besprechenden Ergebnisse derselben lassen sich vom analytischen Gesichtspunkte dahin zusammenfassen:

1) Das Verhältniss von $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ ist = 10:3 und nicht 3:1.

2) In dem eigentlichen Phosphat sind ausserdem noch Wasser und Kohlensäure als chemische Bestandtheile des Moleküls enthalten.

Beide Resultate fussen in letzter Instanz auf einer Reihe von Versuchen, welche Aeby mit einem Stücke fossilen Elfenbeins vorgenommen hat. Er fand, dass dasselbe beim allmählichen Erhitzen bis auf 450° Wasser und Kohlensäure verliert, welche beim späteren Behandeln mit kohlensaurer Ammonlösung nicht restituirt werden, während dann beim Glühen eine andere Menge Kohlensäure entweicht, die sich als restituirbar erweist. Daraus folgerte er zunächst, die Kohlensäure müsse in verschiedener Weise gebunden sein, nämlich zum Theil an Kalk als CaCO_3 , welche die dem Knochenphosphat beigemengte Menge Kreide darstellen und nach dem Glühen wieder ersetzbar sei, und zum Theil als eigentlichen Bestandtheil des Phosphates, welches beim Erhitzen bis 450° derartige Zersetzung erfahre, dass die Kohlensäure nicht wieder durch Ammoncarbonat einzuführen sei. Was aber von der bis 450° entweichenden Kohlensäure gelten sollte, musste auch von dem gleichzeitig verflüchtigten Wasser, d. h. auch dieses als integrirender Baustein des Phosphates angenommen werden. Sieht man ferner einen Theil der Gesamtkohlensäure nicht unmittelbar als an Kalk zu Kreide gebunden an, so vergrössert sich natürlich das Verhältniss von $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ und dadurch kommt gerade Aeby zu dem basischen Phosphat ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{3} \text{CaO}$). Indem derselbe letztere Anschauung verallgemeinernd auf die Zusammensetzung der Knochen resp. der Knochenerde ausdehnte, gelangte er zu dem bei allen seinen Knochenanalysen durchgeführten Grundsatz: nur diejenige Menge Kohlensäure, welche in der Knochenasche nach Behand-

116 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes. lung mit Ammoncarbonat gefunden wird, darf dem Kalkcarbonat zugerechnet werden.

Dass bei dieser, der bisher üblichen entgegengesetzten Methode der Kohlensäurebestimmung sich in sämmtlichen Analysen ein „Ueberschuss von Kalk“ finden muss, wird nach dem eben Gesagten begreiflich sein oder bei den späteren Betrachtungen leicht constatirt werden¹⁾). Jedenfalls ist gleich hier darauf aufmerksam zu machen, dass die Befunde der sämmtlichen Analysen Aeby's durchaus nicht als Belege für die Richtigkeit seines Grundsatzes anzusehen sind, da sie ja eben nach einer auf diesem letzteren fussenden Methode angestellt sind. Man würde damit einen gewaltigen Circulus vitiosus bescheiben!

Es reducirt sich somit in der That die ganze Beweisführung Aeby's mit allen ferneren Schlussfolgerungen lediglich auf das beschriebene Verhalten des fossilen Elfenbeins, und wenn auch leider an keiner Stelle der verschiedenen Abhandlungen eine hinreichend eingehende Darstellung dieser Untersuchung und ihrer einzelnen Daten gegeben ist, um daraus auf die Richtigkeit und Genauigkeit der befolgten Methoden zu schliessen, so glaube ich doch im Ganzen eine richtige Schilderung des Aeby'schen Untersuchungs- und Gedankenvorganges geliefert zu haben.

I.

Bei einer kritischen Prüfung, zu der wir uns jetzt wenden, könnte zunächst die Vorfrage entstehen und bis zu einem gewissen Bedenken gesteigert werden, warum Aeby seine Versuche nicht auch auf Knochensubstanz selbst ausgedehnt habe, da er doch für diese letztere so bedeutungsvolle und umwälzende Schlussfolgerungen zu ziehen veranlasst wurde. Dieser Einwurf trifft zwar eine unläugbare, aber, wie andererseits Jeder zugeben muss, eine leider unvermeidliche Schwäche in der Beweisführung.

Vergegenwärtigt man sich nämlich, dass es sich bei

¹⁾ Dort finden auch die abweichenden Verhältnisse des Zahnschmelzes ihre Berücksichtigung.

jenen Untersuchungen um die Zersetzung der Knochenmasse in höheren Temperaturen, um das Entweichen von Wasser und Kohlensäure und um die zwiefache Rolle der letzteren handelt, berücksichtigt man, dass bei frischen (recenten) wie bei subfossilien (tödten) Knochen stets mehr oder minder grosse Mengen organischer Substanzen vorhanden sind, die schon bei geringer Wärmesteigerung sich zersetzen und gerade Wasser und Kohlensäure neben anderen Substanzen entweichen lassen, so ist klar, dass eine Untersuchung des Knochenphosphates im Aeby'schen Sinne sich eben nur an solchen Knochen ausführen lässt, die ihrer organischen Materie vollständig beraubt sind. Man muss Aeby durchaus beistimmen, wenn er sagt: „Es ist ersichtlich, dass die Feststellung dieser Verhältnisse die absolute Reinheit des Untersuchungsmaterials zunächst an organischen Substanzen erfordert.“

Es genügt dies zugleich, um die Schwierigkeit eines sicheren Entscheides der ganzen Frage überhaupt deutlich hervortreten zu lassen; denn auch bei der Kritik der Aeby'schen Ansichten wird man auf die einfachste Methode (Untersuchung der Knochen selbst) verzichten müssen.

So wenig also jenes Vorbedenken gerechtfertigt erscheint, desto grösseres Gewicht ist nun einem anderen naheliegenden Einwande beizulegen. Die vollkommene Richtigkeit und Genauigkeit der Aeby'schen Experimente und Beobachtungen zugestanden, muss man doch die Frage stellen, ob es gestattet sei, aus der Zusammensetzung und dem Verhalten eines fossilen Elfenbeins auf die Constitution aller übrigen Knochen, selbst der allerfrischesten, zurückzuschliessen? Hier sind in der That sehr ernste Bedenken gegen eine Bejahung vorhanden, auf die ich um so lieber mit einigen Worten eingehen, als sie theils von Aeby gar nicht berührt, theils durch seine eigenen Untersuchungen aufs Neue unterstützt werden.

Seit langer Zeit ist bekannt, dass die Knochensubstanz (Knochenerde) von den gewöhnlichen Agentien der oberen Erdschichten (Wasser, Kohlensäure, Gyps etc.) an-

118 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes. gegriffen wird. Die schon von Wöhler¹⁾ festgestellte Thatsache der Löslichkeit resp. Zersetzbarkeit derselben durch kohlensäurehaltiges Wasser wird in belehrender Weise durch Aeby selbst illustrirt. Er hat Knochenerde mit Wasser und Kohlensäure digerirt und in dem Filtrat gefunden:

Phosphorsäure	26,90
Kalk	36,29
Magnesia	10,71
Kohlensäure	17,85
Wasser	8,03
	99,78

Berechnen wir diese Analyse nach den Annahmen des Autors, dass die Magnesia als Carbonat aufgenommen sei, so ergibt sich, dass der Rest des nicht als Carbonat vorhandenen Kalkes nicht genügt, um mit der Phosphorsäure das neutrale $Ca_3P_2O_8$ zu bilden. Es ist von jener ein Ueberschuss vorhanden und demnach muss, weil doch aller freie Kalk sicherlich als Bicarbonat in Lösung gegangen ist, das zurückgebliebene Knochenphosphat im Verhältniss mehr Kalk in Verbindung aufgenommen haben, d. h. zu einem basischeren geworden sein. Es bezeugt dies, wie durch Einfluss genannter Ingredientien eine Umsetzung der ursprünglichen Knochensubstanz derart möglich ist, dass eine basische Verbindung in Rückstand verbleibt — ein Vorgang, der des Weiteren durch die interessante Beobachtung Sonnenschein's²⁾ bestätigt zu werden scheint, wonach Knochen, die längere Zeit in der Erde gelegen haben, bisweilen eine von freier Phosphorsäure herrührende saure Reaction offenbaren. In engstem Zusammenhange mit allen diesen in ihrem ganzen Verlaufe wohl kaum genau zu verfolgenden Erscheinungen habe ich bei meinen Analysen subfossiler Knochen (s. oben citirte Abhandlung) bald einen Ueberschuss von Phosphorsäure (0,55 und 0,82 p.C.), bald von Kalk (0,38 und 1,03 p.C.) erhalten, die mich aber durchaus nicht überraschten, da

¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 98, 143.

²⁾ Sonnenschein, Handbuch d. gerichtl. Chem. S. 122 ff.

ich sie eben den je nach den Verhältnissen verschiedenen Zersetzungssprocessen zuschrieb.

Erwägt man endlich noch, dass auch sämmtliche künstlich dargestellte Calciumorthophosphate eine ausserordentlich leichte Umwandlung zeigen, wovon noch neuerdings wieder E. Reichardt¹⁾ experimentelle Belege angeführt hat, so darf man gewiss nicht mehr a priori annehmen, ein fossiler Knochen repräsentire in der chemischen Beschaffenheit und Lagerung seiner Bestandtheile noch das Abbild seines frischen Zustandes. Vielmehr wird man dies stark in Abrede zu stellen geneigt sein.

Gerade Aeby hat nun eine Substanz, das fossile Elsenbein, zur Grundlage seiner Untersuchungen und Anschauungen gewählt, welche wohl unbedenklich zu den ältesten Knochen, sofern sie nicht mehr oder minder petrificirt und dann für unseren Zweck unbrauchbar sind, gerechnet werden kann. Wie lange und wie eingreifend die Atmosphärieren und die Bodenwässer auf dasselbe eingewirkt haben müssen, geht am Besten aus der eigenen Angabe Aeby's hervor, dass auch mit den feinsten Reagentien (Chromsäure etc.) nicht die geringste Spur organischer Substanz nachweisbar war.

Vergegenwärtigen wir uns auch noch diese Umstände recht eindringlich, so können wir zwar Aeby einstweilen vollen Glauben schenken, dass das von ihm geprüfte Elsenbeinphosphat die Zusammensetzung $[6 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CaO} \mp \text{CO}_2] + 3 \text{aq}$ besitze: allein wir werden ihm im Hinblick auf alle jene Thatsachen entschieden das Recht absprechen müssen, diese Constitution nunmehr auch allen Knochenphosphaten zuzuschreiben und darnach beliebig die Untersuchungsmethode der Knochen selbst abzuändern.

Mit allen von Aeby aufgeführten Thatsachen und Gründen ist für die chemische Gestaltung der eigentlichen Knochen, zumal der frischen, gar nichts erwiesen, am allerwenigsten aber die Un-

¹⁾ E. Reichardt, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872. 11, 275 ff.

120 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes.
richtigkeit der bisherigen Formel für das Kno-
chenphosphat als $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

II.

Der mehr negative Nachweis der Unzulänglichkeit des Aeby'schen Beweismaterials dürfte vielleicht den letzten Ausspruch als zu hart erscheinen und bei den Fachgenossen das berechtigte Verlangen entstehen lassen, nun auch den positiven Weg des Experimentes zur Kritik zu verwerthen. Auf die Schwierigkeit, ja fast Unmöglichkeit, diesem Wunsche unmittelbar zu entsprechen, habe ich schon früher hingedeutet. An frischen Knochen ist eben die Aeby'sche Ansicht nicht zu prüfen und auf die Anwendung fossiler muss man nach Obigem gewiss verzichten.

Dennoch glaube ich auf indirektem Wege in der Lage zu sein, dasselbe Ziel zu erreichen, indem ich durch synthetische Versuche vor Allem die Richtigkeit der Aeby'schen Untersuchungsmethode einer Prüfung unterziehe. Denn offenbar wird, von allen obigen Einwänden abgesehen, die Aeby'sche Ansicht stehen und fallen mit unserem Vertrauen in seine Analyse des fossilen Elfenbeins. Um uns über diesen Grund unseres Vertrauens Klarheit zu verschaffen, werden wir uns die Frage vorzulegen haben, ob nicht in der von Aeby befolgten Untersuchungsmethode die Möglichkeit einer Fehlerquelle liege und welcher Art dieselbe sei.

Indem ich mich einer Antwort hierauf zuwende, bemerke ich zunächst, dass ich wesentlich nur die Frage über die zweifache Rolle der Kohlensäure, resp. den basischen Charakter des Knochenphosphates zur Erörterung bringen will, auf die Frage eines Gehaltes an basischem Wasser aber vorläufig nicht eingehen. Es hängt dies mit der Veranlassung der nachstehenden Experimentaluntersuchungen zusammen. Schon in der früher citirten Abhandlung habe ich nämlich auf die gewiss auch von Anderen beobachtete Thatsache hingewiesen, dass die directe Kohlensäurebestimmung in der ungeglühten Knochensubstanz einen viel grösseren Gehalt an CO_2 ergibt, als nach

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 121

dem Glühen durch Ammoniumcarbonat wieder aufgenommen wird.

Beispielsweise erhielt ich einmal mit dem Geissler'schen CO_2 -Apparat 0,0710 Grm. CO_2 , während dieselbe Menge Originalsubstanz nach dem Glühen mit Ammoniumcarbonat bis zum constanten Gewicht behandelt nur 0,0075 Grm. aufnahm. Ich schrieb damals diese Erscheinung dem Umstände zu, dass bei dem Glühen vielleicht doch nur ein kleiner Theil des Calciumcarbonats zersetzt würde. Bei näherer Ueberlegung und weiteren Versuchen erschien mir dies indess ganz unwahrscheinlich und ich fasste schon vor dem Bekanntwerden mit den Aeby'schen Forschungen eine andere Idee, die ich, nunmehr experimentell ausgearbeitet, dem Urtheil der Fachgenossen unterbreite, und die geeignet ist, auch bei der uns jetzt vorliegenden Frage eine entscheidende Antwort zu geben.

Auf Grund der bisherigen Anschauungen und der einfachsten Deutung der Analysen hat man im Grossen und Ganzen die Knochen als aus den drei Bestandtheilen: Phosphat ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$), Kreide (CaCO_3) und Ossein (Glutin) aufgebaut betrachtet und muss demgemäß, von den etwaigen Zersetzung abgesehen, fossile von ihrer Leimsubstanz befreite Knochenmassen zunächst auch für ein inniges Gemenge von Phosphat und Kreide halten. Wenn nun bei dem Behandeln derartiger Massen, also etwa frischer Knochen oder fossilen Elfenbeins, seltsame Erscheinungen sich zeigen, die dem Verhalten der einzelnen Bestandtheile unter gleichen Umständen nicht entsprechen, so wird deren Ursache doch möglicher Weise in der Wechselwirkung der verschiedenen Bestandtheile auf einander liegen. In dieser Beziehung möchte ich es denn auch in unserem Falle für erstes Bedürfniss erachten, uns über das Verhalten von Calciumphosphat zu Kreide in höheren Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen Klarheit zu verschaffen. Und darauf zielen nun die folgenden Untersuchungen.

Es wurden zu dem Zwecke verschiedene mit besonderer Sorgfalt innigst vermengte Mischungen von Calcium-

phosphat und Kreide, die beide vorher thunlichst gechlüht waren, letztere daher nur ganz gelinde, oder Mischungen derselben beiden Substanzen mit Casein zunächst bei 125° resp. 115° genau getrocknet, darauf über dem Gasgebläse anhaltend sehr stark gechlüht, bis ein constantes Gewicht erzielt war. Alsdann wurde der Glührückstand mit kohlensaurer Ammoniaklösung bei 100° wiederholt bis zum constanten Gewicht eingedampft und schwach erhitzt.

War durch diese Behandlung keinerlei Wechselwirkung zwischen dem Phosphat und der Kreide veranlasst, so musste die Gewichtszunahme durch Ammoncarbonat gleich sein der in der Mischung vorhandenen bekannten Menge Kohlensäure, resp. gleich dem Glühverlust mit Berücksichtigung des aus dem Casein entspringenden Verlustes und einiger anderer bekannter Fehlerquellen.

Aus der grösseren Zahl von Versuchen greife ich an dieser Stelle nur diejenigen heraus, welche für unsere Frage gütig sind. Dazu wird nämlich in erster Linie erforderlich, dass das Calciumphosphat wirklich ein neutrales von der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ sei. Es gelang mir nicht, ein solches käuflich aus den grösseren Chemikalienfabriken zu erwerben. Alle aus diesen bezogenen Präparate waren, worauf ich besonders aufmerksam mache, meiner Analyse zufolge, entweder einfach saures Salz CaHPO_4 , oder Verbindungen des $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ mit CaCl_2 . Ich stellte mir deshalb das Präparat selbst auf bekanntem Wege sorgfältig dar und erhielt ein, wenn auch nicht absolut reines, so doch nur mit sehr wenig Chlor, Eisen und Unlöslichem verunreinigtes Material, wie folgende Analyse bezeugt:

Geglühtes Präparat (nach Abzug d. Beimengungen).	Die Formel $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
CaO	54,65
P_2O_5	45,35
100,00	100,00

Die äusserst geringen Quantitäten von Eisenoxyd und Unlöslichem können bei der geschilderten Behandlung gar keinen störenden Einfluss ausüben; das CaCl_2 aber wird, sofern es unverändert bleibt, weil es entweder in einer

unzersetzbaren Verbindung mit dem Phosphat steckt, oder aber bekanntlich beim Abdampfen mit kohlensaurem Ammon nicht zersetzt wird, ebenfalls gleichgültig sein. Sollte dasselbe jedoch beim Glühen ganz oder zum Theil in CaO übergehen, so wird dadurch zwar der Glühverlust vergrössert, allein bei der nachherigen Behandlung mit Ammoncarbonat die Gewichtszunahme um fast eben so viel erhöht, so dass die Differenz kaum wesentlich beeinflusst wird.

Die zu den Versuchen verwendete Kreide war durch Präcipitation aus reinen Materialien gewonnen und wurde gelinde geglüht zur Mischung gebracht

Das benutzte Casein war von Trommsdorff in Erfurt bezogen, verlor beim Trocknen bis 115° 9,71 p.C. und gab als Mittel aus zwei Versuchen 1,74 p.C. Asche.

Die zur Restitution dienende Ammoncarbonatlösung war nicht absolut rein; eine der gewöhnlich verbrauchten gleich grosse Menge ergab beim Verdunsten und schwachem Erhitzen einen Rückstand = 0,002 Grm., der als Correction für die Restitution anzuwenden sein wird.

I. Versuchsreihe.

Mischung: 6 Theile geglühtes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

1 „ „ „ CaCO_3 .

1. Versuch. Angewandt bei 125° getrocknet: 1,407 Grm.

Glühverlust = CO_2 .

berechnet:

$$\frac{44}{100} \cdot \frac{1}{7} \cdot 1,407 = 0,088 \quad \text{gefunden:} \quad 0,090$$

Mit Ammoncarbonat aufgenommen 0,058

Correction	0,002
also restituerte CO_2	0,056
Nicht restituerte CO_2	= 0,034
						= 37,7 p.C. d. Gesammt- CO_2 .

II. Versuchsreihe.

Mischung: 9,8 Theile geglühtes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

1 „ „ „ CaCO_3 .

2. Versuch. Angewandt bei 125° getrocknet: 1,638 Grm.

Glühverlust = CO_2 .

	berechnet:	gefunden:
$\frac{44}{100} \cdot \frac{1}{10,3} \cdot 1,638 = 0,070$		0,079
Mit Ammoncarbonat aufgenommen 0,055		
Correction	0,002	
also restituirte CO_2	0,053	0,053
Nicht restituirte CO_2		= 0,026
		= 32,9 p.C. d. Gesammt- CO_2 .

III. Versuchsreihe (mit Casein).

Dieselbe wurde mit ganz besonderem Hinblick auf die Verhältnisse der Knochen ausgeführt, da man nach dem Ergebnisse der vorigen Versuche zu der Erwartung berechtigt war, die Austreibung der Kohlensäure und Erzeugung des nicht regenerirbaren Kalkes durch die Gegenwart organischer Substanzen begünstigt zu sehen. Bei der Wahl einer solchen kam es natürlich nur auf eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Ossein (Glutin) und auf thunlichste Reinheit an Mineralbestandtheilen an, um nicht secundäre Zersetzungsprozesse hervorzurufen. Beiden Anforderungen genügte das Casein. Dasselbe wurde lufttrocken mit den anderen vorher geglühten Substanzen gemischt und die Mischung nachher auf höchstens 115° erwärmt; demgemäß ist eine Correction für den Verlust bis 115° erforderlich (s. o.).

Mischung: 6 Theile geglühtes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

1 " " CaCO_3

4 " lufttrocken = 3,6 Theile bei 115° getrocknet. Casein.

3. Versuch. Angewandt bei 115° getrocknet: 2,333 Grm.

Glühverlust = $\text{CO}_2 +$ Casein — dessen Asche.

	berechnet:	gefunden:
Casein = $\frac{3,6}{10,6} \cdot 2,333 = 0,792$		
ab 1,74 p.C. Asche	= 0,014	
		0,778
$\text{CO}_2 = \frac{44}{100} \cdot \frac{1}{10,6} \cdot 2,333 = 0,097$		
Gesammtverlust	= 0,875	0,885

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 125

Mit Ammoncarbonat aufgenommen	= 0,061
Correction	= 0,002
also restituerte CO_2	= 0,059
Gegenüber d. berechn. Gesammt- CO_2	= 0,038
Verlust, d. h. nicht restituerte CO_2	= 0,038
	= 89,2 p.C.

4. Versuch. Angewandt bei 115° getrocknet: 1,635 Grm.

Glühverlust = CO_2 + Casein — dessen Asche.

berechnet:	gefunden:
$\text{Casein} = \frac{3,6}{10,6} \cdot 1,635$	= 0,555
ab 1,74 p.C. Asche	= 0,010
	0,545
$\text{CO}_2 = \frac{44}{100} \cdot \frac{1}{10,6} \cdot 1,635 = 0,068$	
	0,613 0,614.

Mit Ammoncarbonat aufgenommen = 0,048

Correction = 0,002

also restituerte CO_2 = 0,041

Gegenüber d. berechn. Gesammt- CO_2 = 0,068

Verlust, d. h. nicht restituerte CO_2 = 0,027

= 89,7 p.C.

Dass bei allen diesen Versuchen keinerlei verwickelte und unberücksichtigte Nebenzersetzung eintraten, dürfte sofort aus der Uebereinstimmung des berechneten mit dem gefundenen Glühverluste zweifellos hervorgehen. Die unbedeutenden Abweichungen sind mit der Unmöglichkeit, auch bei grösster Sorgfalt ganz homogene Mischungen zu erzielen, mehr als genügend erklärt.

III.

Wenden wir uns jetzt zu den Schlussfolgerungen, die sich unmittelbar aus den Versuchen ableiten, und zwar zunächst vom allgemein chemischen Standpunkte aus.

Darnach steht zuvörderst fest, dass bei dem Glühen einer Mischung von neutralem Calciumphosphat mit Calciumcarbonat das letztere zum Theil so zerlegt und in eine neue Verbindung übergeführt wird, dass bei der nachherigen Behandlung mit Ammoncarbonat eine Rückbildung des Carbonates, d. h. eine Restitution der Kohlensäure durch-

126 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes.

aus nicht vollständig, sondern nur zu einem Bruchtheil erfolgt. Während die gleichzeitige Gegenwart organischer Substanz die Bindung des Kalkes, d. h. die Verringerung der Menge restituirbarer Kohlensäure begünstigt (Vers. 3 und 4), scheint eine relative Zunahme des Calciumphosphates dieselbe zu beeinträchtigen.

Die chemische Erklärung für diese Thatsache kann in nichts Anderem gefunden werden, als darin, dass sich unter solchen Verhältnissen eine basische Verbindung $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + x \text{CaO}$ bildet, welche durch Ammoncarbonat nicht zersetzbar ist. Entnehmen wir aus den Versuchen für das Mischungsverhältniss 6 Theile Phosphat : 1 Theil Kreide einen Verlust an restituirbarer Kohlensäure = ca. 38 p.C., so würde sich daraus die Zusammensetzung dieses basischen Orthophosphates = $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{2} \text{CaO}$ ergeben.

Es ist also in der That die Existenz und Bildung derartiger interessanter, den Apatiten analog constituirter basischer Kalkphosphate auf trockenem Wege erwiesen. Zu bemerken ist nur, dass wir auf nassem Wege bereits durch ältere Forscher (Berzelius etc.) ähnliche Verbindungen, z. B. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaO}^1$ kennen gelernt haben.

Wichtiger noch sind die Versuchsergebnisse in praktischer Hinsicht.

Ohne Weiteres erhellt, dass in allen bisherigen Analysen von Knochensubstanz, Knochenerden, gewissen Phosphaten und Guanosorten die Bestimmung der Gesamtmenge organischer Substanzen falsch ist. Denn da dieselbe bekannter Weise durch Glühen der getrockneten Substanz, Behandeln mit Ammoncarbonat und Feststellen eines solchen Glühverlustes geschieht, so wird der letztere um so viel zu gross in Rechnung gebracht, als die Menge der nicht restituirten Kohlensäure beträgt.

Beispielsweise würde man in Vers. 4 in den 1,635 Grm. der Originalmasse statt der wirklich vorhandenen 0,555 Grm.

¹⁾ Auch Reichardt (a. a. O.) bestätigt dies.

= 33,95 p.C. gefunden haben $0,555 + 0,027 = 0,582 = 35,6$ p.C., also über $1\frac{1}{2}$ p.C. zu viel.

Zu allen übrigen unvermeidlichen Fehlerquellen dieser Bestimmung (bez. Asche der organischen Materien, Zersetzung von Salzen, etc.) tritt also noch diese, welche vermieden werden kann, wenn man auf die überdies zeitraubende Restitution mit Ammoncarbonat ganz verzichtet, und die in einer directen CO_2 -Bestimmung gefundene Menge unmittelbar von dem Gesammtglühverlust abzieht.

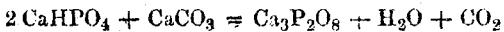
Mit Beziehung auf die in solchen Materien enthaltene Menge Kohlensäure ergibt sich ferner aus den Versuchen, dass die bisher befolgte Methode einer directen Bestimmung die allein richtige sei. Umgekehrt also bedarf es keines weiteren Beweises, dass der von Aeby aufgestellte und in allen seinen Analysen durchgeführte Grundsatz vollkommen verwerflich, weil falsch ist. Denn um dies nur an einem nach allen Richtungen controllirbaren Beispiel zu erhärten, sei auf Vers. 1 hingewiesen. Dort sind in 1,407 Grm. der ursprünglichen Probe vorhanden $0,088 = 6,25$ p.C. CO_2 . Nach Aeby würden darin nur die in dem Glührückstande vorhandenen $0,056 = 3,98$ p.C., also über $2\frac{1}{4}$ p.C. zu wenig gefunden sein.

Dieses Ergebniss führt uns nun auch zu der kritischen Prüfung der Aeby'schen Ansichten überhaupt zurück. Es ist bereits früher darauf hingewiesen, dass sie alle schliesslich auf die Analyse des fossilen Elfenbeins gegründet, also von deren Werth oder Unwerth abhängig sind.

Ohne Zweifel wird nun nach den obigen Auseinandersetzungen Jeder zugeben, dass sich, von dem basischen Wassergehalt abgesehen, das Elfenbein ganz so verhielt, wie unsere Mischungen von neutralem Phosphat und Carbonat. Es verlor beim Erhitzen Kohlensäure, welche später nicht restituierbar war, und gab im Rückstand einen Ueberschuss von Kalk. Daraus wird man dann den einfachen Schluss zu ziehen haben, dass auch das Elfenbein, von geringen Zersetzung seiner Masse abgesehen, noch immer ein Gemenge von neutralem Kalkphosphat mit

Kreide darstelle. Zwar wird ein besonders gewissenhafter Kritiker die Identität des Verhaltens beider Stoffe nicht für ganz bewiesen erachten, weil erstens die Abscheidung der Kohlensäure in dem Aeby'schen Versuche bereits zwischen 200—450° erfolgte, während in meinen Versuchen Glühhitze wirkte, und zweitens der Kalküberschuss, resp. die Menge nicht restituirter Kohlensäure bei dem Elfenbein grösser war, als in meinen künstlichen Mischungen. Diesen Einwänden gegenüber bemerke ich nur, dass ich bezüglich der Temperatur-Minima, bei welchen eine Zersetzung des Carbonates durch das Phosphat meiner Mischungen eintritt, allerdings bis jetzt noch keine experimentellen Belege habe, dass ich aber sowohl betreffs dieses Punktes, als auch betreffs der umfangreicheren Zersetzung, resp. Bildung des basischen Phosphates gar nicht daran zweifle, den Grund für beide Abweichungen in der sehr viel innigeren Durchdringung des Phosphates und der Kreide im Elfenbein als in meinen Mischungen sehen zu dürfen.

Sollte sich indessen der Gehalt an basischem Wasser im fossilen Elfenbein wirklich bestätigen, so liessen sich die Erscheinungen sämmtlich noch durch eine andere Auffassung erklären, welche bei der zugestandenen Möglichkeit einer Zersetzung des ursprünglichen Phosphates sehr nahe liegt, und für welche ich gleichfalls den Beweis directer Versuche zur Stütze habe. In diesem Falle wird nämlich das saure, weil basischen Wasserstoff führende Phosphat z. B. CaHPO_4 sich einfach mit dem vorhandenen Calciumcarbonat unter Entwicklung von H_2O und CO_2 in neutrales Phosphat umwandeln:



und dieses bei Gegenwart von mehr Carbonat, schliesslich in ein basisches Salz übergehen.

Eine Versuchsreihe mit Mischungen aus dem oben genannten CaHPO_4 und CaCO_3 ergaben mir die verhältnissmässig leichtere Umsetzung; sie hier des Weiteren mitzutheilen ist unnöthig.

Aus allem Gesagten wird wohl zur Genüge ersichtlich, wie wenig die von Aeby angestaunten Zersetzungsercheinungen des fossilen Elfenbeins diese Verwunderung verdienen, wie leicht sie sich vielmehr in der angegebenen Weise erklären lassen, ohne zu einem „höchst complicirten Atomcomplex“ unsere Zuflucht nehmen zu müssen, und wie wenig Grund vorliegt, in ihnen „eine Art von Entmischung“ zu erblicken, „die bis jetzt auf dem Gebiete der unorganischen Chemie einzig dasteht, aber in ihren Consequenzen auf das gesammte Gebiet der Mineralchemie angewendet die bedeutendsten Aufschlüsse über die Constitution der Mineralkörper und das Wesen der Metamorphose verspricht.“

Unsere synthetischen Versuche lassen es vielmehr fast zweifellos erscheinen, dass Aeby seinen Beobachtungen und seiner Analyse des Elfenbeins eine willkürliche, unrichtige und verwickelte Deutung gegeben hat.

Damit wird nun endlich auch, von allen früheren Einwänden abgesehen, deren Uebertragung auf die Constitution der Knochen, resp. des Knochenphosphates jeder realen Grundlage verlustig werden. Dass Aeby's Methode der Kohlensäurebestimmung (in der Asche) zu ganz falschen Resultaten führt, ist bereits erwiesen. Dass er in den nach dieser falschen Methode ausgeführten Analysen einen Ueberschuss von Kalk fand und finden musste, kann nicht überraschen und am allerwenigsten für deren Richtigkeit sprechen; vielmehr ist dies auf Grund meiner synthetischen Versuche eine einfache Folge der Wechselwirkung des Calciumphosphates und der Kreide. Die sämmtlichen, zahlreichen Knochenanalysen Aeby's die sonst ein ausserordentlich schätzbares Material darstellen, werden erst einer gänzlichen Umrechnung (des CaO auf CaCO_3) unterworfen werden müssen, ehe sie als richtig gelten können.

Zweifel an diesen meinen Schlussfolgerungen werden nur einige Punkte erwecken die deshalb gleich zur Sprache zu bringen sind. Zunächst findet nämlich Aeby einen viel grösseren Verlust an Kohlensäure, nämlich bis circa

70 p.C. und darüber, also auch einen stärkeren Kalküberschuss, so dass er zu der Annahme des basischen Salzes $= \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{2} \text{CaO}$ veranlasst wird, während meine Versuche in maximo 39,7 p.C. der Gesamtkohlensäure als nicht restituirbar und demgemäß die Formel $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{2} \text{CaO}$ ergaben.

Berücksicht man jedoch die bekanntlich sehr innige Durchdringung der drei Gemengtheile (Phosphat, Kreide und Ossein) der Knochen, gegenüber der immerhin unvollkommenen Mischung meiner Proben, und erwägt man die aus dem 3. und 4. Versuch deutlich erkennbare Begünstigung des Zersetzungspocesses durch organische Substanz, so wird man auch lediglich in diesem Umstande die Ursache jener quantitativen Differenz erblicken. Andererseits ist indessen besonders hervorzuheben, dass der in den Aeby'schen Analysen erscheinende Kalküberschuss bei Berechnung auf gleiche Mengen des neutralen Phosphats (z. B. 84 Theile) keineswegs als gleich sich erweist, wie dies doch zu erwarten wäre, wenn das basische Phosphat die ursprüngliche Form des Knochenphosphates darstellte, sondern dass derselbe zwischen bedenklich weiten Grenzen schwankt (3,63—5,58). Aeby erklärt diese Anomalie durch die etwas willkürliche Meinung, in manchen Knochen sei ein Gemenge seines basischen Phosphates mit neutralem vorhanden; ob erst durch Zersetzung erzeugt, oder ob auch im frischen Zustande, sagt er nicht. Sehr viel einfacher und natürlicher scheint mir dieses Schwanken durch die aus meinen Versuchen ersichtlichen, begünstigenden und beeinträchtigenden Momente (Verhältniss zwischen Phosphat und Kreide, Menge der organischen Substanz etc.) erklärt zu werden, zu welchen sicherlich noch eine grosse Reihe anderer hinzu treten. Abgesehen von den äusseren Einfüssen des Versuches (verschieden langes Glühen etc.) dürfte die physikalische Beschaffenheit (Molekularstructur) der Substanz dabei keine unwichtige Rolle spielen. Nur mit Heranziehung derartiger Verhältnisse kann ich mir die sonst wirklich merkwürdige That- sache deuten, dass Aeby an dem Zahnschmelz so gut

wie gar keinen Ueberschuss an Kalk beobachtet hat. Da in ihm doch ebenfalls Phosphat und Carbonat nebeneinander lagern, so hätte immerhin nach Analogie der Versuche 1 und 2 eine, wenn auch geringere, so doch deutlich bemerkbare Bildung des basischen Phosphates eintreten müssen. Das verhältnissmässige Ueberwiegen des Phosphates reicht hier zur Erklärung eben nicht aus; die offenkundige molekulare Verschiedenheit der Schmelzmasse gegenüber der Knochensubstanz legt dagegen wenigstens die Erkenntniss der möglichen Ursache für das abweichende Verhalten nahe. Unter allen Umständen wird man aber nicht berechtigt sein, aus jener Erscheinung auf die Unanwendbarkeit unserer synthetischen Ergebnisse für die Constitution der Knochen, resp. des Knochenphosphates zu schliessen; denn unsere künstlichen Mischungen der dritten Versuchsreihe (Phosphat, Kreide, Casein) zeigen mit dem Verhalten der Knochen die vollständigste Ueber-einstimmung, und der Zahnschmelz nimmt beiden gegenüber die gleiche Ausnahmestellung ein.

Fern davon also, dass die hier besprochenen Einwände als wesentliche gelten dürfen, scheinen sie mir vielmehr das Resultat meiner Forschungen zu unterstützen. Wenn der directe Beweis vorliegt, dass ein Gemisch von neutralem Calciumphosphat, Kreide und organischer Substanz sich bezüglich der hier in Betracht kommenden Einflüsse gerade so verhielt, wie die Knochensubstanz, so wird doch in der That kein Zweifel mehr daran möglich sein, dass die letztere eben auch ein solches Gemenge sei. Dann aber ist auch das Knochenphosphat wirklich das von allen Chemikern anerkannte neutrale = $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, und der Versuch Aeby's, hierfür neue Ansichten zur Geltung zu bringen, muss als ein verfehlter bezeichnet werden.

Hoffentlich finden beide Forschungsreihen, diejenigen Aeby's wie die meinigen, eine der unverkennbaren Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechende Würdigung und Nachprüfung bei den Fachgenossen. Sie mögen dann das entscheidende Wort über den „alten Streit“ reden und fest-

132 Weddige: Ueber einige schwefelhaltige Derivate

stellen, ob in diesem Falle das synthetische Experiment einen gleich klaren und sicherer Einblick gewährt hat, wie in so vielen Beispielen unserer Wissenschaft.

Hamburg, Januar 1874. Chem. Laboratorium.

Ueber einige schwefelhaltige Derivate der
Oxalsäure;

von

Anton Weddige.

Eine Oxalsäure, in welcher der Schwefel ein oder mehrere Atome Sauerstoff ersetzt, ist bis jetzt nicht dargestellt, und ebenso wenig sind, mit Ausnahme des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyan entstehenden Amids der geschwefelten Oxalsäure, des Rubeanicwasserstoffs CSNH_2 , Verbindungen bekannt, welche als Derivate einer solchen geschwefelten Säure betrachtet werden können.

Vor einiger Zeit habe ich in einer kurzen Notiz (Dies. Journ. 7, 79) mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäureäthyläther ein schwefelhaltiges Product erzeugt wird, welches als der Aether einer Oxaminsäure angesehen werden muss, in welcher ein Atom Sauerstoff, und zwar dasjenige der Gruppe CONH_2 durch Schwefel ersetzt ist, welches daher als Derivat einer einfach geschwefelten Oxalsäure $\text{CSOH} \text{---} \text{COOH}$ gelten kann.

Dieser Körper hat mir als Ausgangspunkt zur Darstellung einiger anderer schwefelhaltiger Oxalsäureabkömmlinge gedient, deren Entstehung und Eigenschaften den Inhalt der folgenden Zeilen bilden.

Sulfoxaminsäureäthyläther.

Wird trockner Schwefelwasserstoff in Cyankohlensäureäthyläther geleitet, bis derselbe stark darnach riecht, darauf die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt, und das Einleiten weiter fortgesetzt, so werden sehr bald wohl ausgebildete gelbe Prismen abgeschieden, welche sich so rasch vermehren, dass im Verlauf von wenigen Stunden die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei von gelben Krystallen erstarrt. Ohne Zusatz von Ammoniak bleibt der Aether auch bei tagelanger Behandlung mit Schwefelwasserstoff vollkommen unverändert, so dass zur Einleitung der Reaction eine geringe Menge Schwefelammonium unbedingt erforderlich zu sein scheint. Die gebildeten Krystalle wurden zur Reindarstellung zuerst durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit, und dann aus Alkohol oder Aether, in denen sie leicht löslich sind, umkristallisiert. Die fein zerriebene und über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $\text{CSNH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ genau entsprechen.

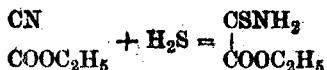
0,5108 Grm. Substanz gaben 0,3881 Kohlensäure und 0,1861 Wasser.

0,4962 Grm. Substanz gaben 0,823 Platinsalmiak.

0,4562 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,792 schwefelsauren Baryt.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₄	48	36,08
H ₇	7	5,26
N	14	10,5
S	82	24,08
O ₂	82	24,08
	193	100,00

Die Entstehung des Körpers ist sehr leicht erklärlich; sie besteht in einer einfachen Addition von Schwefelwasserstoff zum Cyankohlensäureäther, und entspricht genau der Einwirkung desselben auf gewisse aromatische Nitrile, z. B. Benzonitril und Naphtoësäurenitril.



Der Körper kann daher als ein Oxamethan angesehen werden, in welchem ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, oder, wie schon erwähnt, als der Aethyläther einer bis jetzt unbekannten geschwefelten Oxaminsäure, welche ich Sulfoxaminsäure nennen will.

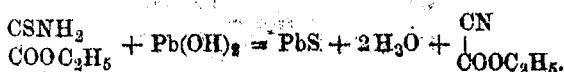
Die folgenden Formeln mögen die eben ausgesprochene Ansicht verdeutlichen:



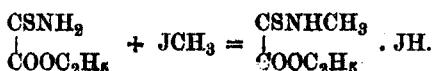
Oxamethan (Oxaminsäureäther) Sulfoxamethan (Sulfoxaminsäureäther).

Der Sulfoxaminsäureäther bildet schöne, durchscheinende citronengelbe Prismen, welche einen schwach schwefeligen Geruch besitzen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kochendem Wasser wird er ebenfalls in reichlicher Menge gelöst, und beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen gelben Nadeln wieder abgeschieden. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung zersetzt er sich unter Abspaltung von Schwefel. Er kry stallisiert am besten beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Cyankohlensäureäther; man erhält auf diese Weise oft zolllange durchsichtige Prismen, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Der Aether schmilzt bei 63° , lässt sich jedoch nicht unzersetzt destillieren. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, bräunt er sich zunächst, und zersetzt sich dann unter plötzlicher Entwicklung eines unangenehm riechenden Dampfes. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt er unter Verbreitung des Geruchs von schwefliger Säure.

Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Bleioxydhydrat, wird unter Bildung von Schwefelblei Cyankohlensäureäther regenerirt, der leicht an seinem charakteristischem Geruch kenntlich ist:



Wird er in ätherischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, so resultirt eine weisse krystallinische Substanz, welche unlöslich in Aether und leicht löslich in Wasser ist. Die wässrige Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Jodsilber und wird durch Kali oder Natronlauge unter Bildung eines stark riechenden, in Wasser unlöslichen Oels zersetzt. Nach ihrer Entstehung halte ich sie für das jodwasserstoffsaure Salz des Methylsulfoxamethans, dessen Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Ich behalte mir jedoch vor, diese Ansicht durch eine genauere Untersuchung des Körpers zu begründen.

Wird der Sulfoxaminsäureäther mit Chlorkohlensäureäther auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man zunächst eine klare dunkelgelbe Lösung, welche jedoch plötzlich unter stürmischer Entwicklung eines nach Schwefeläthyl riechenden Gases zu einem dicken Brei von schwach gelb gefärbten Krystallen gesteht. Dieselben wurden zunächst durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit, und dann aus Alkohol umkristallisiert. — Die so erhaltenen weissen Prismen sind vollkommen geruchlos, entwickeln mit Alkalien Ammoniak und liefern bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak Oxamid. Die qualitative Analyse zeigte, dass dieselben schwefelfrei waren; nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung sind sie reines Oxamethan.

0,8492 Grm. Substanz gaben 1,2825 Kohlensäure und 0,4628 Wasser.

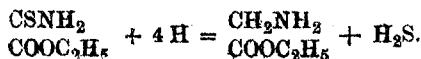
Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₄ 48	41,02	41,10
H ₇ 7	5,99	6,04
O ₃ 48	41,02	—
N 14	11,97	—
117	100,00	

Jod wirkt auf Sulfoxamethan in alkoholischer Lösung unter Abscheidung von Schwefel ein, und beabsichtige ich

136 Weddige: Ueber einige schwefelhaltige Derivate

in einer späteren Mittheilung auf die entstehenden Entschwefelungsproducte zurückzukommen.

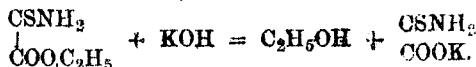
Die Darstellung von Glycocolathyläther aus dem Sulfoxamethan nach der Gleichung:



gelang mir nicht. Zink und Salzsäure entwickeln zwar mit einer alkoholischen Lösung desselben, Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, es war jedoch aus derselben die gesuchte Verbindung nicht zu isoliren.

Sulfoxaminsaure Salze.

Wird der geschwefelte Aether mit wässriger Kalilösung behandelt, so entsteht Alkohol und sulfoxaminsaures Kali.



Zur Darstellung dieses Salzes wird am besten eine möglichst concentrirte Kalilösung mit dem fein zerriebenen Sulfoxamethan bis zur neutralen Reaction versetzt, von dem ungelöst Gebliebenen abfiltrirt, und die klare Lösung mit dem doppelten Volumen von absolutem Alkohol versetzt. Das Kalisalz, welches in absolutem Alkohol fast unlöslich und in verdünntem schwer löslich ist, scheidet sich sofort in langen glänzenden Nadeln ab, welche nach mehrfachem Waschen mit Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwandt wurden.

Eine Kalibestimmung gab folgendes Resultat:

0,266 Grm. Substanz lieferten 0,1615 Grm. schwefelsaures Kali.

Berechnet:	Gefunden:
K 27,2	27,1

Das Kalisalz bildet lange weiche, etwas gelb gefärbte Nadeln, welche an der Luft allmählich braun werden. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, werden aber beim Verdunsten der Lösung unter Abscheidung eines braunen Pulvers zersetzt.

Die freie Sulfoxaminsäure scheint nicht existenzfähig zu sein, denn bei allen Versuchen, dieselbe durch eine stärkere Säure aus dem Kalisalz abzuscheiden, wurde ein Niederschlag von Schwefel erhalten.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes gibt mit den meisten Metallsalzen unlösliche Niederschläge.

Salpetersaures Silber liefert einen gelb braunen Niederschlag, welcher sich rasch unter Bildung von Schwefelsilber schwärzt.

Essigsaures Blei gibt einen schmutzig gelben Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen schwarzen, Quecksilberchlorid einen weissen körnigen Niederschlag

Schwefelsaures Kupferoxyd liefert einen blaugrünen, Eisenchlorid einen braunen Niederschlag.

Durch Behandlung des sulfoxaminsauren Kalis mit den Chlqr-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale, werden sich voraussichtlich noch andere Aether der Säure darstellen lassen.

Sulfoxamid.

Wird die alkoholische Lösung des Sulfoxaminsäureäthers mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so scheidet sich nach einigen Minuten ein schön gelber krystallinischer Körper aus. Derselbe wird rasch von der überschüssigen Ammoniaklösung abfiltrirt, da er bei längerer Berührung mit derselben Zersetzung erleidet, und nach dem Abpressen mehrfach aus Alkohol umkristallisiert.

Nach der Analyse besitzt er die Formel CSNH_2
 CONH_2

0,3327 Grm. Substanz gaben 0,1895 Grm. Kohlensäure und 0,2892 Grm. Wasser.

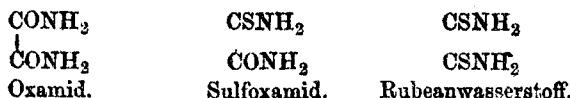
0,2568 Grm. Substanz gaben 0,4876 Grm. Platin.

138 Weddige: Ueber einige schwefelhaltige Derivate

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₂ 24	23,97	23,4
H ₅ 14	8,89	4,2
N ₂ 28	26,9	26,8
S 32	30,7	—
O 16	15,4	—
104	100,00	

Der neue Körper ist ein Oxamid, in welchem ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, weshalb ich den Namen Sulfoxamid für denselben vorschlage.

Nach seiner Zusammensetzung steht derselbe zwischen dem Oxamid und dem Rubeanwasserstoff, was die folgenden Formeln veranschaulichen:



Das Sulfoxamid ist in heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem sehr wenig, so dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Aether oder Wasser lösen dasselbe nur in geringer Menge.

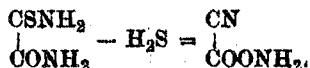
Der Körper krystallisiert in kleinen citronengelben, vollkommen geruchlosen Nadeln, welche unter dem Mikroskop als lange prismatische Säulen erscheinen. Dieselben lassen sich weder unzersetzt destilliren noch sublimiren. Beim Erhitzen werden sie unter Bildung von übel riechenden Dämpfen zersetzt.

Beim Behandeln mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak zersetzt sich das Amid schon in der Kälte, indem wahrscheinlich analog der Entstehung des oxaminsauren Ammoniaks aus Oxamid und wässrigem Ammoniak, das sulfoxaminsaure Salz gebildet wird. Das entstehende Product wird jedoch so leicht unter Abspaltung von Schwefel zersetzt, dass eine Reindarstellung desselben nicht gelingen wollte.

Concentrirt Schwefelsäure wirkt ebenfalls unter Abspaltung von Schwefel auf das Amid ein.

Wird seine alkoholische Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht, so bildet sich Schwefelblei und aus der abfiltrir-

ten Lösung scheidet sich beim Eindampfen ein weißer krystallinischer Körper ab, welcher vermutlich das Amid der Cyankohlensäure ist, dessen Entstehung aus dem Sulfoxamid durch Austritt von Schwefelwasserstoff leicht verständlich ist.



Leider wurde dasselbe bis jetzt nur in so geringer Menge erhalten, dass eine Feststellung seiner Zusammensetzung nicht möglich war.

Von Jod wird das Sulfoxamid unter Abscheidung von Schwefel und Entfärbung zersetzt.

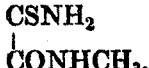
Einwirkung von substituirten Ammoniaken auf Sulfoxamethan.

Substituirte Sulfoxamide entstehen aus dem Sulfoxaminsäureäthyläther fast mit derselben Leichtigkeit, wie das einfache Amid. Es wurden die Methyl-, Aethyl- und Phenylverbindungen dargestellt und analysirt.

Methylsulfoxamid.



Methylamin in alkoholischer Lösung wirkt fast ebenso energisch wie Ammoniak auf das Sulfoxamethan ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Analyse stimmt für die Formel



0,325 Grm. Subst. gaben 0,3611 Kohlensäure und 0,1497 Wasser.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₃	36	30,50
H ₆	6	5,01
O	16	13,58
S	32	27,13
N ₂	28	24,78
118	100,00	

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Wasser und Aether.

Aus der heissen alkoholischen Lösung erhält man prachtvolle mehrere Linien lange und ziemlich dicke Prismen, welche einen lebhaften Glanz und eine rein schwefelgelbe Farbe besitzen. Beim Erhitzen werden dieselben schon unterhalb ihres Schmelzpunktes und unter Annahme einer braunen Farbe zersetzt. Jod entschwefelt diese Krystalle.

Aethylsulfoxamid.

Dasselbe bildet sich beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von Sulfoxaminsäureäther und Aethylamin, jedoch vollzieht sich die Reaction nicht so rasch, wie bei der Darstellung der Methylverbindung. Erst im Verlauf einiger Stunden scheiden sich aus den gemischten Lösungen feine Krystalle ab, welche aus Alkohol umkristallisiert und so zur Analyse benutzt wurden. Nach der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung besitzen sie die Formel CSNH_2



0,379 Grm. Substanz gaben 0,4983 Grm. Kohlensäure und 0,2123 Grm. Wasser.

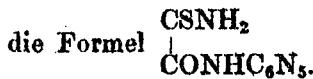
Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₄ 48	36,36	36,73
H ₈ 8	6,06	6,27
S 32	24,24	—
O 16	12,12	—
N ₂ 28	21,21	—
132	100,00	

Der Körper ist etwas dunkler gelb gefärbt, als die vorige Verbindung, und krystallisiert aus heissem Alkohol in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aether und Wasser lösen ihn schwer.

Aus Diäthylamin und Sulfoxaminsäureäther war keine krystallinische Verbindung zu erhalten; bei der Einwirkung der beiden Substanzen auf einander entstehen nur zähe, unkristallinische Producte.

Phenylsulfoxamid.

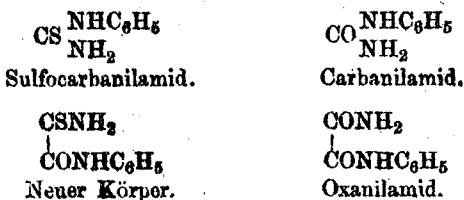
Werden gleiche Aequivalente Anilin und Sulfoxamethan, in Alkohol gelöst, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so scheidet sich in der Flüssigkeit allmählich ein Gemenge von braun gefärbten Nadeln und feinen gelben Prismen ab. Die letzteren erwiesen sich bei näherer Untersuchung als reiner Schwefel, von welchem die Nadeln durch mehrfaches Umkristallisiren aus warmem Alkohol vollständig getrennt werden können. Die Analyse dieser gereinigten Substanz stimmt nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung für



0,284 Grm. Substanz gaben 0,559 Grm. Kohlensäure und 0,1152 Grm. Wasser.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₈	96	53,83
H ₈	8	4,44
S	32	17,72
O	16	8,86
N ₂	28	14,55
	180	100,00

Die Substanz ist einfach geschwefeltes Oxanilid und steht in demselben Verhältniss zu diesem, wie das Sulfocarbanilid zum Carbanilid.



Das Phenylsulfoxamid bildet nach mehrfachem Umkristallisiren aus Alkohol feine, weiche, glänzende Nadeln von tief gelber Farbe. Dieselben werden von kaltem Wasser schwer, von heissem etwas leichter gelöst. Aether löst dieselben ebenfalls ziemlich leicht. Sie schmelzen bei 132°, und lassen sich nicht unzersetzt destilliren. Von

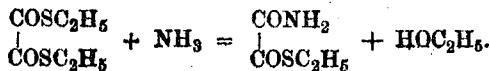
Kalilauge werden sie unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch Bleioxyhydrat und durch Jod entschwefelt; die entstehenden Producte wurden jedoch wegen Mangels an Material noch nicht näher untersucht, und behalte ich mir vor, später darüber zu berichten.

Es mögen hier noch einige Versuche erwähnt werden, welche von mir in der Absicht angestellt sind, eine mit dem Sulfoxaminsäureäthyläther isomere Verbindung zu gewinnen.

Ausser dem von mir beschriebenen Aether sind noch zwei Verbindungen denkbar, welche ebenfalls die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines geschwefelten Oxaminsäureäthers besitzen müssen, und denen die Formeln CSOC_2H_5 und CONH_2 zukommen. Der letztere wird mit CONH_2 COSC_2H_5

Leichtigkeit zu gewinnen sein, wenn es gelingt, in dem Oxalsäureäthyläther zwei Sauerstoffatome durch Schwefel zu ersetzen, also einen Körper von der Formel COSC_2H_5 zu

erzeugen, welcher beim Behandeln mit Ammoniak, analog der Einwirkung desselben auf Oxaläther, die gesuchte Verbindung liefern wird.



Da nach Versuchen von Kekulé Essigsäureäthyläther bei der Behandlung mit Schwefelphosphor die Aethylverbindung der Thiacetsäure gibt, so wurde dieser Weg auch zur Darstellung von geschwefeltem Oxaläther eingeschlagen.

Oxaläther und Schwefelphosphor (im Ueberschuss) wirken bei gelindem Erwärmen sehr heftig auf einander; es entweicht viel Schwefelwasserstoff, und das Gemenge bläht sich stark auf. Zur vollständigen Beendigung der Reaction wurden die Substanzen mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, und darauf das gebildete Product abdestillirt. Daselbe ist eine dunkel gelb gefärbte, stark lichtbrechende

Flüssigkeit, welche intensiv nach Schwefelverbindungen riecht.

Sie besitzt keinen constanten Siedepunkt, und konnte auch durch fractionirte Destillation eine erhebliche Menge eines constant siedenden Körpers nicht daraus gewonnen werden.

Ein zwischen 188—191° übergehendes Destillat wurde analysirt und scheint ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen unzersetzter Substanz und der gewünschten Schwefelverbindung zu sein. Wahrscheinlich liegen die Siedepunkte der beiden Körper so nahe zusammen, dass an eine Trennung durch fractionirte Destillation, wenigstens bei kleineren Mengen nicht zu denken ist. Wird das Destillat mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so entstehen kry stallinische Producte, welche ebenfalls Schwefel enthalten; auch hier gelang es nicht, die verschiedenen Verbindungen durch Krystallisation zu trennen. Zur Darstellung des geschwefelten Oxalsäureäthers wird es nöthig sein, erhebliche Quantitäten von Oxaläther wiederholt mit Schwefelphosphor zu behandeln, und hoffe ich in einer späteren Mittheilung über günstigere Resultate berichten zu können.

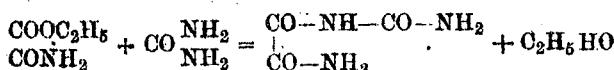
Leipzig, Kolbe's Laboratorium im Februar 1874.

Synthese des Oxaluramids (Oxalan);

Vorläufige Mittheilung von

E. Carstanjen.

Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamäthan entsteht ganz glatt Oxaluramid im Sinne folgender Gleichung:

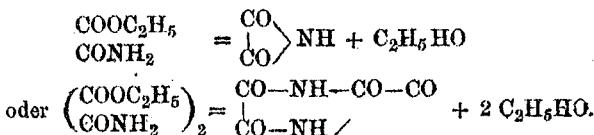


Die Verbindung krystallisiert aus kochendem Wasser in sehr feinen Nadeln und ist in kaltem Wasser ganz unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich und

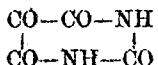
144 Carstanjen: Synthese des Oxaluramids (Oxalan).

wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder abgeschieden. Die Analyse ergab scharf stimmende Zahlen.

Die Einwirkung der Amidogruppe auf das äthylierte Carboxyl eröffnet die Aussicht auf eine Reihe ähnlicher Synthesen. Oxamethan für sich in zugeschmolzenen Gläsern längere Zeit auf 220° erhitzt spaltet sich. Der Röhreninhalt besteht aus einer von Alkohol durchtränkten und durch etwas ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbten Masse. Wahrscheinlich verläuft die Reaction etwa in nachstehender Weise:



Der letztere Körper wäre isomer mit Alloxan, da diesem wohl die Constitution

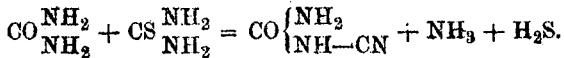


zukommt.

Ebenso werde ich das Verhalten des Oxamid und der Amide einbasischer Säuren (wie Acetamid) gegen Oxamethan prüfen.

Ich beabsichtige ferner, die Amide auf Allophansäureäther und Urethan wirken zu lassen. Die geschwefelten Amide scheinen nicht ganz ebenso zu wirken. Aequivalente Mengen von Oxamethan und Schwefelharnstoff gerathen, im Oelbade erhitzt, schon bei 140° in lebhaftes Sieden. Es destilliren zwei Flüssigkeiten von höchst widerlichem Geruch, von welchem die schwerere zu einer gelblich weissen Krystallmasse erstarrt. Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper bin ich beschäftigt.

Als kurze Notiz sei hier noch erwähnt, dass Schwefelharnstoff auf Harnstoff bei 150—160° lebhaft einwirkt. Es entweicht H₂S und NH₃, und es entsteht ein leicht löslicher, schön krystallisirender Körper, vielleicht Cyanharnstoff.



Ueber die Bindungsverhältnisse der Basen
und Säuren;
von
G. Wiedemann¹⁾.

Die schon von Berthollet behandelte Frage, in welcher Weise ein in Wasser gelöster Körper, z. B. eine Basis, sich zwischen zweien anderen Körpern, die gleichzeitig in dem Wasser gelöst sind und zu dem ersten eine chemische Verwandtschaft zeigen, z. B. zwischen zweien Säuren, theile und mit denselben in bestimmten Verhältnissen Verbindungen bilde, ist in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand der genaueren Untersuchung gewesen. Den früheren Forschungen in diesem Gebiete stellen sich indess grosse Bedenken entgegen, da jeder Versuch, die eine oder andere der gebildeten Verbindungen aus der Lösung abzuscheiden, durch die Veränderung ihrer Zusammensetzung neue Gleichgewichtsbedingungen zwischen den nunmehr noch gelösten Körpern hervorruft, und somit der Process der Umsetzung sich noch während der versuchten Messung fortsetzt. Dies tritt z. B. ein, wenn man die Theilung der Salpetersäure zwischen den beiden Basen Kali und Ammoniak durch Hinzufügung eines Aequivalentes Kali zu einem Aequivalent salpetersaurem Ammoniak und Abdestilliren des frei werdenden Ammoniaks zu bestimmen versucht, oder wenn bei Zusatz eines Aequivalentes Schwefelsäure zu der Lösung von einem Aequivalent salpetersaurem Baryt das eine der gebildeten Salze, also hier der schwefelsaure Baryt, aus der Lösung ausfällt. In ähnlicher Weise kann der Zusatz eines gegen die gebildeten Verbindungen scheinbar chemisch indifferenten Körpers zu der Lösung, durch welchen nur die Löslichkeit der einen derselben verändert wird, auf die Reinheit der Resultate

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig; vom Verfasser mitgetheilt.

einen wesentlichen Einfluss ausüben, so z. B. der Zusatz von Alkohol zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von salpetersaurem Kali, wobei schwefelsaures Kali niederröhlt.

Man hat sich deshalb in neuester Zeit mit Recht bemüht, ohne derartige Eingriffe das Verhältniss der verschiedenen gebildeten Verbindungen zu bestimmen und sich dabei namentlich der Messung der bei den betreffenden Umsetzungen stattfindenden Wärmeänderungen zugewendet. Vorzüglich die Arbeiten von J. Thomsen¹⁾ sind in dieser Beziehung von grosser Bedeutung. Indess bieten doch auch diese Untersuchungen bei aller Genauigkeit der denselben zu Grunde liegenden Beobachtungen ganz besondere Schwierigkeiten dar.

Bezeichnet man z. B. mit Thomsen die Wärmeentwicklung bei dem Zusammentreffen von y Äquivalenten einer Substanz A mit z Äquivalenten einer Substanz B mit (y A, z B) und werden z. B. beim Vermischen einer Lösung von 1 Äquivalent schwefelsaurem Natron mit 1 Äquivalent Salpetersäure x Äq. salpetersaures Natron gebildet, so ist der hiebei stattfindende Wärmeprocess²⁾

$$(\text{NaOSO}_3\text{Aq}, \text{N}_2\text{O}_5\text{Aq}) = x [(\text{NaOAq}, \text{N}_2\text{O}_5\text{Aq}) - (\text{NaOAq}, \text{SO}_3\text{Aq})] + (x \text{ NaON}_2\text{O}_5\text{Aq}, (1-x) \text{ N}_2\text{O}_5\text{Aq}) + (1-x) \text{ NaOSO}_3\text{Aq}, x \text{ SO}_3\text{Aq})$$

wo das Zeichen Aq die Lösung der Substanzen in einer grossen Menge Wasser angiebt. Die Werthe auf der linken Seite der Gleichung, sowie die beiden ersten auf der rechten, hat Thomsen durch directe Versuche gleich — 1752, 15689 und 13617 Wärmeeinheiten bestimmt. Den dritten Werth rechts kann man fast vernachlässigen (er ist kleiner als 35); zur Bestimmung des vierten Werthes war aber eine Reihe von Beobachtungen erforderlich, bei denen nach einander $\frac{1}{2}$ bis 4 Äq. Schwefelsäure mit 1 Äq. schwefelsaurem Natron zusammen gebracht wurden und die für

¹⁾ J. Thomsen, Pogg. Ann. 138, 65. 1869.

²⁾ Wir behalten hier die Schreibweise von Thomsen in Äquivalenten bei.

je ein Aequivalent Schwefelsäure entwickelte Wärme von -- 396 bis 1341 variirte. Durch Probiren sucht nun Thomsen den Werth x , welcher unter Einsetzung des entsprechenden Werthes des letzten Gliedes der Gleichung am besten genügt. Hiernach wäre $x = \frac{2}{3}$; und das Natron theilte sich zwischen der Salpetersäure und Schwefelsäure im Verhältniss der sogenannten Aviditäten beider Säuren, welche sich wie $\frac{1}{3} : \frac{2}{3} = \frac{1}{2}$ verhielten. — Die Genauigkeit des Werthes x richtet sich zuerst nach der Genauigkeit der in den ersten Gliede rechts enthaltenen Werthe. Je geringer ihre Differenz ist, desto grösseren Einfluss müssen Beobachtungsfehler in den beiden von einander zu substituierenden Werthen haben. Endlich bedarf es zur Bestimmung des Werthes des vierten Gliedes rechts einer ganzen Reihe von Beobachtungen, aus denen durch Interpolation der geeignetste Werth zu suchen ist, so dass sich hierdurch gleichfalls die Fehlerquellen häufen und jede einzelne Aviditätsbestimmung äusserst mühevoll wird.

Abgesehen von diesen Schwierigkeiten bieten obige Versuche noch insofern etwas complicirtere Erscheinungen dar, als bei denselben in der That nicht nur die Wechselwirkung dreier chemisch auf einander wirkender Stoffe, der beiden Säuren und der Basis, studirt wird, sondern auch die chemische Anziehung des Lösungsmittels, des Wassers, auf die verschiedenen Körper in Betracht kommt, welche nur dann in den Hintergrund treten dürfte, wenn, wie in den meisten von Thomsen studirten Fällen, die chemischen Anziehungen der in demselben gelösten Stoffe gegen einander sehr bedeutend sind¹⁾.

Einfacher gestalten sich die Bedingungen, wenn man wirklich nur drei gegen einander reagirende Körper zusammenbringt, z. B. eine Säure, eine Basis und Wasser, von denen die ersten so gewählt werden müssen, dass

¹⁾ So hat Berthelot (Compt. rend. 75, 538) darauf aufmerksam gemacht, dass in dem oben citirten Beispiel bei verschieden starker Verdünnung sich verschiedene Mengen von doppelt schwefelsaurem Natron bilden und so die berechnete Avidität nicht constant bleiben würde.

ihre gegenseitige Anziehung gegen die des Wassers auf die Säre einerseits und die Basis anderseits nicht als unendlich gross anzusehen ist. In diesem Fall kann eine theilweise Dissociation des aus der Basis und Säure zusammengesetzten Salzes eintreten. So ist schon lange bekannt, dass viele Eisenoxydsalze, namentlich bei höheren Temperaturen, in ihren wässrigen Lösungen theilweise dissociirt sind. Durch Dialyse lässt sich dann die Säure und das noch unzersetzte Salz von dem im Dialysator zurückbleibenden Eisenoxyd trennen und letzteres in colloider Form gelöst erhalten. — In ähnlicher Weise hat Graham gezeigt, dass die beiden näheren Bestandtheile des Alauns, schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde, in eine grössere Menge reinen Wassers verschieden schnell diffundiren, ein Beweis, dass in der Lösung die beiden Salze nicht mehr mit einander verbunden waren. Analoge Erscheinungen zeigte auch das saure schwefelsaure Kali u. s. f.

Diese Versuche ergeben indess nicht ohne Weiteres die quantitativen Verhältnisse der dissociirten Stoffe, da sich während der Diffusion die Zusammensetzung der untersuchten Lösung ändert und dadurch immer neue Gleichgewichtsbedingungen hervortreten.

An einem ähnlichen Uebelstand leidet die Anwendung der übrigen, schon oben bei der Wechselwirkung dreier in Wasser gelöster Stoffe erwähnten Hilfsmittel, durch welche man den einen oder den anderen der bei der Dissociation frei werdenden Stoffe auszuscheiden sich bemüht.

In dieser Weise hat Herr Krecke¹⁾ die Dissociationserscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid von verschiedener Concentration ($\frac{1}{2}$ und 1 p.C. Gehalt an Chlorid) bestimmt, indem er sie auf verschiedene Temperaturen erwärmte und sodann das dissociirte Eisencxyd durch Zusatz von wenig Chlornatriumlösung niederschlug. Da während des Niederfallens das Verhältniss der Menge der in der Lösung enthaltenen freien Säure zu der Menge des

¹⁾ Krecke, Dies. Journ. [2] 3, 286, 1871.

darin enthaltenen freien Eisenoxydes wächst, kann sich möglicher Weise während jenes Prozesses ein Theil des vorher dissociirten Eisenoxyds wiederum mit der Schwefelsäure verbinden und so die aus dem Niederschlage berechnete Quantität des dissociirten Eisenoxyds kleiner sein, als in der Lösung selbst. Die Resultate dieser sorgfältigen Arbeit sind also wohl mehr geeignet, den Gang der Erscheinung unter verschiedenen Bedingungen im Allgemeinen darzulegen, als die genaueren quantitativen Verhältnisse derselben festzustellen.

Es bleiben also wiederum als einzige sichere die physikalischen Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses der dissociirten Bestandtheile übrig und unter diesen namentlich die Messung der Wärmeerscheinungen, deren Schwierigkeiten wir schon oben erwähnt haben. Dieselben steigern sich noch mehr, wenn, wie bei den Dissociationen der Eisenoxydsalze nur schwache Anziehungskräfte und somit nur sehr geringe Wärmeänderungen auftreten¹⁾.

Es dürfte hiernach angezeigt erscheinen, nicht die physikalischen Erscheinungen während der Bildung der Verbindungen in der Lösung, sondern vielmehr die Eigenschaften nach Vollendung der chemischen Prozesse, und zwar ohne jeden sonstigen chemischen oder physikalischen Eingriff in die völlig unveränderte Lösung zur Bestimmung der relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu verwenden. Freilich sind nur wenige physikalische Eigenschaften für die einzelnen Körper so charakteristisch, dass dadurch nicht nur ihre Existenz nachgewiesen, sondern auch ihre Quantität gemessen werden kann. Ausser einigen optischen Methoden, auf deren Anwendbarkeit näher einzugehen ich mir für eine andere Gelegenheit vorbehalten möchte²⁾, und deren Benutzung eine grössere Anzahl von umständlichen Vor-

¹⁾ Vgl. Berthelot, Compt. rend. 74, 48; 1872.

²⁾ Vgl. auch die auf chromometrische Messungen begründete, noch nicht vollständig erschienene Arbeit von A. Müller. Studien über Affinität in Eisenchloridlösungen u. s. f. Pogg. Ann. Ergänzungsband 6, 128; 1873.

untersuchungen nöthig macht, bietet sich für die Erscheinungen an den Salzen der magnetischen Metalle, vorzüglich des Eisens, in der Bestimmung ihres magnetischen Verhaltens ein sehr bequemes und sicheres Hilfsmittel zum Studium ihrer Zersetzung in wässrigen Lösungen dar. Namentlich um zunächst die Anwendbarkeit der Methode darzulegen, werde ich mir erlauben, im Folgenden meine ersten Beobachtungsreihen über diesen Gegenstand mitzuteilen.

Schon früher hatte ich gezeigt, dass der Magnetismus einer Lösung eines magnetischen Salzes in Wasser sich aus der Summe der Magnetismen des Wassers und des gelösten Salzes zusammensetzt, und somit der letztere der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge proportional ist. Dividirt man also den Magnetismus eines bestimmten Volumens einer Salzlösung nach Abzug des (negativen) Magnetismus des Lösungsmittels durch das Gewicht des gelösten Salzes, so erhält man den Magnetismus der Gewichtseinheit desselben und bei Multiplication dieses Werthes mit dem Molekulargewicht des Salzes den Molekularmagnetismus desselben. Es hatte sich ferner ergeben, dass bei den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Kupferoxyds, Ceroxyduls, Didymoxyduls, seien sie fest oder gelöst, der Molekularmagnetismus unabhängig ist von der in ihnen enthaltenen Säure und nahezu denselben Werth besitzt, wie der Molekularmagnetismus des Hydrats des entsprechenden Oxyds.

Bei den Salzen des Eisenoxyds (und auch des Chromoxyds) gilt dasselbe Gesetz indess nur für die festen Salze; für die gelösten aber in den meisten Fällen nur dann, wenn die Lösungen derselben einen bedeutenden Ueberschuss von freier Säure enthalten. In den Lösungen der meisten neutralen Salze des Eisenoxyds erweist sich dagegen der Molekularmagnetismus des letzteren merklich kleiner. Ebenso ist der Molekularmagnetismus des frisch gefällten Eisenoxydhydrates unmittelbar nach der Fällung viel kleiner, als der der Salze, und steigt erst allmählich auf einen

höheren Werth. Der Molekularmagnetismus des durch Diffusion von Lösungen der sogenannten basischen Eisenoxydsalze gelöst erhaltenen colloidalen Eisenoxyds ist nur etwa 0,22 von dem des Eisenoxyds in seinen stark angesäuerten Salzlösungen.

Wenn mithin in einer neutralen oder schwach säuren Lösung eines Eisenoxydsalzes ein Theil des Salzes in freie Säure und colloid gelöstes Eisenoxyd zerlegt ist, so muss sich aus der Veränderung des Magnetismus die Quantität des zersetzen Salzes berechnen lassen.

Ist der Magnetismus der Gewichtseinheit des Eisens in seinen festen oder mit viel Säure gelösten Salzen gleich m_0 , der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in dem colloid gelösten Eisenoxyd gleich m_1 , ist der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in einer beliebigen Lösung eines theilweise zersetzen Eisenoxydsalzes unter sonst gleichen Bedingungen gleich m und ist endlich das Verhältniss des mit der Säure zu Salz verbundenen und des colloid gelösten freien Eisenoxyds in der Lösung gleich $1 - x : x$, so ist

$$m = m_0 (1 - x) + m_1 x,$$

mithin

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_1}$$

Es lässt sich hiernach das Verhältniss $1 : x$ durch Beobachtung des Magnetismus der Lösungen unmittelbar berechnen.

Die Bestimmung des Werthes x fällt im Verhältniss zu seiner Grösse um so genauer aus, je grösser $m_0 - m$ ist, eine desto grössere Menge von Eisenoxyd also dissoziiert ist. Deshalb ist, namentlich wenn die Menge des freien Eisenoxyds im Verhältniss zu der des gebundenen klein ist, ein Fehler in der Beobachtung von m_0 und m von grossem Einfluss auf die genaue Bestimmung derselben.

Zu den Beobachtungen diente dieselbe Methode, welche schon früher in meinen Untersuchungen „über den Magnetismus der Salze der magnetischen Metalle“¹⁾ und „über

¹⁾ Pogg. Ann. 126, 1; 1865.

den Magnetismus der chemischen Verbindungen¹⁾ benutzt wurde. Die bei den vorliegenden Versuchen verwendete Torsionswaage war nur durch einen längeren Aufhängedraht und stärkeren Elektromagnet empfindlicher gemacht, als bei den früheren Versuchen. Ersterer Draht war, wie früher, von hartgezogenem Neusilber und hatte eine Länge von 89 Cm. und einen Durchmesser von 0,3 Mm. An der daran hängenden Drehwage war in nördlicher Richtung, 30 Mm. von der Axe entfernt, ein kleiner Glaskolben befestigt, der bei allen folgenden Versuchen bis zu einer Marke mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt war und bis zu derselben 17 Cc. fasste. Der Elektromagnet bestand aus einem 32 Cm. langen und 70 Mm. dicken, vorn auf eine Länge von 50 Mm. bis zu einer kreisrunden Fläche von 14 Mm. Durchmesser zugespitzten Stab von weichem Eisen, der in einer 24,5 Cm. langen, innen 70 Mm., aussen 150 Mm. weiten Magnetisirungsspirale von etwa 1200 Windungen von 2,5 Mm. dickem, übersponnenem Kupferdraht lag. Der den Magnetismus des Elektromagnets messende in einer dicken Kupferhülse schwebende, magnetisirte Stahlspiegel war in der Verlängerung seiner Axe 230 Cm. westlich von seinem zugespitzten Ende aufgestellt. Die vor dem Stahlspiegel aufgestellte Scala, an welcher durch ein Fernrohr die Ablenkungen M des Spiegels in Sealentheilen abgelesen wurden, war von demselben um einen, meist etwa 1 Meter grossen Abstand entfernt. Aus diesen Ablenkungen wurde das Moment M_1 des Magnets berechnet. Ist durch Torsion des Aufhängedrahtes während Einwirkung des Magnets das an der Drehwage angebrachte Glaskölbchen auf einen bestimmten Abstand, von der Endfläche des Magnets gebracht, welcher dem Nullpunkt der Scala entspricht, die in dem am Torsionsapparat befestigten Spiegel beobachtet wird, und wird darauf der magnetisirende Strom geöffnet, so entfernt sich das Kölbchen vom Magnet, indem der Aufhängedraht sich detordirt. Die gleichfalls durch die Spiegelablesung bestimmte Drehung der Drehwage

¹⁾ Pogg. Ann. 135, 1; 1868.

hierbei sei T . Dann gibt $q = \text{const. } \frac{T}{M_1^2}$ das magnetische Moment des Glaskölbchens mit seinem Inhalt für den Magnetismus Eins des Elektromagneten an.

I. Colloides Eisenoxyd. Verschieden verdünnte Lösungen von Eisenchlorid.

Zunächst war es nöthig, wiederholt möglichst genau das Verhältniss der Magnetismen äquivalenter Mengen des colloiden Eisenoxyds und des mit Säuren verbundenen Eisenoxyds zu bestimmen. Da das colloide Eisenoxyd nur in geringen Mengen in Wasser gelöst erhalten werden kann, wurde hierzu ein indirekter Weg eingeschlagen. Zuerst wurde der Magnetismus verschieden concentrirter, neutraler und auch stark mit Chlorwasserstoffsäure versetzter Lösungen von krystallisiertem, sublimirtem Eisenchlorid bestimmt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Lösung 1 enthält nach der Analyse in 10 Cc. 1,606 Grm. Eisen; die mit 2 bis 7 u. s. f. bezeichneten Lösungen wurden aus Lösung 1 durch Verdünnen einer gewogenen Menge derselben mit verschiedenen Gewichtsmengen Wasser dargestellt. Es konnte sodann aus dem Gewicht von 10 Cc. der verdünnten Lösung die in letzteren enthaltene Menge Eisen berechnet werden. Die mit (HCl) bezeichnete Lösung ist aus Lösung 1 durch Verdünnen mit einem nahezu gleichen Volumen concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Die als Normallösung bezeichnete Flüssigkeit ist eine ganz farblose Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit einem sehr grossen Ueberschuss von Salpetersäure, welche in 10 Cc. 0,2919 Grm. Eisen enthält. Der Magnetismus eines Grammes Eisen in dieser Lösung ist bei den folgenden Berechnungen gleich Eins gesetzt.

Mittelst des oben erwähnten Torsionsapparates ergaben sich folgende Beobachtungswerte:

Eisenchlorid Reihe I.

	<i>M</i>	<i>M</i> ₁	<i>T</i>	<i>q</i>
Wasser	233	115	-4,8	-36,2
	452	211,5	-15,5	-34,6
Eisenchlorid	7.	452	211,9	60,6
	6.	233,5	115,2	154,5
		451	211,1	155,5
	5.	450,5	210,7	247,6
		232	114,5	247,9
	4.	231,8	114,4	554,3
		447	209,6	549,3
Normallösung		445	208,5	397,4
		231,5	114,2	392,3
Eisenchlorid (H Cl)	440	206,4	449	1169
	159,5	79,2	74,5	1177
	3.	158,5	78,7	1144
		227,5	112,3	1131
	2.	226	111,5	1776
		156,5	77,7	1772
	1.	156,5	77,7	2303
		226	111,5	2843

Eisenchlorid Reihe II.

	<i>M</i>	<i>M</i> ₁	<i>T</i>	<i>q</i>
Eisenchlorid	(1)	233,5	115,2	2185
		160,8	79,9	2204
	(2)	162	80,5	1613
		232,5	114,7	1615
	(3)	233	115	1083
		160	79,5	1074
		161	80,2	1109
		233	115	1077
Normallösung		234	115,5	374,8
		162	80,5	374,4
		472	220,1	374,5
Eisenchlorid	(6)	483	224,5	148,4
		235,2	117,6	146,1

Bezeichnet $q - q_w = d$ die Differenz der für jede einzelne Lösung erhaltenen Mittelwerthe für q und des entsprechenden Mittelwerthes q_w für Wasser, so ist d der Magnetismus des in der Lösung enthaltenen Eisensalzes.

Ist ferner f die Gewichtsmenge des in 10 Ce. der Lösung enthaltenen Eisens und $m = \text{const. } \frac{d}{f}$, so ergeben sich aus den vorhergehenden Beobachtungen folgende Resultate.

Reihe I.

	f	d	m	d	m	m (Mittel)
Eisenchlorid (1)	1,606	2358	99,6	2227	99,3	99,5
	1,207	1806	101,7	1647	97,9	99,8
	0,806	1172	98,7	1111	98,7	98,7
	0,404	587	98,3	—	—	98,1
	0,202	282	94,8	—	—	97,8
	0,138	190	98,1	179	92,8	93,0
	0,071	95	91,3	—	—	91,3
(H Cl)	0,808	1208	102,1	1120	100	101,0
Normallösung	0,292	430	100	408	100	100

Eine Lösung von Eisenoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure, welche auf 100 Aeq. Eisenoxyd 96,9 Aeq. Chlorwasserstoffsäure¹⁾ enthielt, ergab bei verschiedenen Verdünnungen folgende Resultate:

Eisenchlorid Reihe III.

	M	M_1	T	q
Eisenchlorid (a)	440	210,5	24,7	54,8
	228,5	112,7	20,2	159,2
	439,5	210	73	160,8
	439 ¹⁾	209,8	113	249,4
	228,5	112,7	32,2	253,7
	227,5	112,8	70,5	561
	437,5	209,1	252	560
(b)	227	112,0	149	1188
	182	90,2	96	1180
	182,5	90,4	150	1835
	228	111,5	228,3	1795
	182	90,2	200,5	2484
	225	111,2	303,5	2454
	441	210,8	—17,5	—39
Wasser	438,5	209,6	—17,2	—39
	225	111	56	454
	440	210,8	208,5	459
Normallösung				

¹⁾ Der Einfachheit des Ausdrucks halber nehmen wir im Folgenden an, dass das Eisenchlorid auf 1 Aeq. Eisen ($f_e = \frac{5}{3} \cdot 28 = 18,67$) ein Aeq. Chlor ($Cl = 35,5$) enthält, also zur Sättigung von 1 Aeq. Eisenoxyd 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure etc. erforderlich ist.

Aus diesen Beobachtungen folgt:

	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>
Eisenchlorid	(a) 0,062	94	88,9
	(b) 0,129	199	90,9
	(c) 0,184	291	92,6
	(d) 0,375	600	93,8
	(e) 0,747	1224	96,1
	(f) 1,119	1854	97,2
	(g) 1,491	2498	98,2
Normallösung	0,292	498	100

Aehnliche Resultate ergeben andere Beobachtungsreihen. Innerhalb grösserer Concentrationen der Lösungen bleibt also der Atommagnetismus des Eisens im Eisenchlorid nahezu constant. Erst bei bedeutenderen Verdünnungen tritt eine Verminderung desselben ein, die eine allmähliche Dissociation anzeigt. Verdünnt man innerhalb der Grenzen, in welchen diese Veränderung noch nicht merklich ist, statt mit Wasser, mit einem entsprechenden Volumen Chlorwasserstoffsäure, so tritt eine nur geringe Vermehrung des Atommagnetismus ein (vgl. Reihe I). Da die verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wie die Versuche ergeben, fast genau denselben Diamagnetismus, wie das reine Wasser zeigt, so kann diese Vermehrung nur davon herrühren, dass in den concentrirten Lösungen ein kleiner Theil von Eisenoxyd im Ueberschuss neben dem Eisenchlorid enthalten ist.

Es wurde ferner eine Lösung von krystallisirtem Eisenchlorid mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat geschüttelt, bis sich eine bedeutendere Menge des letzteren aufgelöst hatte. Der Gehalt an Eisen in der filtrirten Lösung wurde durch Fällen mit Ammoniak, der Gehalt an Chlor mittelst Fällung durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt. Hier-nach enthielten 10 Cc. der Lösung 0,643 Grm. Eisen und 0,699 Grm. Chlor, welche letztere mit 0,368 Grm. Eisen zu Eisenchlorid verbunden sind, so dass ausserdem noch 0,275 Grm. Eisen in dem colloid gelösten Eisenoxyd in der Lösung enthalten sind.

Der Magnetismus der Lösung ergab sich wie folgt:

	<i>M</i>	<i>M₁</i>	<i>T</i>	<i>q</i>
Eisenchlorid mit Oxyd	269	105,6	55,3	495,8
	268,5	105,3	55,2	497,8
	447	172,2	146	492,5
Normallösung	267,7	105,1	36,8	333,2
	446,5	172,4	97	326,4

Mit Berücksichtigung der früheren Bestimmungen des Magnetismus des Wassers ($-0,074$ von dem der Normallösung) ergiebt sich hieraus:

	<i>f</i>	<i>q</i>	<i>d</i>	$\frac{d}{f}$
Eisenchlorid mit Oxyd	0,643	495,8	519,9	—
Normallösung	0,292	329,8	354,4	1213
Wasser	—	—24,6	—	—

Der Magnetismus von 0,368 Grm. Eisen, die in der Lösung mit Chlor zu Chlorid verbunden sind, ist hiernach $1213 \cdot 0,368 = 446,6$, also der Magnetismus der 0,275 Grm. Eisen in dem darin enthaltenen colloiden Eisenoxyd gleich $519,9 - 446,6 = 73,3$. Der Magnetismus von 1 Grm. colloiden Eisenoxyd ist demnach gleich $\frac{73,3}{0,275} = 266,6$. Er ist also gleich 0,2198 von dem Magnetismus der gleichen Menge Eisenoxyd im Eisenchlorid.

Hiermit stimmt auch eine frühere Beobachtungsreihe¹⁾, die ich hier der Vollständigkeit halber wiederhole, und nach welcher Lösungen von reinem colloidem Eisenoxyd, Eisenchlorid mit Eisenoxyd und reinem Eisenchlorid von verschiedenem Gehalt nach Abzug des Magnetismus des Wassers folgende Magnetismen zeigten.

	<i>d</i>	<i>f</i>	$\frac{d}{f}$
Colloides Eisenoxyd	7,56	0,204	37,3
Eisenchlorid	68,31	0,394	173,3
Eisenchlorid mit Oxyd	30,07	0,197	152,3

Hiernach ist also auch bei directer Vergleichung der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen im colloiden Eisenoxyd nur = 0,214 von dem der Gewichtseinheit Eisen im Chlorid.

¹⁾ Pogg. Ann. 135, 4; 1868.

Die Lösung von Eisenchlorid mit Eisenoxyd enthielt 0,197 Grm. Eisen, von denen 0,177 Grm. mit Chlor zu Eisenchlorid verbunden und 0,02 Grm. in dem colloid gelösten Oxyd enthalten waren. Der Magnetismus hätte also:

$$\frac{0,02}{0,204} 7,56 + \frac{0,177}{0,394} 68,31 = 31,42$$

sein sollen, während er sich zu 30,07 ergab.

Zugleich sind diese Erfahrungen ein Beweis dafür, dass sich der Magnetismus der eisenoxydhaltigen Eisenchloridlösung direct durch Summation aus dem Magnetismus des Eisens im Chlorid und im colloiden Oxyd zusammensetzt, nicht aber in der Lösung basische Salze entstehen, in denen etwa das Eisen einen besonderen Atommagnetismus besitzt.

Es lässt sich wohl mit Sicherheit annehmen, dass analoge Verhältnisse auch bei den Lösungen anderer, sogenannter basischer Eisenoxydsalze eintreten:

Mit Hilfe des Verhältnisses 100:21,98 des Magnetismus des verbundenen und freien Eisenoxyds lässt sich aus den Tabellen I bis III nach der S. 151 entwickelten Formel die Menge x des in den verschieden verdünnten Lösungen dissociirten Eisenoxyds in Procenten des ganzen Gehalts an Eisenoxyd bestimmen. Dieselbe beträgt:

Reihe I und II

Eisen in 10 Cc.

der Lösung	x	$1-x$
1,606	—	100
1,207	—	100
0,806	1,6	98,4
0,404	2,4	97,6
0,202	6,6	93,4
0,138	8,9	91,1
0,071	11,7	88,4

Reihe III.

Eisen in 10 Cc.

der Lösung	x	$1-x$
1,491	2,28	97,7
1,119	3,61	96,4
0,747	4,99	95,0
0,375	7,94	92,1
0,184	9,47	90,5
0,129	11,58	88,4
0,062	14,21	85,8

Die Differenzen der Zahlenwerthe in den Reihen I und II, sowie III beruhen grössten Theils darauf, dass nach der Analyse in der concentrirtesten Lösung der Reihe III schon 3,1 p.C. des Eisenoxyds colloid gelöst sind.

II. Verschieden verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenalaun.

Aehnliche Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die Zersetzung der Eisenoxydsalze wurden auch mit schwefelsaurem Eisenoxyd angestellt. Zur Darstellung der Lösungen wurde Eisenoxydhydrat in Wasser suspendirt und demselben eine dem Oxydhydrat äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt. Die Analyse ergab, dass die Lösung auf 1 Aeq. Eisenoxyd 0,9963 Aeq. Schwefelsäure enthielt. Bei verschiedenen Verdünnungen zeigte die Lösung folgende Magnetismen:

Reihe IV. Schwefelsaures Eisenoxyd.

	<i>M</i>	<i>M₁</i>	<i>T</i>	<i>g</i>
Schwefels. Eisenoxyd (α)	229,5	113,2	93,5	7295
	448,5	211,8	337,6	7314
(β)	442	211,2	242,5	5280
	229	113	67,5	5285
(γ)	228,5	112,7	44	3466
	440	210,8	158,5	3403
(δ)	441	211,8	69	1553
	229	113	19,7	1542
(ε)	228,7	112,8	7,8	6134
	440	210,3	27	6106
Normallösung	445	212,5	212,5	4572
	229,5	113,2	58,8	4587

Aus diesen Beobachtungen, sowie aus der Bestimmung des Gehalts der Lösungen an Eisen folgt:

	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>
Schwefels. Eisenoxyd (α)	0,567	7699	79,8
(β)	0,423	5677	78,8
(γ)	0,285	3829	78,8
(δ)	0,143	1942	80,0
(ε)	0,073	1007	80,7
Normallösung	0,292	4970	100

Bei verschieden verdünnten Lösungen von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd ändert sich also kaum der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen

mit der Verdünnung bis etwa auf das 8fache von einem Gehalt von 0,57 bis 0,07 Grm. Eisen in 10 Cc. der Lösung. Es bleibt also die dissociirte Menge Eisenoxyd nahezu constant und beträgt etwa 25 p.C. der Gesammtmenge des Eisenoxyds (s. w. u.).

Ganz ähnliche Resultate ergaben sich bei der Untersuchung von Lösungen von Ammoniakeisenalaun. Die durch Auflösen des festen Salzes in Wasser erhaltene, concentrirte Lösung wurde bis auf das vier- und achtfache mit Wasser verdünnt. Dabei ergab sich:

Reihe V. Ammoniakeisenalaun.

	<i>M</i>	<i>T</i>	<i>q</i>
Normallösung I	230	119,2	2251
Schwefels. Eisenoxyd	230	53,6	1014
Ammoniakalz (conc.)	229	170	3242
" $\frac{1}{2}$	228	34,5	664
" $\frac{1}{8}$	227	12	233
Wasser	228,5	-9,5	-182
Normallösung II	226	115,3	2257

Nach Bestimmung des C_haltes *f* der Lösungen an Eisen in 10 Cc. der Lösung ergiebt sich hieraus

	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>	<i>x</i>
Normallösung	0,2919	2436	8,35	0
Schwefels. Eisenoxyd	0,1767	1196	6,77	24,4
Ammoniakalz (conc.)	0,5712	3424	6,68	25,6
" $\frac{1}{2}$	0,1278	846	6,61	26,7
" $\frac{1}{8}$	0,0639	415	6,45	27,5

In den Lösungen des Ammoniakalzes schreitet die Dissociation also nur wenig mit der Verdünnung fort, wie wir es schon bei den Lösungen des schwefelsauren Eisenoxyds für sich beobachtet haben. Dabei ist die in den Lösungen des ersten Salzes dissociirte Menge Eisenoxyd nahe dieselbe, wie in den Lösungen des letzteren Salzes. Das in dem Alaun enthaltene Alkalosalz hat also auf die Dissociation in der wässrigen Lösung keinen wesentlichen Einfluss, so dass man wohl zu dem Schlusse berechtigt ist, dass wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner

Lösung völlig in schwefelsaures Alkali und in schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt ist, welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt.

Aehnliche Resultate ergeben sich für die Verbindungen des Eisenoxyds mit anderen Säuren. Namentlich die Verbindungen desselben mit organischen Säuren sind in wässrigen Lösungen bedeutend dissociirt. So sind z. B. in einer Lösung von neutralem essigsaurem Eisenoxyd, die in 10 Cc. 0,182 Grm. Eisen enthält, nahe an 70 p.C. des Eisenoxyds in colloidem Zustand u. s. f. Ich werde mir erlauben, in einer anderen Mittheilung auf diese Verhältnisse zurückzukommen.

III. Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd von verschiedenem Gehalt an Säure.

Wie sich durch das magnetische Verhalten die Dissociation der Eisensalze bei verschiedenen Verdünnungen ihrer Lösungen bestimmen lässt, so kann man auch die Verhältnisse untersuchen, in denen sich das Eisenoxyd mit Säuren verbindet, wenn z. B. 1 Aeq. des ersteren mit verschiedenen Multiplis des entsprechenden Aequivalents der Säure in wässriger Lösung zusammengebracht wird.

Die ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand betrafen das Verhalten des Eisenoxyds gegen Schwefelsäure.

Zu dem Ende wurde frisch gefälltes und mit kaltem Wasser ausgewaschenes Eisenoxydhydrat im Ueberschuss mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so dass sich eine grössere Menge Eisenoxydhydrat, als einem Aequivalent der Säure entspricht, in derselben zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löste. Dieselbe blieb längere Zeit stehen, wobei sich noch ein Absatz bildete, und wurde dann filtrirt. Durch Fällen mit Ammoniak einerseits, mit Chlorbaryumlösung anderseits wurde der Gehalt an Eisen und Schwefelsäure bestimmt. Nun wurden nach einander gewogene kleinere oder grössere Mengen von verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zu einer gleichfalls gewogenen Menge der Eisenlösung zugesetzt und die

Lösungen nach längerem Stehen auf ihren Magnetismus untersucht. Nach Bestimmung des Gewichts von je 10 Cc. der Lösungen konnte der Gehalt an Eisen und Schwefelsäure in diesem Volumen berechnet werden. Unter Beibehaltung der Bezeichnungen der früheren Tabellen ergaben sich hierbei u. A. die folgenden Resultate:

Reihe VI. Schwefelsäure und Eisenoxyd.

	<i>M</i>	<i>M₁</i>	<i>T</i>	<i>y</i>
Schwefels. und Eisenoxyd I	441	208	66	1513
	234,5	115,7	20,3	1516
II	238,5	115,2	28	2109
	440	208,4	92,7	2139
III	439,5	208,1	102,2	2313
	238,5	115,2	31,4	2364
IV	232,5	114,7	31,7	2410
	439	208	105,8	2450
V	439	208	103,6	2406
	232,5	114,7	31,7	2411
VI	233	115	31,6	2391
	438,2	207,6	102,3	2877
VII	439,5	208,2	97,7	2958
	232,8	114,9	30,2	2289
Normallösung	437,8	207,4	180,5	4195
	234	114,5	55,5	4160
Wasser	233	115	-41,8	-363
	439,5	208,1	-15,2	-344

Hieraus berechnen sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe. Die Bezeichnungen *q*, *d*, *f* und *x* haben die früher angegebene Bedeutung. Die Column *W* giebt das Gewicht des Wassers, die Column *S* das Gewicht der wasserfreien Schwefelsäure in 10 Cc. der Lösung, *fe: SO₃* giebt das Verhältniss der Aequivalente des Eisens und der Säure in der Lösung, die Column $1-x$ die Menge des mit der Säure verbundenen Eisenoxyds in Procenten des gesamten, in der Lösung enthaltenen Eisens, die Column *y* endlich die Quotienten von $1-x$ durch die Aequivalente Säure, welche auf ein Aequivalent Eisen in der Lösung enthalten sind, d. h. die mit je einem Aequivalent der Säure in der betreffenden Lösung verbundene Aequivalentmenge des Eisenoxyds.

	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd I	9,90	0,3144	0,2063	1866	58,6
II	9,88	0,4337	0,2000	2514	81,1
III	9,88	0,5322	0,1954	2709	89,5
IV	9,86	0,6272	0,1911	2775	93,6
V	9,83	0,7214	0,1867	2725	95,1
VI	9,81	0,7979	0,1833	2729	96,1
VII	9,78	0,9546	0,1746	2619	96,3
Normallösung	—	—	0,2919	4522	100,0

woraus folgt

	<i>x</i>	<i>1-x</i>	<i>fe : SO₃</i>	<i>y</i>
Schwefels. Eisenoxyd I	52,8	47,2	100 : 75,3	0,62
II	24,1	75,9	100 : 101,2	0,75
III	13,5	86,5	100 : 127,1	0,68
IV	8,2	91,8	100 : 153,1	0,60
V	6,8	93,7	100 : 180,2	0,52
VI	4,9	95,1	100 : 203,1	0,47
VII	4,7	95,3	100 : 255,0	0,37

Reihe VII. Schwefelsäure und Eisenoxyd.

	<i>M</i>	<i>M₁</i>	<i>T</i>	<i>q</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd (1)	257,5	126,6	38	2370
(2)	441	206,8	133,8	3134
	235	116	42,3	3143
(3)	234	115,5	47	3523
	443	207,7	151,5	5573
(4)	444	208	169,5	3931
	235	116	52,5	3901
Normallösung	284,5	115,7	52	3922
	443	207,8	166,5	3872
Schwefels. u. Eisenoxyd (5)	442,5	207,4	171,8	4005
	233	115	51,7	3909
(5)	233	115	52,5	3970
	442	207,2	168,7	3941
(7)	440,5	206,5	164	3858
	282	114,5	51,5	3928
(8)	231,3	114,1	50,3	3864
	439,5	206,1	163,5	3864
Normallösung	438	205,3	168,2	3955
	229,5	113,2	50,2	3916
Wasser	435,8	204,7	-14,5	-347

Aus diesen Beobachtungsresultaten leiten sich die folgenden Werthe ab:

	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd (1)	9,88	0,5400	0,3482	2717	54,2
(2)	9,81	0,6177	0,2988	3485	70,4
(3)	9,82	0,7053	0,3340	3895	79,0
(4)	9,79	0,7861	0,3291	4268	88,7
(5)	9,78	0,8551	0,3251	4304	90,5
(6)	9,70	0,9890	0,3149	4302	98,6
(7)	9,69	1,1920	0,3044	4240	95,4
(8)	9,65	1,8790	0,2927	4211	98,6
Normallösung	—	—	0,2919	4268	100,0

woraus folgt:

	<i>x</i>	<i>1-x</i>	<i>fe : SO₃</i>	<i>y</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd (1)	58,7	41,6	100 : 78,4	0,56
(2)	37,9	62,1	100 : 85,1	0,73
(3)	26,9	73,1	100 : 98,6	0,74
(4)	14,5	85,5	100 : 111,5	0,76
(5)	12,2	87,8	100 : 122,8	0,71
(6)	8,3	91,7	100 : 146,6	0,68
(7)	5,9	94,1	100 : 182,8	0,51
(8)	1,9	98,1	100 : 219,6	0,45

Reihe VIII. Schwefelsäure und Eisenoxyd.

	<i>M</i>	<i>M₁</i>	<i>T</i>	<i>q</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd (a)	434,5	210,9	249,6	5618
	247,8	112,4	70,8	5606
(b)	226,5	111,7	75,2	6144
	434	210,7	269,5	6072
(c)	433	210,2	304,5	6890
	228	112,5	68	6795
(d)	226,7	111,8	92,2	7381
	436	211,6	328,5	7331
	432	209,8	321	7290
(e)	225,7	111,3	95,5	7719
	432	209,8	337,5	7663
(f)	432,5	210	339	7685
	226,5	111,7	96	7700
(g)	430	200,9	342,5	7834
	227	112	97,3	7796
(h)	226	111,5	95,5	7685
	430	208,9	333	7628
(i)	429,5	208,2	326	7525
	226,7	111,8	94,3	7550
	228,5	112,7	57	4545
Normallösung	435	211,3	206	4616

Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Werthe ableiten:

	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd (a)	9,70	0,982	0,603	6007	58,4
(b)	9,68	1,061	0,589	6503	64,7
(c)	9,67	1,145	0,577	7287	74,1
(d)	9,67	1,208	0,566	7729	80,1
(e)	9,66	1,246	0,560	8083	84,7
(f)	9,67	1,286	0,554	8087	85,6
(g)	9,66	1,360	0,540	8210	89,2
(h)	9,62	1,494	0,515	8051	91,6
(i)	9,59	1,620	0,494	7931	94,2
Normallösung	—	—	0,292	4975	100,0

woraus folgt:

	<i>x</i>	1— <i>x</i>	<i>fe</i> : <i>SO₃</i>	<i>y</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd (a)	53,2	46,8	100 : 75,9	0,62
(b)	45,2	54,8	100 : 84,0	0,65
(c)	33,2	66,8	100 : 92,6	0,72
(d)	25,5	74,5	100 : 99,6	0,75
(e)	19,6	80,4	100 : 103,8	0,77
(f)	18,4	81,6	100 : 108,2	0,75
(g)	13,8	86,2	100 : 117,6	0,71
(h)	10,7	89,3	100 : 135,2	0,66
(i)	7,4	92,6	100 : 153,1	0,60

Die in den Tabellen VI bis VIII aufgeführten Resultate sind auf den Curven, Figur I und II, Tafel I besonders verzeichnet. In denselben sind als Abscissen die in je 10 Cc. der Lösungen enthaltenen Mengen Eisen, als Ordinaten auf Fig. I die Werthe 1—*x*, auf Fig. II die Werthe *y* angegeben. Die den Curven beigefügten Zahlen VI bis VIII beziehen sich auf die betreffenden Tabellen.

Aehnliche Resultate, wie bei der Untersuchung des Verhaltens des Eisenoxyds gegen Schwefelsäure, ergaben sich bei dem Zusammenbringen des Eisenoxyds mit anderen Säuren, z. B. Weinsäure¹⁾.

¹⁾ Ich erlaube mir, hier nur vorläufig die Resultate für weinsaures Eisenoxyd anzuführen, die meist auf keine besondere Genauigkeit Anspruch machen können, da ein Theil des Eisenoxyds durch die Weinsäure schon in kalten Lösungen mit der Zeit zu Oxydul reducirt wird. Die Lösungen enthielten auf 1 Aeq. Eisenoxyd resp. I 1 Aeq., II 2 Aeq.

Die numerischen Werthe in den Tabellen, sowie die beigezeichneten Curven ergeben unmittelbar die folgenden Resultate:

1. Werden zu einer wässrigen Lösung von colloidem Eisenoxyd in wenig Schwefelsäure immer grössere Mengen von Schwefelsäureshydrat hinzugesetzt, so wächst allmählich die Menge des schwefelsauren Eisenoxyds in der Lösung, während ein Theil des colloiden Eisenoxyds und ein Theil der Schwefelsäure unverbunden daneben bestehen. Selbst wenn die Mengen der Schwefelsäure und des Eisenoxyds gleichen Aequivalenten entsprechen, sind doch nur etwa 75 p.C. desselben mit einander verbunden, etwa 25 Prozent des Aequivalentes Schwefelsäure und Eisenoxyd aber frei in der Lösung. Beträgt die Schwefelsäuremenge weniger, als einem Aequivalent des gelösten Eisenoxydes entspricht, so steigt die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxydes Anfangs etwas schneller, als dem Zuwachs an Schwefelsäure entspricht, dann nähert sich dieselbe allmählich einem Maximum, so dass ein halbes Aequivalent Schwefelsäure, welches neben dem ersten der Lösung beigefügt wird, noch etwa 15 p.C., ein ferneres halbes Aequivalent noch etwa 4 p.C. des Aequivalentes Eisenoxyd bindet. Bei Anwendung von etwa 4 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Eisenoxyd

III 3 Aeq., IV 4 Aeq., V 6 Aeq., VI 8 Aeq. Weinsäure, so dass die Lösung I das Salz $C_2H_2(OH)_2(COOFe)_2$ enthielt, wo $fe = 18,67$ ist. Es ergab sich:

	<i>M</i>	<i>T</i>	<i>q</i>	<i>d</i>	<i>m</i>	<i>fe</i>	<i>x</i>	$1-x$
I	446,7	98	2049	2290	60,4	0,380	56,8	43,1
II	447,5	96,2	2107	2348	66,9	0,351	49,2	50,8
III	449,5	96	2090	2331	71,5	0,326	43,8	56,2
IV	449	94,8	2067	2308	76,0	0,304	38,6	61,4
V	449	90	1963	2204	82,4	0,268	31,0	69,0
VI	448,5	83	1814	2055	86,1	0,239	26,6	73,4
Normallösung	449	135	2988	3179	100	—	—	—

Es sind also in diesen Lösungen sehr bedeutende Mengen Eisen dissociirt. Die Werthe $1-x$ sind auf Fig. I, Tafel I durch die Curve *T* dargestellt. Als Abscissen sind die Aequivalente Weinsäure gewählt. Ein Aequivalent entspricht dabei der Abscisse 10.

ist nahezu alles Eisenoxyd mit der Schwefelsäure verbunden; das Maximum ist so nahe erreicht, dass die Beobachtungsfehler die Abweichung von demselben verdecken.

2. Mit Veränderung des Wassergehaltes der Lösungen ändert sich ebensowohl bei Anwendung gleicher Aequivalente Eisenoxyd und Schwefelsäure, als auch bei anderen Verhältnissen derselben das Verhältniss des gebildeten schwefelsauren Eisenoxydes einerseits und des freien Eisenoxydes und der freien Schwefelsäure anderseits nicht sehr bedeutend.

Aus diesem Satze folgt direct, wenn man ihn über die Grenzen der Versuche ausdehnen darf, dass, wenn bei Anwendung gleicher Aequivalentmengen Basis und Säure das gebildete Salz, statt wie das schwefelsaure Eisenoxyd löslich, im Gegentheil unlöslich wäre, nach dem Ausfallen des gebildeten Antheils desselben von der verbleibenden Menge freier Basis und Säure sich wiederum nahezu ein gleicher procentischer Antheil zu Salz verbinden würde, wie vorher. Dieser Antheil würde wiederum niedergestürzt und der Process sich in gleicher Weise fortsetzen, bis alle Basis und Säure sich zu unlöslichem Salz verbunden hätten. In diesem Fall würde sich also, wie schon am Anfang der Abhandlung erwähnt wurde, das ursprüngliche Verhältniss der verbundenen und freien Mengen Säure und Basis nicht direct bestimmen lassen.

3. Bei Anwendung steigender Säuremengen auf 1 Aeq. Eisenoxyd nimmt die Menge der freien Säure in der Lösung erst ab, bis die Gesamtmenge der (freien und gebundenen) Säure in der Lösung etwas mehr als 1 Aequivalent beträgt. Bei weiter wachsender Gesamtmenge der Säuren in der Lösung nimmt die Menge der freien Säure zu.

4. Dividirt man entsprechend die bei Anwendung eines Aequivalentes Eisenoxyd gebildeten Mengen des schwefelsauren Eisenoxyds durch die angewendeten Aequivalentmengen der Säure, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dass die mit der gleichen Menge (1 Aeq.) der Säure verbundene Menge Eisenoxyd am grössten

ist, wenn die Säuremenge in der Lösung etwas mehr als 1 Aequivalent auf 1 Aequivalent Eisenoxyd beträgt. Bei grösserer Säuremenge ist, wie zu erwarten, die mit 1 Aequivalent Säure verbundene Eisenmenge kleiner. (Bei unendlich viel Säure wäre sie unendlich klein.) Dasselbe Verhältniss tritt aber auch bei geringeren Säuremengen ein, wo man im Gegentheil von vornherein vermuten sollte, dass bei dem vorhandenen Ueberschuss an Eisenoxyd die Säure sich in höherem Maasse mit demselben sättige.

Eine strenge mathematische Theorie der vorliegenden Erscheinungen zu geben, ist äusserst schwierig, da wir weder die wirklich stattfindenden Processe, noch die dabei auftretenden Kräfte kennen. Selbst wenn man einmal davon absehen will, dass die Bildung des schwefelsauren Eisenoxyds beim Zusammentreten von Schwefelsäure und gelöstem Eisenoxyd durch den Austausch des Wasserstoffs der Schwefelsäure und des Eisens des Eisenoxyhydrats bedingt sein kann, und die Reactionen nur als eine Wechselwirkung des gelösten Eisenoxyds, des Wassers und des Schwefelsäureanhydrids betrachtet, sind doch auch die Anziehungskräfte dieser drei Stoffe unter einander völlig unbekannt.

Wir könnten versuchen, die Verbindungsverhältnisse im vorliegenden Fall aus der Betrachtung abzuleiten, dass bei dem Endzustand der Lösung die potentielle Energie ein Minimum sein muss, oder, wie man es häufig, wenn auch wenig klar auszudrücken pflegt, dass die chemischen Verwandtschaften möglichst befriedigt sind. Es würden dann die Atome in möglichst stabile Gleichgewichtslagen einander nahe gerückt sein. Dieser Satz würde unmittelbar den anderen Satz zur Folge haben, dass die Verbindungen sich so herstellen müssen, dass die dabei erzeugte Wärmemenge ein Maximum wird¹⁾. Indess kann dieser

¹⁾ So würde nach Berthelot (Compt. rend. 76, 95; 1873) in Lösungen gemischter Salze, wenn dieselben darin theilweise zersetzt sind

Satz doch nicht ohne Weiteres Anwendung finden, da die zusammentretenden Atome mehrere verschiedene stabile Gleichgewichtslagen annehmen können (wie etwa ein Parallelepiped auf einer horizontalen Ebene auf seinen ungleich grossen Flächen verschieden sicher aufgestellt werden kann), bei deren Erreichung je nach der grösseren oder geringeren Stabilität eine grössere oder geringere Wärmemenge erzeugt wird. Die vielen isomeren Verbindungen in der organischen Chemie liefern u. A. hierfür einen Beweis. Auch ist leicht ersichtlich, wenn beispielsweise die Annahme gemacht würde, dass etwa bei den vorliegenden Versuchen die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wasser eine grössere Wärmemenge erzeugte, als die Verbindung derselben mit dem Eisenoxyd oder des letztern mit Wasser, dass sich nach obigem Satz in der Lösung sämmtliches schwefelsaures Eisenoxyd dissociiren und alle Schwefelsäure mit dem Wasser verbinden müsste, was der Erfahrung widerspricht.

Verlängern wir die gebildeten Mengen schwefelsaures Eisenoxyd bezeichnenden Curven in tangentialer Richtung gegen den Anfangspunkt hin, so würden sie die Abscissenaxe nicht in letzterem, sondern erst in einem, einer grösseren Säuremenge entsprechenden Punkt schneiden. Da nun für die Säuremenge Null die gebildete Menge schwefelsaures Eisenoxyd jedenfalls auch gleich Null sein muss, so besitzt die Curve einen Inflextionspunkt gegen den Nullpunkt hin; die gebildeten Mengen schwefelsaures Eisenoxyd wachsen erst langsamer, dann schneller, bis sie sich endlich wiederum einem Maximum nähern. Hiernach kann die Curve nicht eine Curve zweiten Grades sein; sie muss entweder eine Curve höheren Grades oder eine transscendente Curve sein¹⁾). Die Verhältnisse erscheinen also von vornherein ziemlich verwickelt.

sich stets das Salz bilden, dessen Bildung die grössste Wärmemenge erzeugt.

¹⁾ Mit dieser Erfahrung scheinen auch die Folgerungen einer Theorie der Affinitätserscheinungen von den Herren Guldberg und Waage (Etudes sur les affinités chimiques, Christiania 1867; im Aus-

Wollte man sich indess eine Vorstellung von dem Verhalten der Schwefelsäure zum Eisenoxyd in der wässrigen Lösung machen, so könnte man dasselbe etwa in folgender Weise auffassen. Könnte man zwei Körper *A* und *B*, die zu einander keine merkliche Affinität besitzen, im flüssigen Zustand (also z. B. geschmolzenes Kalium und Natrium) gemischt mit einander mit einem dritten Körper *C* (z. B. geschmolzenem Jod), der zu *A* und *B* verschiedene Affinitäten hat, zusammenbringen, und wären die Verbindungen *AC* und *BC* gleichfalls flüssig, so hängen die gebildeten Mengen derselben einmal von den relativen chemischen Affinitäten von *A* und *B* gegen *C*, sodann auch von dem Verhältniss der Atom- oder Gewichtsmengen von *A* und *B* ab. Nimmt man in letzterer Beziehung an, dass die gebildeten Mengen von *AC* und *BC* den Massen von *A* und *B* proportional sind, so hat es keine Schwierigkeit, die Bedingungsgleichungen für die Theilung von *C* zwischen *A* und *B* aufzustellen¹⁾.

Aehnlich werden sich die Verhältnisse gestalten, wenn zwei Basen, z. B. Kali und Natron in Wasser gelöst sind und zu ihnen eine Säure, z. B. Salpetersäure gebracht

zuge von J. Thomsen, Pogg. Ann. 138, 94) nicht ganz übereinstimmen. Nach letzterer Theorie wäre beim Zusammentreten von 4 Verbindungen *A*, *B*, *C*, *D*, von denen *A* und *B* durch doppelte Umsetzung in *C* und *D* übergehen können, die Menge α , welche durch die Umsetzung eines Theils von *A* und *B* in die Verbindungen *C* und *D* sich umwandelt, von den Mengen α , β , γ , δ der ursprünglich zusammengebrachten Verbindungen durch eine Gleichung abhängig, welche α in der zweiten, α , β , γ , δ in der ersten Potenz enthält. Aendert sich nur die eine dieser Mengen, z. B. α (wie bei unseren Versuchen wesentlich nur die Schwefelsäure), so würde die Beziehung zwischen α und α durch eine Curve zweiten Grades dargestellt werden.

1) Sind die Gewichtsmengen von *A* und *B*, welche nach einem bestimmten Zusatz von *C* noch frei vorhanden sind, gleich α und β , und setzt man von *C* noch die Menge $d\gamma$ hinzu, so wären jene Gleichungen:

$$-d\alpha = k \frac{\alpha\alpha}{\alpha\alpha + b\beta} d\gamma \quad -d\beta = k_1 \frac{b\beta}{\alpha\alpha + b\beta} d\gamma,$$

wo α , b die relativen chemischen Affinitäten von *C* gegen *A* und *B*, k und k_1 die relativen Aequivalentgewichte von *A* und *B* gegen *C* sind.

wird, vorausgesetzt dass die Affinitäten der Basen zur Säure so bedeutend sind, dass dagegen der Einfluss des Lösungsmittels und des Hydratwassers verschwindet. Der chemische Umsetzungsprocess wird in diesen Fällen bei wachsendem Zusatz des Körpers *C* einen Abschluss finden, wenn *A* und *B* völlig mit *C* verbunden sind, also die Menge von *C* den Gesammtmengen von *A* + *B* äquivalent ist.

Dürften wir in gleicher Weise den Vorgang beim Hinzubringen von Schwefelsäureanhydrid zu einer Lösung von Eisenoxyd in Wasser auffassen und ist die Anziehung des Wassers gegen die Säure sehr viel bedeutender, als die des Eisenoxyds, so wird sich Anfangs viel schwefelsaures Wasser und wenig schwefelsaures Eisenoxyd bilden. Die Menge des letzteren steigt langsam. Ist allmählich ein grosser Theil des Wassers mit der Säure verbunden, so kann bei gesteigertem Zusatz von Schwefelsäure dieselbe sich mehr und mehr mit dem Eisenoxyd verbinden; die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds steigt schneller als Anfangs, bis allmählich das Eisenoxyd mehr und mehr mit Schwefelsäure gesättigt ist und die Menge des gebildeten Salzes sich einem Maximum nähert. Diese Betrachtung stimmt im Allgemeinen mit dem wirklichen Gang der Erscheinung völlig überein.

Bei der Mischung der Schwefelsäure mit dem im Wasser gelösten Eisenoxyd können aber zu diesem einfachen Vorgang eine Anzahl besonderer Bedingungen hinzutreten, welche die Verhältnisse compliciren. Abgesehen davon, dass auch das Wasser eine chemische Affinität zum Eisenoxyd besitzt, und dass die Schwefelsäure mit dem Wasser verschiedene feste chemische Verbindungen liefert, kann die reine Massenanziehung des Wassers zum Eisenoxyd, welche freilich wohl nur gering ist, vor Allem aber auch die Massenanziehung des Wassers zur Schwefelsäure, die sich z. B. auch durch die Wärmeerzeugung bei der Mischung ziemlich verdünnter Schwefelsäure mit Wasser kundgibt, zu den durch eine bestimmte Grenze der Verbindung charakterisierten, chemischen Anziehungen hinzutreten und somit auf die Erscheinungen einen grossen Einfluss ausüben.

Ueber die bei der sauren Reaction des Harns
beteiligten Substanzen;

von

Dr. Jul. Donath¹⁾.

(Aus dem med. chem. Laboratorium von Prof. Maly in Innsbruck.)

Die saure Reaction des normalen menschlichen Harns wurde bekanntlich zuerst von Liebig²⁾ den sauren Phosphaten zugeschrieben. Er hat gezeigt, dass man diese saure Reaction nachahmen kann, wenn man in eine Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat Harnsäure und Hippursäure einträgt. Dabei entsteht, wie allgemein angenommen wird, einerseits zwei Drittel saures Natriumphosphat, welches die saure Reaction bedingt, anderseits die Natriumsalze der genannten organischen Säuren.

Nach diesem Versuche mussten die früheren Annahmen von freier Essigsäure oder Milchsäure im Harn aufgegeben werden. Denn erstere konnte bisher im frischen normalen Harn nicht nachgewiesen werden; letztere dagegen ist nach Lehmann, der sie nicht selten — besonders nach lactathaltigen oder amyllumreichen Nahrungsmitteln — gefunden, keineswegs ein constantes Vorkommniss. Aber auch die freie Harnsäure, welche zur Erklärung der sauren Reaction herbeigezogen wurde, ehe man die Hippursäure als constanten Bestandtheil des Harns erkannt hatte, genügt nicht; weil dieser in der Regel viel saurer ist als eine heiss gesättigte Lösung jener Säure.

Ich habe nun den Liebig'schen Versuch wiederholt und gefunden, dass derselbe, wenn man ihn weiter verfolgt, ein merkwürdiges, mit obiger Annahme auf den ersten Blick nicht übereinstimmendes Resultat ergiebt.

Löst man nämlich Hippursäure in gewöhnlichem Natriumphosphat, so erhält man eine stark saure Flüssig-

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der K. Akademie der Wissenschaft. zu Wier vom Verfasser mitgetheilt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 50, 161—196.

Zeit und bemerkt dabei, wie schon Liebig gefunden, dass die Löslichkeit derselben durch die Gegenwart dieses Salzes bedeutend erhöht wird.

Versucht man aber aus dieser Lösung die darin supposeden Salze: zwei Drittel saures Natriumphosphat und Natriumhippurat durch Abdampfen zu gewinnen, so erhält man keines von beiden; sondern es resultiren nur die ursprünglichen Bestandtheile, aus welchen die Lösung bereitet wurde. Denselben Erfolg hat die Behandlung mit Alkohol oder Aether: gewöhnliches Natriumphosphat bleibt in der wässerigen Lösung, während Hippursäure in die genannten Lösungsmittel übergeht. Es musste also die Frage entstehen, ob wirklich die Hippursäure frei oder dennoch an Natrium gebunden, vorhanden sei. Die zu diesem Be-hufe angestellten Versuche, welche auch auf Benzoësäure und Harnsäure ausgedehnt wurden, mögen zugleich als Beitrag zum Vorgang in Lösungen dienen; sie sind in Kurzem folgende:

1. Zuvörderst soll der Versuch erwähnt werden, dass man beim Einengen einer Lösung von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat wieder die genannten Bestandtheile enthält.

Um eine vollständige Umsetzung zu zwei Drittelnaurem Natriumphosphat (PO_4NaH_2) und Natriumhippurat ($\text{C}_9\text{NH}_8\text{NaO}_3$) zu ermöglichen, wurden gleiche Moleküle von $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ (1,163 Grm.) und Hippursäure (0,581 Grm.) in warmem Wasser gelöst. Aus dieser stark sauren Flüssigkeit entstanden beim Verdunsten über Schwefelsäure zuerst schöne, durchsichtige Krystalle, welche sich als Hippursäure zu erkennen gaben. Zur Controle wurden sie der Elementaranalyse unterworfen; 0,290 Grm. gaben folgende Procentgehalte:

	Berechnet
Gefunden	für Hippursäure
C 61,16	60,33
H 5,26	5,02.

und im Platinschiffchen blieben 0,00225 Grm. Asche, welche

Phosphorsäure enthielt, worin etwas Kohle eingeschmolzen war.

Aus der Mutterlauge der Hippursäure krystallisierte ein Gemenge von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat, zuletzt nur mehr dieses Salz. Weder hippursaures Natrium, noch eine Verbindung von Hippursäure mit Natriumphosphat, ähnlich der von Harnsäure mit Natriumphosphat, welche *Byasson*¹⁾ glaubt annehmen zu sollen, konnten nachgewiesen werden.

Dieselbe Reihenfolge in der Krystallisation erfolgte, wenn Hippursäure bei gewisser Temperatur in Natriumphosphatlösung im Ueberschuss eingetragen und das Filtrat davon im Vacuum verdunstet wurde.

2. Wenn auch im obigen Versuch durch Concentration der Lösung die Bestandtheile in ihrer ursprünglichen Form wieder erhalten wurden, so erschien es dennoch möglich, dass die nicht concentrirte Lösung die beiden Natriumsalze enthalten werde. Dies sollte durch Behandlung mit Aether entschieden werden. War die Hippursäure als Natronsalz vorhanden, so durfte Aether aus dieser Lösung keine Hippursäure aufnehmen, da hippursaures Natrium zwar in Wasser, Alkohol sehr leicht, nicht aber in Aether löslich ist. Doch es zeigte sich, dass beim Schütteln mit Aether, Hippursäure entzogen wird, selbst dann, wenn diese (etwa 1 Grm.) in eine mässig concentrirte Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat mit der Vorsicht eingetragen war, dass die Flüssigkeit noch entschieden alkalisch reagirte. Der Schütteläther nahm saure Reaction an, und wurde er von der wässerigen Schichte abgehoben und destillirt, so hinterliess er Krystalle von Hippursäure.

Wie bedeutend die Menge derselben sein kann, zeigt noch folgender Versuch, der unter 4. wieder erwähnt werden soll. Eine Lösung von 4,253 Grm. $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ und 2,1915 Grm. Hippursäure gab an Aether 0,251 Grm. Hippursäure ab. Wurde nun diese wässerige Lösung zur

¹⁾ Journ. de l'Anat. et de la physiol. par M. Charles Robin. 1872. S. 887.

Trockne eingedampft und abermals mit Aether behandelt, so gaben vier Auszüge zusammen mit dem ersten: 1,957 Grm. aschefreie Hippursäure, d. i. um 0,2345 Grm. Hippursäure weniger als im Ganzen zugesetzt worden war. Das Extrahiren mit Aether wurde nicht weiter fortgesetzt. Die vom Aether nicht gelösten Krystalle reagiren intensiv alkalisch, während die ursprüngliche Flüssigkeit stark sauer war.

Es war also auch auf diese Weise die Umsetzung von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat in zwei Natriumsalze nicht erweisbar.

3. Nun wurde untersucht, wie sich eine Mischung von zwei Dritteln saurem Natriumphosphat (PO_4NaH_2) und hippursaurem Natrium verhält, welche schon fertig zusammengebracht werden. Zeigte sie ähnliche Erscheinungen, wie sie früher bei Gemischen von Hippursäure und gewöhnlichem Phosphat beobachtet wurden, so wäre es um so weniger wahrscheinlich, dass auch bei diesen letzteren sich zwei Natronsalze in Lösung befinden.

Die Lösung von je 1 Molekül zwei Dritteln saurem Natriumphosphat und hippursaurem Natrium scheidet nun beim Abdunsten wieder zuerst durchsichtige, glasglänzende, ungewöhnlich grosse Prismen von Hippursäure aus, wie man sie nur aus langsam verdunstenden Lösungen erhält. Auf glühendem Platinblech entflammen sie und hinterlassen eine Spur phosphorsäurehaltiger Asche.

Es fand also hier beim Einengen eine Zerlegung des hippursauren Natriums statt, im Einklange mit den zwei ersten Versuchen.

Später erstarrte die Lösung zu einem Krystallkuchen. Um einen weiteren Beweis für die stattgehabte Zersetzung zu liefern, wurde dieser mit Weingeist behandelt; denn war noch hippursaures Natrium vorhanden, so konnte dieses leicht in Lösung gehen; nun aber nahm der Alkohol nur Hippursäure auf und hinterliess gewöhnliches Natriumphosphat.

Die Versuche 1, 2 und 3 zeigen zunächst, dass eine Lösung von Hippursäure und PO_4NaH_2 einerseits, identisch

ist mit einer solchen von Natriumhippurat und $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}_2$ anderseits, und ferner, dass sowohl in dem einen wie in dem andern Falle sich zwar freie Hippursäure und $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}_2$, aber nicht die Umsetzung zu zwei Natriumsalzen erweisen lässt. Die Bestandtheile von Versuch 3 haben sich umgesetzt zu freier Hippursäure und $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}_2$, also zu denen, die bei Versuch 1 und 2 direct genommen worden waren.

So klar nun und zusammenstimmend das Resultat der bisherigen Versuche war und so bestimmt sie der bisherigen Annahme von einer Natriumentziehung durch Hippursäure entgegen sprachen, so war doch noch ein Punkt aufzuklären, der ihnen entgegen stand. Es ist dies die That-sache, dass die Hippursäure in einer Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat reichlich sich auflöst, während sie in reinem Wasser schwer löslich ist. Diese erhöhte Löslichkeit kann man sich nur so denken, dass aus der schwer löslichen Hippursäure das leicht lösliche Natriumsalz entsteht. Wie kommt es nun aber dann, dass Abdusten doch wieder die ursprüngliche Säure und kein Hippurat giebt, und dass ebenso Aether die Hippursäure als freie Säure entzieht? — Um diesem interessanten Dilemma näher zu kommen, wurde Versuch

4. angestellt. Man wollte sehen, in welcher Menge sich Hippursäure in gewöhnlichem Natriumphosphat löst. Ist diese erhöhte Löslichkeit durch Natriumentziehung bedingt, so musste sie molekulare Gewichtsverhältnisse zeigen, und die aufgenommene Hippursäure, nach Abzug der einfach gelösten Menge, abhängig sein von der Menge des Natriumphosphates, das ihr geboten wird. Endlich müsste dann auch das Trinatriumphosphat auf sein Molekül doppelt so viel Hippursäure in Lösung bringen als das gewöhnliche Phosphat, da es um ein Na-Atom mehr enthält. Beides war in der That der Fall.

In 30 Cc. Wasser von 22°, welches 4,253 Grm. $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}_2$ + 12 H_2O enthielt, wurde Hippursäure partienweise eingesetzt, so lange sich davon löste. Zuletzt blieb Hippursäure am Boden des Gefässes, welche auch nach mehreren

Tagen und häufigem Umrühren nicht mehr in Lösung ging. Nach Abzug dieser auf dem Filter gesammelten Krystalle waren 2,1915 Grm. Hippursäure verbraucht worden. Wird nun ein Atom Natrium im Dinatriumhydrophosphat von der Hippursäure gebunden, so verlangt hier die Rechnung zur Bildung von $C_9NH_8NaO_3$ 2,1265 Grm. Hippursäure. Das Phosphat hatte nur um 0,065 Grm. mehr aufgenommen. Diese können auf Rechnung der 30 Cc. Wasser gebracht werden, welche für sich — nach Liebig — bei 0° 0,050 Grm. und bei 22° gewiss etwas mehr Hippursäure zu lösen vermögen.

Ein Versuch mit PO_4Na_3 ergab, dass von 0,7785 Grm. des trockenen Salzes 1,7105 Grm. Hippursäure aufgenommen wurden, während die Rechnung zur Bildung von 2 Molekülen C_9NH_8NaO 1,699 Grm. Hippursäure verlangt.

Es mag noch das Verhalten von Lösungen, welche auf 1 Molekül PO_4Na_2H 1 Molekül Hippursäure oder auf 1 Molekül PO_4Na_3 2 Moleküle Hippursäure enthalten, gegen unterschweifsgsaures Natron erwähnt werden, welches Salz Huppert¹⁾ als Erkennungsmittel anwendet, ob im Harn freie Säure vorhanden ist oder nicht. Diese Lösungen erzeugen nämlich in unterschweifsgsaurem Natron, selbst in der Wärme, höchstens eine schwache Trübung; während freie Hippursäure eine starke Schwefelausscheidung bewirkt.

Diese letzteren Versuche zeigen, dass dennoch chemische und nicht rein physikalische Wirkung es ist, welche die Löslichkeit der Hippursäure in den beiden Phosphaten bedingt. Jedenfalls enthält eine Natriumphosphatlösung, in die Hippursäure eingetragen worden ist, hippursaures Natrium, wenn es sich auch nicht durch Krystallisation erweisen lässt. Die Affinitäten, durch welche die Hippursäure den Natriumphosphaten Metall entzieht, sind keineswegs kräftiger Art; sie kehren sich sofort um, wenn man die Lösung eindampft (Versuch 1), oder wenn man sie mit Aether (Versuch 2), oder Alkohol (Versuch 3) schüttelt.

¹⁾ Archiv der Heilkunde 8, 354.

Man kann für unsere Gemische ebenso beweisen, dass sie freie Hippursäure und gewöhnliches Natriumphosphat, oder auch, dass sie Natriumhippurat und zwei Drittel saures Natriumphosphat enthalten. Beide Gemische befinden sich in einem Zustand labilen Gleichgewichts, indem bald die einen Affinitäten, bald die anderen sich geltend machen.

Offenbar finden ähnliche Verhältnisse auch beim Harn statt und es war zu erwarten, dass, wenn Aether die Hippursäure selbst alkalischen Flüssigkeiten zu entziehen vermag, dies um so eher beim sauren Harn geschehen wird. Wurde saurer Morgenharn, von dem man einen Theil des Wassers durch Ausfrieren mittelst einer Kältemischung entfernt hatte, mit Aether geschüttelt, dieser abgehoben und destillirt; so erhielt man einen stark sauren Rückstand, der in Wasser aufgenommen, mit etwas Thierkohle entfärbt und heiß filtrirt wurde. Der rothbraune, zum Theil aus Nadeln bestehende Rückstand wog 0,127 Grm. und wurde mittelst der Nitrobenzolreaction als Hippursäure erkannt: ein Theil davon, mit concentrirter Salpetersäure abgedampft und in der Eprouvette erhitzt, entwickelte einen durchdringenden Bittermandelgeruch.

Man kann demnach daraus, dass durch blosse Behandlung mit Aether ohne Säurezusatz dem Harn Hippursäure entzogen wird, dennoch nicht folgern, dass diese Säure im freien Zustande darin vorhanden ist.

Die im Vorstehenden geschilderte Einwirkung von Hippursäure auf $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ liess vermuten, dass überhaupt jede in Wasser schwer lösliche Säure, sofern nur ihr Alkalisalz löslicher ist, bei Gegenwart von Natriumphosphat eine vermehrte Löslichkeit zeigen werde. Von der Harnsäure ist dies längst bekannt, doch fand ich dies beispielsweise auch bei der Benzoësäure bestätigt. Beide Säuren zeigen ein der Hippursäure ganz analoges Verhalten. Sie lösen sich in $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ in einer dem Natriumbenzoat ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$) und dem sauren Natriumurat ($\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_3\text{NaO}_3$) entsprechenden Menge, und es hängt begreiflicher Weise nur von dem

Gehalte an Phosphat ab, wie viel von obigen Säuren aufgenommen wird.

Auch diese Lösungen mit Benzoösäure oder Harnsäure reagiren sauer; nur zeigt die Lösung der Harnsäure in $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ — heiss bereitet — keine so stark saure Reaction wie die der Benzoösäure und der Hippursäure, und eine noch geringere in kalt bereiteter Lösung.

Die Analogie der Benzoösäure und Harnsäure mit der Hippursäure findet sich ferner auch darin, dass sie in PO_4Na_3 in doppelt so grosser Menge löslich sind als in der äquivalenten Menge $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$.

Beim Eindampfen erhält man auch hier — mag die Lösung ursprünglich mit je 1 Molekül Benzoösäure (Harnsäure) und gewöhnlichem Natriumphosphat, oder mit je einem Molekül Natriumbenzoat (saurem Natriumurat) und zwei Dritteln saurem Natriumphosphat bereitet worden sein — immer zuerst die organische Säure und dann gewöhnliches Natriumphosphat. Doch konnte man bei der Benzoösäure schon eine geringe Menge zwei Drittel saures Phosphat in der letzten Mutterlauge auffinden, nachdem sich aus derselben vorher grosse Mengen $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ ausgeschieden hatten. Dem entsprechend musste sich auch etwas Natriumbenzoat ausgeschieden haben.

Noch etwas beständiger gestaltet sich das Natriumsalz bei der Harnsäure; hier erhält man schon mehr davon, aber immer noch neben überschüssiger Harnsäure. Die Menge des ausgeschiedenen Natriumsalzes scheint mit seiner Schwerlöslichkeit zuzunehmen, indem dasselbe, schon aus verdünnter Lösung herausfallend, in diesem Zustande weniger geeignet ist, sich zu Säure und Phosphat zurückzubilden.

Endlich konnte an der Benzoösäure auch das Verhalten gegen Alkohol und Aether geprüft werden. Auch hier entzog Aether dieselbe einem Gemisch von gleichen Molekülen Benzoösäure und $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$. Dasselbe geschah mit Weingeist bei einem Gemisch von gleichen Molekülen Natriumbenzoat und PO_4NaH_2 , trotzdem der Weingeist, welcher bei weitem kein so gutes Lösungsmittel für

benzoösaures wie für hippursaures Natrium ist, in grossem Ueberschuss angewendet worden war: der Weingeist nahm die Säure auf, und die ungelöst zurückgelassenen Krystalle waren gewöhnliches Natriumphosphat.

Es verhält sich also das zweite, beziehungsweise auch das dritte Natriumatom im Phosphat gegen Hippursäure, Benzoösäure, Harnsäure und wahrscheinlich überhaupt gegen schwächere organische Säuren ähnlich einem freien Alkali; doch wird der Gleichgewichtszustand der beiden so entstandenen Salze schon durch geringfügige äussere Veränderungen gestört, indem wieder Säure und $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, beziehungsweise PO_4Na_3 , zurückgebildet wird.

Innsbruck, Januar 1874.

Ueber die Entleuchtung der Flammen durch Stickstoff und andere Gase;

von

W. Stein.

C. Knapp, welcher in diesem Journal [2] 1, 425 Versuche über die Entleuchtung der Gasflamme durch Stickstoff und andere indifferente Gase veröffentlicht hat, lässt es unentschieden, welchen Antheil „die grosse Abkühlung der Flamme“ und welchen die Verdünnung des Gases daran habe. Da die Entleuchtung in engster Beziehung zu der von mir kürzlich besprochenen Ursache des Leuchtens steht, so erlaube ich mir, im Folgenden einige Mittheilungen darüber zu machen.

Was zuerst die Abkühlung der Flamme durch Zuführung eines fremden Gases betrifft, so darf man nicht vergessen, dass bei der bloßen Abschätzung der Temperatur

einer nicht leuchtenden Flamme ein Irrthum ebenso leicht möglich, als verzeihlich ist, da wir daran gewöhnt sind, das Leuchten als Maassstab für die Temperatur zu gebrauchen. Will man daher ein genügendes Urtheil erlangen, so ist man auf Versuche und Berechnungen angewiesen. Von vornherein durfte nun im vorliegenden Falle angenommen werden, dass eine entleuchtete Flamme doch mindestens noch die Entzündungstemperatur des Leuchtgases, d. h. Rothglühhitze besitzen müsse. Dies hat sich auch bei allen von mir geprüften, durch Stickstoff u. s. w. entleuchteten Flamme bestätigt, denn in jeder derselben, kam ein hineingehaltener Platindraht ins Glühen. Um aber die Temperatur genauer durch Rechnung finden zu können, war es nöthig die Mengen von Stickstoff u. s. w., welche zur Entleuchtung erforderlich sind, festzustellen.

Dazu wurden zwei Experimentirgasuhren von gleichmässigem Gange benutzt und bei allen Versuchen besonders darauf geachtet, dass die Gase nicht durch Luft verunreinigt waren, dass sie unter möglichst gleichem Drucke ausströmten und vor ihrem Eintritt in den Brenner sich vollständig mischten. Das Leuchtgas wurde jedesmal zuerst allein entzündet und dann das zweite Gas bis zur eben eintretenden Entleuchtung zugelassen, was man möglichst genau zu erkennen bemüht war, indem man in einem schwach erleuchteten Zimmer arbeitete und die Flamme gegen einen dunklen Hintergrund beobachtete. Sobald die Entleuchtung eingetreten war, wurde an beiden Uhren das pro Minute durchgehende Gas abgelesen und die Beobachtung in einzelnen Versuchen bis zu fünf Minuten fortgesetzt. Alle Versuche wurden nochmals wiederholt und aus den einzelnen gut übereinstimmenden Resultaten das Mittel genommen. Um den Einfluss der umgebenden Luft auf die Entleuchtung möglichst zu schwächen, wurde für eine Reihe von Versuchen ein Brönner'scher Sparbrenner (Flachbrenner) und für eine andere ein Bunsenbrenner mit Luftabschluss benutzt, da Knapp mit einem solchen gearbeitet zu haben scheint. Das zu den Versuchen verwendete Leuchtgas hatte im Mittel ein spec. Gewicht von

0,4 bei 20° und diese Zahl wurde zur Berechnung der Gewichtsverhältnisse und spec. Gew. der Gemische benutzt.

Zuerst wurden zur Entleuchtung Stickstoff und Kohlensäure genommen und dazu erforderl

a) im Sparbrenner:

	Sticksto	Kohlensäure
für 1 Vol. Gas . . .	0,712	1,500 Vol.
für 1 Gewichtsth. Gas .	1,727	5,700 Gewichtsth.

b) im Bunsenbrenner:

für 1 Vol. Gas . . .	1,450	2,300 Vol.
für 1 Gewichtsth. Gas .	3,519	8,740 Gewichtsth.
Spec. Gew. d. Gemische	0,737	1,180

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die Flamme umgebende Luft einen um so bedeutenderen Einfluss auf die Entleuchtung ausübt, je geringer die Dicke der Flammenschicht ist und es scheint, als ob derselbe überdies in umgekehrtem Verhältniss zur spec. Dichte der Flammengase stehe. Bei den folgenden Temperaturberechnungen sind deshalb nur die Versuche mit dem Bunsenbrenner berücksichtigt und es ist denselben die Analyse eines Leuchtgases von Wunder (Polyt. Centralbl. 1860. S. 801) zu Grunde gelegt worden, da dasselbe, wie Vergleiche mit anderen Gasanalysen gezeigt hatten, die mittlere Zusammensetzung der Kohlengase, insbesondere mit Rücksicht auf den calorimetrischen Effekt repräsentirt.

Zusammensetzung.

	nach d. Vol.	nach Grm. pr. 10000 Ce.	Calorimetrischer Effekt ¹⁾ .
Elayl . . .	6,43	0,805 X 11858	= 9546 Calorien.
Grubengas .	36,45	2,008 X 13063	= 34070 "
Wasserstoff	51,29	0,460 X 34462	= 15840 "
Kohlenoxyd	4,45	0,557 X 2408	= 1338 "
Kohlensäure	1,08	0,212	—
Sauerstoff .	0,41	0,058	—
Stickstoff . .	1,41	0,177	—
		4,877	60794 Calorien.

¹⁾ Alle Berechnungen sind mit den Zahlen und nach den Grundsätzen ausgeführt, welche Bunsen in seinem Buche „Gasometrische Methoden“ aufgestellt hat.

Um aus dem calorimetrischen Effekt, d. h. der Gesamtwärme, W , die Temperatur zu finden, hat man sich zu erinnern, dass die erstere zum Theil verschwindet, indem sie in Kraft umgesetzt wird. Es ist dies der Theil, welcher spec. Wärme genannt wird, und seine Menge ist das Product aus der Anzahl der Atome, die er auseinander hält, d. h. der körperlichen Masse, m , in die von der Masseneinheit latent gemachte Wärmemenge c , daher $(c m)$. Die Temperatur t ist der übrig bleibende Theil der Gesamtwärme, welcher frei auf die Umgebung zu wirken im Stande ist; hiernach aber $W = (c m) t$. Man findet folglich t , wenn man W durch $(c m)$ dividirt. Da im vorliegenden Falle die Verbrennungsproducte die Träger der erzeugten Wärme sind, so stellt die Summe der Producte aus den einzelnen Gewichtsmengen der Verbrennungsproducte in die zugehörigen spec. Wärm'en $(c m)$ dar.

Die Verbrennungsproducte der obigen 4,877 Gas

		enthalten	
sind	wiegen	spec. Wärme.	
Stickstoff (incl. d. i. Gase vorhandenen)	$57,427 \times 0,244 = 14,012$		
Kohlensäure (incl. d. i. Gase vorhandenen)	$10,787 \times 0,2164 = 2,334$		
Wasserdampf	$11,043 \times 0,475 = 5,245$		
	<u>79,257</u>	<u>21,595</u>	

Die Verbrennungstemperatur des Gases (der pyrometrische Effekt) ist demgemäss $\frac{60794}{21,595} = 2815^{\circ}$.

Vermischt man ein solches Gas mit anderen indifferen'ten Gasen, so vergrössert sich der Divisor um das Product aus der Menge des zugemischten Gases. in die spec. Wärme desselben. Wäre dagegen das zugemischte Gas selbst brennbar, so würde selbstverständlich seine Verbrennungswärme zu der des Leuchtgases und die spec. Wärme seiner Verbrennungsproducte zu dem Divisor hinzuzufügen sein. Nach diesen Grundsätzen berechnet sich der pyrometrische Effekt für

die Stickstoffmischung unter b zu 2416°
die Kohlensäuremischung unter b zu 1977°

184 Stein: Ueber die Entleuchtung der Flammen

Da die Temperatur, bei welcher die Kohlenwasserstoffe eine Entmischung erleiden, nur schätzungsweise bekannt ist, so lässt sich noch nicht ohne Weiteres behaupten, dass die hier berechneten Temperaturen, wie hoch sie auch erscheinen mögen, dazu ausreichen. Die folgenden Versuche lassen indessen darüber keinen Zweifel:

1) Ueber der durch Stickstoff entleuchteten Flamme eines Strassenbrenners Nr. 1, welcher, wie Versuche mit Kohlensäure erwiesen hatten, mit dem Bunsenbrenner übereinstimmte), wurde eine Uförmig gebogene Glaskröhre erhitzt, welche in ihrem gebogenen Theile mit zerstossenem bleifreiem Weissglase gefüllt war, und mit diesem zusammen nur 2,130 Grm. wog, während Leuchtgas durch sie hindurch geleitet wurde. Nach circa 5 Minuten liess man den kleinen Apparat im Gasstrome erkalten und fand nun das zerstossene Glas durch abgelagerten Kohlenstoff geschwärzt.

Die Temperatur der entleuchteten Flamme hatte demnach zur Entmischung des Leuchtgases genügt.

2) Indirect musste sich dies auch nachweisen lassen, wenn man zur Entleuchtung ein brennbares Gas benutzte, was selbst nicht leuchtete und dessen pyrometrischer Effekt nicht niedriger war, als der des Leuchtgases. Ich wählte dazu Kohlenoxydgas, weil es eine dem Stickstoff fast gleiche Dichte besitzt und dadurch der Einfluss der verschiedenen Dichtheit des Gemisches auf die Entleuchtung eliminiert wurde.

Die Entleuchtung erfolgte und erforderte

a) im Sparbrenner.

auf 1 Vol. Leuchtgas . . . 0,900 Vol. Kohlenoxyd
auf 1 Gewichtsth. Leuchtgas 2,176

b) im Bunsenbrenner.

auf 1 Vol. Leuchtgas . . . 1,600 Vol. Kohlenoxyd
auf 1 Gewichtsth. Leuchtgas 3,868 Gewichtsth.
Spec. Gewicht des Gemisches 0,794
Verbrennungstemperatur . . 4001°.

Wenn nach alledem die Entleuchtung der Gasflamme durch fremde Gase unzweifelhaft nur Folge der Ver-

dünnung ist, so fragt es sich, in welcher Weise diese die Entmischung der Kohlenwasserstoffe verhindert. Man könnte an solche Fälle denken, wo chemische Reactionen durch Verdünnung aufgehoben oder für unsere Wahrnehmung unmerklich gemacht werden. Der chemische Pro-cess lässt sich ja ebenso gut, wie die Entmischung als ein Bewegungsvorgang auffassen; aber die Verhältnisse sind doch in beiden Fällen wesentlich verschieden. Bei der chemischen Reaction soll eine Bewegung eintreten, welche durch das indifferente Verdünnungsmittel abgeschwächt wird; bei der Entmischung dagegen durch Wärme nimmt das verdünnende Mittel an der Bewegung Theil. Dies bestätigte sich, als ich durch eine Verbrennungsrohre, in welcher sich Stückchen von weissem Meissner Porzellan befanden, ein nicht leuchtendes Gemisch von Leuchtgas und Stickstoff gehen liess, während die Röhre, wie bei einer Elementaranalyse erhitzt wurde. Auf den Porzellanstückchen zeigte sich nach beendigtem Versuche abgelagerter Russ.

Hiernach bleibt nur noch übrig, dem Sauerstoff der von Aussen in die Flamme eintretenden Luft die Entleuchtung zuzuschreiben.

Dafür spricht zunächst die Farbe der Flamme, welche der durch Luft entleuchteten Flamme des Bunsenbrenners gleicht, von der durch die Analyse, die Lunge mit dem Gase aus dem dunklen Kegel derselben angestellt hat, die Kohlenoxydverbrennung nachgewiesen ist, was übrigens auch directe Entleuchtungsversuche mit Luft bestätigen. Die Entleuchtung erforderte nämlich in mehreren, mit übereinstimmendem Resultate ausgeführten Versuchen im Bunsenbrenner auf 1 Vol. Gas 0,94 Vol. Luft und die Berechnung ergab, dass der Sauerstoff von 9800 Cc. Luft gerade hinreichte, um den in den Kohlenwasserstoffen von 10000 Cc. Leuchtgas enthaltenen Kohlenstoff, 2,195 Grm., in Kohlenoxyd überzuführen. Die Frage, welche möglicher Weise hier aufgeworfen werden könnte, warum denn nur der Koblenstoff allein von dem Sauerstoffe ergriffen werde, braucht wohl nicht mehr ausführlich erörtert zu werden,

nachdem Körsten bei eudiometrischen Versuchen beobachtet hat (Dies. Journ. 84, 26), dass, bei zur vollständigen Verbrennung ungenügender Menge von Sauerstoff „ehe ein Theilchen Wasserstoff verbrannte, aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrannt war“, und Landolt in seiner schönen Arbeit über die leuchtende Gasflamme schon darauf hingewiesen hat, dass der glühende Kohlenstoff in der Flamme Wasser zu Wasserstoff, und Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducire. Es ist daher schliesslich nur noch darauf hinzuweisen, durch welche Veranlassungen in die entleuchteten Flammen so viel Luft eindringt, um eine Kohlenoxydverbrennung zu Wege zu bringen. Ich nenne deren zwei, die jedenfalls die Hauptquelle spielen: die Adhäsion und den Wechsel der Temperaturen im Innern der Flamme. Mit Adhäsion will ich die zusammengesetzte Wirkung bezeichnen, welche durch Adhäsion im engeren Sinne und durch die Verschiedenheit in den spec. Dichten des Leuchtgases und der Luft hervorgebracht wird. Das ausströmende Gas setzt durch Adhäsion die umgebende Luft in Bewegung und diese Bewegung, welche eine Vermischung von Luft und Gas zur Folge hat, ist um so grösser, je schneller die Bewegung des Gassstromes. Es dringt, mit anderen Worten, eine um so grössere Menge Luft in das Gas, je schneller seine Bewegung ist. Die Verschiedenheit der spec. Dichten zwischen Leuchtgas und Luft wirkt durch die Druckdifferenz. Je weniger dicht das Gas und j. höher die Gassäule ist, mit um so grösserer Kraft drückt die Luft auf das Gas und mischt sich mit demselben, wie dies ganz deutlich an den oben angeführten Mischungen im Vergleich mit deren spec. Dictheit zu ersehen ist. Auch hierdurch erhöht die grössere Schnelligkeit, mit welcher das Gas aus dem Brenner strömt, die Wirkung, weil dadurch jeden Augenblick ein höher aufsteigender Gasstrahl in die Luft geschickt wird. Wie wirksam diese beiden Umstände sind, lehrt uns am deutlichsten der Bunsenbrenner, in welchen nach der Analyse des Gasgemisches aus dem dunklen Kegel der Bunsenflamme durch Lunge auf 1 Vol. Gas über 2 Vol. Luft nur durch Adhäsion und Druckdifferenz

einströmen. Achnlich wie die Röhre des Bunsenbrenners, wenn auch schwächer, muss jedes Zugglas wirken; noch schwächer wird freilich die Wirkung bei der freien Flamme sein. Fehlen kann sie aber auch da nicht ganz.

Der Verbrennungsprocess erzeugt Producte, welche bei gewöhnlicher Temperatur das achtfache Volumen des ursprünglichen Gases einnehmen, als z. B. von 10000 Ce. des obigen Gases:

Stickstoff	57,427	Grm.	=	63102	Ce.
Kohlensäure	10,787	Grm.	=	5486	Ce.
Wasserdampf	11,048	Grm.	=	13735	Ce.
				82923	Ce.

und auf die Verbrennungstemperatur erhitzt, verdoppeln sie noch ihr Volumen. Nun besitzen sie aber ein mittleres spec. Gewicht von 0,932 und folglich bei der Verbrennungstemperatur ein solches von 0,466, d. h. die spec. Dichte der Flamme bleibt fast unverändert die des Leuchtgases. Die Verbrennungstemperatur an sich schafft daher nur eine höhere Gassäule und mit dieser eine grössere Druckdifferenz, deren Effekt überdies noch dadurch abgeschwächt wird, dass nicht das ganze, oben berechnete Gasvolumen gleichzeitig die Temperatur von 2815° besitzt und die umgebende Luft selbst an der Erhitzung Theil nimmt, folglich an Dichte einbüsst.

Am wirksamsten dürfte vielmehr die durch das Nachdringen des kalten Gases sich jeden Augenblick wiederholende, stellenweise Abkühlung der Gase im Innern der Flamme sein. Denn, wenn hierdurch, wie man voraussetzen darf, an der betreffenden Stelle eine Art Vacuum entsteht, so wird dadurch die äussere Luft, wie durch eine Luftpumpe ins Innere der Flamme hineingesaugt.

Diese Betrachtungen lassen die Möglichkeit einsehen, dass in das Innere einer entleuchteten Flamme so viel Luft gelangen kann, um den gesamten an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff des gemischten Gases zu Kohlenoxyd zu verbrennen, um so mehr als die Berechnung ergiebt, dass die dazu erforderliche Luftmenge keineswegs gross ist.

1000 Cc.	enth. Grm.	Kohlenst.	brauchen Cc. Luft.
Stickstoffmischung	a.	0,1282	573,1
	b	0,0895	399,8
Kohlensäuremischung	a.	0,0878	392,5
	b.	0,0665	293,7
Kohlenoxydmischung	a.	0,1155	516,4
	b.	0,0691	308,9

Dresden, Februar 1874.

Ueber den Nachweis von Aloë und ähnlichen Bitterstoffen;

von

O. Bach.

Durch den Geheimmittelhandel, der trotz aller Verbote von Seiten der Medicinalpolizei immer mehr an Umfang und Bedeutung gewinnt, wird eine nicht unerhebliche Menge der Gesundheit geradezu schädlicher Stoffe unter den verschiedenartigsten Namen unter das Publikum gebracht, und gar oft hat der Genuss der als Heilmittel gepriesenen Geheimmittel eine der gehofften gerade entgegengesetzte Wirkung gehabt. Wenn schon in der neueren Zeit sich einige Gelehrte, namentlich Hager, Jacobson und Wittstein das Verdienst erworben haben, möglichst alle im Publikum bekannt werdenden Geheimmittel chemisch zu untersuchen und die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, so ist doch bis jetzt noch kein Weg bekannt geworden, um z. B. in gerichtlichen Fällen in den noch vorhandenen Resten von Medicamenten oder im Mageninhalt u. s. w. derartige Drastica, aus deren Gemengen gewöhnlich diese Art von Heilmitteln besteht, mit der bei derartigen Untersuchungen verlangten Schärfe nachzuweisen und von einander zu trennen. Bei Gelegenheit der Analyse mehrerer Geheimmittel habe ich durch eine Reihe von Versuchen einen Weg gefunden, auf dem man qualitativ, theilweise sogar quantitativ einige der ge-

wöhnlichen in derartigen Medicamenten enthaltenen Stoffe nachweisen und bestimmen kann. Dragnetorff, der in seinem Buche: „Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften“ auch des Nachweises einiger Bitterstoffe Erwähnung thut, giebt nach einigen Reactionen der einzelnen Stoffe den Rath, in dergleichen Fällen die Identität des gefundenen Stoffes mit einer Probe der reinen Drogue durch Controlversuche darzuthun, da im Ganzen auf diesem Gebiete der analytischen Chemie äusserst wenig gearbeitet worden ist. Ganz ebenso sagt Sonnenschein in seinem „Handbuch der gerichtlichen Chemie“, dass es bei den wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Stoffe vorläufig noch nicht möglich ist, die einzelnen Stoffe von einander zu trennen.

Gewöhnlich bestehen derartige Medicamente aus Gemengen von aus unwirksamen Kräutern, Früchten u. s. w. bereiteten Extracten mit den sogenannten Bitterstoffen: Aloë, Coloquinten, Wermuth, Enzian, Lärchenschwamm, Scammonium und Jalapenharz, und habe ich auf die Nachweisung vorstehender Körper bis jetzt meine Untersuchungen erstreckt. Es galt vorerst, das Verhalten der einzelnen Stoffe gegen Lösungsmittel, sowie das verschie- dene Verhalten gegen dieselben Reagentien zu untersuchen. Hierbei stellte sich heraus, dass die wirksamen Bestandtheile der Aloë, der Coloquinten, des Wermuth und des Enzian im Wasser löslich sind, während die der übrigen ungelöst bleiben. Von diesen in Wasser unlöslichen sind in Aether: Lärchenschwamm und Scammonium löslich, während Jalapenharz ungelöst bleibt.

Aloë in wässriger Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen voluminösen gelben Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul, zu wässriger Aloëlösung gebracht, bringt erst nach längerem Stehen einen missfarbenen, pulverigen Niederschlag hervor. -- Der wässrige Auszug der Coloquinten giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sofort einen flockigen Niederschlag, der bei län- gerem Stehen grau wird und sich beim Kochen zusammenballt. Wird dieser Niederschlag in verdünnter Sal-

petersäure gelöst und behufs Entfernung des Quecksilbers mit Ammoniak versetzt, so erhält man ein goldgelbes Filtrat, welches zur Trockne verdampft unlöslich in Essigsäure ist, sich aber in concentrirter Schwefelsäure, zumal bei gelindem Erwärmen hochroth löst und mit Fröhde'schem Reagens (conc. Schwefelsäure in 1 Ce. 0,001 Molybdäns. Natron) kirschroth gefärbt erscheint. Wermuth ist in Wasser mit brauner Farbe löslich, giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schmutzigen Niederschlag, der sich beim Kochen grau färbt. Mit Bleiessig erhält man einen braungelben, mit essigsaurem Baryt einen braunen Niederschlag. Concentrirtre Schwefelsäure färbt Wermuth braun, Fröhde's Reagens anfangs ebenfalls braun, dann aber grün, endlich violett werdend. — Enzian giebt mit Wasser behandelt eine gelbliche opalisirende Flüssigkeit, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erst nach längerem Stehen sehr wenig pulverigen Niederschlag; mit essigsaurem Baryt aus ammoniakalischer Lösung einen flockigen Niederschlag, welcher mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eine gelbe, mit Kalilauge eine schön goldgelbe Lösung giebt. — Der harzige Bestandtheil des Lärchenschwammes ist ausser in Alkohol in heissem Wasser theilweise löslich, indem er damit eine opalisirende Flüssigkeit bildet. Auch ist er löslich in wässriger Sodalösung, aus welcher er durch Zusatz von Säuren wieder gefällt wird. In concentrirter Salpetersäure ist er selbst beim Erwärmen nicht löslich. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird er orangefarben gelöst, beim Erwärmen eine braune Farbe annehmend. Setzt man zu dieser Lösung Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit entfärbt und farblose Flocken scheiden sich aus. — Scammonium ist schwer löslich in Aether unter Abscheidung von weissen Flocken, leicht löslich in Alkohol, mit grünlich gelber Farbe, unlöslich in wässriger Sodalösung, nicht löslich in concentrirter Salpetersäure, sondern darin zu einer gelben Masse aufquellend, dagegen löst es sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, anfangs eine orangefarbene, bei längerem Stehen kirschroth werdende Lösung bildend — Jalapen-

harz ist unlöslich in Wasser und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine anfangs braune Lösung, welche sich nach einiger Zeit blutroth färbt und dabei in hohem Grade den dem Jalapenharze eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt. —

Will man nun irgend ein Medicament, Likör, Es-
senz u. s. w., in dem die Gegenwart obengenannter Stoffe
vermuthet wird, untersuchen, so extrahirt man die zuvor
zur Trockne verdampfte Flüssigkeit mit Alkohol, welcher
sämmtliche Stoffe aufnehmen würde. Die erhaltene Lö-
sung verdunstet man (am besten unter Zusatz von Sand)
auf dem Wasserbade zur Trockne. Der erhaltene trockene
Rückstand wird dann, nachdem er zuvor pulverisiert, mit
kaltem Wasser behandelt. Hierbei gehen die wirksamen
Bestandtheile von Aloë, Coloquinten, Wermuth und En-
zian in Lösung. Wird vom Wasser nichts mehr auf-
genommen, so engt man die erhaltene mehr oder weniger
gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und versetzt
in der Kälte mit einer Lösung von salpetersaurem Queck-
silberoxydul im Ueberschuss: Coloquinten und Wermuth
fallen sofort a's voluminöse Niederschläge aus. Man
filtrirt dieselber schnell ab, wäscht aus und löst den
Niederschlag in verdünnter Salpetersäure (durch Erhitzen
kann man die Lösung beschleunigen.) Bei Gegenwart von
Coloquinten bleiben in der gelbgefärbten Flüssigkeit un-
lösliche Flocken. Ist dagegen gleichzeitig Wermuth zu-
gegen, so erscheint die Lösung braun und die Flocken
sind nicht gut wahrzunehmen. Man behandelt deshalb
die saure Lösung mit überschüssigem Ammoniak, welches
das Quecksilber fällt, dagegen Coloquinten und Wermuth
löst. Man filtrirt und erhält bei Gegenwart von Colo-
quinten ein schön gelbes, bei Gegenwart von Wermuth
oder beiden zusammen ein braunes Filtrat. Man dampft
dasselbe zur Trockne ein und behandelt es noch warm
auf dem Wasserbade mit Essigsäure. In Lösung geht
Wermuth, während Coloquinten ungelöst zurückbleiben.
Letztere geben nun mit concentrirter Schwefelsäure eine
hochrothe, mit Fröhde'schem Reagens eine kirschothe

gefärzte Lösung. Die essigsaure Lösung giebt zur Trockne verdampft einen gelb-braunen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer braun-gelben Flüssigkeit löst und mit Fröhde'schem Reagens eine anfangs braune beim Rühren grüne und endlich violett werdende Lösung giebt. In der vom Quecksilberniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kann Aloë und Enzian enthalten sein. Um die Gegenwart eines dieser Stoffe oder beider dazuthun, wird mit Ammoniak das Quecksilber ausg. fällt und die Flüssigkeit mit einer concentrirten wässrige Lösung von essigsaurem Baryt versetzt. Entsteht ein Niederschlag, ist Enzian zugegen; erscheint dagegen die Flüssigkeit orange-roth gefärbt, so deutet dies auf Gegenwart von Aloë. Man verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, verdunstet denselben und behandelt den so gewonnenen Rückstand mit Salpetersäure in der Wärme. Die erhaltene gelbrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und giebt in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von Kali und Traubenzucker eine blutrothe Lösung bei Gegenwart von Aloë. Den auf Zusatz von essigsaurem Baryt erhaltenen Niederschlag, welcher Enzian enthält, extrahirt man gleichfalls mit Alkohol, verdunstet die erhaltene Lösung und behandelt entweder mit concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure, in der er sich gelb, oder mit Kalilauge, in der er sich schön goldgelb löst. — Der beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Wasser erhaltene Rückstand kann die harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes, des Scammonium, sowie der Jalape enthalten. Zur Trennung dieser behandelt man den vorhandenen Rückstand mit Aether. In Lösung gehen Lärchenschwamm und Scammonium. Man verdampft zur Trockne und behandelt den erhaltenen Rückstand mit wässriger Sodalösung in der Wärme. Wenn Scammonium vorhanden ist, so bleibt ein Rückstand, welcher in Salpetersäure zu einer gelben Masse aufquillt, in concentrirter Schwefelsäure aber sich orange-farben löst und beim Stehen eine blutrothe Farbe annimmt. In der Sodalösung kann der harzige Bestandtheil

des Lerchenschwammes gelöst sein. Durch Versetzen mit einer Säure fällt man das etwa gelöste Harz wieder aus, und prüft mit Salpetersäure, in der es unlöslich ist, während es sich in concentrirter Schwefelsäure orangefarben löst. — Schliesslich verbleibt als in Aether und Wasser unlöslicher Rückstand Jalapenharz, elches daran erkannt wird, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine anfangs braune, nach einiger Zeit sich blutroth färbende Lösung bildet, welche den dem Jalapenharze eigenthümlichen aromatischen Geruch sehr stark zeigt.

Ueber Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten Palladiumbleches;

von

Rud. Boettger in Frankfurt a. M.

Die im Jahre 1869 von Graham entdeckte höchst interessante Thatsache, dass metallisches Palladium, wenn dasselbe in einer Volta'schen Batterie als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers eine Zeit lang funktionirt hatte, den an ihm auftretenden Wasserstoff in grosser Menge absorbiert und verdichtet, machte damals bei Physikern sowohl wie bei Chemikern ein wohlverdientes Aufsehen. Aber so folgereich diese Entdeckung auch für die Wissenschaft zu werden versprach, so sahen sich doch bis jetzt nur einige wenige Gelehrte veranlasst, die Versuche Graham's weiter fortzuführen. Ausser Raoult, welcher fand, dass auch dem porösen Nickel wenn gleich in etwas geringerem Grade, bei gleicher Behandlung, die Eigenschaft zukomme, Wasserstoff in sich aufzunehmen, und Saytzeff, dessen Arbeit über die Einwirkung des von Palladium absorbierten Wasserstoffs auf einige organische Verbindungen interessante Thatsachen

194 Boettger: Ueb. Aufbewahr. u. Eigensch. eines auf geliefert, glaube ich, und zwar früher noch als die genannten, theils auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck und Rostock, theils in den von unserem physikalischen Vereine herausgegebenen Jahresberichten, der einzige gewesen zu sein, der seine Erfahrungen über diesen Gegenstand in die Oeffentlichkeit hat gelangen lassen. Da die gedruckten Berichte jener Naturforscherversammlungen indess von verhältnissmäßig nur Wenigen gelesen und auch die Jahresberichte unseres physikalischen Vereins nicht in Jedermann's Hände gelangen, so mag es gekommen sein, dass selbst in der Arbeit Saytzeff's meiner bereits früher gemachten Erfahrungen mit keiner Silbe Erwähnung geschehen¹⁾). Diess gibt mir nun Veranlassung, hier noch einmal und zwar etwas ausführlicher, als es bisher geschehen, auf diese meine Beobachtungen zurückzukommen, einertheils um einige darin später als Irrthümer sich zu erkennen gegebene Fakta zu berichtigen, anderntheils um einige neue von mir aufgefundene interessante Thatsachen jenen früheren anzureihen.

Unter meinen früheren, bei ungünstigen Verhältnissen, namentlich in Ermangelung geeigneter kostbarer Palladiumbleche, angestellten Versuchen, befindet sich eine Angabe, dass Palladium für sich schon, ohne mit Wasserstoff beladen zu sein, reducirende Eigenschaften auf gewisse Salzsolutionen zu erkennen gebe; dies hat sich nicht bestätigt. Dieser Irrthum entstand dadurch, dass ich ein dickes Palladiumblech, welches mir schon oftmals zur Absorption von Wasserstoff bei der Elektrolyse des Wassers als Kathode gedient hatte, glaubte durch schwaches Er-

¹⁾ Herr Saytzeff hat jene Versuche auf meine Veranlassung in meinem Laboratorium ausgeführt, ohne von den Versuchen Boettger's Kenntniss zu haben. Auch mir waren letztere unbekannt geblieben, obgleich mir die Berichte des Frankfurter physikalischen Vereins regelmässig alle Jahre zugehen. — Werthvolle neue chemische Beobachtungen sollten nicht bloss in den Berichten der Naturforscher-Versammlungen, die kaum gelesen werden, noch auch allein in den Jahresberichten naturwissenschaftlicher Vereine, wo man sie leicht übersieht, veröffentlicht werden.

hitzen seines Wasserstoffes gänzlich berauben zu können. In der That stellte sich auch heraus, dass dem besagten mit Wasserstoff geladenen Palladiumbleche, wenn es so weit erhitzt wurde, dass aufgetropftes Wasser ein starkes Zischen verursachte, immer noch die Eigenschaft inne wohnte, 'nach 10 Minuten langem Einlegen in eine verdünnte Ferrideyankaliumlösung (1 Decigrm. Ferrideyankalium in 100 Grm. Wasser), diese theilweise in Ferrocyanalium überzuführen, woraus ich glaubte folgern zu sollen, dass dem Palladium an sich diese reducirende Wirkung eigen sein müsse. Später von mir angestellte Versuche haben indess gelehrt, dass ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech nur nach längerem Glühen bis zur Rothglühhitze seines aufgenommenen Wasserstoffes gänzlich beraubt werden kann. Unter den von mir auf die Eigenschaft geprüften Metallen, gewisse Salzlösungen, insbesondere eine verdünnte Lösung von Ferrideyankalium, von schwefelsaurem Eisenoxyd und von Kalinitrat, nach viertelstündigem Verweilen darin, zu reduciren, hat sich demnach das Palladium an sich unwirksam gezeigt, dagegen ist dem Arsen, Thallium, Magnesium, Antimon und Tellur diese Eigenschaft in mehr oder weniger hohem Grade zuzuschreiben.

Palladium und Nickel haben, meinen Beobachtungen zufolge, nicht allein die Eigenschaft, bei der Elektrolyse des Wassers, als Kathode functionirend, sich mit nascirendem Wasserstoff zu beladen, sondern ein auf galvanoplastischem Wege gewonnenes dünnes Kobaltblech und, wenngleich in einem sehr geringen Grade, auch das reine Zinn habe ich gleichfalls auf diese Weise mit Wasserstoff beladen können; dagegen verhielten sich folgende Metalle völlig indifferent, d. h. vermochten keinen Wasserstoff in sich zu verdichten: Cadmium, Zink, Aluminium, Kupfer, Indium, Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Gold, Uran, Osmium, Platin, Chrom, wie auch Silicium.

Palladium, Nickel, Kobalt und Zinn erweisen sich nicht blos bei ihrer Behandlung mit einer Batterie, als Kathode functionirend, zur Wasserstoffaufnahme geeignet, sondern

196 Boettger: Ueb. Aufbewahr. u. Eigensch. eines anf

es lässt sich mit ihnen schon eine schwache reducirende Wirkung beim Einlegen in eine Ferridcyankaliumlösung erzielen, wenn sie mit einem Aluminiumdraht umwickelt, d. h. zu einem einfachen Volta'schen Element combinirt, ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang in angesäuertem Wasser (einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser) gestanden hatten.

Bereits früher schon habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass wenn man das als Kathode dienende Palladiumblech auf galvanischem Wege zuvor mit locker aufsitzendem sogenannten Palladiumschwarz (um eine grössere Oberfläche zu erzielen) bekleidet¹⁾, man im Stande sei, dasselbe in einer weit kürzeren Zeit mit Wasserstoff zu sättigen, als ein blankes Palladiumblech. Drei \square Centimeter grosse und circa $\frac{1}{2}$ bis 1 Millimeter dicke Palladiumbleche haben vorzugsweise zu allen meinen Versuchen gedient.

Wenn ein so mit seiner höchst wirksamen Oberfläche vorderichtetes Palladiumblech während eines circa $\frac{1}{2}$ stündigen Geschlossenseins einer aus zwei stark geladenen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie als Kathode gedient hat und mit Wasserstoff so zu sagen übersättigt ist, so entwickelt dasselbe, nachdem es behende aus dem angesäuerten Wasser der Zersetzungszelle herausgehoben und schnell mit zartem Fliesspapier abgetrocknet wird, in wenig Augenblicken eine fast bis zum Glühen sich steigernde Hitze. Umwickelt man daher das aus dem angesäuerten Wasser gezogene, mit destillirtem Wasser abgespülte und hierauf sorgfältig abgetrocknete Blech ohne Zeitverlust recht fest mit etwas Schiesswolle, so sieht man letztere nach Verlauf von wenigen Secunden explodiren und das Blech 5 bis 10 Secunden lang mit einer ganz schwach leuchtenden Flamme brennen. Ein 1 Mm. dickes Bleck, welches im unpräparirten Zustande mit der Hand nicht zu biegen war, krümmt sich dennoch, als Ka-

¹⁾ Zu diesem Zwecke pflege ich eine etwas concentrirte Lösung von Chlorpalladium zu benutzen, und um keinen unnöthigen Verlust an Palladium zu erleiden, als Anode, statt einer Palladiumplatte, eine dünne Platte Retortenkohle in Anwendung zu bringen.

thode angewandt, während der Elektrolyse des angesäuer-ten Wassers, ziemlich stark und erscheint nach erfolgtem Selbsterhitzen in einem noch weit gekrümmteren Zustande; ja nach mehrmaligem Gebrauche dieser Art spaltet es sich in den meisten Fällen der ganzen Länge nach auf der schmalen Breitseite und zerklüftet endlich förmlich.

Da meinen früheren Beobachtungen zufolge reiner ab-soluter Aether die Eigenschaft hat, den von einem mit Palladiumschwarz überzogenen Palladiumbleche absorbierten Wasserstoff in verhältnismässig kurzer Zeit daraus gas-förmig wieder in Freiheit treten zu lassen, so glaubte ich anfangs, auf diese Weise ein einfaches Mittel entdeckt zu haben, den vom Palladium absorbierten Wasserstoff vol-umetrisch bestimmen zu können. Ich habe indess jetzt ge-funden, dass nur ein Theil dieses absorbierten Wasser-stoffes, und zwar ziemlich stürmisch in Glasbläschen sich entwickelt, dass diese Entwicklung nach und nach schwächer wird und schliesslich gänzlich aufhört, obwohl die Palladiumplatte noch eine ganz bedeutende Menge Wasserstoff in sich eingeschlossen ent-hält. Die bereits angesammelte Gasmenge nimmt, wenn man den Versuch in einem Messcylinder angestellt hat, im Laufe der Zeit an Volumen ab. Ob, was sehr wahr-scheinlich ist, durch diese vom Aether erfolgte Aufnahme activen Wasserstoffes die Constitution des Aethers ver-ändert, ob derselbe desoxydirt und demnach eine neue Verbindung gebildet werde, glaubte ich früherhin einst-weilen dahin gestellt sein lassen zu müssen. Es hat in der That alten Anschein, als ob aus dem Aether theilweise Aethylen gebildet werde, welches bekanntlich in Aether etwas löslich ist. Ich schliesse dies daraus, dass das aus einer feinen Oeffnung ausströmende, nach erfolgter Absorp-tion rückständige Gas beim Anzünden mit einer intensiv gelblichweissen Flamme brennt, während doch bekanntlich reines Wasserstoffgas eine ungefärbte, kaum sichtbare Flamme bildet. Beladet man statt eines mit Palladium-schwarz überzogenen Palladiumbleches einen ganz blan-ken Streifen besagten Metalles mit elektrolytisch ge-

wonnenem Wasserstoff, so bemerkte man beim Einlegen desselben in Aether kein Entweichen von aufgenommenem Wasserstoff.

Im Besitze einer von Graham selbst geprägten und mit Wasserstoff geladenen kleinen, auf der Vorderseite mit dem Brustbilde der Königin Victoria und auf der Rückseite mit der Umschrift „Palladium-Hydrogenum“ versehenen Palladiummünze, von welcher nur sehr wenige, vorzugsweise an seine näheren Freunde gelangte Exemplare vertheilt worden, konnte ich nicht unterlassen, zu prüfen, ob nach zweijährigem Aufbewahren in meinem Portemonnaie dieselbe noch Wasserstoff enthalte und reducirende Eigenschaften wie früherhin zu erkennen geben werde. Weder beim Einlegen derselben in eine verdünnte Lösung von Ferricyankalium, noch in eine Auflösung von Kalinitrat liess sich, selbst nach einer Andauer von einer reichlichen Viertelstunde, das geringste Reductionsvermögen derselben mehr wahrnehmen, sie hatte sonach in Folge ihrer Aufbewahrung in freier Luft, resp. in meinem Portemonnaie, ihren ganzen ursprünglichen Gehalt an Wasserstoff verloren. Da nun ein mit Palladiumschwarz überzogenes, gleichfalls mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech fast momentan, wie oben bereits erwähnt, den aufgenommenen Wasserstoff, unter starkem Erglühen, an die atmosphärische Luft abgibt, so wollte ich nicht unversucht lassen, zu prüfen, ob sich der Wasserstoffgehalt eines solchen Palladiumbleches auf irgend eine Weise, vor dem Zutritt der Luft geschützt, vielleicht in einer sauerstofffreien Flüssigkeit möchte erhalten, resp. aufbewahren lassen. Es ist mir dies vollkommen gelungen. Ein mit Palladiumschwarz bekleidetes und mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff stark geladenes Palladiumblech in von atmosphärischer Luft durch längeres Kochen befreites destillirtes Wasser oder in absoluten Alkohol oder Aether gebracht, entwickelt anfangs in stürmisch aufsteigenden Gasbläschen seinen im Ueberschuss aufgenommenen Wasserstoff, die Gasentwickelung lässt in einiger Zeit mehr und mehr nach und schliesslich (etwa nach

Verlauf von einer Viertel- oder Halbenstunde) hört sie gänzlich auf. Bewahrt man nun ein solches, seines überschüssigen Wasserstoffes beraubtes Palladiumblech, vor dem Zutritt von atmosphärischer Luft geschützt, innerhalb einer dieser drei genannten Flüssigkeiten auf, so lassen sich mit demselben, meinen neuesten Beobachtungen zufolge, sowohl alle die vorhin genannten Reductionerscheinungen mit einer Auflösung von Ferrideyankalium, Kalinitrat u. s. w., als auch nach erfolgtem Abtrocknen und behendem Umgewickeln desselben mit Schiesswolle, innerhalb 1 bis 2 Minuten das Erlühen und flammende Brennen des Bleches zu Wege bringen. Bis jetzt habe ich solche mit Wasserstoff beladene Palladiumbleche 8 Tage lang unter zuvor durch längeres Kochen von seinem Luftgehalte befreitem Wasser, desgleichen unter absolutem Alkohol und Aether aufbewahrt und in ihrem erregten Zustande nach Ablauf dieser Zeit noch nicht die mindeste Abnahme wahrnehmen können. Ich werde nunmehr fernerhin noch zu ermitteln mir angelegen sein lassen, ob diese Aufbewahrung besagter Palladiumbleche in den genannten Flüssigkeiten auf eine noch längere Zeitdauer, bezüglich der Bindung ihres Wasserstoffgehaltes, sich bewährt. Jedenfalls ist diese letztere von mir ermittelte Thatsache schon jetzt geeignet, einen Impuls zur Anstellung recht lehrreicher Vorlesungsversuche zu geben.

Notiz über Palladiumwasserstoff;

von

Troost und Hautefeuille.

(Aus Compt. rend. 78, 686.)

Die bemerkenswerthe von Graham entdeckte Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff bis zu seinem 982fachen Volumen aufzunehmen, wurde anfangs von diesem Chemiker als eine der Auflösung oder der Condensation ver-

wandte Erscheinung aufgefasst, für welche von ihm der Ausdruck Occlusion geschaffen wurde.

Später war Graham der Meinung, dass Palladium mit Wasserstoff eine Legirung zu gleichen Aequivalenten bilde. Diese Ansicht ist in der Abhandlung ausgesprochen, in welcher derselbe nachweist, dass die Dichtigkeit des mit 800 bis 900 Vol. Wasserstoff beladenen Palladiums erheblich geringer, als die des reinen Metalls; ist, dass die Zähigkeit, sowie die elektrische Leistungsfähigkeit abnehmen, wie bei den Legirungen im Allgemeinen, und dass der Magnetismus zunimmt, wie bei Vereinigung des Palladiums mit einem sehr magnetischen Element.

Die Schlussfolgerungen Graham's wurden im Allgemeinen angenommen, wenn auch, wie der Verfasser selbst bemerkt, das Maximum von 982 Volumen gebundenem Wasserstoff nur 0,772 Aequivalent Wasserstoff entspricht ($H = 1$, $Pd = 106,5$).

Favre hat sich in einer neuen Untersuchung der Meinung Graham's angeschlossen, dass der Wasserstoff durch die äquivalente Menge Palladium gebunden werde, indem er sich auf den Umstand stützt, dass innerhalb der Versuchsgrenzen¹⁾ der Absorption gleicher Gewichte Wasserstoff beinahe gleiche vom Metall ausgegebene Wärmemengen entsprechen.

Wir werden zeigen, dass der Vorgang viel complicirter ist, als man bisher glaubte. Wir wollen die folgenden zwei Punkte untersuchen: Bildet der Wasserstoff eine wirkliche Verbindung mit Palladium oder löst er sich einfach in dem Metall?

Welches ist die Formel des Products im Fall, dass eine Verbindung erfolgt?

Das Studium der Tensionen des aus dem Palladiumwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen frei gemachten Wasserstoffs wird uns die zur Entscheidung beider Fragen nöthigen Elemente, frei von jeder Hypothese, liefern.

¹⁾ Favre hat die seinen verschiedenen Bestimmungen entsprechenden Gasvolumen nicht mitgetheilt.

Wie man weiss, erleiden die direct durch Vereinigung eines festen mit einem gasförmigen Körper gebildeten Verbindungen durch Erwärmen eine partielle Zersetzung, welche für jede Temperatur durch eine unveränderliche und von der Menge der unzersetzenen Verbindung unabhängige Tension gemessen wird; diese ist die Dissociationstension der chemischen Verbindung. Hingegen geben die Körper, welche ein Gas aufgelöst enthalten, wie mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, und solche, welche ein Gas auf sich condensiren, wie mit Wasserstoff beladenes Platinschwarz, Gas aus, dessen Tensionen für dieselbe Temperatur mit der Sättigung des Körpers veränderlich ist. Durch die Untersuchung der Tensionen haben wir erkannt, dass gleichzeitig eine bestimmte Verbindung und eine Lösung des Wasserstoffs entsteht.

Das mit Wasserstoff am negativen Pol eines Voltameters gesättigte Palladium wurde in ein Glasrohr eingeführt, dessen eines Ende mit einem Manometer, dessen anderes mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung stand; mittelst letzterer konnte man anfangs den Raum luftleer machen und sodann im Verlaufe des Versuchs die gemessenen Gasvolumen wegschaffen¹⁾.

Operirt man bei etwa 100°, indem man successiv die wachsenden Gasmengen entfernt, so erhält man mit geschmolzenem und schwammförmigem Palladium die in der folgenden Tabelle verzeichneten Resultate; dieselbe enthält die den verschiedenen Sättigungsgraden entsprechenden Tensionen:

¹⁾ Da geladenes Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff entbindet, so muss man, wenn man genau das Gesamtvolumen des absorbierten Gases kennen will, das Metall aus dem Voltameter in ein kleines mit ausgekochtem Wasser gefülltes Gefäss bringen, welches mit einem Sammelrohr versehen ist. Man erhitzt zum Kochen und sammelt die frei werdenden Gase. Nach dem Erkalten kann man das Metall in den manometrischen Apparat bringen, ohne einen Gasverlust zu besorgen. Diese vorläufige Behandlung ist beim Arbeiten mit dem gehämmerten Metall unumgänglich, da dasselbe beim Herausnehmen aus dem Voltameter sich rapid in Folge der Verbrunnung von Wasserstoff erwärmt.

Temperatur. Geschmolzenes Palladium. Palladiumschwamm.

Temperatur.	Geschmolzenes Palladium.		Palladiumschwamm.	
	durch Pd gebundener Wasserstoff.	Tensionen.	durch Pd gebund. H.	Tensionen.
100,2°	809 Vol.	1428 Mm.	775 Vol.	715 Mm.
99,8	743 "	909 "	743 "	493 "
100	700 "	598 "	718 "	361 "
100	672 "	454 "	684 "	247 "
100,5	642 "	353 "	— "	— "
99,8	610 "	238 "	608 "	227 "
100	595 "	225 "	590 "	225 "
100,1	402 "	230 "	300 "	224 "

Die Tabelle zeigt, dass, 1) so lange das Volumen des gebundenen Wasserstoffs das 600fache des Palladiums übersteigt, der Druck sehr schnell bei jeder Entfernung des Wasserstoffs sinkt, welcher Umstand eine Lösung charakterisiert; dass 2) der Druck constant wird, was dem Wesen der Verbindung entspricht, sobald nicht mehr, als 600 Gasvolumen absorbirt sind, welche Menge einem halben Aeq. Wasserstoff auf 1 Aeq. Palladium entspricht. Von diesem Moment an besitzt das Palladiumwasserstoff die Eigenchaften einer bestimmten Verbindung, welche Dissociation zeigt, und deren Tension nur von der Temperatur abhängig ist, in gleicher Weise wie der von Debray untersuchte kohlensäure Kalk.

Um deutlicher die Unveränderlichkeit des Druckes, welche für eine Verbindung charakteristisch ist, hervortreten zu lassen, theilen wir die Resultate eines um 160° angestellten Versuchs mit.

Temperatur	Vol. H durch Pd gebunden.	Tensionen der Verbindung.
160°	589 Vol.	1475 Mm.
161	574 "	1500 "
160,5	480 "	1480 "
161	290 "	1482 "
160	200 " ¹⁾	1480 "

¹⁾ Wir konnten also bei diesem Versuche $\frac{2}{3}$ des Gases entfernen, ohne dass die Tension abnahm. Wenn man die letzten Spuren von Pd_2H zersetzt hat, bleibt das Palladium mit gelöstem Wasserstoff gesättigt. Wir gelangen dann wieder zu den Bedingungen einer Lösung; neue Entziehungen von Gas müssen rapide Abnahme des Druckes zur

Beobachtungsreihen, welche zwischen 20° und 180° angestellt wurden, haben uns gelehrt, dass innerhalb dieser Temperaturgrenzen die Erscheinung den gleichen Charakter bewahrt, dass nämlich die Tension so lange unveränderlich ist, als das Volumen des gebundenen Wasserstoffs nicht über 600 Volumen hinausgeht, welche der Formel Pd_2H entsprechen. Wir haben so die folgenden Zahlen erhalten, welche die Construction der Dissociationscurve der Verbindung ermöglichen.

Temperaturen.	Dissoc. Tension		Diss. Tension von	
	von Pd_2H .	Temp.	Pd_2H .	
20°	10° Mm.	100°	232 Mm.	
30	16 "	110	336 "	
40	25 "	120	467 "	
50	36 "	130	624 "	
60	50 "	140	812 "	
70	65 "	150	1104 "	
80	106 "	160	1475 "	
90	160 "	170	1840 " 1)	

Die Zahlen zeigen, dass die Verbindung Pd_2H bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich Gas entbindet. Die Tensionen des Wasserstoffs, welche die Zersetzung der Verbindung anzeigen, wachsen anfangs langsam; aber von 140° an entspricht einer sehr geringen Temperaturerhöhung eine sehr schnelle Drucksteigerung. Die Tension wird zwischen 130° und 140° gleich dem atmosphärischen Druck.

Folge haben: dies wird durch die drei folgenden Bestimmungen evident erwiesen:

Temperatur	Gasvolumen	Tensionen.
161°	62 Vol.	731 Mm.
160°	38 "	485 "
161°	29 "	391 "

1) Die obigen Zahlen wurden mit einem Palladiumdraht gewonnen. Ein solcher war bei diesen Bestimmungen dem Blech vorzuziehen, weil das Tensionsmaximum schneller erreicht wird. Ein Blech führt übrigens, wenn auch langsamer, zu den gleichen Resultaten.

Das geschmälzene, sowie geschmiedete Metall zeigen keine Unterschiede in Bezug auf die Tensionen.

Das Metall verhält sich gleich, wenn es durch die Batterie oder durch längeres Verweilen in Wasserstoff geladen ist.

Diese Verbindung kann demnach nicht bei einer höher, als 130° liegenden Temperatur entstehen, es sei denn, dass man comprimirten Wasserstoff anwende. Die zu ihrer Darstellung bequemste Temperatur ist die des siedenden Wassers, bei welcher die Dissociationstension geringer, als $\frac{1}{3}$ des atmosphärischen Drucks ist.

Unsere Versuche haben als Resultat ergeben, dass Palladium mit Wasserstoff eine bestimmte Verbindung von der Formel Pd_2H bildet. Dieselbe, wenn einmal entstanden, kann Wasserstoff auflösen, wie Platin und zwar in einer je nach der physikalischen Beschaffenheit wechselnden Menge. Diese Eigenschaft der Verbindung Pd_2H erklärt die Verschiedenheit der von Graham erhaltenen Resultate, je nachdem derselbe das Palladium als Draht oder Schwamm anwandte.

In einer späteren Mittheilung wollen wir zeigen, dass Kalium und Natrium mit Wasserstoff Verbindungen bilden, deren Formeln K_2H , Na_2H ($K = 39$, $Na = 23$) sind. Diese Körper gehören mit dem Palladiumwasserstoff einer Reihe an, mit welcher die parallel läuft, deren ersten Repräsentanten Wurtz in der Verbindung des Kupfers mit Wasserstoff Cu_2H_2 ($Cu = 63,5$) entdeckt, und welche er Kupferwasserstoff genannt hat.

Ueber Viertel-Phosphornickel;

von

Dr. R. Schenk.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von nascirendem Phosphorwasserstoff auf frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat Drittel-Phosphoreisen bildet. In derselben Weise habe ich nun Nickeloxydulhydrat behandelt, indem ich eine kochende,

¹⁾ Chem. Soc. Journ. [2] 11, 826; 1873.

Phosphorwasserstoff entwickelnde Kalilösung mit einer Lösung von Nickelchlorür versetzte. Es bildet sich sofort ein brauner, in verdünnten Säuren leicht löslicher Niederschlag. Nach wenigen Minuten schon entsteht auch eine kleine Menge eines tief schwarzen, und in Säuren unlöslichen Körpers, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung des Phosphorwasserstoffs vermehrt.

Nach etwa anderthalb Stunden unterbrach ich die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs durch Entfernung der Flamme und Zusetzen einer beträchtlichen Menge Wassers zu der heissen Flüssigkeit. Nach dem etwas langsam vor sich gehenden Absetzen des Niederschlages dekantirte ich die alkalische Flüssigkeit und wusch noch einmal mit einer frischen Menge Wasser. Die Phosphorstücke am Boden der Porzellanschaale wurden so weit als möglich entfernt und der Rest des ungelösten Phosphors durch abermaliges Kochen mit ganz reinem Kali in Lösung gebracht. Die alkalische Flüssigkeit wurde nun abgegossen und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, welche den grössten Theil des Niederschlages auflöste. Die zurückbleibende schwarze und sich auch nach öfterem Zerreiben beim Kochen immer wieder in kleine Massen zusammenballende Substanz wurde kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und hierauf mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff und zwar blos durch Dekantation ausgewaschen. Sie wurde dann in einem Strom Kohlensäure zuerst auf 100° und schliesslich in einer Chlорcalciumröhre gelinde über der Flamme erhitzt.

Die in derselben Weise wie beim Drittels-Phosphoreisen ausgeführte Analyse ergab 66,64 p.C. Nickel und 16,78 p.C. Phosphor. Das Atomverhältniss von Nickel und Phosphor war demnach 2,08 zu 1. Da nun Nickel und Phosphor zusammen nicht mehr als 83,42 p.C. der Substanz ausmachten, und da ich kaum annehmen konnte, dass dieselbe im Verlauf der Darstellung 16,5 p.C. Sauerstoff absorbiert habe, so vermuthe ich, dass bei der Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Nickeloxydulhydrat ein Oxyphosphoret entstanden sei, um so mehr, als die angegebe-

nen Zahlen nicht sehr von denen abweichen, welche die Formel $\text{Ni}_4\text{P}_2\text{O}_4$ erfordern würde.

Am besten glaubte ich nun die Bildung eines solchen Oxyphosphorets verhindern zu können, wenn ich eine Nickellösung anstatt des Nickeloxydulhydrats anwandte. Ich setzte daher der Nickellösung so viel Weinsäure zu, dass sie nicht mehr durch Kali gefällt wurde, und behandelte sie nunmehr in derselben Weise wie oben mit Phosphorwasserstoff. Der erhaltene und wie oben gereinigte Niederschlag gab nun bei der Analyse dreier so dargestellter Präparate folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Ni	76,76	73,97	80,46
P	19,38	19,17	18,76
	96,14	93,14	99,22
			98,10

Das Nickeloxydul, welches bei der Schmelzung des Phosphornickels mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natronkali erhalten wurde, prüfe ich stets mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure. In I und II war solche nicht vorhanden, wohl aber in III.

Das Atomverhältniss des Nickels und Phosphors in den obigen Producten war:

I.	II.	III.
2,08 : 1	2,01 : 1	2,25 : 1 und 2,3 : 1

Diese Zahlen liessen kaum einen Zweifel übrig, dass die Substanz im Wesentlichen eine Verbindung von der Zusammensetzung Ni_4P_2 sei, welche Formel 79,19 p.C. Nickel und 20,80 p.C. Phosphor verlangt, und es erschien wahrscheinlich, dass sie in irgend welchem Stadium ihrer Darstellung eine theilweise Oxydation erleide.

Ich stellte sie daher von Neuem dar, trocknete aber diesmal nicht im Kohlensäure-, sondern im Wasserstoffstrom in der Hoffnung, dass auf jeden Fall der Wasserstoff den etwa aufgenommenen Sauerstoff wieder entfernen werde.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht die tief-schwarze Farbe in Grau über, die Substanz sintert zusammen und wird bedeutend härter. Drei Analysen ergaben:

I.	0,1577 Grm.	lieferten	0,1575 Grm.	NiO	und	0,1155 Grm.	$Mg_2P_2O_7$.
II.	0,188	"	0,1873	"	"	0,1885	"
III.	0,116	"	"	"	"	0,115	"

oder auf Procente berechnet:

			Die Formel Ni_4P_2
I.	II.	III.	verlangt:
Ni	78,57	78,43	—
P	20,42	20,57	19,8 20,81

Die Zusammensetzung der Substanz ist demnach durch die Formel Ni_4P_2 ausgedrückt. (Die Gruppierung der Atome liesse sich vielleicht durch die Formel $\begin{array}{c} Ni-P \\ || \\ Ni-P-Ni \end{array}$ darstellen.)

Diese Verbindung, Viertel-Phosphornickel, ist bisher nirgends beschrieben worden.

In III hatte ich die Substanz soweit als möglich in Königswasser aufgelöst; da aber die Lösung so ausserordentlich langsam vor sich ging, dass 0,116 Grm. nach Verlauf von 8 Stunden nicht vollständig gelöst waren, so setzte ich etwas Schwefelsäure zu. Verlust von Phosphor war in diesem Falle kaum zu befürchten, da Freese bei seiner Untersuchung über die Eisenphosphorete die Beobachtung gemacht hatte, dass dieselben von Schwefelsäure ohne Verlust an Phosphor aufgelöst werden. Die Phosphorsäure wurde dann mit molybdänsaurem Ammoniak ausgefällt. Da ich mit so kleinen Quantitäten Substanz zu arbeiten hatte, dass ein Verlust von 4 Milligramm pyrophosphorsaurer Magnesia einem Verlust von 1 p.C. Phosphor äquivalent war, so ist die Abweichung von der theoretischen Prozentzahl in III wohl erklärbar.

Das Viertel-Phosphornickel löst sich sehr langsam in verdünnter Salzsäure. Gegen concenentrirte Salpetersäure verhält es sich wie Eisen, während es sich in der verdünnten Säure beinahe augenblicklich auflöst. Von Königswasser, sowie von Schwefelsäure wird die Substanz zuweilen schnell, zuweilen langsam aufgelöst. Sie ist nicht magnetisch. Ich erhielt immer nur verhältnissmässig geringe Mengen; in einem Falle z. B. wo der Phosphorwasserstoff

anderthalb Stunden eingewirkt hatte, erhielt ich von 11 Grm. Nickelchlorür nicht mehr als 1,2 Grm. Phosphornickel.

Nach späteren Versuchen mit hydratischen Kupferphosphoreten erschien es mir wahrscheinlich, dass die wahre Ursache der Oxydation, welche die Darstellung reiner Producte erschwert, in dem Hydratwasser zu suchen sei, welches diese Verbindungen noch nach dem Trocknen bei 100° zurückhalten. Der Wasserstoff von einem Theil dieses Wassers wird nänlich bei einer höheren Temperatur frei, während der Sauerstoff sich mit dem Phosphoret verbindet. In der Hoffnung, ein reineres Product durch Vertreiben dieses Hydratwassers bei einer niedrigeren Temperatur zu erhalten, trocknete ich ein frisches Präparat im Kohlensäurestrom zuerst bei 100° und dann eine halbe Stunde lang bei 150°. Das Product enthielt dann 77,75 p.C. Nickel und 18,22 p.C. Phosphor und etwas Wasser, dessen Menge ich nicht bestimmte. Das Atomverhältniss des Nickels zum Phosphor war 2,2 zu 1. Da ich diesen Ueberschuss von Nickel dem Umstand zuschreiben zu müssen glaubte, dass ich die Substanz nicht lange genug mit Säure behandelt habe, um andere Nickelverbindungen zu entfernen, so kochte ich sie noch einmal mit verdünnter Salzsäure, und trocknete sie dann wieder zuerst bei 100°, dann bei 150° und zuletzt durch gelindes Erhitzen über der Flamme. Die Analyse ergab dann 78,30 p.C. Nickel und 19,8 p.C. Phosphor.

Diese Zahlen zeigen jedenfalls, dass es vortheilhaft ist, die Substanz soviel als möglich bei einer mässigen Temperatur zu trocknen, bevor man durch Anwendung grösserer Hitze die letzten Spuren von Wasser austreibt.

Die Methode der Darstellung dieser und analoger Verbindungen ist ohne Zweifel bedeutender Verbesserungen fähig, welche ich aus verschiedenen Gründen bis jetzt nicht habe vornehmen können; gewisse Modificationen werde ich jedoch suchen, sobald es mir möglich ist, meine Untersuchungen über Phosphormetalle wieder aufzunehmen.

Ueber neue Schwefelsalze¹⁾;

von

R. Schneider.

(Aus Pogg. Ann. Jubelband.)

Nachdem die Bedingungen festgestellt waren, unter denen es gelingt, Schwefelzink und Schwefeleadmium in die Form von Schwefelsalzen einzuführen (s. die vorige Abhandlung), erschien es von besonderem Interesse, auch das Metall, das — obschon hinsichtlich seiner Werthigkeit vom Zink und Cadmium wesentlich verschieden — doch anderweitig in so nahe Beziehung zu diesen beiden Metallen gestellt ist, das Indium, in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Haben die in dieser Richtung angestellten Versuche auch wegen der Kostbarkeit des Materials auf einen verhältnissmässig kleinen Maassstab beschränkt werden müssen, so sind sie doch von befriedigendem Erfolge begleitet gewesen.

Schwefelkalium-Schwefelindium.

(Kalium-Indiumsulfid.)

Als die günstigsten Verhältnisse und Bedingungen für die Darstellung dieser schönen Verbindung können die folgenden bezeichnet werden. Es wird 1 Theil Indiumoxyd²⁾ mit 6 Theilen reiner Pottasche und 6 Theilen Schwefel auf das innigste zusammengerieben und das Gemenge anfangs bei mässiger, später bei verstärkter Hitze über der Gebläselampe 8—10 Minuten in Fluss erhalten. Die erkaltete Schmelze zeigt sich von zahllosen, licht hyacinthrothen Krystallblättchen ganz erfüllt. Diese bleiben bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser, worin sie unlöslich sind, zurück; sie werden nach dem Auswaschen ohne Weiteres völlig rein erhalten.

¹⁾ Fortsetzung der 108, 16; [2] 2, 141; 3, 103; 7, 214; 8, 29 abgedruckten Abhandlungen.

²⁾ Das benutzte Indiumoxyd war von Herrn Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Der wässrige Auszug der Schmelze enthält kein Indium, denn er giebt auf Zusatz von Salzsäure eine rein weisse Ausscheidung von präcipitirtem Schwefel.

Die Analyse der rothen Verbindung, die Kalium, Indium und Schwefel als wesentliche Bestandtheile enthält, hat keinerlei Schwierigkeiten gehabt. Die Substanz wurde in mässig concentrirter Salzsäure gelöst; die Lösung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Entwickelung von Schwefelwasserstoff und ohne Ausscheidung von Schwefel. Aus dieser Lösung wurde durch Ammoniak das Indiumoxyd gefällt und im Filtrat das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt.

Behufs der Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit Salpeter und etwas Kali geschmolzen und aus der wässrigen Lösung der Schmelze nach dem Ansäuern durch Barytlösung die Schwefelsäure gefällt.

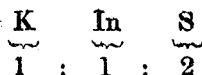
Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. 0,110 Grm. der bei 100—105° getrockneten Substanz gaben 0,070 Grm. Indiumoxyd und 0,046 Grm. schwefelsaures Kali.
2. 0,200 Grm. (einer besonderen Bereitung) gaben 0,128 Grm. Indiumoxyd und 0,085 Grm. schwefelsaures Kali.
3. 0,134 Grm., mit Salpeter und Kali geschmolzen, gaben 0,290 Grm. schwefelsauren Baryt.

Lässt man für das Indiumoxyd die Formel InO gelten und setzt man demgemäß das Atomgewicht des Indiums = 75,6, so würde sich aus obigen Versuchszahlen die Formel $\text{K}_2\text{S} \cdot 3 \text{InS}$ ableiten und die fragliche Verbindung würde sich hinsichtlich ihrer Constitution dem früher beschriebenen Kalium-Zinksulfid als Analogon an die Seite stellen. Wie annehmbar aber auch diese Formel erscheinen mag: — sie befindet sich mit den Thatsachen nicht in Einklang und hat daher nicht Anspruch auf Gültigkeit.

Wie aus der von Bunsen¹⁾ zu 0,0569 bestimmten specifischen Wärme des Indiums folgt, ist das Atomgewicht dieses Metalles = 113,4. Legt man diesen Werth der Berechnung zu Grunde, so ergiebt sich aus obigen analyti-

schen Daten das relative Atomverhältniss zwischen Kalium, Indium und Schwefel wie



Daraus aber leitet sich als einfachster rationeller Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung die folgende Formel ab:



Das Kalium-Indiumsulfid ist also der früher¹⁾ beschriebenen Thalliumverbindung



analog zusammengesetzt und sie zeigt auch in ihren äusseren Eigenschaften (Form und Farbe) eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dieser.

Der Formel $\text{K}_2\text{S}, \text{In}_2\text{S}_3$ entsprechen folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
$\text{K}_2 = 78,26$	18,10	p.C.	19,05
$\text{In}_2 = 226,80$	52,30	„	52,80
$\text{S}_3 = 128,00$	29,60	„	29,72
	433,06	100,00	

Die Eigenschaften des Kalium-Indiumsulfids sind folgende:

Licht hyazinthe, ziemlich lebhaft glänzende, quadratische Blättchen, meist sehr scharf ausgebildet und häufig zu fächerförmigen oder rosettenartigen Gruppen mit einander verwachsen; in ganz dünnen Schichten mit röthlichgelber Farbe durchscheinend. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig und geben an Wasser nichts Lösliches ab. Können bei Luftabschluss selbst bis zum Glühen erhitzt werden, ohne zu schmelzen und ohne einen Verlust an Schwefel zu erfahren, erscheinen aber nach dem Erkalten etwas dunkler als zuvor.

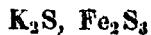
Bei Luftpzutritt erhitzt, verwandeln sie sich — obschon

¹⁾ Dies. Journ. [2] 2, 168.

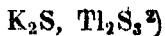
nur langsam und falls das Erhitzen nicht sehr lange fortgesetzt wurde, nur oberflächlich — in ein in der Hitze rothbraunes, nach dem Erkalten gelbbraunes Pulver, dem durch Wasser viel schwefelsaures Kali, aber kein Indium entzogen wird. Der in Wasser unlösliche gelbbraune Rückstand scheint der Hauptsache nach aus einem basisch-schwefelsauren Salze zu bestehen.

Im Strome von trockenem Wasserstoffgas kann die Verbindung bis zum Rothglühen erhitzt werden; ohne eine bemerkenswerthe Veränderung zu erfahren; es wird weder das Auftreten von freiem Schwefel noch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff beobachtet.

Dies Verhalten scheint sich mit der Formel K_2S, In_2S_3 , nicht in Einklang zu befinden, denn es ist der gewöhnliche Fall, dass Sesquisulfurete, wenn sie als schwache Sulfosäuren in Schwefelsalzen fungiren, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome eine theilweise Reduction erfahren. So wird die in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebene Verbindung



beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefeleisen reducirt; die Verbindung



giebt unter gleichen Umständen ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür (Tl_2S). Dagegen werden die den Monoxyden (soweit sie starke Basen sind) entsprechenden Sulfurete in der Regel durch Wasserstoff nicht reducirt, weder für sich, noch wenn sie als nähre Bestandtheile in Sulfosalzen enthalten sind. Demnach könnte es scheinen, als wenn das Verhalten des Kalium-Indiumsulfids gegen Wasserstoff zu Gunsten der Formel $K_2S, 3InS$ spräche.

Trotz alledem muss die Formel K_2S, In_2S_3 beibehalten werden: das Schwefelindium trägt deutlicher, als dies sonst bei Sesquisulfureten der Fall zu sein pflegt, den Charakter

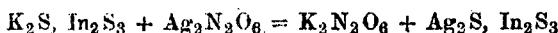
¹⁾ Dies, Journ. 108, 16.

²⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 2, 168.

einer Sulfosäure an sich, wie dies namentlich seine Löslichkeit in Schwefelkalium und in heissem gelbem Schwefelammonium beweist. Es scheint sich in dieser Beziehung zunächst dem Zinnsulfid und den Sulfiden des Antimons anzuschliessen und es leistet wie diese¹⁾ in den Sulfosalzen der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs selbst bei hoher Temperatur hartnäckigen Widerstand.

Durch Säuren wird das Kalium-Indiumsulfid, wie schon oben angegeben wurde, mit grosser Leichtigkeit zersetzt. Ist die Säure stark verdünnt, so zersetzt sich zunächst nur das Schwefelkalium, während das Schwefelindium sich in gelben Flocken ausscheidet; durch starke Säuren erfolgt unter stürmischer Schwefelwasserstoff-Entwickelung völlige Zersetzung und Lösung ohne Ausscheidung von Schwefel.

Mit einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, färbt sich die Verbindung sofort braun, allmählich fast schwarz, wobei indess die Krystallchen ihren Glanz und ihre Form unverändert beibehalten. Die hierbei stattfindende Zersetzung ist ausgedrückt durch die Zeichen:



0,100 Grm. Kalium-Indiumsulfid, mit einer dem Kaliumgehalte entsprechenden Menge titrirter Silberlösung unter häufigem Umschütteln so lange²⁾ behandelt, bis das Silber aus der Lösung gänzlich verschwunden war, gab 0,132 Grm. schwarze Krystallchen³⁾. Nach der obigen Zersetzungsgleichung hätten 0,1316 Grm. erhalten werden sollen.

¹⁾ Ich erinnere an dieser Stelle nochmals daran, dass nach H. Rose das Schlippe'sche Salz im Wasserstoffstrom bis zum Glühen erhitzt werden kann, ohne dass das darin enthaltene Fünfach-Schwefelantimon eine Reduction erleidet.

²⁾ Die Reaction verläuft unter allen Umständen träge und sie vollendet sich erst nach Tagen, was durch die Festigkeit der Krystallchen die nur ein langsames Eindringen der Silberlösung gestattet, bedingt zu sein scheint.

³⁾ Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt neben Salpeter nur Spuren von Indium.

Diese Verbindung; die also nach der Formel



zusammengesetzt ist und die demnach als Silber-Indiumsulfid bezeichnet werden könnte, wird durch erwärmte Salpetersäure unter Schwefelausscheidung leicht und vollständig zersetzt.

Es verdient schliesslich bemerkt zu werden, dass die Lösungen gewisser anderer Metallsalze, so namentlich des schwefelsauren Kupferoxyds, des schwefelsauren Thalliumoxyduls und des salpetersauren Bleioxyds nicht in ähnlicher Weise wie Höllenstein zersetzend auf das Kalium-Indiumsulfid einwirken; wenigstens erfährt die Farbe der Kräställchen, selbst wenn diese mit jenen Metalllösungen längere Zeit in Berührung sind, keine Veränderung.

Schwefelnatrium-Schwefelindium.

(Natrium-Indiumsulfid.)

Ganz andere Erscheinungen als sie beim Zusammenschmelzen von Indiumoxyd mit Pottasche und Schwefel beobachtet werden, treten dann ein, wenn man anstatt der Pottasche eine entsprechende Quantität Soda in die Schmelze einführt. Wendet man dabei auf 1 Theil Indiumoxyd 6 Theile Soda und 6 Theile Schwefel an und erhält man die Masse über der Gebläselampe 6—8 Minuten in gleichmässigem Fluss, so resultirt eine fast ganz homogene Schmelze von rothbrauner Farbe. Wird diese mit kaltem destillirtem Wasser behandelt, so entsteht anfangs eine klare gelbbraune Lösung, diese trübt sich aber nach kurzer Zeit und lässt eine grosse Menge eines schmutzig weissen, ziemlich voluminösen, flockigen Pulvers fallen, nicht unähnlich frisch gefälltem Schwefelzink.

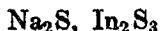
Dieses Pulver ist das Hydrat des Natrium-Indiumsulfids. Man trennt dasselbe, wenn keine weiteren Ausscheidung stattfindet, durch Filtration von der schwefelnatriumhaltigen Lauge, wäscht es mit Wasser aus und trocknet es im Wasserbade, wobei es zu ziemlich festen, cohärenten Stückchen von lichtbräunlicher Farbe zusammenschrumpft.

Es enthält in diesem Zustande noch Wasser, das erst bei stärkerem Erhitzen daraus entweicht.

Die mit dieser Substanz angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

1. 0,350 Grm., im Wasserbade getrocknet, verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 0,026 Grm. Wasser.
2. 0,200 Grm. der im Wasserstoffstrom völlig entwässerten Substanz gaben 0,186 Grm. Indiumoxyd und 0,070 Grm. schwefelsaures Natron.
3. 0,118 Grm. derselben Substanz, mit Salpeter und Kali geschmolzen, gaben 0,272 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Werthen leitet sich für die wasserfreie Verbindung die Formel:



ab, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet:	Gefunden:
$\text{Na}_2 = 46,0$	11,47 p.C. 11,34
$\text{In}_2 = 226,8$	56,12 „ 56,12
$\text{S}_3 = 128,0$	31,95 „ 31,66
<hr/> $400,8$	<hr/> $100,00$

Der beobachtete Wassergehalt entspricht für die im Wasserbade getrocknete Verbindung annähernd der Formel



Berechnet:	Gefunden:
$\text{Na}_2\text{S, In}_2\text{S}_3 = 400,8$	91,76 p.C. —
$2\text{H}_2\text{O} = 36,0$	8,24 „ 7,43
<hr/> $436,8$	<hr/> $100,00$

Was die Bildung der in Rede stehenden Verbindung betrifft, so kann kaum ein Zweifel darüber obwalten, dass sie bereits als solche und zwar im wasserfreien Zustande in der Schmelze enthalten ist. Auf Zusatz von Wasser löst sie sich anfangs in der gleichzeitig entstehenden Schwefelnatriumlauge, um sich daraus, sobald bei steigender Concentration Uebersättigung eingetreten ist, zum grössten Theil und zwar im Hydratzustande auszuscheiden. Ein kleiner Theil bleibt in der Schwefelnatriumlauge gelöst und scheidet sich, nachdem diese durch Abdampfen con-

centriert worden ist, beim Erkalten daraus ab, wobei sich indess, in Folge partieller Zersetzung des Schwefelnatriums an der Luft, leicht etwas Schwefel beimengt.

Ueber die Eigenschaften des Natrium-Indiumsulfids ist wenig hinzuzufügen. Dasselbe bildet im Hydratzustande ein schmutzig weisses, ziemlich voluminöses Pulver, aus dem sich auf Zusatz von Essigsäure oder von stark verdünnten Mineralsäuren sofort gelbes Schwefelindium ausscheidet, während zugleich Schwefelwasserstoff entwickelt wird; nach dem Entwässern bildet es cohärente bräunliche Stückchen, die beim Drücken schwachen Glanz annehmen. Beim Erhitzen an der Luft und im Wasserstoffstrom verhält es sich ähnlich wie das Kalium-Indiumsulfid.

Nach der Bildung und dem Verhalten dieser Verbindung will es scheinen, dass einige in der Literatur des Indiums übergegangene Angaben der Berichtigung bedürfen.

Wie aus der neuesten Auflage von Graham-Otto's Lehrbuch II, 2, 1402 ersichtlich ist, wird der weisse Niederschlag, der in weinsteinsäurehaltigen, mit Ammoniak übersättigten Indiumlösungen durch Schwefelammonium entsteht, ebenso der durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in neutralen Indiumlösungen bewirkte weisse Niederschlag für Indiumhydrosulfid angesprochen. Ich bin geneigt zu glauben, dass diese Niederschläge nicht wirklich Indiumhydrosulfid sind, sondern wahre Schwefelsalze, d. h. Ammonium-Indiumsulfid, resp. Kalium-Indiumsulfid, beide im Hydratzustande, analog dem im Vorstehenden beschriebenen Natrium-Indiumsulfidhydrat zusammengesetzt. Die l. c. gemachte Angabe, dass jener durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag — (ganz ebenso wie das Natrium-Indiumsulfidhydrat) — bei der Behandlung mit Essigsäure gelb wird, erscheint mir besonders günstig für meine Ansicht zu sprechen.

Sollte diese sich als richtig ausweisen, so dürften die dargelegten Verhältnisse unter analytischem Gesichtspunkte einige Beachtung verdienen.

Ueber eine neue Methode der maassanalytischen
Bestimmung des Silbers¹⁾;

von

J. Volhard.

Die löslichen Rhodanverbindungen erzeugen in sauren Silberlösungen einen weissen käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der dem Aussehen nach von Chlorsilber nicht zu unterscheiden ist; derselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenso unlöslich wie Chlorsilber, so dass die von dem Rhodansilber abfiltrirte Flüssigkeit, wenn genügend Rhodansalz zugesetzt worden war, durch Salzsäure oder Kochsalzlösung nicht im Mindesten getrübt wird. Den gleichen Niederschlag von Rhodansilber giebt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung des Eisenoxydrhodanats, indem ihre Farbe augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Rhodan-Kalium oder -Ammonium zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung sofort eine blutrothe Wolke, die aber beim Umrühren ebenso rasch wieder verschwindet, indem die Flüssigkeit rein milchweiss wird. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Farbe des Eisenoxydrhodanats bleibend. Bei der ausserordentlich intensiven Farbe dieses Eisensalzes giebt sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthlichfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Weiss man, wie viel Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so kann man mit der Rhodansalzlösung den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maassanalytisch bestimmen, und durch die ungemeine Empfindlichkeit des Indicators wird diese Bestimmung so scharf und zuverlässig, dass das neue Verfahren, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauig-

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Classe der Königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften 1874, 1; vom Verfasser mitgeth.

keit der Ergebnisse anlangt, von keiner bis jetzt bekannten Titrirmethode übertroffen wird.

Diese Methode ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, denn es lassen sich mit derselben alle durch Silber aus sauren Lösungen fällbare Körper, wie Chlor, Brom, Jod, ungemein rasch und sicher bestimmen, indem man dieselben mit Silberlösung von bekanntem Gehalt vollständig ausfällt und den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit einer Lösung von Rhodansalz zurücktitriert; besonders für die Bestimmung der genannten Elemente in organischen Verbindungen wird die neue Methode einem längst gefühlten Bedürfniss abhelfen.

Vor dem bekannten von Mohr angegebenen Verfahren der Titrirung des Chlors in neutralen Chlormetallen, bei welcher die Farbe des chromsauren Silbers als Indicator dient, hat die neue Methode sehr wesentliche Vorzüge: 1) sie wird in saurer Lösung ausgeführt, während das Mohr'sche Verfahren neutrale Flüssigkeiten voraussetzt, was seine Anwendung sehr beschränkt; 2) die Verbindung, deren Farbe als Indicator dient, ist löslich; die Färbung einer vorher farblosen Lösung ist aber viel leichter zu erkennen als das Entstehen eines gefärbten Niederschlags inmitten eines ihn umhüllenden und seine Farbe verdeckenden weissen Niederschlags; 3) das Salz, welches man zusetzt, um mit der Titrirflüssigkeit die Färbung zu erzeugen, das schwefelsaure Eisenoxyd, ist selbst ungefärbt und kann daher in beliebiger Menge zugesetzt werden. Dies ist für die neue Methode sehr wesentlich. Da das Eisenoxyd-rhodanat sich in einer Flüssigkeit bildet, welche von Mineralsäuren stark sauer ist, so findet nur partielle Umsetzung statt und bei diesen ist bekanntlich das Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Körper von grossem Einfluss. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Intensität der Färbung, welche durch eine gegebene Menge von Rhodansalz in einer Eisenoxyd haltenden Flüssigkeit hervorgebracht wird, im Verhältniss zu der Menge des Eisenoxyds steht; durch einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Rhodanammonium wird die concentrirte Eisenoxyd-

lösung viel stärker gefärbt als die verdünnte, wenn auch letztere schon viel mehr Eisenoxyd enthält als zur Bindung aller Rhodanwasserstoffsäure nöthig wäre. Man setzt also der Silberlösung, um sie mittelst Rhodanlösung zu titriren, eine beträchtliche Menge von Eisenoxydlösung zu; wenn genügend Säure vorhanden ist, verschwindet die braune Farbe der Eisenlösung vollständig.

Bezüglich der Anwendung meiner Methode zur indirekten Bestimmung der durch Silber fällbaren Körper habe ich bis jetzt erst wenige Versuche anstellen können. Ich richtete mein Augenmerk vorerst auf die Anwendung derselben zur directen Bestimmung des Silbers in Silberlegirungen.

In den Münzen und Scheideanstalten wendet man jetzt zur Bestimmung des Feingehaltes von Silberlegirungen ganz allgemein das Gay-Lussac'sche Titrirverfahren an. Die salpetersaure Lösung der Legirung wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt versetzt, so lange bis ein erneuter Zusatz in der durch Schütteln geklärten, Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft. Dies Verfahren hat einen Vorzug, der es vielleicht unthunlich macht, dasselbe durch ein anderes wenn auch einfacheres und eben so genaues Verfahren zu ersetzen. Mit bewunderungswürdiger Ingeniosität hat es der alte Meister verstanden, das Resultat von dem subjectiven Urtheil und der Geschicklichkeit des Ausführenden möglichst unabhängig zu machen, denn es giebt wohl kaum eine Erscheinung deren Erkennen weniger Beobachtungsgabe, Urtheil und Uebung in Anspruch nimmt, als das Entstehen einer Trübung in einer vorher klaren Flüssigkeit. Die ausserordentliche Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung wird bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren dadurch erreicht, dass man zur Analyse immer solche Mengen von Legirung abwägt, welche die gleiche Menge von Silber enthalten. Gerade in diesem Umstand liegt aber auch der Hauptnachtheil der Gay-Lussac'schen Methode. Sie ist eigentlich gar nicht eine Methode den Silbergehalt zu bestimmen, sondern nur eine Methode, den schon bekannten Silbergehalt bis auf

die Tausendtheile genau festzustellen; sie setzt voraus, dass der Feingehalt der zu untersuchenden Legirung schon sehr annähernd bekannt sei. In den Münzen und Scheideanstalten geht daher der Titrirung immer die altbekannte Silberbestimmung auf trocknem Wege durch, Abtreiben oder Cupelliren voraus, und erst wenn so der Silbergehalt schon ziemlich genau bestimmt ist, wird mit der Kochsalzlösung titriert. Im Ganzen ist daher das Verfahren doch nichts weniger als einfach und rasch auszuführen und eine einfachere Methode bei gleicher Genauigkeit dürfte vielleicht den Münzscheidern doch willkommen sein.

Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit wendete ich Rhodanammonium an. Man kann dieses Salz nicht wohl in bestimmter Menge abwägen um die Titrirflüssigkeit zu bereiten, es ist zu hygroskopisch; man stellt daher die Lösung empirisch auf eine Silberlösung, die man erhält, indem man 10 Grm.¹⁾ reines Silber in Salpetersäure auflöst und auf 1000 Ce. verdünnt. Andererseits löst man eine grössere Menge von Rhodanammonium in Wasser auf, so dass etwa 8 Grm. Rhodansalz auf 1 Liter Lösung kommen. Man misst 10 Ce. der Silberlösung in ein Becherglas, giebt etwa 5 Ce. einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (im Liter etwa 50 Grm. Eisenoxyd enthaltend) und 150—200 Ce. Wasser zu. Aus einer Bürette lässt man jetzt unter stetem Umschwenken die Rhodanlösung zufließen bis die Flüssigkeit bleibend einen schwach-röthlichen Ton angenommen hat. Die Reaction ist so scharf und sicher, dass man nie über einen Tropfen mehr oder weniger im Zweifel sein und bei öfterer Wiederholung des Versuchs immer die gleiche Menge Rhodanlösung brauchen wird, ohne auch nur die kleinste Differenz zu beobachten; vorausgesetzt, dass die Messgefässe gut sind, was allerdings nur ausnahmsweise der Fall zu sein pflegt.

Gesetzt, man habe für 10 Ce. Silberlösung 9,6 Ce. Rhodanlösung gebraucht, so verdünnt man je 960 Ce. der

¹⁾ Der Chomiker wird natürlich das Aequivalentverhältniss vorziehen und 10,8 Grm. Silber auf 1000 Ce. nehmen.

letzteren auf 1000 Cc.; 1 Cc. zeigt dann 10 Mgrm. Silber an. Vor der Anwendung wird diese Lösung nochmals geprüft. Man wägt zu diesem Zweck 1 Grm. reines Silber ab, löst in 8 bis 10 Cc. Salpetersäure, erhitzt auf einem Sandbad bis keine Spur von salpetrigen Dämpfen mehr entweicht, setzt etwa 5 Cc. Eisenlösung zu und verdünnt mit etwa 200 Cc. Wasser. Nach dem Erkalten lässt man unter fortwährendem Umrühren oder Umschwenken die Rhodansalzlösung zufliessen. Mit dem letzten Tropfen des hunderten Cubikcentimeters muss die röthliche Färbung deutlich und bleibend eingetreten sein.

Um mittelst dieser Lösung den Silbergehalt einer Silberlegirung zu bestimmen, löst man 1 Grm. der Legirung in Salpetersäure auf und verfährt damit wie für reines Silber soeben angegeben wurde. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Rhodansalzlösung giebt den Feingehalt in Procenten an; $\frac{1}{10}$ Cc. Rhodanlösung entspricht 1 pro Mille Silbergehalt.

In Büretten, welche 100 Cc. fassen, können Zehntel eines Cubikcentimeters nur mehr geschätzt werden; um diese Schätzung, die immerhin einige Uebung erfordert, zu umgehen, kann man zum Austitiren zehnfach verdünnte Silber- und Rhodansalzlösungen anwenden, die man aus sehr engen getheilten Pipetten zufliessen lässt. Man bringt die Färbung durch Zehntel-Silberlösung zum Verschwinden und ruft sie durch die Zehntelrhodanlösung wieder hervor. Die combinierte Anwendung dieser Zehntellösungen giebt gleichsam einen Nonius für die Ablesung der Bruchtheile von Cubikcentimetern ab. Beispielshalber lasse ich zwei solcher Bestimmungen hier folgen:

1) 1 Grm. eines neuen Einmarkstückes wurde wie oben behandelt. Die röthliche Färbung war bleibend, nachdem eine kaum zu schätzende Spur weniger als 90 Cc. der Rhodanlösung zugelassen war; es wurde dann bis gerade 90 Cc. zugelassen. Nun wurde Zehntel-Silberlösung zugegeben; nach Zusatz von $\frac{1}{8}$ Cc. Zehntel-Silberlösung war jede Spur von Röthung verschwunden, zugelassen wurde 1 Cc. Zehntel-Silberlösung; zum Wiederhervorrufen der röthlichen Färbung war erforderlich 0,8 Cc. Zehntel Rhodanlösung. Der Silbergehalt der Probe ergiebt sich hieraus zu:

$$90 - 0,1 + 0,08 = 89,98 \text{ p.C.}$$

2) 1 Grm. von demselben Einmarkstück; gebraucht Rhodanlösung gerade auf 90 Cc.; zugelassen Zehntel-Silberlösung 1 Cc.; gebraucht Zehntel-Rhodanlösung 1,2 Cc.; Gehalt = $90 - 0,12 = 89,02$.

Differenz beider Bestimmungen 0,04 p.C.

Für den Chemiker wird, wie ich glaube durch Anwendung der Zehntellösungen ein Vortheil nicht zu erreichen sein; dem Ungeübten könnten sich dieselben wohl von Nutzen erweisen.

Der Kupfergehalt der Legirungen ist innerhalb gewisser Grenzen ohne Einfluss auf diese Bestimmungsmethode. Ich habe gefunden, dass ein Kupfergehalt bis zu 70 p.C. die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt. Bei einem Silbergehalt von nur etwa 20 p.C. ist schon einige Uebung erforderlich, um den Eintritt der röthlichen Färbung scharf zu erkennen; sinkt der Silbergehalt noch weiter, so wird die Grenze der Reaction undeutlich, sei es, dass die blaue Farbe der Kupferlösung die rothe Farbe verdeckt, oder dass das Kupfersalz auf die Rhodanverbindung einwirkt. Man könnte, um in so silberarmen Legirungen das Silber zu titriren, der Probe eine bestimmte Menge reines Silber zusetzen; man kann aber auch in anderer Weise ohne grosse Umständlichkeit den Zweck erreichen.

Rhodansilber wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt und unter völliger Zerstörung des Rhodans als schwefelsaures Silber gelöst. Dieses Verhalten lässt sich bei der Titrirung silberärmer Legirungen sehr vortheilhaft benutzen. Man titrirt wie oben angegeben, und setzt Rhodanlösung zu bis die Flüssigkeit stark roth gefärbt ist. Lässt man jetzt ruhig stehen, so setzt sich der Niederschlag sehr rasch vollständig ab, so dass man vermittelst einer einfachen Saugfiltrirvorrichtung die Flüssigkeit leicht und gänzlich klar abziehen kann. Mit der Flüssigkeit wird das Kupfer bis auf einen unbedeutenden Rest entfernt. Das zurückbleibende Rhodansilber übergiesst man mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt im Sandbad. Unter Aufschäumen zersetzt sich das Rhodan-

silber, es entweichen Blausäure, wahrscheinlich auch Kohlenoxysulfid, darnach schweflige Säure; nach einigen Minuten sieht man den Niederschlag schwarz werden und sich zusammenklumpen; giebt man jetzt einige Tropfen Salpetersäure zu, so löst sich rasch Alles auf. Man erwärmt dann noch, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und die Flüssigkeit farblos geworden ist, lässt erkalten, versetzt mit Eisenlösung, verdünnt und titriert nochmals mit der Rhodanlösung. Man erhält durchaus zuverlässige Resultate.

Ich bin darüber nicht im Zweifel, dass diese Methode der Silberbestimmung durch Titrirung mit Rhodansalz dem Gay-Lussac'schen Verfahren an Genauigkeit nicht nachsteht, an Einfachheit und Raschheit der Ausführung aber es weit übertrifft. Nichts desto weniger nehme ich vorerst noch Anstand, meine Methode den Technikern zu empfehlen. Ich möchte zuvor noch einige Fragen erledigen, welche gerade für die technische Anwendung von wesentlicher Bedeutung sind.

Es ist vor Allem zu entscheiden, ob die Rhodansalzlösung bei längerer Aufbewahrung ihren Titre beständig erhält; weiter ist ein etwaiger Einfluss anderer Metalle auf die Resultate der Silbertitrirung zu untersuchen; auch wäre es wünschenswerth, ein luftbeständiges Rhodansalz, das sich in trockenem Zustand genau abwägen lässt, zur Herstellung der Titreflüssigkeit verwenden zu können. Endlich scheint mir, das oben für die Bestimmung des Feingehaltes sehr kupferreicher und silberarmer Legirungen gegebene Verfahren noch nicht einfach genug. Vielleicht dürfte sich eine für solche silberarme Legirungen geeigneter Titrirmethode entwickeln lassen auf Grund einer Beobachtung, die ich erst vor einigen Tagen machte.

Es ist bekannt, dass Silber eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu allen Kohlenstickstoffsäuren hat; die Salze solcher Säuren werden in der Regel, selbst wenn sie ganz unlöslich sind, durch Silbersalze zersetzt. Salpetersaures Silber zerlegt z. B. die unlöslichen Ferrocyanmetalle; Ferrocyan kupfer wird durch Silberlösung augenblicklich

224 Macaluso: Untersuchungen über die galvanische

entfärbt, Kupfer geht in Lösung und Silber tritt an Stelle des Kupfers mit dem Ferrocyan in Verbindung. In der salpetersauren Lösung einer Kupfer-Silberlegirung entsteht daher bei allmäligem Zusatz einer verdünnten Ferrocyan-kaliumlösung nicht eher die rothbraune Kupferverbindung, als bis alles Silber als Ferrocyan-silber niedergeschlagen ist. Das Ferrocyan-silber bildet jedoch, da es farblos und etwas durchscheinend ist, für die Farbe der Kupferverbindung keine gute Folie, es ist schwer, die erste Spur von Färbung zu erkennen. Dagegen scheint man nach einigen Vorversuchen recht gute Resultate zu erzielen, wenn man nur eine abgemessene, zur Fällung des Silbers nicht ausreichende Menge von Blutlaugensalzlösung zusetzt und dann mit verdünnter Salzsäure von bekanntem Gehalt austitrirt. Sobald das noch in Lösung befindliche Silber in Chlorsilber übergegangen ist, wird durch den nächsten Tropfen Salzsäure Ferrocyanwasserstoff aus dem Ferrocyan-silber ausgeschieden, es bildet sich Ferrocyan-kupfer, das jetzt auf dem weißen Chlorsilber auch in minimaler Menge eine deutlich erkennbare Färbung hervorbringt.

Die Erledigung dieser Fragen verlangt mehr Zeit und Arbeit als ich, seither durch vielfache andere Arbeit ihr Anspruch genommen, auf diese Untersuchung verwenden konnte. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Methode kurz zu schildern, die ausführliche Beschreibung mit den Beleganalysen werde ich nach Abschluss der angedeuteten Untersuchungen an einem andern Orte veröffentlichen.

Untersuchungen über die galvanische Polarisation durch Chlor und Wasserstoff¹⁾;

von

Dr. D. Macaluso aus Palermo.

I. Ueber die electromotorische Kraft des mit kleinen Mengen von Chlor beladenen Platins.

Der Verfasser füllte zunächst zwei Bechergläser, in die zwei Platinbleche tauchten, mit Chlorwasserstoffsäure. Zu der Säure des einen Gefäßes fügte er dann nach und nach einige Tropfen derselben Säure, die aber mit Chlor gesättigt war, und bestimmte die electromotorische Kraft des Platinbleches in der mit Chlor versetzten Lösung gegen das in der von Chlor freien Lösung, im wesentlichen nach der von Wiedemann, Galv. 1, 342 angegebenen Methode. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Die electromotorische Kraft des Platins in einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure, in der sich eine sehr kleine Menge freien Chlors befindet, gegen reines Platin ist nicht constant, sondern wächst mit der Zeit bis zu einem Maximum.
2. Bei wachsenden Mengen von Chlor, welche der Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden, wächst die electromotorische Kraft bis zu einem gewissen Punkte, etwa bis 0,62 Daniell, von dem an sie nahezu constant bleibt.
3. Befindet sich das Platinblech beim Hinzufügen der Chlorlösung von Anfang an in der Flüssigkeit, so wächst die electromotorische Kraft gleich von vornherein schnell, nahezu proportional der zugefügten Chlormenge und nähert sich dann allmählich einem Maximum.
4. Wird dagegen das Platinblech erst nach dem Zusatz der Chlorlösung in die Flüssigkeit eingetaucht, so wächst die electromotorische Kraft bei dem ersten Tropfen der Chlorlösung zuerst langsamer und erst

¹⁾ Kurzer Auszug aus der in den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig 1873, S. 306 ff. veröffentlichten ausführlichen Abhandlung.

226 Macaluso: Untersuchungen über die galvanische

bei den folgenden nähert sich der Gang der Erscheinung dem oben unter 3 angegebenen.

Diese Erscheinungen lassen sich aus den Annahmen erklären, dass einmal die electromotorische Kraft nur von der Menge des auf der Oberfläche des Platins condensirten Chlors, nicht aber von der in der Lösung befindlichen Menge derselben abhängt: dass ferner das Platin und das Glas eine stärkere Anziehung auf das Chlor ausüben, als die Flüssigkeit, und dass endlich diese Anziehung bei dem Platin grösser als beim Glase ist. Sie verhalten sich etwa wie 25:1.

II: Ueber die electromotorische Kraft der Polarisation des electrolytisch auf einem Platinblech aus wässriger Salzsäure entwickelten Chlors.

Wurde in das eine Gefäss das Chlor nicht von aussen hineingebracht, sondern durch einen besondern Strom electrolytisch an dem Platinblech abgeschieden und die Polarisation nach der erwähnten Methode gemessen, so ergaben sich die im Folgenden zusammengestellten Resultate. Wir wollen dabei der Kürze halber das auf chemischem Wege (aus Mangansuperoxyd und Salzsäure) entwickelte Chlor, chemisches, und das durch den Strom abgeschiedene, electrisches Chlor nennen.

1. Die Polarisation eines Platinbleches, das mit electrischem Chlor beladen ist, ist grösser als die ein Platinbleches, das mit gewöhnlichem Chlor bedeckt ist.

Diese Polarisation mit electrischem Chlor ist anfangs, wenn durch eine frische, aber schon mit chemischem Chlor gesättigte HCl-lösung der Strom geleitet wird, eine Zeit lang constant und ist nur wenig grösser als die des chemischen Chlors. Alsdann steigt sie schnell und nähert sich einem Maximum asymptotisch.

2. Taucht man eine reine Platinplatte in eine Lösung, in der einige Zeit vorher electrisches Chlor entwickelt worden ist, so zeigt sie eine etwas grössere electromotorische Kraft, als eine in eine Lösung von gewöhnlichem Chlor tauchende, und je länger die Flüssigkeit vom Strom durchflossen war, um so kürzer ist die Zeit, die bei er-

neutem Durchleiten verfliesst, bis die Polarisation zu steigen beginnt.

Die obigen Thatsachen können davon herrühren, dass das electrische und chemische Chlor verschiedene Eigenchaften besitzen und das electrische Chlor würde sich von dem gewöhnlichen auch noch dann unterscheiden, wenn es vom Platin, auf dem es electrolytisch abgeschieden ist, getrennt eine Zeit lang in Lösung gewesen ist. Durch besondere Versuche wurde gezeigt, dass weder eine Veränderung der Electroden, noch Verunreinigungen des Chlors durch die Leitungsröhren oder die Bildung von Platin-chlorid, oder von Oxydationsstufen des Chlors, auch nicht die Veränderung der Concentration der Säure das verschiedene Verhalten bedingte. Demnach hält sich der Verfasser zu der Annahme berechtigt:

3. dass das durch den galvanischen Strom an einer Platinplatte entwickelte Chlor eine stärkere (negative) electromotorische Kraft besitzt, als das auf gewöhnlichem Wege entwickelte Chlor.

Es verhält sich in dieser Beziehung zu letzterem ähnlich, wie der active ozonisirte Sauerstoff zu gewöhnlichem Sauerstoff.

4. Die electromotorische Kraft einer mit diesem **activen** Chlor beladenen Platinplatte gegen eine mit gewöhnlichem Chlor beladene Platinplatte ist im Maximum etwa gleich 0,46 von der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette, während die electromotorische Kraft einer mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platinplatte gegen eine reine Platte in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gleich 0,62 ist. Es verhalten sich also die electromotorischen Kräfte zwischen einer reinen Platinplatte und einer mit gewöhnlichem Chlor beladenen und zwischen einer reinen und mit **activem** Chlor beladenen wie 1 : 1,7.

Versuche über den Einfluss der Concentration der angewandten Salzsäure, der Temperatur, der Zeit des Schließens des polarisirenden Stromes ergaben:

5. die Polarisation mit electrischem Chlor

steigt in verdünnteren Lösungen schneller zu einem Maximum an, als in concentrirteren Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, aber das Maximum der Polarisation durch electrisches Chlor ist in verdünnteren Lösungen unabhängig von der Concentration. Die Anwendung ganz concentrirter Salzsäure hindert das Auftreten des Maximums der Polarisation durch electrisches Chlor.

6. Bei Anwendung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nimmt die Polarisation durch electrisches Chlor nach dem Oeffnen des dasselbe entwickelnden Stroms schneller ab, als in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Die Gegenwart einer grösseren Menge Chlorwasserstoffsäure bewirkt also eine schnellere Umwandlung des activen Chlors in gewöhnliches.

7. Die Polarisation des mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platins vermindert sich zwischen 17° und 100° um 0,062 der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette, dagegen die Polarisation des mit activem Chlor beladenen Platins zwischen 16° und 93° um den sehr viel bedeutenderen Werth von 0,449 der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette.

8. Das active Chlor besitzt nur unmittelbar an der Platinplatte, an der es entwickelt wird, eine starke electromotorische Kraft und kann nicht durch Diffusion zu einer zweiten Platinplatte wandern. Nach dem Oeffnen und wiederholtem Schliessen des Stromes steigt die Polarisation durch actives Chlor zuerst sehr schnell fast bis zu ihrem Maximum an, welches sie dann allmählich vollständig erreicht.

Das erste langsame Ansteigen lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die Menge des activen Chlors nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gesammten, durch den Strom entwickelten Chlors bildet, und dass sie um so kleiner ist, je grösser die Concentration der Lösung ist, und dass endlich diese Modification des Chlors die Eigen-

schaft besitzt, in die Poren des Platins einzudringen und sich dort zu condensiren. Wenn die Platinelectroden ganz rein sind und die Lösungen eine solche Concentration besitzen, dass die Menge des entwickelten activen Chlors sehr klein ist, wird dieses Anfangs vollständig von den Electroden absorbirt werden. Die electromotorische Kraft der Polarisation kann erst dann zunehmen, wenn das Platin zum Theil gesättigt ist, denn da nach einer Oeffnung des polarisirenden Stromes während einer Minute das Chlor seine Activität verliert, so kann das Maximum der Polarisation des electrischen Chlors nur durch das in der letzten Minute vor dem Oeffnen des Stromes entwickelte active Chlor bedingt sein.

Nun zeigt sich, dass, nachdem die Polarisation zu steigen begonnen hat, mehr als drei Stunden nöthig sind, um das Maximum zu erreichen. Es würde dies bedeuten, dass von dem durch den Strom entwickelten activen Chlor stets ein Theil von den Poren des Platins absorbirt wird, und dass dieser Theil um so kleiner wird, je mehr sich die Platte ihrem Sättigungsmaximum nähert; es bleibt demnach eine stets zunehmende Menge des in der letzten Minute vor der Messung entwickelten activen Chlors an der Oberfläche, um eine grössere Polarisation hervorzurufen; daher nähert sich diese auch immer mehr einem Maximum.

Hieraus folgt, dass, wenn die Bedingungen der Lösung derart sind, dass ein beträchtlicher Theil der ganzen Menge des electrischen Chlors aktiv ist, dieser nicht vollständig von dem Platin absorbirt wird, sondern zum Theil an der Oberfläche bleibt, und dass dann vom ersten Augenblick der Schliessung des Hauptstromes die Polarisation wächst und schnell ein Maximum erreicht.

Analoge Versuche für den Wasserstoff wie für das Chlor ergaben:

Die electromotorische Kraft der Polarisation einer Platinplatte, die in eine Lösung von Salzsäure taucht und mit Wasserstoff beladen ist, gegen eine von Gas freie Platinplatte, die in eine identische Lösung taucht, schwankt

zwischen 0,63 D. und 0,70 D., je nach der verschiedenen Concentration der Lösung, und zwar ist sie um so kleiner, je grösser die Concentration ist.

Die electromotorische Kraft der Polarisation einer mit electrolytisch entwickeltem Wasserstoff beladenen Platinplatte, welche in Salzsäurelösung taucht, gegen eine von Gas freie Platte ist verschieden von der einer mit gewöhnlichem Wasserstoff gesättigten Platte. Erstere beträgt 0,94, letztere 0,68 der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette. Sie nimmt mit der Zeit der Polarisation zu und erreicht ein Maximum, welches bei geringen Concentrationen unabhängig von der Concentration der Lösung ist. Die grössere Concentration der Lösung widersetzt sich der Bildung des Wasserstoffs, der diese grössere electromotorische Kraft der Polarisation oder diese grössere Aktivität zeigt.

Die Temperatur hat keinen Einfluss, wenn der polarisirende Strom stark ist, dagegen vermindert sich bei Anwendung von schwachen Strömen die Aktivität, wenn die Temperatur steigt.

Damit die electromotorische Kraft der Polarisation einer Platinplatte ihr Maximum erreiche, ist es nöthig, dass die Poren des Platins mit Wasserstoff gesättigt sind, und diese Sättigung kann dadurch hervorgebracht werden, dass Wasserstoff entweder direct auf der betreffenden Platte oder in der Lösung selbst entwickelt wird, in welche die Platte taucht. Der active Wasserstoff, welcher die obigen Eigenschaften zeigt, geht in den Zustand des gewöhnlichen Wasserstoffs in sehr kurzer Zeit, etwa einer Minute wieder über, und zwar um so schneller, je concentrirter die Lösung ist.

Bei der Anwendung von Kohlenelectroden an Stelle der Platinelectroden ergaben sich ganz analoge Resultate, nur dass die Polarisation gleich nach dem Schliessen der polarisirenden Kohle zu einem Maximum ansteigt.

Untersuchungen über Derivate des Glycerins
von

L. Henry.

(Aus dem Bull. de l'acad. de Belg. [2] 37. Nr. 1.)

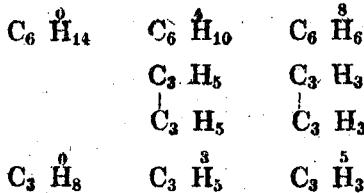
Ueber Diallylabkömmlinge.

1. Oktobromür des Dipropargyls, $C_6 H_6 Br_8$.

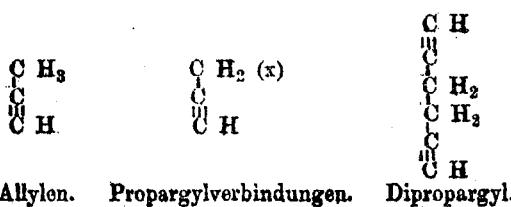
Kürzlich¹⁾ habe ich einen mit Benzol $C_6 H_6$ isomeren Kohlenwasserstoff von einer ganz neuen Gattung, das Dipropargyl oder Diallylenyl $C_3 H_3 - C_3 H_3$, kennen gelehrt.

Das Studium dieses Körpers führt zu mancherlei Fragen und wird mich, wie es scheint, lange beschäftigen. Von allen Fragen habe ich zuerst die nach seiner Atomigkeit oder seiner Sättigungscapacität zu beantworten gesucht. Dieser Punkt ist in der That von fundamentaler Wichtigkeit für die Charakteristik und die chemische Constitution dieses mit ungewöhnlichen Eigenschaften begabten Körpers.

Ich habe die Genugthuung, dieses Ziel erreicht zu haben. Nach seiner Entstehung aus dem Diallyl und seiner Formel muss das Dipropargyl achtatomig (octovalent) sein.



Dies führt zu dem Diacetylen- oder vielmehr Diallylencharakter, welchen ich an diesem Kohlenwasserstoff nachgewiesen habe, und welcher seinen Ausdruck in der ihm früher von mir vorläufig gegebenen Strukturformel findet:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 8, 54. — Bull. de l'acad. de Belg. 36, 41.

Der Versuch hat diese theoretischen Betrachtungen vollständig bestätigt; es ist mir in der That gelungen, ein Dipropargyloktobromid darzustellen. Ich habe schon früher zum Theil wenigstens die Einwirkung von Brom auf das Dipropargyl mitgetheilt; dieselbe ist ausserordentlich heftig und energisch und führt unmittelbar zur Bildung eines Tetrabromids, $C_6 H_6 Br_4$.

Letzterer; eine Flüssigkeit, vermag sich noch mit Brom zu vereinigen; die Einwirkung ist bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell und ziemlich lebhaft, wenn man das Brom mit gelinde erwärmtem Tetrabromür mischt. Das Gemenge wird nach einigen Minuten fest und krystallinisch. Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, dass man Brom in einer Menge anwendet, welche den Formeln $C_6 H_6 Br_4$ und Br_4 entspricht.

Die Reinigung des Products ist einfach; das überschüssige Brom wird durch Waschen mit Natronlauge entfernt; die flüssigen Theile der Substanz werden durch längeres Ausbreiten derselben auf einem porösen Ziegelstein beseitigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Vether ist der Körper vollkommen rein.

Das Dipropargyloktobromid hat ein bemerkenswerthes Aussehen; es scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in vollkommen durchsichtigen, wohl ausgebildeten Krystallen ab. Dieselben

sind farblos, hart und zerbrechlich, brechen stark das Licht. Ich erhielt Krystalle, welche mindestens 1 Cm. lang waren. Würde man mit einer grösseren Menge operiren, als mir zur Verfügung stand, so würde man ohne Zweifel

Fig. 1.

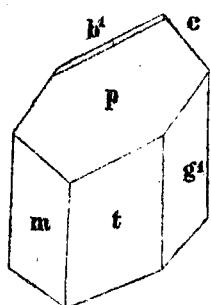
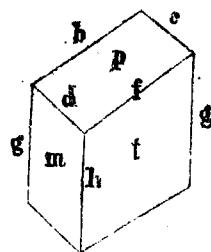


Fig. 2.



solche von grösseren Dimensionen gewinnen. Die Krystalle sind Prismen oder Tafeln. Die oben stehenden Figuren

zeigen die beiden häufigsten Formen; der Krystall Fig. 2 sieht wie ein Rhomboeder aus. Sie gehören dem triklinischen Systeme an.

Ch. de la Valee-Poussin hat dieselben untersucht.

Die Längen und Neigungen der Axen konnten nicht bestimmt werden, da zu deren Berechnung messbare Combinationen nöthig gewesen wären, welche fehlten. Die Fläche b^1 war zu schmal, so dass ihre Neigungen nicht gemessen werden konnten.

Das Dipropargyloktobromid setzt sich aus ätherischer Lösung bei freiwilliger Verdunstung als körniges, glänzend weisses Krystallpulver ab; diese kleinen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop die rhomboedrische Form der Fig. 2.

Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich; absoluter Alkohol löst, selbst kochend, nur geringe Mengen davon, das beste Lösungsmittel ist Schwefelkohlenstoff, welcher denselben, namentlich in der Wärme, reichlich aufnimmt. In Aether ist er weniger löslich.

Er schmilzt zwischen 140° — 141° und erstarrt gegen 130° ¹⁾; er ist nicht (ohne Zersetzung) flüchtig.

Die Analyse des Products hat folgende Zahlen geliefert:

- I 0,1496 Grm. der Substanz gaben 0,2990 Bromsilber (nach der Methode von Carius).
- II 0,1965 Grm. derselben Probe lieferten 0,4095 Bromsilber.
- III 0,2881 Grm. einer anderen Probe gaben 0,6192 AgBr.
- IV 0,3604 Grm. gaben 0,7494 AgBr.

¹⁾ Im Folgenden sind die Schmelzpunkte einiger anderer organischer Bromüre zusammengestellt:

Schmelzpunkt.

Vierfach Bromkohlenstoff (Bolas & Grove)	CBr_4	91°
Aethylenbromid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	90°
Acetylentetrabromid	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	92°
Allyltribromid (Wurtz)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$	160°
Crotonylentetrabromid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$	115° — 116°

(Henninger, Caventou)

Diallyltetrabromid (Tollens) $(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Br}_4$ 63°

Die Schmelzpunkte anderer fester Bromide sind bisher nicht bestimmt worden.

V 0,3374 Grm. gaben 0,7070 AgBr.

VI 0,3220 Grm. lieferten 0,6732 AgBr¹⁾.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischen Zusammensetzung:

Berechnet:

$C_6H_6Br_6$	p.C.	I	II	III	IV	V	VI
C_6	72	10,02	—	—	—	—	—
H_6	6	0,83	—	—	—	—	—
Br_6	640	89,18	88,80	88,70	88,71	88,4	89,16
	718						88,95

Die niedrigeren Bromüre haben folgende procentische Zusammensetzung:

	$C_6H_6Br_4$	$C_6H_6Br_6$
C	18,09	12,90
H	1,50	1,07
Br	80,41	86,03

Das Dipropargyl ist mit Benzol isomer. Obwohl dieses sich im Allgemeinen wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält, so vermag es doch mit Chlor, Brom und unterchloriger Säure (HO) Cl Additionsprodukte von der allgemeinen Formel $(C_6H_6)X_6$ zu bilden. Es ist von Nutzen, einen Augenblick bei dem Hexabromür des Benzols zu verweilen, um es mit dem Oktobromid des Dipropargyls zu vergleichen.

Die beiden Körper sind vollkommen verschieden nach ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften. Das Benzolhexabromür $C_6H_6Br_6$ bildet einen krystallinischen Staub, welcher aus kleinen mikroskopischen Nadeln besteht; es ist in Aether sehr löslich, schmilzt bei einer viel höheren Temperatur, über 200°, bei etwa 210°. Das Hexachlorbenzol selbst schmilzt wie man weiß, erst bei 157° (Zachar. Hey's)²⁾.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Additionsprodukte beider isomerer Kohlenwasserstoffe C_6H_6 , des Benzols und des Dipropargyls, weist auf einen tiefgreifenden Unterschied in der Constitution beider Körper

¹⁾ Bei den Bestimmungen V und VI wurde länger und stärker erhitzt.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 293.

hin, speciell in der Struktur ihres Kernes C_6 : In dem sechsatomigen Benzol bilden die verschiedenen Kohlenstoffatome nach dem jetzt adoptirten Ausdruck eine geschlossene Kette, in dem achtatomigen Dipropargyl dagegen ist dieselbe, wie auch die innere Anordnung sei, offen.

Diesem fundamentalen Unterschiede in der Struktur der isomeren Moleküle C_6H_6 , entspricht der ganz ungleiche Grad der Additionsfähigkeit: So leicht und energisch die Fixirung des Broms durch Dipropargyl erfolgt, so schwer vollzieht sie sich beim Benzol.

Schliesslich bemerke ich, dass das Dipropargyl die erste und einzige achtatomige Verbindung ist, deren Existenz bisher bekannt geworden ist. Weder die äussere Grenze der Wasserstoffentziehung, noch der hohe Grad der Valenz waren erreicht worden. Der bis jetzt dargestellte höchstatomige Kohlenwasserstoff ist das Valylen C_5H_6 , welches 1865 von Reboul¹⁾ bei der Untersuchung von Amylderivaten entdeckt wurde. Dasselbe ist sechsatomig und bildet ein krystallisirendes Bromid. $C_5H_6Br_2$. Dieser Kohlenwasserstoff ist noch wenig untersucht.

Unter den einfachen Körpern kennt man keinen, dessen Valenz 6 überschreitet; auch die Zahl der sechsatomigen Elemente ist höchst beschränkt; man kann zu dieser Gruppe nur Molybdän und Wolfram rechnen. Mit dem Dipropargyl gelangt man demnach zu Verbindungen und Derivaten eines allgemeinen, vollkommen neuen Typus.

2. Tetrabromid des zweifach gebromten Diallyls (Dibromdiallyl).

Diallyl	Dibromdiallyl
C_3H_5	C_3H_4Br
C_3H_5	C_3H_4Br
Tetrabromür	Tetrabromür
$C_3H_5 - Br_2$	$C_3H_4Br - Br_2$
$C_3H_5 - Br_2$	$C_3H_4Br - Br_2$

¹⁾ Compt. rend. 60, 803.

Das Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ vereinigt sich lebhaft r. Brom, wie das Diallyl selbst, doch weniger energisch, zu einem Tetrabromid ($C_6H_8Br_2$) Br_4 .

Dieses Product, anfangs eine dicke, sehr zähe Flüssigkeit, erstarrt mit der Zeit zu einem Krystallbrei. Von den flüssigen Theilen wird derselbe durch längeres Ausbreiten in dünner Schicht auf einem porösen Ziegelstein befreit. Man krystallisiert aus Alkohol um. So dargestellt bildet das Dibromdiallyltetrabromid völlig weisse, perlmuttenglänzende weiche Blättchen, welche zwischen 76° und 77° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, besonders in heissem, auf. Von dem Diallyltetrabromid unterscheidet dasselbe sich äusserlich; jenes schmilzt übrigens bei 63° (Tollens)¹⁾.

Die Analyse des Körpers hat zu folgenden Resultaten geführt:

- I. 0,1104 Grm. lieferten 0,2228 Grm. AgBr (nach Carius Methode).
- II. 0,1002 Grm. gaben 0,1998 Grm. AgBr.
- III. 0,1008 Grm. gaben 0,2002 Grm. AgBr.

Dies entspricht folgenden procentischen Werthen:

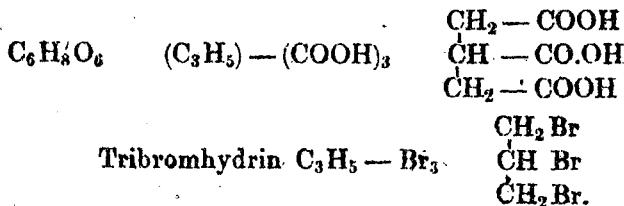
	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
$C_6H_8Br_6$					
C_6	72	12,86	—	—	—
H_8	8	1,43	—	—	—
Br_6	480	85,71	85,87	85,02	85,78
	560				

Ich beabsichtige, demnächst die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Dipropargyl zu untersuchen.

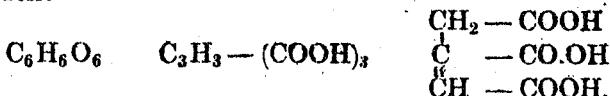
Schliesslich möchte ich auf die Beziehungen hinweisen, welche man zwischen Diallyl und Dipropargyl und zwischen gewissen mehrbasischen Säuren, nämlich der Tricarballyl- und der Aconitsäure ($C_6H_8O_6$ und $C_6H_6O_6$) aufzustellen berechtigt ist.

Nach ihrer Entstehungsweise aus dem Tribromhydrin des Glycerins kann man mit Sicherheit der Tricarballylsäure folgende Strukturformel beilegen:

¹⁾ Tollens & Wagner. Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 589.



Die Constitution der Aconitsäure kann aller Wahrscheinlichkeit nach durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Verhält sich dies so, dann kann man erwarten, dass durch Elektrolyse der resp. Alkalosalze die Tricarballylsäure Diallyl die Aconitsäure¹⁾ Dipropargyl liefern werde.

Man darf ebenso hoffen, mit Hülfe des Propargyltribromurs (C_3H_3) $Br - Br_2$ und von Cyankalium die Synthese der Aconitsäure ausführen zu können, wie die der Tricarballylsäure aus dem Allyltribromid (C_3H_5) $Br - Br_2$ gelungen ist.

Ich gedenke diese verschiedenen Reactionen zu versuchen, sobald meine mich jetzt beschäftigenden Arbeiten weit genug fortgeschritten sein werden.

Zur Kenntniss der triklinen Feldspathe;
von
Theodor Petersen.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Grüne steine²⁾ habe ich auch Veranlassung genommen, mich über die in neuerer Zeit so häufig discutirte Zusammensetzung der Feldspathe auszusprechen und auseinandergesetzt, dass gewichtige Gründe gegen die Annahme der Sartorius-Tschermak'schen Mischungstheorie vorliegen.

¹⁾ Berthelot hat bekanntlich durch die Elektrolyse einer alkalischen Lösung von akonitsaurem Kali Acetylen erhalten. Diese Thatsache ermutigt mich, die Reaction unter anderen Bedingungen zu studiren. (Bull. Soc. Chim. 9, 108. 1868.)

²⁾ Dies. Journ. 1872. 197.

Zur weiteren Aufklärung der Feldspathfrage verdanke ich meinem geehrten Freund Prof. Sandberger neues typisches Material. Der triklinalen Feldspath aus dem grobkörnigen Dolerit des Frauenberges bei Heubach in der Rhön stimmte genau auf die Formel des Andesins¹⁾.

Bei der Analyse klarer und durchsichtiger, deutlich parallel gestreifter Krystalle (sie kommen bis 2 Cm. lang vor) von 2,696 spec. Gew. wurde nämlich das folgende Resultat erzielt:

Kieselsäure	58,77
Titansäure	0,28
Eisenoxyd- und Oxydul . . .	0,31
Thonerde	25,80
Magnesia	0,18
Kalk	6,80
Natron	6,67
Kali	0,60
Glühverlust	Spur
	99,01

Nach Abzug von Titansäure, Eisenoxyd und Magnesia, dann von 0,20 Kalk und 0,40 Kieselsäure, welche approximativ auf kleine Mengen anhängenden Titaneisens und Augits zu beziehen sind, erübrigt aber:

	Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	31,88	7,92
Thonerde	12,07	3,00
Kalk	1,96	
Natron	1,76	0,95
Kali	0,11	
100,00		

Neuerdings habe ich den in wasserhellen, glasglänzenden, muschelig brechenden, bis mehrere Centimeter grossen, tafelförmigen Viellingskrystallen im Basalte des Steinbühls bei Weilburg vorkommenden triklinischen Feldspath (früher für Sanidin gehalten) von 2,694 spec. Gew. analysirt und wiederum beinahe die Andesinmischung gefunden.

¹⁾ Sitzungsber. der bayer. Akad. math.-phys. Cl. 1873. 144.

	Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	58,88	31,41
Thonerde	26,94	12,50
Magnesia	Spur	
Kalk	7,96	2,27
Natron	6,01	1,55
Kali	0,68	0,12
	100,47	

Beide Feldspathe werden von concentrirter Salzsäure ziemlich stark angegriffen; der aufgeschlossene Theil enthält Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Natron und Kali im ungefahrenen Verhältniss obiger Zahlen. Was ich schon früher vermuthet, damit darf ich daher jetzt nicht mehr zurückhalten, dass nämlich der ganz bestimmten Gesteinen zukommende Andesin für eine eigenthümliche Feldspath-species zu halten und nicht mit dem Oligoklas zu vereinigen ist, dem er allerdings in den Krystallwinkeln sehr nahe kommt.

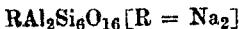
Haushofer, welcher kürzlich mehrfach versuchte, auf mechanische Weise durch wiederholtes Schlämmen die Bestandtheile isomorpher Mischungen zu trennen, sagt am Schlusse seiner Abhandlung¹⁾), dass krystallisirte Gemenge, deren Zusammensetzung einfache stöchiometrische Verhältnisse zeigen, mit Wahrscheinlichkeit für geschlossene Verbindungen angesehen werden können. Ich halte dafür, dass auch der Andesin als eine solche anzusehen ist.

Nach meiner Auffassung kommen den bekannten Feldspäthen die nachfolgenden Formeln zu, wobei zu bemerken, dass dies noch keine Molekular-, sodern nur Zusammensetzungsformeln sein sollen.

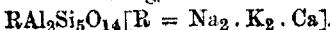
Monoklinischer Orthoklas:



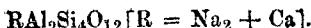
Triklinischer Albit:



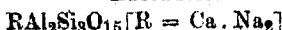
Oligoklas:



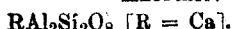
Andesin:



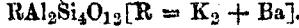
Labradorit:



Anorthit:



Hyalophan.



¹⁾ Dies. Journ. 1873; 7, 147.

Leider werden noch immer zahlreiche Mineralanalysen von ungeübten Chemikern ausgeführt und sind daher werthlos. Es ist nothwendig, dass sich im Interesse der mineralogischen Wissenschaften weit mehr tüchtige und in der Mineralogie bewanderte Analytiker der unorganischen Chemie zuwenden, wie seither.

Frankfurt a. M., im Januar 1874.

**Ueber bequemes Pulvern von chlorsauren
Alkalien und alkalischen Erden;**

von

A. Gawalovski.

Chlorsaure Salze, die in gepulvertem Zustande eine ausgedehnte Anwendung in der Feuerwerkerei erleiden, lassen sich, statt der üblichen Pulverung des mit Spiritus befeuchteten Salzes, bequem als zartes Mehl erhalten, indem man das betreffende Salz in heissem Wasser bis zur totalen Sättigung löst, und in die Lösung Glasscheiben eintaucht. So wie selbe herauskommen, überziehen sie sich mit einem zarten Mehl des Salzes, welches mit einer Papierkarte auf einen Bogen bequem abgestreift und gesammelt werden kann, wobei dem Arbeitenden nicht die geringste Gefahr droht, und man bequem in verhältnissmässig kurzer Zeit ziemliche Mengen des betreffenden chlorsauren Salzes als Mehlpulver erlangen kann.

Anhänglich sei noch bemerkt, dass bei dem Experimente, wo chlorsaures Kali und Zucker in gepulvertem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, behufs Oxydation und Entzündung des Zuckers, betropft werden, — es vorzuziehen ist, eine Porzellanschale mit concentrirter Schwefelsäure auszuschwärken und das Zucker- und chlorsaure Kaligemisch mit einem Kartenblatte hineinzustreuen, wobei nicht so heftiges Verspritzen und Umherwerfen des Salzes stattfindet.

Beiträge zur Kenntniss des Anthracens und Chrysens;

von

Ernst Schmidt.

Bei der grossen Anzahl von Anthracenderivaten, welche nach der epochemachenden Entdeckung des künstlichen Alizarins durch Gräbe und Liebermann und dem damit eng verknüpften Aufschwung der Theerindustrie, dargestellt und untersucht worden sind, muss es auffallend erscheinen, dass die Nitroproducte dieses Kohlenwasserstoffs und die damit in Relation stehenden Amido- und Azoderivate wenig oder fast gar nicht bekannt sind. Es erklärt sich indessen dieser Umstand einfach durch die eigenthümliche Eigenschaft des Anthracens, weder mit Salpetersäure allein, noch durch Salpetersäure und Schwefelsäure einfache Nitroproducte zu liefern, sondern nur Oxydationsproducte, nämlich Anthrachimon und Nitroderivate hiervon, wie das Dinitro-Anthrachinon.

Sowohl Laurent¹⁾, welcher gemeinsam mit Dumas zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen von ihm als Paranaphtalin ($C_{15}H_{12}$) bezeichneten Kohlenwasserstoff richtete, als auch Anderson²⁾ und Fritzsche³⁾, denen das Verdienst gebührt, zuerst die richtige Formel für das Anthracen ermittelt zu haben, haben das Verhalten dieses Körpers gegen Salpetersäure in den Bereich ihrer Beobachtungen gezogen und eine Anzahl von Producten beschrieben, welche hierbei entstehen sollen; jedoch dürften selbige nur auf oben erwähnte Körper, oder auf Gemenge derselben zurückzuführen sein.

Laurent beschreibt als Producte der Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Anthracen einige Körper, welche er als

¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 50, 187.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 301.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1867 S. 291.

Nitrite d'anthracénuse	$C_{15}H_{11}NO_2$
Binitrite d'anthracénuse	$C_{15}H_{10}(NO_2)_2$
Trinitrite d'anthracénuse	$C_{15}H_9(NO_2)_3$
Nitrite d'anthracénise	$C_{15}H_8O(NO_2)$
Nitrite d'anthracénose	$C_{15}H_8O(NO_2) + H_2O$
Anthracénuse	$C_{15}H_8O_2$

bezeichnet. Abgesehen von der irrtümlichen Formel, welche Laurent für das Anthracen aufstellt, entsprechen jene Körper, selbst wenn man die Zahlen der Analysen auf die Formel $C_{14}H_{10}$ reduciren würde, mit Ausnahme des als Anthracénuse bezeichneten und mit Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ zu identificirenden Products, durchaus keinen einfachen Nitroderivaten des Anthracens. Schon das Material (Schmelzpunkt 180°), welches von Laurent zur Darstellung dieser Körper benutzt wurde, war kein reines Anthracen, sondern dürfte als ein Gemenge von Anthracen mit anderen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheeröls, vielleicht mit Acenaphthen, Phenanthren. Fluoren und ähnlichen, bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Körpern, anzusehen sein. Lassen ferner schon die Darstellungs- und Trennungsmethoden der oben genannten, von Laurent als einfache Nitroproducte des Anthracens ange- sprochenen Körper, Zweifel an der Reinheit derselben aufkommen, so müssen noch mehr die schwankenden, wenig präzisen Eigenschaften derselben, welche bald an die des Anthrachinons, bald an die des Dinitroanthrachinons erinnern, zu der Vermuthung führen, dass jene Nitroderivate nur ein Gemenge dieser Körper, vielleicht mit Abkömmlingen anderer Kohlenwasserstoffe, welche dem als Ausgangsmaterial benutzten Anthracen beigemengt waren, anzusehen sind.

Später sind die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen von Anderson¹⁾ untersucht und als solche Anthrachinon, Dinitroanthrachinon und Anthracensäure bezeichnet worden. Die Angaben über letzteren Körper sind indessen so spärlich, dass, da ohnehin Analysen nicht vorliegen, sich kaum wohl entscheiden

¹⁾ Anu. Chem. Pharm. 122, 301.

lässt ob jene Säure wirklich ein Derivat des Anthracens oder vielleicht nur das Oxydationsproduct eines anderen beigemengten Kohlenwasserstoffs gewesen sei.

Auch **Fritzsche**¹⁾, dem wir ebenfalls eine nähere Kenntniss des Anthracens und seiner Abkömmlinge verdanken, hat sich mit der Nitrirung dieses Kohlenwasserstoffs beschäftigt und führt als die wichtigsten der dabei entstehenden Producte drei durch Krystallform, Löslichkeit und Reactionen sich von einander unterscheidende, sonst aber nicht näher bezeichnete Körper an, welche indessen in den späteren Abhandlungen²⁾ sich auf zwei reduciren, nämlich das bereits mehrfach erwähnte Anthrachinon und Dinitroanthrachinon. — Nachdem dies so den erwähnten Forschern nicht gelungen, Nitroderivate des Anthracens durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff darzustellen, versuchten es **Bolley** und **Tuchschmid**³⁾, indem sie Anthracen in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure in Berührung brachten. In der That entstand hierbei ein wohl charakterisirter stickstoffhaltiger Körper, welcher seiner geringen Löslichkeit wegen sich aus der heissen alkoholischen Flüssigkeit ausschied und von diesen Chemikern, unter Zugrundelegung mehrerer Analysen, als Mononitroanthracen angesprochen wurde.

In den Mittheilungen von **Bolley** und **Tuchschmid** wird dieser Körper nur als Mononitroderivat des Anthracens charakterisiert, ohne jedoch der weiteren Abkömmlinge desselben Erwähnung zu thun. Es musste daher von Interesse sein, ausgehend von diesem Körper, zunächst die entsprechenden Amido-, Azo-, Diazoverbindungen darzustellen und näher zu untersuchen, ferner zu versuchen, ob durch weitere Einwirkung von Salpetersäure hierauf nicht höher nitrite Producte zu erhalten seien. Zu diesem Be hufe wurde das vermeintliche Mononitroanthracen in grösserer Menge dargestellt und um einen Anhalt zu ge-

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1867. 291.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1869. 114.

³⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 3, 811.

winnen, ob das erhaltene Product ein nur einmal nitrirtes Anthracen sei, der Stickstoffgehalt desselben bestimmt.

0,301 Substanz ergaben 15 Cc. Stickstoff bei 10° und 759 Mm. B.
= 0,017748 N.

gefunden	berechnet für $C_{14}H_9NO_2$
5,88 p.C.	6,28 p.C.

Die Differenz gegen die theoretische Menge Stickstoff glaubte ich auf Rechnung geringer Mengen von Anthrachinon setzen zu dürfen, welches möglicher Weise sich mit jenem Körper ausgeschieden haben konnte. Jedenfalls musste mir der Gedanke fern liegen, der analysirte Körper sei kein Mononitroanthracen, stimmte er doch in seinen Eigenschaften genau mit den Angaben Bolley's überein und liegen doch mehrere Analysen vor, an deren Genaugkeit, da sie von einer Autorität wie Bolley ausgeführt worden waren, ich selbstredend nicht zu zweifeln wagte. — Indessen das nähere Studium dieses Körpers, namentlich das sonderbare Verhalten, welches derselbe bei der Sublimation, der Reduction, der Oxydation, bei dem Behandeln mit Salpetersäure, Schwefelsäure zeigt, sowie eine Reihe von Analysen, welche von diesem Körper ausgeführt wurden, machen es unzweifelhaft, dass jenes Nitroanthracen kein Mononitroderivat dieses Kohlenwasserstoffs ist, sondern eine Doppelverbindung von Binitroanthrachinon mit Chrysen. — Ich bedauere nur, dass ich erst nach längerer Zeit zu dieser Ueberzeugung gekommen bin, und dass ich, geleitet von der Ansicht, ein Mononitroanthracen unter den Händen zu haben, mich zu dem Irrthum verleiten liess, der aus jenem fraglichen Körper entstehende Kohlenwasserstoff sei ein dem Anthracen isomerer Körper, wogegen bei weiterem Studium er sich als ein sehr reines Chrysen herausstellte, welches nur insofern sich verschieden von den bisher unter diesem Namen beschriebenen Kohlenwasserstoff zeigt, als es eben vollständig rein ist, während jener stets mehr oder minder mit einer gelb färbenden Substanz verunreinigt war.

Es erklärt sich durch die nun ermittelte richtige

Zusammensetzung dieses vermeintlichen Mononitroanthracens auch die Beobachtung, welche Tuchschmid nachträglich mittheilt, dass nämlich nur gewisse Anthracensorten diesen rothen Körper in einigermaassen reicherlicher Menge liefern, während andere wenig oder fast gar nichts davon ergeben. Ich habe selbstredend im Laufe meiner Untersuchungen, während welcher ich circa 20 Pfd. Anthracen nitrierte, dieselbe Beobachtung machen müssen, und wenn es mir auch nie gelungen ist, 80 p. C. des angewendeten Anthracens als jene Verbindung zu erhalten, so liegt dies einfach daran, dass das von mir verwendete Material nicht so reich an höher siedenden Kohlenwasserstoffen war, als jenes; wohl aber habe ich mich überzeugt, dass ganz reines Anthracen keine Spur dieses Körpers liefert.

Im Nachstehenden werde ich auf die Darstellung, Eigenschaften, Zersetzungspredkte dieser Doppelverbindung, sowie auf das Verhalten des ganz reinen Chrysens gegen Agentien zurückkommen.

In neuester Zeit sind von einem Chemiker, L. Phipson¹⁾, Mittheilungen gemacht worden, nach welchen es gelingen soll, durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen ein Mononitroanthracen zu erhalten. Diese Angabe musste um so bemerkenswerther erscheinen, als es bisher einer Anzahl von Forschern nicht gelungen ist, auf diese Weise jenen Kohlenwasserstoff zu nitrieren. Da auch meine nach dieser Richtung angestellten Versuche nur dasselbe negative Resultat ergaben, gleichgültig ob ich die Salpetersäure direct oder in alkoholischer Lösung auf Anthracen einwirken liess, so habe ich schliesslich nach den Angaben von Phipson gearbeitet, um mich so eventuell in den Besitz von Nitroanthracen zu setzen. Ich kann indessen die Angaben dieses Chemikers nicht bestätigen, indem auch auf diese Weise nur die gewöhnlichen Oxydationsproducte, Anthrachinon und Dimitroanthra-

chinon, nicht aber einfache Nitroderivate des Anthracens gebildet werden.

Nach Phipson wurde chemisch reines Anthracen allmählich in gut abgekühlte, gewöhnliche, concentrirte Salpetersäure eingetragen und so eine gelbbraune, klebrige, harzartige Masse erhalten, welche die von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften besitzt. Diese Masse soll eine gewisse Menge Mononitroanthracen enthalten, welches aus Alkohol, worin es löslich sein soll, in kleinen, gelben Nadeln krystallisiren soll. In welcher Weise mal jedoch diesen Körper isoliren kann, darüber fehlen vollständig die weiteren Angaben, ja es gewinnt vielmehr den Anschein, als ob Herr Phipson auf die Reindarstellung des Mononitroanthracens verzichtet hat, indem er ohne Weiteres jene harzige Masse direct mit Zinn und Salzsäure behandelt, um das entsprechende Amidoderivat darzustellen.

Ich habe mich zunächst bemüht, aus jenem Harzkuchen das vermeintliche Nitroanthracen zu isoliren und zu diesem Zwecke denselben mit Alkohol aufgenommen, wobei ein schwer löslicher Rückstand, bestehend aus Anthrachinon und Dinitroanthrachinon, blieb, während ein Theil der Masse mit rothbrauner Farbe in Lösung ging. Aus letzterer schieden sich in der That beim Erkalten und noch mehr beim Verdunsten gelbe krystallinische Massen ab, dieselben stellten sich jedoch nach mehrfacher Umkrystallisation als reines Anthrachinon heraus. Bei weiterer Concentration der Lösung fand, nach vollständiger Trennung des Anthrachinons, die Abscheidung eines rothbraunen, klebrigen Körpers statt, welcher auch nach oft wiederholter Auflösung und Verdunstung des Lösungsmittels nicht in einer zur Analyse geeigneten Gestalt erhalten werden konnte. Eine Abscheidung von Nadeln, in welchen sich das gesuchte Mononitroanthracen hätte vermuthen lassen, habe ich bei den mehrmals wiederholten Darstellungen nicht beobachtet.

Da somit die Versuche, das Mononitroanthracen aus jenen resinösen Massen zu isoliren, nicht den gewünschten Erfolg hatten, so habe ich nach Angabe von Phipson

jenes Product direct mit Zinn und Salzsäure behandelt, sodann die Reductionsflüssigkeit theils durch überschüssiges Kalibhydrat, theils durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und das vermutete Amidoanthracen mit Ammoniak gefällt. Es resultirt so ein blässgelber, flockiger Körper, welcher in seinen Eigenschaften mit den von Phipson darüber gemachten Angaben übereinstimmt, jedoch führen die von demselben ausgeführten Analysen keineswegs zu der Formel eines Monamidoanthracens, sondern liefern Zahlen, welche bei den verschiedenen Darstellungen variiren, ein Beweis, dass der betreffende Körper kein einheitlicher, sondern nur ein wechselndes Gemenge ist, und zwar scheint dasselbe aus Körpern zu bestehen, welche ausser Sauerstoff bei weitem mehr Stickstoff enthalten, als einem Anthracenamin entsprechen würde.

Es wurden gefunden:

gefunden						berechnet f. C ₁₄ H ₉ NH ₂
I	II	III	IV	V	VI	
C 76,57	72,96	74,96	73,41	—	—	87,00
H 5,86	5,95	5,55	6,01	—	—	5,70
N —	—	—	—	11,41	13,72	7,25

Aus vorstehenden Versuchsdaten geht jedenfalls hervor, dass dieselben nicht im Entferntesten einem Monamidoanthracen entsprechen, es scheint daher die Angabe Phipson's, mit welcher der untersuchte Körper in seinen physikalischen Eigenschaften übereinstimmt, insofern auf einem Irrthum zu beruhen, als er jenes, vermutlich aus amidirten Oxydationsproducten bestehende Gemenge als ein einheitliches Monamidoanthracen anspricht.

Ueber Paraanthracen.

Geleitet durch die Vermuthung, dass das in seinem Verhalten gegen Agentien beständiger und widerstandsfähigere Paraanthracen vielleicht einfache Nitroderivate ergeben möchte, habe ich diesen Körper in etwas beträchtlicherer Menge dargestellt und ihn näher in seinem Ver-

halten, sowohl gegen Salpetersäure, als auch noch gegen andere Agentien, untersucht. Die durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Produkte entsprechen indessen auch hier nicht den davon gehegten Erwartungen.

Das Paraanthracen lässt sich leicht nach Angabe von Fritzsche¹⁾ durch Einwirkung des Sonnenlichts auf eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol erhalten. Schon nach kurzer Zeit bekleiden sich die Wände des Gefäßes mit einer undurchsichtigen Schicht, veranlasst durch eine allmähliche Ausscheidung eines feinen, krystallinischen Pulvers von Paraanthracen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit lässt sich das so erhaltene Product durch Waschen mit Benzol und Umkristallisiren leicht rein und frei von Anthracen erhalten. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich in kleinen, prismatischen Krystallen, welche zu dichten Drusen sternförmig gruppiert sind, ab, unterscheidet sich somit auch hierdurch von dem in monoklinen Tafelchen krystallisirenden Anthracen. Der Schmelzpunkt wurde bei 244—245° gefunden (nach Graebe und Liebermann 244°²⁾), bei welcher Temperatur das Paraanthracen sich in das gewöhnliche, vom Schmelzpunkt 213°, verwandelt. Gegen Pikrinsäure zeigt es sich vollständig indifferent, während bekanntlich das Anthracen mit Leichtigkeit die in rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung $C_{14}H_{10}C_6H_2(NO_2)_3OH$ giebt. Ebenso indifferent verhält sich das Paraanthracen gegen Brom und Salpetersäure, gegen letztere sogar bei anhaltendem Kochen. Wendet man dagegen rauchende Salpetersäure an, so löst sich der Körper mit Leichtigkeit auf, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein flockiger, gelber Körper ab, welcher jedoch aus nichts Anderem besteht, als aus einem Gemenge von unverändertem Paraanthracen, Anthrachinon und vielleicht geringen Mengen von Nitroproducten des letzteren Körpers. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man das resultirende Product zwischen zwei Uhrgläsern

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1867. 290.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 264.

sublimirt, indem man so in der oberen Hälfte fast reines Anthracen vom Schmelzpunkt 218°, in der unteren dagegen die charakteristischen blässgelben Nadeln von Anthrachinon (Schmelzpunkt 273°) erhält.

Dieselben Producte ergeben sich auch, wenn man Paraanthracen in erwärmt rauchende Salpetersäure einträgt, nur mit dem Unterschiede, dass hierbei die Umwandlung desselben in letztere Körper eine vollständige ist. Es hat sich somit die Vermuthung, dass das Paraanthracen, bei Behandlung mit Salpetersäure, vermöge seiner grösseren Beständigkeit vielleicht einfache Nitroderivate ergebe, nicht bestätigt, sondern es scheint dasselbe, sobald es von der Säure angegriffen wird, in gewöhnliches Anthracen zurückverwandelt zu werden, welches dann die bekannten Producte liefert.

Auch bei der Oxydation und bei der Behandlung mit Schwefelsäure scheint sich diese Umwandlung zu vollziehen. Kocht man nämlich das Paraanthracen mit einem Oxydationsgemisch aus Kalumbichromat und Schwefelsäure oder behandelt man es in essigsaurer Lösung mit Chromsäure, so findet eine allmähliche Oxydation statt und es resultirt ein Körper, welcher durch seine Eigenschaften, Schmelzpunkt (273°), sowohl als durch die Reaction mit Zinkstaub und Kalilauge sich als gewöhnliches Anthrachinon erweist.

Concentrirt Schwefelsäure löst das Paraanthracen in der Kälte mit schön roth violetter Farbe, zwar langsam, aber vollständig, auf, unter Bildung einer Sulfosäure. Erwärm't man dagegen die Schwefelsäure, so verschwindet die rothe Farbe und ein schmutziges Grün tritt an deren Stelle, gleichzeitig von einer schwachen Verköhlung und einer dadurch bedingten Entwickelung von schwefliger Säure begleitet. Es scheint somit auch hierbei das Paraanthracen in das gewöhnliche Anthracen zurückverwandelt zu werden, wenigstens sind die Erscheinungen die nämlichen, welche man bei der Behandlung von Anthracen mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet.

Ich übergehe eine Anzahl von weiteren Versuchen, welche ich angestellt habe, um durch directe oder indirecte

Einwirkung von Salpetersäure in den verschiedenartigsten Concentrationen und unter wechselnden Bedingungen und Lösungsmitteln, das Anthracen zu nitriren, da sie sämmtlich dasselbe negative Resultat ergaben, nämlich nur Oxydationsproducte und keine einfachen Nitroderivate lieferten.

Es gewinnt überhaupt den Anschein, als ob die Methoden der Nitrirung, welche allgemein mit Erfolg bei den aromatischen Körpern zur Anwendung gekommen sind, und nach welchen mit Leichtigkeit die NO_2 gruppe in das Molecül der verschiedenartigsten Verbindungen eingeführt wurde, bei dem Anthracen nicht zum Ziele führen.

Das Nitroanthracen ist somit aus den Lehrbüchern, in welche es in neuerer Zeit namentlich in Gestalt des Bolley-Tuchschild'schen Körpers Eingang gefunden hatte, vorläufig zu streichen.

Dinitroanthraciun-Chrysen.

Als geeignetstes Material zur Darstellung dieser Verbindung hatte sich nach einer Reihe von Versuchen ein in grüngelben, compacten, fest gepressten Stücken im Handel vorkommendes Anthracen (Schmelzpunkt 207—208°) herausgestellt. Dasselbe wurde zu diesem Zwecke in Quantitäten von 40—50 Grm. in circa 5 Liter Alkohol von 95 p. C. gelöst, die Lösung filtrirt, mit ungefähr 30 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 versetzt, und sodann die klare Flüssigkeit längere Zeit im Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht. Schon nach wenigen Augenblicken nimmt die ursprünglich blassgelbe Lösung eine intensiv rothbraune Farbe an und es beginnt, meistens begleitet von einem Aufschäumen der Flüssigkeit, die Ausscheidung von feinen, nadelförmigen, rothen Krystallen, deren Menge bei weiterem Erhitzen sich noch vermehrt. Dieselben wurden gesammelt, nochmals mit Alkohol ausgekocht, hierauf noch mehrfach damit gewaschen, um etwaige noch vorhandene anderweitige Producte der Nitrirung vollständig zu entfernen und getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind vollkommen rein und können somit direct zur Analyse verwendet werden.

Dieselben ergaben folgende Zahlen:

1.	0,141	Substanz lieferten	0,3765	CO ₂	und	0,047	H ₂ O
2.	0,1675	"	0,440	CO ₂	"	0,054	H ₂ O
3.	0,158	"	0,42125	CO ₂	"	0,0515	H ₂ O
4.	0,1194	"	0,3185	CO ₂	"	0,039	H ₂ O
5.	0,222	"	0,594	CO ₂	"	0,071	H ₂ O
6.	0,325	"	0,6028	CO ₂	"	0,074	H ₂ O
7.	0,1835	"	0,3695	CO ₂	"	0,044	H ₂ O
8.	0,297	"	14,6	Cc. Stickstoff	bei 8° u. 757 Mm.		
					Druck.		
9.	0,268	"	12,5	Cc. Stickstoff	bei 11° u. 754 Mm.		
					Druck.		
10.	0,275	"	13	Cc. Stickstoff	bei 10° u. 754 Mm.		
					Druck.		

gefunden.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	72,82	72,83	72,77	72,75	72,97	73,06	72,74	—	—	—
H	3,70	3,58	3,61	3,71	3,53	3,65	3,53	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	5,94	5,58	5,65

berechnet für C₁₄H₆O₂(NO₂)₂ C₁₈H₁₂

C 73,00

H 3,61

N 5,32

Nach Bolley und Tuchschenid:

gefunden.

berechnet für C₁₄H₉NO₃

	I	II	III
C	75,51	75,95	75,31
H	8,82	8,96	8,95
N	6,41	6,82	6,84

75,84

4,03

6,28

Es könnte vielleicht der Einwand gemacht werden, der von mir untersuchte Körper sei ein homogenes Gemenge, oder sei mit einer anderen kohlenstoffärmeren Substanz zufällig verunreinigt gewesen und diffrire deshalb mit den Analysen von Bolley und Tuchschenid, jedoch habe ich dieser Eventualität dadurch zu begegnen gesucht, dass vorstehende Analysen mit Producten von sieben verschiedenen Darstellungen ausgeführt

wurden und zwar beziehen sich die Versuchsdaten I, II, III, IV und VIII auf ein in oben angegebener Weise gereinigtes Material, dagegen V, VI, VII, IX und X auf eine aus Eisessig wiederholt umkristallisierte Substanz. Bei der genauen Uebereinstimmung aller dieser Analysen, dürfte es somit wohl keinem Zweifel unterliegen, dass jener Körper kein Mononitroanthracen, sondern wie sich aus den Spaltungsproducten desselben ergiebt, eine Doppelverbindung von Dinitroanthracinon mit Chrysen ist, ähnlich denen, welche Fritzsche bereits als besonders charakteristisch für ersteren Körper bezeichnet hat. Als ein weiteres Argument hierfür könnte auch wohl der Umstand dienen, dass das aus jener rothen Doppelverbindung abgeschiedene Dinitroanthracinol beim Kochen mit Chrysen in alkoholischer Lösung, genau den nämlichen Körper wieder ergiebt.

Wie schon erwähnt, scheidet das Dinitroanthracinon-Chrysen bei der Darstellung sich in feinen, rothen, nadelförmigen Krystallen ab; eine Form, welche auch durch Umkristallisiren aus Essigsäure nicht verändert wird.

Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln, selbst beim Kochen, nur ausserordentlich wenig löslich; so nehmen Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform kaum Spuren davon auf; in etwas beträchtlicherer Menge wird es von siedendem Eisessig gelöst, welcher daher zur Umkristallisation sich als geeignetstes Lösungsmittel empfiehlt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 294° gefunden, bei welcher Temperatur, wie ich noch erörtern werde, eine theilweise Spaltung eintritt. Auch durch reducirende, sowie oxydirende Agentien wird das Dinitroanthracinon-Chrysen in seine Componeten zerlegt, ebenso durch Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Je nachdem das eine oder das andere dieser Agentien zur Anwendung gebracht ist, wird eine Spaltung jener Doppelverbindung dadurch bewirkt, dass bald das Dinitroanthracinon, bald das Chrysen in Derivate verwandelt wird.

Diese Verbindung ist selbstredend nicht der einzige

Körper, welcher bei der Nitrirung des Anthracens in alkoholischer Lösung entsteht, sondern es bildet sich hierbei noch eine Anzahl von Nebenproducten, welche identisch zu sein scheinen mit denen, welche durch directe Einwirkung der Salpetersäure entstehen. Bolley und Tuchschmid erwähnen noch einen weissen, stickstoffhaltigen, ebenfalls sublimirbaren Körper, welcher sich bei der Darstellung jener Verbindung als Nebenproduct bilden soll, und welchen sie nach einer Stickstoffbestimmung als Dinitroanthracen ansprechen. Ich habe die Bildung eines derartigen Körpers nicht beobachtet. Allerdings scheiden sich bisweilen, namentlich bei Anwendung von weniger starkem Alkohol, weisse körnige Massen aus, welche jedoch keinen Stickstoff enthalten, sondern durch ihre Eigenschaften sowohl, als durch das Resultat der Analyse sich als reines Anthrachinon erweisen.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

0,170 Substanz lieferten	0,502 CO ₂ und 0,063 H ₂ O.
gefunden	berechnet f. C ₁₄ H ₈ O ₂
C 80,53	80,76
H 4,11	3,84
O 25,36	25,40
100,00	100,00

Das so erhaltene Anthrachinon hatte eine fast weisse Farbe und zeigte kaum eine Spur der sonst für dasselbe so charakteristischen Gelbfärbung, jedoch stimmten Schmelzpunkt, sowie sonstige Eigenschaften genau mit denen des gewöhnlichen überein.

Vielleicht dürfte der von Bolley und Tuchschmid beobachtete Körper, der in farblosen Blättchen sublimiren soll, identisch mit dem Dinitroanthrachinon, welches ich im Nachstehenden noch näher charakterisiren werde, sein, um so mehr als auch der Stickstoffgehalt in beiden Körpern nicht bedeutend differirt:

gefunden von	Dinitroanthrachinon	Dinitroanthracen
Bolley u. Tuch schmid	berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₂ (NO ₂) ₂	berechnet für C ₁₄ H ₈ (NO ₂) ₂
N 10,50	9,44	10,44

Beim Erkalten der von dem Dinitroanthrachinon-Chrysen abfiltrirten, immer mehr oder minder rothbraun gefärbten alkoholischen Flüssigkeit scheiden sich gelbrothe krystallinische Massen ab, deren Ausscheidung durch Verdunsten oder Abdestilliren des Alkohols verhindert werden kann. Diese Substanz ist ein Gemenge verschiedener Körper, die sich jedoch der annähernd gleichen Löslichkeit und theilweise mangelnden Krystallisationsfähigkeit wegen nur schwierig von einander trennen lassen. In vollständiger Reinheit habe ich nur Anthrachinon, welches jedenfalls bei Weitem den Hauptheil dieser Masse ausmacht, isoliren können, dagegen gelang es nur schwierig, das beigemengte Dinitroanthrachinon, welches identisch mit dem von Fritzsche als Reactif bezeichneten ist, vollständig rein zu erhalten. Ersterer Körper schied sich bisweilen, wie auch bereits erwähnt, schon in geringer Menge aus der kochenden Lösung aus, namentlich wenn Alkohol von geringerer Stärke benutzt war; die Hauptmenge desselben befindet sich jedoch in jenem gelbrothen Sediment, welches beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich in beträchtlicher Menge abscheidet, und kann hieraus mit Leichtigkeit durch Umkrystallisiren aus Eisessig in den charakteristischen Formen gewonnen werden.

Letztere Verbindung, das Dinitroanthrachinon, welche ebenfalls in jenen Massen enthalten ist, kann daraus, wenn auch nur schwierig durch Umkrystallisation, so doch durch Darstellung der Doppelverbindung mit Anthracen und Zerlegung derselben durch wiederholte Sublimation, wie ich noch näher erörtern werde, rein erhalten werden.

Nach Entfernung dieser Producte wurde aus den Mutterlaugen durch Fällung mit Wasser eine braunrothe, mehr oder minder klebrige Substanz gewonnen, welche, da in ihr vielleicht ein weiter nitrirter Körper zu vermuthen war, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. In der That gingen hierbei nicht unbedeutliche Mengen eines blassgelben, schon bei der Temperatur des siedenden Wassers schmelzenden Körpers über, während Anthrachinon und Dinitroanthrachinon zurück-

blieben. Durch mehrmalige Umkristallisation wurde jener Körper in vollständig weissen Blättchen erhalten, deren Analysen zu der Formel $C_{14}H_{10}$ führten.

0,9085 Substanz lieferten	1,105 CO_2 und 0,160 H_2O	
gefunden		berechnet für $C_{14}H_{10}$
C 94,23		94,37
H 5,76		5,63
99,99		100,00

Obwohl die Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs, welcher bei 100° gefunden wurde (Graebe 100°, Ostermeier und Fittig 99—100°), mit dem Phenanthren übereinstimmten, so fühlte ich mich doch veranlasst, die Oxydationsprodukte dieses Körpers zu studiren, um so mehr, da zu jener Zeit (Ende 1872) nur vorläufige Mittheilungen hierüber vorlagen. Ich übergehe diese Versuche, da in der Zwischenzeit sowohl von Graebe¹⁾ als auch von Ostermeier und Fittig²⁾ eingehende Mittheilungen hierüber gemacht worden sind, und will nur erwähnen, dass ich ein Chinon, übereinstimmend mit den Eigenschaften des von jenen Forschern beschriebenen, und hieraus durch Erhitzen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff erhalten habe, der sich in seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt 71°), sowie durch Analyse als Diphenyl erwies. Die Identität dieses durch Salpetersäure in aloholischer Lösung nicht veränderten Kohlenwasserstoffs mit Phenanthren dürfte hierdurch hinlänglich documentirt sein.

0,204 Substanz lieferten	0,699 CO_2 und 0,103 H_2O	
gefunden		berechnet für $C_{12}H_{10}$
C 93,44		93,51
H 5,61		6,49

Den Schmelzpunkt des Phenanthrenchinons habe ich nach oft wiederholten Sublimationen und Umkristallisationen bei 200° gefunden, während Fittig und Ostermeier 198° und Graebe 205° angeben. Ein Zusammensintern der Substanz findet allerdings schon bei 198° statt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 181.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 361.

vollständiges Schmelzen jedoch erst bei 200°. Für die Reinheit des untersuchten Products spricht sowohl die Analyse, als auch der durch Umkristallisation nicht mehr veränderte Schmelzpunkt.

0,183 Substanz lieferten	0,5405 CO ₂	und 0,066 H ₂ O
gefunden		berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₂
C 80,55		80,76
H 4,00		3,84

Durch das eigenthümliche Verhalten, welches das Phenanthren gegen Salpetersäure zeigt, nämlich in alkoholischer Lösung nur sehr wenig angegriffen zu werden, lässt sich dieser Kohlenwasserstoff leicht von anderen Kohlenwasserstoffen, namentlich dem Anthracen, trennen. Löst man zu diesem Zwecke die betreffenden Gemenge in Alkohol von circa 80—85 p. C., wobei hauptsächlich Phenanthren aufgenommen wird, kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang mit einer aequivalenten Menge Salpetersäure, und lässt dann erkalten, so scheidet sich zunächst fast alles Anthracen als Anthrachinon und Dinitroanthrachinon in Gestalt eines harzigen Kuchens ab, erst bei weiterer Abkühlung erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von unverändertem Phenanthren.

Ich habe selbst Gelegenheit gehabt, mich von der leichten und bequemen Ausführbarkeit dieser Trennungsmethode zu überzeugen, indem ich aus einem sogenannten gereinigten Anthracen, welches beiläufig gesagt 50—60 p. C. Phenanthren enthielt, auf diese Weise circa 3 Pfd. dieses Kohlenwasserstoffs isolirt habe, und zwar von solcher Reinheit, dass derselbe nach einmaliger Umkristallisation aus verdünntem Alkohol schon den Schmelzpunkt 98—99° besass.

Verhalten des Dinitroanthrachinon-Chrysen.

Gegen Salpetersäure: Uebergiesst man diese Doppelverbindung mit rauchender Salpetersäure, so verschwindet die rothe Farbe derselben augenblicklich, und es resultirt eine gleichmässige gelbe Masse, welche in

einem Ueberschuss der Säure sich mit rothbrauner Farbe löst. Lässt man eine derartige Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich zunächst gelbe, nadelförmige Krystalle aus, welche nach der Umkristallisation aus Eisessig sich als reines Dinitroanthrachinon erwiesen.

0,18225 Substanz lieferten	0,37775 CO ₂ und 0,0366 H ₂ O
gefunden	berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₂ (NO ₂) ₂
C 56,22	56,38
H 2,22	2,01

Die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Lösung lieferte beim Füllen mit Wasser eine reichliche Menge eines gelben, pulverförmigen Niederschlags, welcher aus einem Gemenge von Dinitroanthrachinon mit Tetranitrochrysen, dem Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf das abgeschiedene Chrysen, bestand.

Gegen Schwefelsäure: Concentrirte Schwefelsäure wirkte auf das Dinitroanthrachinon-Chrysen in der Kälte nur sehr langsam ein, erwärmt man aber dasselbe im Wasserbade damit, so wird es mit blaugrüner Farbe gelöst, ohne dass dabei eine Entwicklung von schwefliger Säure, veranlasst durch eine etwaige theilweise Verkohlung, stattfindet. Bei der Verdünnung der Schwefelsäurelösung mit Wasser scheiden sich reichliche Mengen eines flockigen Körpers ab, während gleichzeitig gebilacte Sulfo-säuren in Lösung gehen. Jene flockige Substanz erwies sich nach Umkristallisation aus Eisessig sowohl durch ihre Eigenschaften, als auch durch die Analyse als unverändertes Dinitroanthrachinon.

0,225 Substanz lieferten	0,465 CO ₂ und 0,0413 H ₂ O
gefunden	berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₂ (NO ₂) ₂
C 56,26	56,38
H 2,03	2,01

Behufs Isolirung der in die wässrige Lösung übergegangenen Sulfosäuren, wurden dieselben auf die gewöhnliche Weise in ein Bleisalz verwandelt, dieses durch Alkohol gefällt und zur Analyse verwendet. Krystalle, welche

die Kriterien der Reinheit besessen, konnten der leichten Löslichkeit wegen nicht erhalten werden. Die bei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Präparate zeigten indessen bei Bestimmung des Bleis keine übereinstimmenden Resultate, sondern lieferten nur Zahlen, welche in der Mitte stehen zwischen chrysenmonosulfosaurem und disulfosaurem Blei.

1.	0,273	Substanz lieferten	0,1144	PbSO ₄
2.	0,353	"	0,133	PbSO ₄
3.	0,1556	"	0,0676	PbSO ₄
gefunden			berechnet	
I	II	III	f. (C ₁₈ H ₁₁ SO ₃) ₂ Pb	f. C ₁₈ H ₁₀ (SO ₃) ₂ Pb
Pb	28,63	25,66	29,67	25,21
				34,90

Auch durch partielle Fällung mit Alkohol ist mir die Trennung jener Sulfosäuren nicht gelungen; auch hiernach wurden nur Zahlen erhalten, welche sich nicht wesentlich von den vorstehenden unterscheiden.

I.	Fällung 0,279	Substanz lieferten	0,1254	PbSO ₄
II.	" 0,176	" "	0,0742	PbSO ₄
III.	" 0,167	" "	0,0633	PbSO ₄
gefunden				
I	II	III		
Pb	30,70	28,89	25,89	

Da diese Sulfosäure sowohl, als ihre Salze sich nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, auch ferner in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht wesentlich von einander verschieden zu sein scheinen, so habe ich von einer weiteren Trennung dieser Körper Abstand genommen.

Neben diesen beiden in Wasser leicht löslichen Sulfosäuren scheint noch eine dritte, in der sauren Flüssigkeit wenig lösliche Säure zu entstehen, welche jedoch ebenso wenig vollständig isolirt werden konnte.

Bleibestimmungen ihrer Beisalze ergaben Zahlen, ähnlich den vorstehenden.

Es wurden gefunden 26,72 p. C. Pb, 29,13 p. C. Pb.

Bei der Oxydation: Kocht man das Dinitroanthra-chinon-Chrysen in Essigsäure suspendirt mit Chromsäure,

so verschwindet es allmählich und man erhält schliesslich, bei Anwendung einer genügenden Menge von Essigsäure, eine vollständig klare Lösung, aus der sich beim Erkalten schöne, breite, gelbe Nadeln abscheiden. Letztere wurden sowohl durch ihre Eigenschaften, als auch durch die Analyse als reines Dinitroanthrachinon erkannt.

0,2545 Substanz lieferten	0,527 CO ₂ und 0,051 H ₂ O
gefunden	berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₂ (NO ₂)
C 56,44	56,38
H 2,23	2,01

Das nächstliegende Oxydationsprodukt des Chrysens, das Chrysenchinon, konnte in der essigsauren Lösung nicht nachgewiesen werden, wohl aber das weitere Oxydationsprodukt desselben, welches durch das anhaltende Kochen sich aus ersterem gebildet hatte, die Phtalsäure. Wurde nämlich die Lösung, nach Abscheidung des Dinitroanthrachinons mit Wasser, mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und sublimirt, so resultirten die charakteristischen, spießigen Krystalle des bei 128° schmelzenden Phtalsäureanhydrids.

Bei der Reduction: Wird das Dinitroanthrachinon-Chrysen längere Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so verschwindet allmählich die rothe Farbe der Doppelverbindung und an ihre Stelle tritt eine reichliche Abscheidung eines grauweisen pulverförmigen Körpers, während die Zinndoppelverbindung eines Reductionsproducts mit gelbrother Farbe in Lösung geht. Ersterer Körper, welcher durch Umkrystallisation aus Benzol in weissen, blättrigen Krystallen erhalten wurde, welche durch Analyse und Derivate sich als reines Chrysen documentirten, bildete das Material zu den in Nachstehendem verzeichneten Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff.

Das Dinitroanthrachinon erleidet durch den nasirenden Wasserstoff eine Umwandlung und zwar unter Abspaltung von Ammoniak in Reductionsproducte, auf welche ich weiter unten noch zu sprechen kommen werde.

Bei der Sublimation. Erhitzt man die Doppelverbindung des Dinitroanthrachinons mit Chrysen vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, so sublimirt dieselbe unzersetzt in prächtigen rothen Nadeln, welche in ihrem Aeussern täuschend dem künstlichen Alizarin, sowie dem in Nachstehendem noch erwähnten Chrysochinon ähnlich sehen. Sublimirt man dagegen diese Verbindung bei höherer Temperatur, so tritt eine Spaltung und gleichzeitige Zersetzung eines beträchtlichen Theiles ein, während der Rest unzersetzt sublimirt. Indessen lässt sich auch dieser bei oft wiederholten Sublimationen leicht vollständig zerlegen.

Die in letzterem Falle auftretenden Sublimationsprodukte bestehen aus einem in weissen glänzenden Blättchen sublimirenden Körper und einer gelbrothen Verbindung von grösserer Flüchtigkeit. Jener weisse Körper wurde mit Leichtigkeit sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch durch die Analyse als reines Chrysen erkannt.

0,146 Substanz lieferten	0,506 CO ₂ und 0,072 H ₂ O	
gefunden		berechnet für C ₁₈ H ₁₂
C 94,38		94,73
H 5,48		5,27
99,86		100,00

In Betreff des zweiten, gelben Körpers, welcher ebenfalls bei der Sublimation auftritt, lag zunächst wohl die Vermuthung nahe, dass derselbe die zweite Componente jener Doppelverbindung, nämlich das Dinitroanthrachinon sei. Schon durch das äussere Ansehen, sowie ferner durch das Verhalten gegen Lösungsmittel und Agentien, zeigte es sich jedoch bald, dass jene Annahme eine irrthümliche war, denn wäre jener Körper das noch mehrfach zu erwähnende Dinitroanthrachinon, so müsste dasselbe sowohl mit dem gleichzeitig sublimirenden Chrysen, als auch mit Anthracen, jene charakteristischen Doppelverbindungen bei der Behandlung mit Lösungsmitteln wieder ergeben. Letzteres ist indessen durchaus nicht der Fall. Es kann somit das Dinitroanthrachinon bei dem Austritt aus jener Doppelverbindung mit Chrysen, nur eine Umwandlung

durch die hohe Temperatur erlitten haben; wofür schon die beträchtlichen Mengen glänzender Kohle, welche sich bei der Sublimation bilden, sprechen, um so mehr als jener Körper in unverbundenem Zustande ohne merkliche Verkohlung sich verflüchtigt.

Auch konnte jener gelbe Körper nicht als eine zufällige Verunreinigung angesehen werden, da er stets in gleicher Menge und zwar auch bei Sublimation von absolut reinem Dinitroanthrachinon-Chrysens auftrat.

Die Analysen dieses durch mehrfache Umkristallisation gereinigten Körpers ergaben:

C 75,01, 75,51. H 3,90, 3,86. N 4,60%.

Obschon sich aus diesen Versuchsdaten keine Formel eines einfachen Körpers berechnen lässt, so zeigen sie doch, dass aus dem Dinitroanthrachinon nothwendiger Weise Stickstoff und Sauerstoff ausgetreten sein müssen, um diesen kohlenstoffreicheren Körper zu liefern.

Eine eingehendere Untersuchung musste vorläufig unterbleiben, da es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, diesen Körper nur in einigermassen zulänglichen Quantitäten zu erhalten.

Dinitroanthrachinon.

Von den zahlreichen, der Theorie noch möglichen Dinitroverbindungen des Anthrachinons sind bis jetzt nur zwei dargestellt und näher untersucht worden; die eine derselben von Anderson¹⁾ und Fritzsche²⁾, die andere von Graebe und Liebermann³⁾ und später eingehender von Böttger und Petersen⁴⁾. Die erste dieser beiden Verbindungen, welche durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf Anthracen entsteht, wurde von Anderson als Dinitrooxyanthracen, von Fritzsche, wegen der Eigenthümlichkeit, mit Kohlenwasserstoffen charakteristische

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 301.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1869, 114.

³⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 8, 905.

⁴⁾ Dies. Journ. 112, 324.

Verbindungen einzugehen, als Reactif bezeichnet. Das andere Dinitroanthrachinon, von Graebe und Liebermann Isobinitroanthrachinon, von Böttger und Petersen Dinitroanthrachinon genannt, bildet sich bei Behandlung des Antrachinons mit Salpeterschwefelsäure.

Es war zunächst zu constatiren, ob das, aus dem im Vorstehenden beschriebenen Dinitroanthrachinon-Chrysen auf die eine oder andere Weise abgeschiedene Chinon mit einem jener beiden zu identificiren, oder ob es als ein drittes Isomeres zu betrachten sei. Bei Vergleich des Verhaltens dieses Dinitroanthrachinons mit den Angaben, welche über die beiden bereits bekannten isomeren Verbindungen vorliegen, stellten sich keine wesentlichen Verschiedenheiten von beiden Körpern heraus, ich habe daher zur Erledigung dieser Frage jene Verbindungen dargestellt und sie in ihren Eigenschaften mit meinem Dinitroanthrachinon verglichen. Es schien mir dies um so mehr erforderlich, als von dem Fritzsche'schen Reactif keine Angaben des Schmelzpunktes und von dem Isobinitroanthrachinon nur annähernde vorliegen. Was zunächst das Reactif betrifft, so wurde dieser Körper nach Angaben von Fritzsche¹⁾ durch Eintragen von Anthracen in verdünnte Salpetersäure von 90° und Umkristallisation des nach längerem Kochen erhaltenen Products, dargestellt. Die so erhaltene Verbindung stimmt mit den von Fritzsche über das Reactif gemachten Angaben überein, auch lieferten die Analysen Zahlen, welche leidlich mit der Formel des Dinitroanthrachinons in Einklang stehen.

0,168 Substanz lieferten	0,352 CO ₂ und 0,034 H ₂ O
gefunden:	berechnet f. C ₁₄ H ₆ O ₂ (NO ₂) ₂ :
C	57,14
H	2,24

56,38

2,01.

Dem ohngeachtet habe ich bei verschiedenen Beobachtungen den Schmelzpunkt stets verschieden gefunden, ein Umstand, welcher durch geringe Mengen Anthrachinons, welches selbst durch wiederholte Umkristallisationen sich

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1869, 114.

kaum entfernen lässt, veranlasst sein mag. Zur Erzielung eines vollständig reinen Products wurde daher die Verbindung des Dinitroanthrachinons mit Anthracen dargestellt, welche aus verdünnten Lösungen in Benzol, bei langsamem Verdunsten in nierenförmigen Conglomeraten anschiesst. Durch vorsichtige Sublimation lässt sich diese Verbindung leicht in ihre Componenten spalten; das flüchtigere Anthracen setzt sich in dem oberen Uhrglase an, wogegen das Dinitroanthrachinon, dem eine geringere Flüchtigkeit eigenthümlich ist, in Gestalt von langen, zerbrechlichen Nadeln sich in dem unteren befindet. Durch wiederholte Sublimation wurde so ein Körper erhalten, welcher scharf bei 280° schmolz und der in seinen Eigenschaften genau mit dem von mir isolirten Dinitroanthrachinon übereinstimmt. Die geringen Verschiedenheiten, welche das nach Angabe von Fritzsche erhaltene, nur umkristallisierte Product von jenem zeigte, „so die mangelnde Krystallisationsfähigkeit, das verschiedenartige Ausscheiden der Verbindung mit Anthracen, welches bei dem reinen Product aus verdünntem Benzol oder Eisessiglösungen in fast schwarzen Krystallen geschieht, die in ihrem Aussern eine grosse Aehnlichkeit mit dem dendritenartig ausgebildeten, moosförmigen, gediegenen Silber haben“, lassen sich auf die geringere Reinheit jenes Körpers zurückführen, so dass ich nicht zweifle, dass jene beiden Verbindungen identisch sind.

Beträchtliche Verschiedenheiten zeigt dagegen das Isobinitroanthrachinon. Dasselbe krystallisiert nur schwierig und sublimirt unter starker Verkohlung in bräunlichen, matten, nadelförmigen Krystallen, von abweichender Form und Schmelzpunkt. Derselbe scheint bei 256—260° zu liegen; eine genaue Bestimmung verhindert die dunkle Färbung, welche der Körper schon lange vor dem Schmelzen annimmt.

Das Dinitroanthrachinon (Reactif nach Fritzsche) wird am leichtesten in vollständig reinem Zustande erhalten, wenn man die Doppelverbindung desselben mit Chrysen in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt. Während hier-

durch das Chrysen bei längerem Kochen in leicht lösliche Oxydationsprodukte verwandelt wird, erleidet das Dinitroanthrachinon keinerlei Veränderung und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung in Krystallen von nahezu vollständiger Reinheit ab.

Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Zahlen:

1. 0,27775 Substanz lieferten 0,5785 CO₂ und 0,555 H₂O.
2. 0,183 " " 0,3795 CO₂ und 0,369 H₂O.
3. 0,224 " " 18 Ce. Stickstoff bei 10° Ce. und 758 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet: für C ₁₄ H ₆ O ₂ (NO ₂) ₂ .
	I.	II.	III.	
C	56,44	56,55	—	56,38
H	2,22	2,24	—	2,01
N	—	—	9,67	9,40

Das Dinitroanthrachinon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, selbst beim Erwärmen. In etwas beträchtlicherer Menge löst es sich in siedendem Eisessig, woraus es sich in prächtigen, gelben, ziemlich breiten Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt wurde bei 280° gefunden. Vorsichtig erhitzt sublimirt das Dinitroanthrachinon in fast farblosen, sägeförmig geschlitzten Blättchen, ohne erhebliche Verkohlung. Mit Zinkstaub erhitzt liefert dasselbe geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, welcher durch seine Eigenschaften (Schmelzpunkt 208—210°), sowie durch das bei 273° schmelzende Oxydationsproduct, sich als Anthracen erwies.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper bei mässigem Erwärmen leicht mit blassgelber Farbe auf, ohne jedoch eine Veränderung zu erleiden, denn bei der Verdünnung mit Wasser fällt derselbe unverändert wieder aus. Erwärm't man dagegen stärker, so verwandelt sich die gelbe Färbung der Lösung allmählich in roth, rothbraun und schliesslich bei 200°, unter kaum bemerkbarer Entwicklung von schwefriger Säure, in ein tiefes Braunroth. Beim Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser schieden sich reichliche Mengen rothbrauner Flocken

aus, welche gesammelt, ausgesüsst und zu weiterer Reinigung mit verdünnter Kalilauge, worin sie sich mit schön blauvioletter Farbe lösen, aufgenommen wurden. Der mit verdünnter Säure wieder ausgefällte, ausgewaschene und getrocknete Körper resultirt so als ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches weder Neigung zur Krystallisation noch zur Sublimation zeigt. Auf dem Platinblech erhitzt, verkohlt es, ohne zu schmelzen, unter Abscheidung einer schwer verbrennbarer, graphitartigen Kohle. Der Körper unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der durch Böttger und Petersen auf analoge Weise aus dem Dinitroanthrachinon dargestellten Substanz, welche zu einer violetrothen Flüssigkeit, unter Verbreitung rothvioletter, indigoartiger Dämpfe schmilzt.

Bei ausserordentlich schwerer Verbrennlichkeit dieses Körpers, war es erforderlich, die Analyse desselben im Sauerstoffstrom, sowie die Bestimmung des Stickstoffs mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd auszuführen. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

1. 0,1005 Substanz lieferten 0,2225 CO_2 und 0,0285 H_2O .
2. 0,177 " " 15 Cc. Stickstoff bei 90° und 756 Mm. Drucks.

	Gefunden:		Berechnet für: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
	I.	II.	
C	62,95	—	62,68
H	3,14	—	2,98
N	—	10,20	10,44

Obwohl diese Zahlen ziemlich genau mit den von Böttger und Petersen gefundenen und für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ berechneten übereinstimmen und es somit den Anschein hat, als ob auch dieser Verbindung jene Formel zuzuertheilen wäre, so bin ich jedoch weit entfernt, dieselbe als ein Diimidhydroxylanthrachinon anzusprechen, wie es jene Chemiker mit dem aus Dinitroanthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure dargestellten Farbstoff thun.

In Wasser löst sich dieser Körper kaum merklich, leichter dagegen in Alkohol, Aether, Essigsäure mit schön

carmoisinrother Farbe. Verdünnte Alkalien nehmen ihn mit grosser Leichtigkeit zu intensiv gefärbten Lösungen auf; so Ammoniak mit rothvioletter, Kalihydrat mit schön blauvioletter Farbe. Auch concentrirte Säuren lösen diesen Farbstoff, jedoch scheint er hierdurch allmählich verändert zu werden.

Verhalten des Dinitroanthrachinons bei der Reduction.

Die Producte, welche sich bei der Reduction des Dinitroanthrachinons bilden, hängen wesentlich von der Art und Weise derselben ab. Führt man die Reduction in alkalischer Lösung aus, so resultirt mit Leichtigkeit das entsprechende Diamidoproduct, wogegen bei Reduction in saurer Lösung (Zinn und Salzsäure) Ammoniak abgespalten und complicirtere Producte gebildet werden.

Diamidoanthrachinon. Die Reduction der beiden Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons geht leicht von statt mit Hülfe einer alkalischen Lösung von Zinnoxydulalkali, erhalten nach Angabe von Böttger und Petersen durch Eintragen von fein pulverisirtem Zinnchlorür in concentrirte Kalilauge bis zur eintretenden starken Fällung von Zinnoxydulhydrat. Uebergiesst man das Dinitroanthrachinon mit einem Ueberschuss dieses Reagenz's und erwärmt bis zum Sieden, so wird zunächst eine intensiv grüne Flüssigkeit erzeugt, aus welcher sich bald voluminöse rothe Flocken ausscheiden. Zur vollständigen Reduction ist es erforderlich, die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden zu erhalten, worauf man erkalten lässt, filtrirt und den volumösen Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht. Das Diamidoanthrachinon resultirt so als ein rothbraunes, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol in reichlicher Menge mit rother Farbe lösliches Pulver.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,12325 Substanz lieferten 0,320 CO₂ und 0,0407 H₂O
2. 0,1365 " " " 0,122 Pt=0,017296 N
3. 0,151 " " " 0,393 CO₂ und 0,050 H₂O

	gefunden:			berechnet:
	I	II	III	für $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$
C	70,80	70,69	—	70,59
H	4,28	4,12	—	4,20
N	—	—	11,93	11,76.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper in ausgebildeten Krystallen aus seinen Lösungen zu erhalten; dagegen sublimirt er leicht und ohne starke Verkohlung in langen dunkelrothen Nadeln, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Diamidoanthrachinon schmilzt nach Böttger und Petersen bei 236°.

Dieses Diamid hat nur schwach basischen Charakter; concentrirte Säuren lösen zwar dasselbe, indessen fällt es bei dem Verdünnen mit Wasser unverändert wieder heraus. Verdünnte Säuren lösen dagegen nur sehr geringe Quantitäten. Mit Aetzkali geschmolzen wird ein Farbestoff gebildet, welcher sich in Alkalien mit schön violettrother Farbe löst und in seinen Eigenschaften sich wie ein Alizarin verhält.

Wendet man zur Reduction des Dinitroanthrachinons nicht wie im Vorstehenden beschrieben eine alkalische Reductionsflüssigkeit an, sondern bewirkt man dieselbe mittelst Zinn und Salzsäure, so ist das resultirende Product ein von dem Diamidoanthrachinon wesentlich verschiedenes. In letzterem Falle erhält man eine mehr oder minder rothbraun gefärbte Lösung einer Zinndoppelverbindung des entstandenen Reductionsproductes, gemengt mit überschüssigem Zinnchlorür. Schon beim Erkalten und noch mehr bei der Concentration der Flüssigkeit scheidet dieselbe sich als eine rothbraune, klebrige Masse ab, welche auch durch wiederholtes Lösen sich nicht in eine zur Analyse geeignete Form bringen lässt. Es wurde daher versucht, ein Salz dieses Reductionsproductes darzustellen, um so die Natur desselben zu constatiren, jedoch war auch hier der Erfolg nur ein negativer. Aus der salzauren Lösung, welche nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff erhalten wurde, lässt sich durch Alkalien ein blassgelber Körper fällen, welcher jedoch mit grosser

Schnelligkeit bei Berührung mit der Luft mehr oder minder eine rothbraune Färbung annimmt. Derselbe hat entschieden ausgesprochenen basischen Charakter, denn er löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren, gibt auch mit Platin und Goldchlorid, allerdings wenig beständige, Doppelverbindungen. Die Platinverbindung, welche infäiglich sich als eine gelbe, wenig krystallinische Masse abscheidet, nimmt sehr bald eine graue bis schwarze Färbung an, in Folge einer theilweisen Zersetzung. Die Analysen dieser Verbindung ergeben daher auch nur Zahlen von geringem Werth.

Es wollte lange Zeit nicht gelingen, Salze dieses Körpers zu erhalten, indem schon bei der Aufbewahrung der Lösungen und noch mehr beim Eindampfen derselben sich stets braunschwarze Flocken in beträchtlicher Menge abschieden. Indessen wurden schliesslich bei der Verdunstung der salzauren Lösung im Vacuum kleine, etwas gefärbte, keilförmige Krystalle erhalten, welche aus rhombischen Säulen zu bestehen schienen. Das auf analoge Weise dargestellte schwefelsaure Salz krystallisiert ebenfalls in säulenförmigen Krystallen.

Auch diese Salze sind jedoch nur wenig zur Analyse geeignet, da sich neben den Krystallen auch hier stets braune Flocken von Zersetzungssproducten abscheiden.

Um schliesslich zu einem Körper zu gelangen, welcher eintheils zur Analyse, anderntheils aber auch geeignet ist, einen Schluss auf die Natur jenes basischen Körpers selbst zu erlauben, habe ich auf die salzaure Lösung derselben, durch Eintragen von salpetrigsaurem Kali, salpetrige Säure einwirken lassen. Es resultirt so eine intensiv blauviolette Lösung, vermutlich einer Diazoverbindung, welche jedoch ziemlich schnell, unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung braunrother Flocken, sich entfärbt. Erwärmung beschleunigt die Zersetzung.

Der so gewonnene Körper löst sich zum grössten Theil, unter Zurücklassung einer andern braunen Substanz, mit rothbrauner Farbe in verdünnten Alkalien, zeigt überhaupt die Eigenschaften eines Phenols, indem er mit fast

sämmtlichen Lösungen von Metalloxyden charakteristische Fällungen gibt.

Diesen Körper sowohl als auch seine Silberverbindung habe ich zu verschiedenen Malen analysirt, ohne jedoch durch die dabei gewonnenen Zahlen mir vorläufig ein Bild von der Zusammensetzung und Constitution desselben machen zu können.

Es wurden gefunden in dem Phenol:

C	63,71	63,90	63,06	62,96	—	—
H	3,36	3,71	3,5	3,15	—	—
N	—	—	—	—	6,31	6,52

In der Silberverbindung:

41,67	42,04	—	—	—	—	—
1,96	2,25	—	—	—	—	—
—	—	32,22	32,21	32,01	32,30.	—

Ich vermuthe, dass bei der Reduction des Dinitroanthrachinons mit Zinn und Salzsäure ebenfalls, wie in alkalischer Lösung, zunächst ein Diamidoanthrachinon gebildet wird und letzteres dann durch Ammoniakaustritt imidartige Verbindungen liefert, welche bei weiterer Behandlung mit salpetriger Säure theils jene phenolartigen Körper, theils anderweitige, ebenfalls stickstoffhaltige complicirtere Zersetzungssproducte liefern.

Jene phenolartige Substanz zeigt keine Neigung zur Krystallisation, auch bei der Sublimation verkohlt sie fast vollständig. Nur ein verschwindend kleiner Theil sublimirt in gelben, in Alkalien mit rother Farbe löslichen Blättchen.

Ich führe diese noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gekommenen Versuche nur an, um einestheils zu documentiren, dass die Producte der Reduction des Dinitroanthrachinons in saurer Lösung wesentlich von den in alkalischer erhaltenen, verschieden sind, anderntheils um mir das Recht für spätere Untersuchungen der anscheinend hierbei in grosser Mannigfaltigkeit auftretenden Körper zu wahren.

Ueber Chrysen.

Nach der Entdeckung des Chysens durch Vogel im Jahre 1805, welcher dasselbe unter den Endproducten der trocknen Destillation des Bernsteins auffand, scheint dieser Kohlenwasserstoff von einer Reihe von Chemikern unter analogen Verhältnissen beobachtet worden zu sein; so von Robiquet und Colin¹⁾, Drapiez²⁾, Pelletier und Walter³⁾ bei der Destillation des Bernsteins, von Bussy und Lecanu⁴⁾ bei Fetten, von Caillot⁵⁾ bei Terpentin und Erdharz, von Guiboult⁶⁾ bei Copal, von Laurent⁷⁾, Williams⁸⁾ in dem Theer der Steinkohlen und schliesslich von Galletly⁹⁾ in den Producten der directen Destillation der Steinkohlen. Nach allen diesen Beobachtungen scheint das Chrysen stets da aufzutreten, wo kohlenstoffreiche organische Körper bei sehr hoher Temperatur der trocknen Destillation unterworfen werden. Es dürfte sich hierdurch der Umstand erklären, dass aus so verschiedenartigen Substanzen stets derselbe Körper, wenn auch nur von geringer Reinheit erhalten wurde.

Keiner der oben erwähnten Beobachter hat indessen ein reines Chrysen unter den Händen gehabt, denn abgesehen von der gelben Farbe, welche stets als Charakteristikum angeführt wurde und daher zu der Bezeichnung Chrysen führte, obschon dieselbe dem reinen Kohlenwasserstoff bedeutend abgeht, schwanken die Angaben über Eigenschaften, Schmelzpunkt etc. derartig, dass es fast gewagt erscheint, alle diese Körper mit dem nämlichen Kohlenwasserstoff zu identificiren.

¹⁾ Ann. ch. phys. **4**, 326.

²⁾ Gmelin **7**, 473; Chem. Centr. 1838, 275.

³⁾ Dies. Journ. **81**, 114.

⁴⁾ Journ. Pharm. **11**, 362.

⁵⁾ Chem. Centr. 1838, 275.

⁶⁾ Ibidem.

⁷⁾ Ann. ch. phys. **66**, 136.

⁸⁾ Dies. Journ. **67**, 248.

⁹⁾ Chem. Jahresber. 1864, 532.

Nach Angaben von Vogel¹⁾ liegt der Schmelzpunkt zwischen 80 und 100°, nach Laurent bei 230—235°, nach Pelletier und Walter bei 240°, nach Galletly bei 244° und nach Liebermann²⁾, welcher das Chrysen zuletzt zum Gegenstande einer Untersuchung machte, bei 246—248°, und der des weissen Chrysens bei 250°.

Liebermann ist geneigt, die von Pelletier und Walter nach zwanzigmaliger Umkristallisation des Bernstein-Chrysens erhaltene weisse Substanz, die jene Forscher als Succisteren bezeichnen und mit dem Dumas'schen Idrialen identifizieren, als weisses Chrysen anzusehen, indessen scheint mir diese Annahme zweifelhaft, da jener Körper, obschon er nach so häufiger Umkristallisation doch entschieden eine Anwartschaft wenigstens auf an nähernde Reinheit haben müsste, schon bei 160—162° schmilzt, während das unreine gelbe Chrysen derselben Chemiker erst bei 240° schmilzt. Auch scheint mir das Verhalten bei der Verflüchtigung, wozu eine Temperatur von über 300° erforderlich sein soll, um diesen Körper wachsartig überzudestilliren, wogegen Chrysen bereits vor dem Schmelzen sublimirt, dafür zu sprechen. Ich theile dagegen die Ansicht Liebermann's, dass das von Berthelot künstlich, durch Hindurchleiten von Benzol durch glühende Röhren dargestellte Chrysen, wenn dasselbe überhaupt Chrysen ist, entschieden kein reines Product sein kann, denn der Schmelzpunkt absolut reinen Chrysens liegt nicht wie Berthelot³⁾ angibt bei 200°, sondern bei 250°, wie ich noch erwähnen werde.

Das Chrysen, welches ich zu meinen Untersuchungen verwendet habe, wurde, wie bereits oben erwähnt, bei der Reduction des Dinitroanthrachinon-Chrysens mit Zinn und Salzsäure erhalten. Dasselbe resultirt hierbei als eine grauweisse, pulvrige Masse, welche schon durch eine einmalige

¹⁾ Gmelin, 7, 474.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 299.

³⁾ Bull. soc. chim. 6, 276.

Umkristallisation aus Benzol in schönen, fluorescirenden, weissen Blättchen erhalten wird. Wenn schon Liebermann die Ansicht, das Chrysen sei ein gelber Kohlenwasserstoff, wie durch den Namen angedeutet wird, dadurch widerlegt hat, dass es ihm gelang, die gelbe Farbe durch geeignete Agentien vollständig zu beseitigen, so hat jene Annahme durch den Umstand, dass das von mir untersuchte Chrysen überhaupt nie eine Spur von Gelbfärbung zeigte, eine weitere, vollständige Widerlegung erfahren.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1802 Substanz lieferten 0,6225 CO₂ und 0,098 H₂O.
2. 0,2568 " " 0,8865 CO₂ und 0,136 H₂O.
3. 0,216 " " 0,7465 CO₂ und 0,1165 H₂O.
4. 0,1665 " " 0,578 CO₂ und 0,0811 H₂O.
5. 0,154 " " 0,535 CO₂ und 0,0755 H₂O.

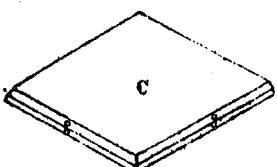
berechnet	gefunden:				
	I	II	III	IV	V
für C ₁₈ H ₁₂					
C	94,73	94,22	94,15	94,27	94,73
H	5,27	6,00	5,88	5,98	5,47
	100,22	100,03	100,25	100,2	100,18

Laurent.			Liebermann.				
C	94,83	94,25	93,9	98,94	94,21	94,15	94,19
H	5,44	5,30	5,35	5,39	5,37	5,52	5,47

Bei den Analysen I.—III wurde der Kohlenwasserstoff mit Kupferoxyd gemengt im Schnabelrohr verbrannt, es wurde daher der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden, jedoch dürfte die Differenz im Kohlenstoffgehalt nicht auf einen Verlust bei der Analyse zurückzuführen sein, sondern vielleicht auf eine Spur irgend eines beigemengten Körpers, obschon auch dies mir zweifelhaft erscheint, da das angewendete Material alle Kriterien der Reinheit besass. Die Analysen IV und V wurden mit einem erst sublimirten und dann umkristallisierten Producte im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Das Chrysen krystallisiert aus Benzol oder Eisessig in schön ausgebildeten, farblosen Täfelchen, welche, ebenso wie die Lösungen desselben, eine intensive roth violette

Fluorescenz zeigen. Dieselbe unterscheidet sich jedoch von der mehr blauvioletten des Anthracens durch eine geringere Intensität, namentlich beim Erstarren, wobei letzterer Kohlenwasserstoff nach Angabe von Fritzsche¹⁾ eine tief indigoblaue, dem Lapis Lazuli ähnliche Färbung zeigen soll. Ueber die Krystallform theilt mir Herr Dr. Hahn, welcher die Güte hatte, einige wohl ausgebildete Exemplare zu messen, Folgendes mit:



Krystallform: rhombisch.

Ein Octaëder, welcher in den vorderen Endkanten $150,5^\circ$, in den seitlichen Endkanten $79,5^\circ$ und in den Randkanten 144° misst, ist durch die gerade Endfläche C so sehr abgestumpft, dass das Äussere der Krystalle rhombischen Tafeln gleicht, und die Octaëderflächen nur als ganz schmale Flächen zu erkennen sind. Aus den oben genannten Winkeln ergeben sich folgende Axenverhältnisse $a : b : c = 1 : 1,376 : 2,490$, oder genauer

$$= 1 : 1,376381 : 2,489897.$$

Die gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigsäure nehmen in der Kälte nur sehr wenig auf, dagegen, namentlich die beiden letzteren, beträchtlich mehr beim Kochen.

Den Schmelzpunkt fand ich früher bei 247° , neuerdings habe ich ihn jedoch übereinstimmend mit mehreren Thermometern bei 250° gefunden, welchen Schmelzpunkt auch bereits Liebermann für das weisse Chrysen angibt. Bereits vor dem Schmelzen sublimirt der Kohlenwasserstoff in lockeren, glänzenden Blättchen, ohne merkliche Verkohlung. Der Siedepunkt scheint weit über der Thermometergrenze zu liegen.

Obschon die Molekulargrösse des Chrysens durch die

Untersuchungen von Galletly¹⁾), welcher die Pikrinsäure-Verbindung desselben darstellte, sowie von Liebermann, welcher die Versuche wiederholte, genügend festgestellt ist, habe ich doch von Neuem diese Verbindung dargestellt, da ich ursprünglich diesen Kohlenwasserstoff als einen dem Anthracen isomeren ansah. Diese Pikrinsäure-Verbindung bildet sich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie es bei dem Anthracen, Phenanthren und ähnlichen Kohlenwasserstoffen der Fall ist, indem die Entstehung derselben wesentlich von den Concentrationsverhältnissen der Lösungen abhängt. Am leichtesten erhält man sie durch Zusammengiessen und langsames Verdunsten nicht zu concentrirter Lösungen von Pikrinsäure und Chrysen in Benzol, wobei sich dann allmählich schöne, rothe, oft zolllange Nadeln abscheiden. Wählt man die Lösungen zu concentrirt, so findet stets eine grössere oder geringere Abscheidung des unverbundenen Kohlenwasserstoffs statt.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0,2534 Substanz ergaben 0,125 Kohlenwasserstoff,
berechnet gefunden:
für $C_6H_2(NO_3)_3OH C_{18}H_{12}$:
49,9% 49,32%.

2. 0,23275 Substanz ergaben 0,5855 CO ₂ und 0,072 H ₂ O,	berechnet:	gefunden:
C 63,02		62,74
H 3,28		3,43

Ebenso bezeichnend wie diese Pikrinsäure-Verbindung dürfte übrigens auch die in Vorstehendem beschriebene Doppelverbindung, das Dinitroanthrachinon-Chrysen $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2C_{18}H_{12}$, für die Molekulargrösse des Kohlenwasserstoffs sein.

Verhalten gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom auf Chrysene ist bereits von Liebermann versucht worden, ohne dass jedoch einheit-

liche Producte erzielt wurden. Ich glaube diesen Umstand aus der geringeren Reinheit des Chrysens, welches von diesem Forcher zu seinen Versuchen verwendet wurde, zuschreiben zu müssen, da das Bibromsubstitutionsproduct bei Anwendung von ganz reinem Material sich mit grosser Leichtigkeit bildet. Lässt man Brom auf Chrysen einwirken, welches in Schwefelkolenstoff gelöst ist, so macht sich erst nach einiger Zeit eine Einwirkung desselben durch Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar, welche langsam vorschreitet, begleitet von allmählicher Ausscheidung weisser Nadeln. Das Product der Einwirkung besteht in einem Haufwerk wohl ausgebildeter, nadelförmiger Krystalle, welche durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol leicht zu reinigen sind.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,183	Substanz lieferten	0,3785	CO ₂	und	0,053	H ₂ O.
2. 0,2022	"	0,4185	CO ₂	und	0,0569	H ₂ O.
3. 0,201	"	0,192	AgBr.			
4. 0,188	"	0,181	AgBr.			
5. 0,214	"	0,208	AgBr.			

	gefunden:					berechnet für <chem>C18H10Br2</chem>
	I	II	III	IV	V	
C	56,41	56,44	—	—	—	55,96
H	3,23	3,12	—	—	—	2,59
Br	—	—	40,64	40,96	41,96	41,45.

Das Bibromchrysen ist in allen Lösungsmitteln, selbst beim Kochen nur sehr wenig löslich. Am meisten nimmt siedendes Benzol davon auf, woraus es sich beim Erkalten in wohl ausgebildeten, glänzend weissen Nadeln abscheidet. Es zeichnet sich durch eine grosse Beständigkeit sowohl beim Erhitzen, als auch gegen Agentien aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 273° gefunden. Weder bei dieser Temperatur, noch bei 300° ist eine Abspaltung von Bromwasserstoff bemerkbar.

Zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt es in prächtigen Nadeln, ohne Zersetzung zu erleiden und ohne merklich zu verkohlen. Alkoholische Kalilösung wirkt bei anhaltendem Kochen eben so wenig wie wässrige auf das Bi-

bromchrysen ein, erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 170—180° scheint eine Zersetzung einzutreten, unter Bildung von Bromkalium und Regeneration des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs. Es scheint also auch hierbei derselbe Umsetzungsprocess vor sich zu gehen, welcher bereits von Graebe und Liebermann bei dem Bibromanthracen beobachtet wurde, nämlich die Umwandlung desselben durch alkoholische Kalilauge in Bromkalium und Anthracen, neben Aldehyd und Essigsäure. Auch durch Erhitzen des Bibromchrysens mit Aetzkali, wird Chrysen in beträchtlicher Menge regenerirt.

Kocht man das Bibromchrysen mit einem Oxydationsgemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, oder besser in essigsaurer Lösung mit Chromsäure, so findet eine Abspaltung von Brom und bei vorsichtiger Leitung der Oxydation die Bildung von Chrysochinon statt; es scheinen also die Bromatome direct durch Sauerstoff vertreten zu werden.

Folgende Gleichung dürfte dieser Reaction entsprechen:



Concentrirt Schwefelsäure zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, erwärmt man dagegen auf 100°, so wird das Bibromchrysen allmählich mit schön carmoisinrother Farbe gelöst, unter Bildung einer Sulfo-säure. Verdünnte, sowie concentrirte Salpetersäure zeigen weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Einwirkung, dagegen wird das Bibromchrysen leicht von rauchender Salpetersäure gelöst unter Bildung von Producten, welche je nach der Dauer der Einwirkung verschieden sind. Es findet dabei eine allmähliche Abspaltung von Brom und ein Eintritt von NO_2 statt. Ich habe mich bemüht, diese intermediären Producte zu isoliren, habe indessen keine Körper von constanter Zusammensetzung erhalten können. Das Endproduct der Reaction, welches sich als ein gelbes, elektrisches Pulver durch Fällung mit Wasser erhalten lässt, scheint ein Tetranitrochrysen zu sein, wenigstens stimmen damit die Analysen am besten überein; indessen

scheint dasselbe nicht mit dem später noch näher zu beschreibenden identisch zu sein.

Bei der Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chrysen habe ich stets, auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom, nur die Bildung von **Bromchrysen** beobachtet, jedoch lassen sich weitere Substitutionsproducte bei directer Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff darstellen. Bringt man nämlich das fein geriebene Chrysen in eine Atmosphäre von Brom, so wird dasselbe allmählich unter gleichzeitiger Bildung von **Bromwasserstoff** absorbirt. Es resultirt so eine gelbbraune Masse, welche nach Waschen mit kaltem Aether und **Umkristallisiren** aus siedendem Benzol in feinen, nadelförmigen Krystallen von vollständig weisser Farbe erhalten wurde.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1955 Substanz lieferten 0 18125 CO_2 und 0,020 H_2O .
2. 0,232 " " 0,3095 CO_2 und 0,029 H_2O .
3. 0,162 " " 0,2365 AgBr .
4. 0,158 " " 0,227 AgBr .

	gefunden:				berechnet	
	I	II	III	IV	für $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_4$	für $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{Br}_5$
C	86,48	86,29	—	—	89,71	84,88
H	1,64	1,49	—	—	1,47	1,12
Br	—	—	62,12	61,97	58,82	64,20.

Es geht aus diesen Versuchsdaten hervor, dass der analysirte Körper kein einheitlicher, sondern ein Gemenge, vielleicht aus Tetrabromchrysen mit weiteren Substitutionsproducten ist. Eine Trennung dieser Körper von einander bietet jedoch grosse Schwierigkeiten, da dieselben in ihren Löslichkeitsverhältnissen sich nur äusserst wenig unterscheiden. Die Analyse I und III wurde von einem Producte ausgeführt, welches nach viermaliger **Umkristallisation** erhalten wurde, dagegen sind die Versuchsdaten II und IV nach fünf resp. sechsmaliger **Umkristallisation** erhalten worden. Es hat somit die Zusammensetzung dieses Gemenges sich durchaus nicht wesentlich geändert, und dürfte so die Möglichkeit einer derartigen Trennung

ausgeschlossen sein. Immerhin scheinen mir jedoch diese Zahlen einen hinreichenden Beweis zu liefern, dass bei directer Einwirkung von Brom auf Chrysen keine Additionsproducte, wie es bei dem Anthracen und Pyren der Fall ist, sondern nur Substitutionsproducte gebildet werden.

Verhalten gegen Chlor.

Die Untersuchung der Producte, welche bei Einwirkung von Chlor auf Chrysen entstehen, ist mit ähnlichen Schwierigkeiten verknüpft, wie die der directen Einwirkung des Broms; die hierbei stattfindenden Substitutionen sind etwas complicirter Art, da sich im Allgemeinen mehr als ein Product bildet, und die Natur und Mengenverhältnisse derselben sehr von den Umständen, unter denen der Versuch ausgeführt wird, abhängt. Lässt man Chlor in der Kälte auf fein vertheiltes Chrysen einwirken, so zeigt sich keinerlei Veränderung des Kohlenwasserstoffs, erwärmt man denselben dagegen auf 100° und setzt ihn dann der Einwirkung eines Chlorstromes aus, so backt er unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer braunen Masse zusammen, welche im Wesentlichen aus Dichlor-chrysen besteht. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Benzol lässt sich dieser Körper in zarten, weissen Nadeln erhalten, welche bei 267° unzersetzt schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- | | | | | | |
|------------|--------------------|--------|-----------------|------------|-------------------|
| 1. 0,10075 | Substanz lieferten | 0,2675 | CO ₂ | und 0,0315 | H ₂ O. |
| 2. 0,153 | " | 0,407 | CO ₂ | und 0,05 | H ₂ O. |
| 3. 0,192 | " | 0,159 | AgCl. | | |
| 4. 0,1435 | " | 0,141 | AgCl. | | |

	gefunden:				berechnet für C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂
	I	II	III	IV	
C	72,40	72,55	—	—	72,72
H	3,42	3,63	—	—	3,37
Cl	—	—	24,51	24,30	23,91
					100,00

In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist das Dichlor-chrysen selbst beim Kochen kaum merklich löslich,

etwas mehr in Benzol, namentlich in der Siedehitze. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimirt es in prächtigen Nadeln, welche dem Bibromchrysens sehr ähnlich sehen. Auch in seinem Verhalten gegen Agentien schliesst sich das Dichlorchrysens an das analoge Bromderivat eng an.

Weder alkoholische noch wässrige Kalilösung wirken beim Kochen darauf ein, dagegen wird es von ersterem beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zerlegt.

Concentrirt Schwefelsäure löst das Dichlorchrysens beim Erwärmen mit rothvioletter Farbe unter Bildung einer Sulfosäure. Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration zeigt selbst in der Siedehitze keine Einwirkung, rauchende dagegen löst es unter Abspaltung von Chlor und Bildung von Nitroproducten, welche identisch zu sein scheinen mit denen, die bei analoger Behandlung des Bibromchrysens entstehen.

Wird Chlor über Chrysen geleitet, welches auf 160—170° erhitzt ist, so wird es in grösserer Menge absorbirt und reichlich Salzsäure gebildet. Die Producte, welche hierbei entstehen, hängen wesentlich von der Dauer der Chloreinwirkung ab. Lässt man letztere nur eine kurze Zeit stattfinden und zwar so lange, bis die heftige Salzsäure-Entwicklung ziemlich aufgehört hat, so resultirt eine harzartige Masse, aus welcher durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol ein in feinen Nadeln krystallisender Körper erhalten wurde, dessen Analysen mit einem Trichlorchrysens übereinstimmen.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0,1125 Substanz lieferten 0,26825 CO₂ und 0,0305 H₂O.

2. 0,168 0,2175 AgCl.

	gefunden:		berechnet für C ₁₈ H ₉ Cl ₃
	I	II	
C	65,03	—	65,15
H	3,00	—	2,71
Cl	—	32,02	32,14
			100,00

In Alkohol, Aether, Chloroform etc. lösen die Kry-

stalle selbst beim Kochen sich nur wenig auf, reichlicher dagegen in siedendem Benzol. Sie schmelzen erst über 300°.

Die weiteren Eigenschaften dieses Substitutionsproducts habe ich nicht ermitteln können, da nach den häufigen Umkristallisationen mir nur eine geringe Menge die Kriterien der Reinheit besitzenden Materials zu Gebote stand, ich muss es daher dahingestellt sein lassen, ob dieser als Trichlorchrysen angesprochene Körper ein einheitlicher, oder ob er vielleicht nur ein homogenes Gemenge mehrerer Substitutionsprodukte ist.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der das Anthracen und auch das Pyren in Hydroverbindungen verwandelt werden, liess vermuten, dass selbiges auch bei dem Chrysen der Fall sein möchte, jedoch hat der Versuch diese Ansicht nicht bestätigt.

Chrysen mit Natriumamalgen mehrere Tage lang in alkoholischer Lösung gekocht zeigte durchaus keine Veränderung; ebenso wirkungslos erwies sich Jodwasserstoff-säure. Längeres Erhitzen von fein gepulvertem Chrysen mit concentrirter Jodwasserstoff-säure, der etwas amorpher Phosphor zugesetzt war, im zugeschmolzenen Rohr bis über 200° zeigte sich ohne jegliche Einwirkung. Der Kohlenwasserstoff krystallisierte unverändert aus Benzol in den charakteristischen Formen und mit unveränderten Eigenschaften.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Chrysen ist schon von Laurent in den Kreis seiner Beobachtungen gezogen worden, und zwar beschreibt derselbe zwei Nitro-derivate, welche er als nitrite de chrysenase $C_{12}H_8O + N_2O_2$, nach neuem Atomgewicht $C_{18}H_{15}(NO_2)_3$ und bisnitrite de chrysenise $C_{24}H_{10}O_3 + 2NO_3$ bezeichnet; später

hat Liebermann ein Mononitrochrysen und ein Tetra-nitrochrysen dargestellt.

Mononitrochrysen: Das Mononitrochrysen wurde von Liebermann durch Nitrirung des gelben Chrysens in alkoholischer Lösung erhalten, wobei jedoch nur ein Theil des angewendeten Kohlenwasserstoffs in eine Nitroverbindung übergeführt wurde. Behandelt man rein weisses Chrysen auf dieselbe Weise, so ist nach zwölfständigem Kochen kaum eine Einwirkung der Salpetersäure zu bemerken, erst nach 24 Stunden zeigt der Alkohol eine blassgelbe Farbe, bedingt durch eine geringe Menge von gebildetem Mononitrochrysen. Auch durch längeres Kochen wird die Menge des entstandenen Nitroproducts nur äusserst langsam vermehrt; so war sogar nach achttägigem Kochen nur eine sehr geringe Abnahme des Kohlenwasserstoffs zu bemerken. Demohngesucht gelingt es, das Chrysen vollständig auf diese Weise zu nitrieren, nur ist ein häufiges Erneuern des Alkohols und der entsprechenden Salpetersäuremenge erforderlich.

Diese Verbindung lässt sich indessen mit grosser Leichtigkeit darstellen, wenn man möglichst fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure von mässiger Concentration (1,25) im Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die ganze Masse in ein gleichmässiges, gelbes Pulver umgewandelt, welches im Wesentlichen aus Mononitrochrysen besteht. Das so erhaltene Product zeigt jedoch nur eine geringe Krystallisationsfähigkeit, es ist daher, um selbiges in ausgebildeten Krystallen zu erhalten, erforderlich, es zunächst zwischen Uhrgläsern zu sublimiren und die so erhaltenen Nadeln dann aus Benzol umzukrystallisiren.

So dargestellt krystallisiert das Mononitrochrysen in dicken, sternförmig gruppirten prismatischen Krystallen, welche bei 209° schmelzen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist dieser Körper nur wenig löslich, in grösserer Menge in Benzol und Eisessig. Dasselbe sublimirt ohne merkliche Verkohlung in langen, gelben Nadeln.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,250 Substanz lieferten 0,723 CO₂ und 0,095 H₂O
2. 0,2053 " " 0,595 CO₂ und 0,0755 H₂O
3. 0,215 " " 9,5 Cc. Stickstoff bei 14° u. 766 Mm. Druck.

gefunden				berechnet für C ₁₈ H ₁₁ NO ₂
I	II	III		
C 78,80	79,04	—		79,12
H 4,23	4,08	—		4,03
N —	—	5,29		5,13.

Dinitrochrysen. Kocht man fein vertheiltes Chrysen längere Zeit mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht, so resultirt ein röthlich gelbes Pulver, welches ein Gemenge von Dinitrochrysen mit Mononitro- und Tetranitrochrysen ist. Dies ist der Körper, welchen Laurent als nitrite de chrysénase C₁₂H₆O + N₂O₃ bezeichnet, und welcher, wenn man die Analysen auf das neuere Atomgewicht des Chrysens bezieht, sich als ein Trinitrochrysen herausstellen würde. Dieser Körper ist jedoch kein einheitlicher, sondern ein Gemenge aus den bereits oben erwähnten Nitroproducten. Es ist mir indessen gelungen, eine Dinitroverbindung hieraus zu isoliren. Unterwirft man nämlich das Product der Einwirkung der Salpetersäure zunächst der Sublimation, so bleibt das Tetranitrochrysen, welches bei vorsichtigem Erhitzen vollständig verkohlt, zurück, wogegen Dinitrochrysen und geringe Mengen von Mononitrochrysen sublimiren. Letztere Körper lassen sich dann wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol oder Essigsäure durch mehrfaches Umkrystallisiren leicht trennen.

Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt das Dinitrochrysen in feinen, gelben Nadeln, welche erst über 300° schmelzen.

In Alkohol, Aether, Benzol ist dasselbe kaum löslich, etwas mehr, jedoch immerhin wenig, in siedendem Eisessig.

Vorsichtig erhitzt sublimirt es in langen, gelben Nadeln, ohne erhebliche Verkohlung.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1030 Substanz lieferten 0,256 CO₂ und 0,082 H₂O
 2. 0,141 " " 11 Cc. Stickstoff bei 14° und 754 Mm.
 Druck.

	gefunden		berechnet für
	I	II	<chem>C18H10(NO2)2</chem>
C	67,76	—	67,92
H	3,45	—	3,14
N	—	9,21	8,90

Tetranitrochrys en. Dieser Nitrokörper wurde von Liebermann durch Auflösung des Chrysens in rauchender Salpetersäure erhalten, er entsteht indessen ebenfalls, wenn man eins der in Vorstehendem beschriebenen Nitroproducte mit rauchender Säure übergiesst, oder sie anhaltend mit sehr concentrirter Salpetersäure kocht. Aus der Lösung in Salpetersäure scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten in nadelförmigen gelben Krystallen ab, ebenso aus siedendem Eisessig. In allen Lösungsmitteln ist das Tetranitrochrysen fast unlöslich, auch Eisessig nimmt beim Sieden nur wenig davon auf.

Dieses Nitroproduct, welches das Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Chrysen zu sein scheint, lässt sich nicht sublimiren; erhitzt man es stärker, so verbüttet es mit ziemlicher Heftigkeit.

Der Schmelzpunkt liegt über 300° hinaus.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,210 Substanz lieferten 0,406 CO₂ und 0,041 H₂O

2. 0,1145 „ „ 0,221 CO_2 und 0,023 H_2O

3. 0,1275 " " 15 Co. Stickstoff bei 10° und 756 Mm.
Druck.

	gefunden			berechnet
	I	II	III	für $C_{18}H_8(NO_2)_4$
C	52,72	52,64	—	52,94
H	2,17	2,23	—	1,96
N	—	—	14,12	13,78

Verhalten gegen oxydirende Agentien.

Chrysochinon. Löst man zur Darstellung dieses Oxydationsproducts den Kohlenwasserstoff in Essigsäure und fügt zur Lösung die zur Oxydation erforderliche Menge von Chromsäure, so bedarf es einer sehr sorgfältigen Abkühlung, um ein Chinon zu erhalten. Im anderen Falle schreitet die Oxydation sehr leicht weiter vor, unter Entwickelung von Kohlensäure und theilweiser Bildung von Körpern, von denen bis jetzt nur das Endproduct der Reaction, die Phtalsäure, vollständig isolirt werden konnte.

Das bei vorsichtiger Oxydation erhaltene Chinon krystallisiert und sublimirt in prachtvollen rothen Nadeln, welche bei 235° schmelzen (nach Liebermann bei 220°). Dasselbe besitzt die bereits von diesem Forscher angegebenen Eigenschaften und zeigt vor Allem die tiefindigblaue Färbung mit concentrirter Schwefelsäure; eine Reaction, welche so empfindlich ist, dass schon Spuren dieses Körpers hinreichen, um eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure intensiv blau zu färben.

Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung, indem sich das Chinon unverändert wieder abscheidet. Erwärmst man dagegen die blaue Lösung, so verschwindet diese charakteristische Farbe und geht allmählich in ein Rothviolettt über, indem sich eine Sulfosäure des Chinons bildet.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,18		Substanz lieferten 0,406 CO ₂ und 0,041 H ₂ O	
2. 0,1897		" " 0,581 CO ₂ und 0,071 H ₂ O	
		gefunden	berechnet
I	II		für C ₁₈ H ₁₀ O ₂
C 88,63	83,58		83,73
H 4,18	4,16		3,88
O 22,10	22,81		22,89
100,00	100,00		100,00

Erhitzt man das Chrysochinon mit Zinkstaub, so wird der ursprüngliche Kohlenwasserstoff mit allen seinen Eigenschaften regenerirt. Auch hier wurde der Schmelzpunkt anfänglich bei 245° und nach Resublimation bei 250° ge-

funden. Mit überschüssigem Natronkalk erhitzt liefert das Chinon unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff ein röthlich gefärbtes Destillat, welches in den vorderen Theilen des Rohrs krystallinisch erstarret.

Das so resultirende, dem Anschein nach aus einem Gemenge von Körpern bestehende Product wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht, wobei ein sehr beträchtlicher Theil in Lösung ging, während ein anderer ungelöst zurückblieb. Letzterer wurde dagegen leicht von siedendem Benzol aufgenommen und schied sich hieraus in schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen ab, welche schon durch ihr Aeusseres auf reines Chrysen schliessen liessen, eine Vermuthung, welche durch den Schmelzpunkt derselben, sowie durch die Analyse bestätigt wurde.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

0,1565 Substanz lieferten 0,542 CO₂ und 0,075 H₂O

gefunden	herechnet für C ₁₈ H ₁₂
C 94,45	94,73
H 5,32	5,27

Es war somit durch den Natronkalk, ähnlich wie durch Zinkstaub ein sehr beträchtlicher Theil des Chrysochinons in den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zurückverwandelt wurden.

Der alkoholische Auszug der durch Erhitzung des Chrysochinons mit Natronkalk erhaltenen Producte, wurde zur Entfernung des anhaftenden rothen Farbstoffs verdunstet, der Rückstand destillirt und das blossgelbe, wachsartige Destillat aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultirten so farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt nach wiederholten Umkrystallisationen und Sublimationen bei 104° gefunden wurde.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0,1205 Substanz lieferten 0,4155 CO₂ und 0,064 H₂O
2. 0,144 " " 0,4965 CO₂ und 0,07575 H₂O

gefunden			berechnet
	I	II	
C 94,04	94,04		94,16
H 5,90	5,84		5,84
99,94	99,88		100,00

Obwohl vorstehende Zahlen mit einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{12}$ übereinstimmen, ist es jedoch noch fraglich, ob auch die Molekulargrösse jenes Körpers damit Uebereinstimmung zeigt. Um einen Anhalt hierfür zu gewinnen, habe ich versucht, die Pikrinsäureverbindung dieses Körpers darzustellen, habe auch in der That gelbrothe Nadeln erhalten, welche jedoch der leichten Löslichkeit in Benzol wegen sich nicht genügend rein erhalten liessen. Da auch die Producte der Einwirkung von Brom und Oxydationsmitteln wenig Aussicht auf Reindarstellung hatten, habe ich den Rest dieses Kohlenwasserstoffs in rauchender Salpetersäure gelöst, das Product mit Wasser gefällt und analysirt. Es ergaben sich Zahlen, welche mit einem Hexanitroderivate dieses Körpers übereinstimmen,

0,1795 Substanz lieferten	0,268 CO_2	und 0,023 H_2O
gefunden		berechnet für $C_{16}H_6(NO_2)_6$
C	40,71	70,51
H	1,42	1,26

Weitere Anhaltspunkte haben sich vorläufig nicht gewinnen lassen, da mir, ebenso wie Graebe¹⁾, der diesen Kohlenwasserstoff zuerst unter analogen Bedingungen beobachtete, nur geringe Mengen davon zu Gebote standen.

Bei einer Wiederaufnahme dieser Versuche würde indessen auf diesen Körper ein wesentliches Gewicht zu legen sein, da die Kenntniss seiner Natur und seines Verhaltens einen Einblick in die Constitution des Chrysens erlauben würde.

Aus den Mutterlaugen der alkoholischen Lösung wurde durch mehrfache Umkristallisation noch ein anderer Kohlenwasserstoff erhalten, welcher durch den Geruch sowohl, als durch den Schmelzpunkt (71°) sich als Diphenyl erwies. Die Bildung dieses Körpers ist jedenfalls durch eine secundäre Reaction veranlasst worden; vielleicht dürfte sie auf eine Einwirkung des bei der Erhitzung des Chrysochinons mit Natronkalk auftretenden Wasserstoffs auf das gleichzeitig regenerirte Chrysen zurückzuführen sein, wo-

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 66.

bei nach Angabe von Berthelot sich Diphenyl in beträchtlicher Menge bilden soll.

Wie bereits erwähnt, schreitet die Oxydation des Chrysens mit ausserordentlicher Leichtigkeit über die Chinonbildung hinaus und liefert neben einem gelben, in feinen nadelförmigen Krystallen sublimirenden und krystallisirenden Körper, Phtalsäure als Endproduct der Reaction. Erstere Substanz ist auch bereits von Liebermann beobachtet und in ihr ein isomeres Chinon vermutet worden. Dies scheint sich indessen nicht zu bestätigen, denn erstens stimmt die Analyse dieses Körpers nicht damit überein und zweitens wird sie durch schweflige Säure nicht zu einem Hydrochinon reducirt.

(Gefunden C 78,2 p. C. H 8,62 p. C.)

Die Phtalsäure kann dagegen aus den Mutterlaugen leicht durch Extraction mit Aether, Verdunsten des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes in Gestalt des charakteristischen, bei 128° schmelzenden Anhydrids erhalten werden.

Die Analyse desselben ergab:

0,178 Substanz lieferten	0,421 CO ₂ und 0,048 H ₂ O	
gefunden		berechnet für C ₈ H ₄ O ₃
C 64,50		64,86
H 2,99		2,70

Wenn ich in Vorstehendem versucht habe, das Chrysen durch seine Derivate etwas näher zu charakterisiren, als es bis jetzt der Fall war, so hat sich hierbei eine Anzahl von Eigenthümlichkeiten herausgestellt, welche diesen Kohlenwasserstoff einerseits dem Benzol, Naphtalin und Anthracen an die Seite stellen, andererseits ihn jedoch auch wieder wesentlich davon unterscheiden.

Sehon Fritzsche¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass das

¹⁾ Dies. Journ. 78, 292.

Benzol, Naphtalin und Anthracen eine eigenthümliche Reihe bilden, deren Glieder sich durch eine Differenz von C_4H_2 unterscheiden; später ist von Galletly¹⁾ das Chrysen als vierter Glied derselben bezeichnet worden, und als das fünfte dürfte seiner Zusammensetzung nach vielleicht das Idrialeu anzusehen sein.

		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Benzol	C_6H_6	6°	80°
Naphtalin	$C_{10}H_8$	80°	218°
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	360°
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	?
Idrialeu	$C_{22}H_{14}$	285°	?

Gegen die Einreihung des Chrysen als vierter Glied jener Reihe scheinen mir jedoch verschiedene Gründe zu sprechen. Zwar nähert dieser Kohlenwasserstoff in seinem Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen sich dem Benzol, Naphtalin und Anthracen, denn auch hier findet mit der Zunahme des Kohlenstoffgehalts ein Steigen des Schmelzpunktes und eine Abnahme der Löslichkeit statt, jedoch unterscheidet er sich durch seine Krystallform. Während jene in monoklinen Tafeln krystallisiren, gehört das Chrysen seiner Krystallform nach dem rhombischen Systeme an.

Benzol, Naphtalin und Anthracen liefern ferner mit Leichtigkeit durch Addition von Wasserstoff Verbindungen von analogem Verhalten, es finden daher die Gründe, welche für die Annahme der ringförmigen Constitution des Benzols, sowie die des Naphtalins aus zwei Benzolkernen, auch für das Anthracen Anwendung, und machen es wahrscheinlich, dass in demselben deren drei vorhanden sind. Von dem Chrysen ist es bisher nicht gelungen, weder bei analoger Behandlung mit Brom, noch mit Wasserstoff, derartige Additionsproducte zu erzeugen, es scheint mir daher die Annahme von vier geschlossenen Benzolkernen, wie es Streeker und Schorlemmer in ihren

¹⁾ Chem. Jahresber. 1864, 532.

Lehrbüchern und auch Liebermann¹⁾ angiebt, nicht nur sehr fraglich, sondern es scheint mir die leichte Abspaltung von Wasserstoff bei dem Erhitzen des Chrysochinons mit Natronkalk und die dadurch veranlasste Bildung eines Kohlenwasserstoffs von der vermutlichen Formel $C_{16}H_{12}$ darauf hinzudeuten, dass in dem Chrysen Seitenketten vorhanden sind, ähnlich vielleicht wie in dem Phenanthren. Ein weiterer Anhalt für diese Annahme dürfte in der grossen Reactionsfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffs gegen Oxydationsmittel, durch welche sogar mit Leichtigkeit eine vollständige Spaltung desselben in Phtalsäure, Kohlensäure und andere Producte bewirkt werden kann, zu finden sein.

Obschon die synthetische Darstellung des Chrysens aus Benzol, vorausgesetzt dass der Berthelot'sche Kohlenwasserstoff damit identisch ist, ferner die Bildung von Diphenyl bei Behandlung mit Wasserstoff (Berthelot), welcher Körper auch bei dem Erhitzen des Chrysochinons mit Natronkalk auftritt, sowie die leichte Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation, Anhaltspunkte für die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs liefern, so scheint mir doch die Aufstellung einer Structurformel so lange gewagt, als nicht die Natur des aus dem Chrysochinon erhaltenen Kohlenwasserstoffs genügend aufgeklärt, oder sonst überweittiges Material hierfür gewonnen ist.

Diese Untersuchungen wurden theils im Laboratorium des Professor Wichelhaus in Berlin, theils im Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführt.

Halle, im Januar 1874.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 315.

Mittheilungen

aus dem Laboratorium des Prof. Wiedemann.

Einige Bemerkungen über den Zusammenhang der Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure:

von

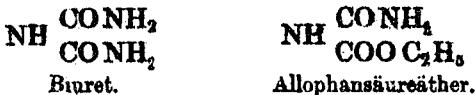
F. Salomon.

In einer kleinen Abhandlung über den geschwefelten Allophansäureäther¹⁾, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Peitzsch ausgeführt habe, ist gezeigt worden, dass die Formel $\text{NH}_2 \text{CO} \text{SC}_2\text{H}_5$ als der beste Ausdruck für die Constitution dieses Körpers zu betrachten sei. Es war namentlich die Bildung des Diphenylbiurets, durch Einwirkung von Anilin, sowohl auf den genannten Körper, als auch auf den gewöhnlichen Allophansäureäther, welche uns damals bestimmt, diese Formel anzunehmen, und geht aus derselben hervor, dass man den Allophansäureäther als Amidoäther einer zweibasischen Säure betrachten kann, welche die Formel $\text{NH}_2 \text{COOH}$ erhalten würde und welche als carboxylirte Carbaminsäure anzusehen wäre.

Die Beziehungen zwischen dem Biuret und dem Allophansäureäther, welche von Hofmann²⁾ in so ausgezeichneter Weise klar gelegt sind, zeigen deutlich, dass diese beiden Körper in ähnlichem Zusammenhange stehen, als z. B. das Oxamid und das Oxamäthan; so dass man sie als Abkömmlinge der oben genannten zweibasischen Säure betrachten kann, und die Formeln

¹⁾ Dies. Journ. [2] 7, 474.

²⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 4, 262.



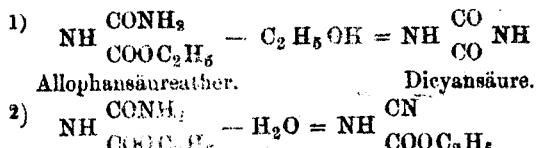
den besten Ausdruck für ihre Constitution geben.

Ein Aether der carboxylierten Carbaminsäure von der Formel $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ entsteht wahrscheinlich durch Behandlung von Uräthan mit Chlorkohlensäureäther, ich habe diesen Versuch wegen Mangel an Material noch nicht zur Ausführung bringen können, jedoch ist es mir gelungen, einen ganz analogen Aether in der Oxalursäurerreihe zu erhalten und werde ich weiter unten darauf zurückkommen.

Uebrigens scheint dieser Körper auch beim einfachen Erhitzen des Allephansäureäthers mit Alkohol zu resultiren, beim Oeffnen einer Versuchsröhre zeigte sich ziemlicher Druck und starker Ammoniakgeruch; leider habe ich noch nicht Zeit gehabt, die Reaction zu verfolgen.

Ob ein Anhydrid der Carboxylcarbaminsäure von der Formel $\text{NH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{NH}_2$ existenzfähig sein wird, wage ich nicht zu entscheiden, jedenfalls aber kann man die Cyanursäure als eine Art Anhydrid der Allophansäure ansehen, indem dieselbe wahrscheinlich aus der Dicyansäure durch Umlagerung entsteht.

Vielleicht gelingt es durch vorsichtiges Behandeln des Allophansäureäthers mit POCl_3 (die neulich von Grimeaux auf die Oxalursäure angewandte Methode), die Dicyansäure zu erhalten, wenn nicht der Prozess in anderer Weise unter Bildung eines dem Cyankohlensäureäther ähnlichen Productes verläuft.



Ganz ähnliche Beziehungen wie die eben besprochenen finden sich nun auch in der Oxalursäurereihe.

Schon Henry macht in seiner Abhandlung über die Darstellung des Aethoxalsäurechlorids¹⁾ auf den Zusammenhang zwischen der Allophansäure und der Oxalursäure aufmerksam, und hat die später von ihm ausgeführte Synthese des Oxalursäureäthers²⁾ diese Ansicht auf das Schlagendste bestätigt.

Geht man nun bei der Oxalursäure, in derselben Weise wie bei der Allophansäure, von einer wirklich zweibasischen Säure der Formel NH_2COOH oder $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{OH}$ aus, so fallen die Beziehungen der einzelnen Oxalursäure-abkömmlinge zu einander sofort klar in die Augen.

Zunächst ersieht man, dass ein Aether dieser Oxalcarbaminsäure von der Formel $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ oder COOC_2H_5 existiren könne und in der That ist es mir gelungen, durch einfaches Erhitzen von Oxalsäureäthylchlorid mit Urethan diesen Körper zu erhalten.

Urethan wurde mit einem kleinen Ueberschuss von Oxalsäureäthylchlorid in ein Kölbchen gebracht und mit aufrecht stehendem Kühler, etwa eine halbe Stunde im Oelbad erwärmt. Schon bei etwa 100° beginnt die Einwirkung unter Entwicklung von Salzsäure, man entfernt das Oelbad nach Beendigung der Reaction und reinigt die zu einem Krystallbrei erstarrte Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether. Der so erhaltene Körper besteht aus büschelförmig gruppierten glasglänzenden spröden Nadeln; in Wasser, Alkohol und Aether ist er löslich, doch nur aus letzterem gut krystallisirbar.

Der Schmelzpunkt liegt bei 45°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 4, 601.

²⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 4, 644.

0,251 Gr. Substanz gaben 0,408 CO₂ = 0,11127 C und 0,137 H₂O
 = 0,01522 H,

entsprechend 44,3 p. C. C und 6,07 p. C. H

	berechnet	gefunden
C ₇ = 84	44,4	44,3
N = 14	7,4	
H ₁₁ = 11	5,87	6,07
O ₅ = 80	42,33	
	100,00	

Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt und hoffe seine Beziehungen zum Oxalursäureäther genau festzustellen. Namentlich werde ich ver-

suchen, ein Anilid von der Formel NH $\text{CON} \frac{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{H}}$ $\text{COCON} \frac{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{H}}$

daraus zu erhalten, um so mehr, da es mir gelungen ist, durch Einwirkung von Anilin auf den Oxalursäureäther einen solchen dem Diphenylbiuret genau analogen Körper darzustellen.

Vielleicht erhält man auch durch Behandlung des oben beschriebenen Oxalcarbaminsäureäthers mit Ammoniak das Oxalan, und ist ja auch von Henry durch die Synthese desselben aus Oxalursäureäther¹⁾ dieser Zusammenhang festgestellt. Das Oxalan entspricht einfach dem Biuret und erhält daher die Formel NH CONH_2 COCONH_2

Ein Anhydrid der Oxalcarbaminsäure, von der Formel NH $\text{CO} \frac{\text{CO}}{\text{CO CO}} \text{O}$ ist nicht bekannt, jedoch ist als das Anhydrid der Oxalursäure ohne Zweifel die Parabansäure anzusehen und sind ja auch diese beiden Verbindungen schon längst von den Chemikern in diesem Zusammenhang aufgefasst.

Dennoch sind die Meinungen in Betreff der Formel der Parabansäure sehr getheilt. Kolbe²⁾ sieht dieselbe

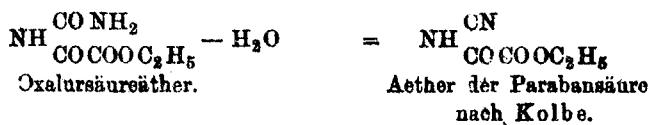
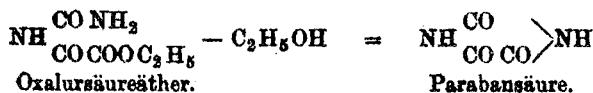
¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 4, 645.

²⁾ Dies Journ. [2] 1, 136.

294 Salomon: Einige Bemerk. über d. Zusammenhang an als Oxalcyaminsäure und giebt ihr die Formel $\begin{cases} \text{CO}^{\text{CN}} \\ \text{H} \end{cases} \text{N}$, während viele Chemiker die Formel $\begin{cases} \text{CO} \\ \text{COOH} \end{cases}$ $\text{NH} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO CO} \end{cases} \text{NH}$ adoptirt haben.

Ich denke, diese Frage durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf den Oxalursäureäther zu entscheiden. Zersetzt sich derselbe, unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Parabansäure, so ist nur die letzte Formel denkbar, entsteht jedoch unter Wasserabspaltung ein Aether, so würde dies mehr für die Richtigkeit der Kolbe'schen Ansicht sprechen.

Folgende Gleichungen mögen dies verdeutlichen:



Noch möge es mir gestattet sein, zu bemerken, dass ich mich bisher vergeblich bemüht habe, durch Erhitzen von Oxamid mit Chlorkohlensäureäther einen dem Oxalursäureäther isomeren Körper $\text{NH} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO CO NH}_2 \end{cases}$ darzustellen, wahrscheinlich beruht das Misslingen dieses Versuches auf einem Zerfallen des Oxamids in Harnstoff und Kohlenoxyd, welches auch E. Schmitt¹⁾ bei Einwirkung von Phosgen auf Oxamid gefunden hat, jedenfalls werde ich Versuche über diesen Gegenstand fortsetzen.

Nachdem die Beziehungen, welche zwischen der Alloxansäure und der Oxalursäure bestehen, hinreichend beleuchtet sind, möge es erlaubt sein, einige Worte über die Alloxansäurederivate beizufügen.

¹⁾ Giebel's Ztschr. f. ges. Ntwsc. 1872. 5, 21.

Der Gedanke, dass das Alloxan von einer wirklich zweibasischen Säure abstammt, ist schon sehr oft ausgesprochen; ebenso wird die Alloxansäure wohl von den meisten Chemikern als ein Abkömmling der Mesoxalsäure angesehen. Die Beziehungen, welche zwischen den beiden angeführten Körpern bestehen, treten aber sehr klar hervor, wenn man in ähnlicher Weise, wie es eben bei der Allophansäure und der Oxalursäure geschehen ist, die einzelnen Glieder dieser Reihe vergleicht.

Geht man also von einer Säure der Formel NHCOOH
 $\text{C}_3\text{O}_3\text{OH}$ aus, so würde der dieser Säure entsprechende Aether
 $\text{NH}\text{COOC}_2\text{H}_5$ sich in gleicher Weise von der Mesoxal-
 $\text{C}_3\text{O}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ säure herleiten, wie der Oxalcarbaminsäureäther von der
Oxalsäure. Man müsste denselben also erhalten durch
Einwirkung des allerdings noch unbekannten, aber ohne
Zweifel existenzfähigen Mesoxalsäureäthylchlorids auf Ur-
ethan. Möglicher Weise erhält man diese Verbindung
durch Erhitzen von Alloxanäther mit Alkohol, welche
Reaction schneller zum Ziele führen würde.

Ein diesem Mesoxalcarbaminsäureäther isomerer Kör-
 COOC_2H_5
per von der Formel $\text{NH}\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}$ oder $\text{NH}\begin{smallmatrix}\text{C}_2\text{O}_2\text{OC}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5\end{smallmatrix}$
 COOC_2H_5
entsteht, wenn man Oxamäthan mit Aethoxalsäurechlorid
in zugeschmolzenen Röhren bis 130° erhitzt.

Herr Peitsch hat diesen Versuch auf meine Veran-
lassung ausgeführt und lasse ich hier die von dem genann-
ten Herrn gefundenen Resultate folgen:

Der nach dem Erkalten krystallinisch erstarnte Röh-
reninhalt wurde durch Lösung in Alkohol und mehrmali-
ges Umkrystalliren aus Aether vollständig rein erhalten.

Die neue Verbindung krystallisiert in strahlenförmig
büschelig gruppirten feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt
bei 67° liegt.

Die Analyse gab nachfolgende Werthe:

0,2625 Gr. Subst. gaben 0,427 CO₂ entspr. 0,11645 C = 44,3 p. C. C.
und 0,31 H₂O = 0,0145 H = 5,5 p. C. H.

0,2285 Gr. Subst. gaben 12,2 Cc. N = 0,01532 Gr. N = 6,7 p. C. N

	berechnet	gefunden
C ₈	44,23	44,3
O ₆	44,23	—
N	6,44	6,7
H ₁₁	5,10	5,5
	100,00	

Leider ist der beschriebene Körper sehr leicht zersetzblich. Mit Ammoniak in weingeistiger Lösung behandelt, fällt sofort ein weisses Pulver zu Boden, welches sich sowohl durch seine physikalischen Eigenschaften, als auch durch die Analyse, als Oxamid erwies.

0,123 Gr. Subst. gaben 0,1235 CO₂ = 0,03368 C = 27,3 p. C. C und 0,054 H₂O = 0,006 H = 4,8 p. C. H.

0,249 Gr. Subst. gaben 63 Cc. N = 0,07913 Gr. N = 31,7 p. C. N.

	berechnet	gefunden
C ₂	24 27,2	27,3
O ₂	32 36,4	—
H ₄	4 4,5	4,8
N ₂	28 31,8	31,7
	100,00	

Die alkoholische Lösung, mit Kaliumalkoholat versetzt, gab sofort äthoxalsäures Kali. Silberoxyd löste sich in einer wässrigen Lösung des Körpers auf, das nach vorsichtigem Verdunsten über Schwefelsäure erhaltene Salz war äthoxalsäures Silber. Man ersieht aus diesen Daten, dass der Körper NH $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ COCOOC₂H₅ sehr leicht zersetzbare ist.

Kehren wir nun zu der Alloxansäure zurück, so findet man, wenn man die näheren Zersetzungsproducte derselben, also Mesoxalsäure und Harnstoff in Rücksicht zieht, dass der Zusammenhang zwischen Mesoxalsäure und Alloxansäure ein ähnlicher ist, wie der zwischen Oxalursäure und Oxalsäure und hat ja auch schon Kolbe¹⁾ in seiner Ab-

¹⁾ Dies Journ. [2] 1, 136.

handlung über die Harnsäurederivate diese Verhältnisse näher beleuchtet.

Die Alloxansäure würde die Formel $\text{NH}_2 \text{CONH}_2 \text{CO CO COOH}$ erhalten, und ihr Aether müsste aus dem unbekannten Mesoxalsäureäthylechlorid und Harnstoff synthetisch darstellbar sein.

Ein dem Oxalan und Biuret entsprechendes Amid der Mesoxalcarbaminsäure ist bis jetzt nicht bekannt, es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass man dasselbe durch Behandlung des Alloxanäthers mit Ammoniak oder auch durch Behandlung des Alloxans mit Ammoniak erhält, und wenn es gelingt, das Mesoxamethan $\text{CO} \text{CONH}_2 \text{COOC}_2\text{H}_5$ darzustellen, so liesse sich vielleicht auch die neulich von Carstanjen aufgefundene Methode, das Schmelzen mit Harnstoff, analog der Darstellung des Oxalans mit Vortheil verwenden.

Das Alloxan wäre nun wieder als Anhydrid der Alloxansäure anzusehen. Es würde also entweder die Formel $\text{NH CO CO COO} \text{NH} \text{CN}$ oder $\text{NH CO CO COO} \text{NH CO CO COOH}$ erhalten.

Die Frage, welche von beiden die richtige ist, lässt sich ohne Zweifel in derselben Weise entscheiden, wie ich es bei der Parabansäure schon ausführlich entwickelt habe.

Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, durch diese Zusammenstellung, den Zusammenhang zwischen den besprochenen drei Säuren vollständig klar gelegt zu haben, und werde mich bemühen, die hier ausgesprochenen Vermuthungen in nächster Zeit durch mehr Thatsachen zu unterstützen. Die Versuche hierzu habe ich in Angriff genommen, jedoch bin ich durch Unwohlsein behindert gewesen, dieselben in der gewünschten Weise zu fördern, weshalb ich mich gezwungen sehe, schon jetzt den theoretischen Theil der Arbeit zu veröffentlichen. Uebrigens will ich gleich hier noch bemerken, dass ganz ähnliche Beziehungen auch unter den andern Harnsäurederivaten.

298 Salomon: Ueber Isocyankohlensäureaether

wie z. B. der Hydantoinsäure, Barbitursäure und Dialursäure nachweisbar sind. Vielleicht ist es mir vergönnt, später noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

II. Ueber Isocyankohlensäureaether.

(Zur Warnung!)

von Demselben.

Die Existenz, des von Weddige entdeckten Cyan-kohlensäureaethers, liess vermuthen, dass auch eine diesem Körper isomere Verbindung $N-COOC_2H_5$ zu gewinnen sei.

Die allgemeine Reaction, welche Hofmann zur Darstellung der bekannten Isonitrile angegeben hat, schien mir geeignet, in den Besitz dieses Körpers zu gelangen.

In der That, lässt man eine Lösung von Urethan und Chloroform in Alkohol allmählich auf gepulvertes Kalhydrat fliessen, so tritt sofort unter stürmischer Reaction, der den Isonitrilen eigenthümliche Geruch auf. Ich wiederholte daher den Versuch im Grossen und erhielt allerdings den Körper in ziemlichen Quantitäten. Bei diesem Versuche hatte ich jedoch etwas eingeaathmet, und so stellten sich plötzlich Erscheinungen bei mir ein, welche mich überzeugten, dass die neue Verbindung wohl sehr interessant, aber auch sehr gefährlich sei.

Zunächst bekam ich starke Brustbeklemmungen, dann gerieth der ganze Körper in convulsivische Aufregung und zuletzt verfiel ich in einen starrkrampfartigen Zustand.

Dieselben Erscheinungen wiederholten sich in viel stärkerem Maasse einige Tage später, als ich den Apparat hatte beseitigen wollen. Seit dieser Zeit ist meine Gesundheit dermaassen alterirt, dass ich mich genöthigt sehe, die Bearbeitung des besprochenen Körpers vollständig aufzugeben.

Ich zweifle nicht, dass bei der Behandlung des Oxamethans in gleicher Weise der Isocyanoxalaether darstellbar sein wird, jedoch möchte ich nicht unterlassen, denjenigen Chemikern, welche sich etwa mit dem Studium dieser interessanten Körper befassen wollen, nochmals die grösste Vorsicht anzurathen, da mindestens die Gesundheit dabei auf das Aeusserste gefährdet ist.

III. Ueber die Einwirkung von Chloriden auf Amide.

Vorläufige Notiz;

von

P. Kretzschmar & F. Salomon.

Erhitzt man Urethan mit Acetylchlorid in zugeschmolzenen Röhren bis auf 110° so erhält man unter Abspaltung von Salzsäure einen in schönen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist. Schmelzpunkt = $77-78^{\circ}$ Die Analyse gab mit der Formel des Acetylurethans = $\text{NH}_2\text{COCH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ genau stimmende Zahlen.

0,280 Grm. Substanz gaben 0,47 Grm. CO_2 = 0,1282 Grm. C = 45,78 % C und 0,184 Grm. H_2O = 0,0204 H = 7,3 % H.

Berechnet:

45,8 % C
6,9 % H

Gefunden:

45,78 % C
7,3 % H

In gleicher Weise erhält man das Acetyloxamethan = $\text{NH}_2\text{COCH}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, wenn man Oxamethan mit Acetylchlorid in Röhren einschliesst und auf $120-130^{\circ}$ erhitzt.

Es ist dies wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Oesikovsky und Barbaglia¹⁾ durch Einwirkung von Aethoxalsäurechlorid auf Acetamid erhalten haben. Diese Chemiker haben jedoch ein sehr unreines Product in Hän-

300 Conrad: Darstellung des Succinylidiharnstoffs.

den gehabt. Der von uns erhaltene Körper krystallisiert in sehr schönen concentrisch strahlenförmigen Nadeln, welche bei 54° schmelzen und in Alkohol und Aether gleich leicht löslich sind.

Die Analyse gab folgende Werthe:

0,317 Grm. Subst. gaben $0,527 \text{ CO}_2 = 0,1436 \text{ C} = 45,3\%$ C, und
 $0,17 \text{ H}_2\text{O} = 0,0188 \text{ H} = 5,9\%$ H.

Gefunden:	Berechnet:
45,3 % C	45,28 %
5,9 % H	5,66 %.

0,347 Grm. Substanz gaben 25,5 Cc. N = 0,0318 Grm. N = 9,1 % N.

Gefunden:	Berechnet:
9,1 % N	8 % N.

Benzoylchlorid mit Oxamethan im Oelbad mit aufrecht stehendem Kühler erhitzt, giebt gleichfalls unter Ausgabe von Salzsäure einen schön krystallisirenden Körper, wahrscheinlich Benzoyloxamethan.

Wir denken diese Synthese noch auf andere Chloride auszudehnen und namentlich auch durch Anwendung der entsprechenden Amide die umgekehrte Reaction vorzunehmen. Selbstverständlich ist es auch unsere Aufgabe, die Beziehungen der besprochenen Körper zu den substituirten Harnstoffen und den entsprechenden Carbaminsäuren genau festzustellen.

IV. Darstellung des Succinylidiharnstoffs;

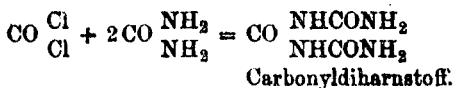
von

R. Conrad.

Aus der schönen Arbeit über die Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Amide, welche Ernst Schmitt¹⁾ ausführte, haben wir gelernt, dass bei der Reaction des genannten Doppelchlorids auf den Harnstoff, stets zwei

¹⁾ Giebel. Zeitschr. d. ges. Naturw. 1872. 5, 21.

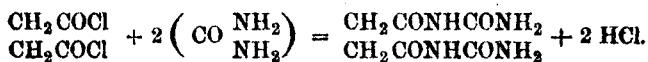
Moleküle Harnstoff verbraucht werden, gemäss folgender Gleichung:



Dieser Verlauf der Reaction war von vornherein, schon aus dem Verhalten des Harnstoffs gegen die Chloride der einbasischen Säuren abzuleiten; da bekanntlich hier stets nur ein Molekül Säurechlorid auf ein Molekül Harnstoff wirkt; also stets nur ein Atom Wasserstoff im Harnstoff, durch Säureradikal ersetzt wird.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Dr. Salomon versucht, den bis jetzt noch unbekannten Succinylharnstoff zu erhalten und erlaube mir die gemachten Beobachtungen hier mitzutheilen.

Succinylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Harnstoff ein, erhitzt man jedoch zwei Aequivalente Harnstoff vorsichtig mit etwas mehr als einem Aequivalent Succinylchlorid auf 60—70°, so erfolgt eine energische Reaction und unter Entbindung von Salzsäure entsteht der neue Körper:



Zum sichern Gelingen der Reaction ist es nöthig, eine zu grosse Erhitzung zu vermeiden, auch muss das Succinylchlorid ganz frei von Phosphoroxychlorid sein, da sich sonst stets eine geringe Menge Kohle abscheidet, welche von dem Succinylharnstoff sehr schwer zu trennen ist.

Die nach der Operation im Kolben befindliche graue Masse wurde zur Entfernung des überschüssigen Succinylchlorids mit warmem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Resultate:

0,2755 Grm. Substanz gaben 0,367 CO₂ = 0,10 Grm. C = 36,29 %

C und 0,1325 H₂O = 0,0147 H = 5,33 % H.

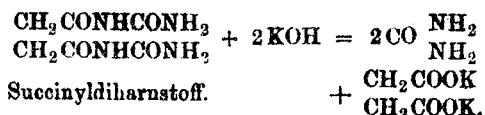
0,2275 Grm. Substanz gaben bei 11° C und 746 Mm. Druck

55,5 Ce. N = 0,0644 N = 28,3 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C ₆ = 72	35,65 %	36,29
O ₄ = 64	31,68 ,	—
N ₄ = 56	27,72 ,	28,80
H ₁₀ = 10	4,96 ,	5,30
	100,00	

Wie man sieht, sind die gefundenen Zahlen etwas zu hoch, doch lässt sich dies wohl dadurch entschuldigen, dass die Reinigung des Körpers eine äusserst schwierige ist. Der Succinylharnstoff zeigt im Allgemeinen mit der entsprechenden Carbonylverbindung grosse Aehnlichkeit. Er ist ein in reinem Zustande weisses, unrein, mehr oder weniger dunkel gefärbtes, voluminöses Pulver, welches in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich ist.

In kalter, concentrirter Kalilauge scheint der Körper ohne Zersetzung löslich, beim Kochen damit zerfällt der Succinylharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Bernsteinsäure. In erster Linie entsteht wahrscheinlich Harnstoff, so dass dieser Process sich folgendermaassen darstellt.



Um mich zu überzeugen, dass wirklich bernsteinsaures Salz entstanden sei, wurde die auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte Masse mit Salzsäure behandelt, und aus der abermals getrockneten Substanz die Bernsteinsäure entfernt.

Die so erhaltene Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt und der Baryt bestimmt:

0,0975 Grm. Substanz gaben 0,091 BaSO₄ = 0,053 Ba entspr. 54,35 % Ba.

Die Formel C₂H₄^{COO}₂ Ba verlangt = 54,15 % Ba.

Andere Reactionen mit dem Succinylharnstoff konnte ich wegen Mangel an Substanz nicht anstellen, jedoch halte ich durch die eben angeführte Zersetzung, sowie die

übrigen Eigenschaften, als Löslichkeit etc., die Analogie dieser Verbindung mit dem Carbonyldiharnstoff für genügend festgestellt.

Ueber glycolsauers Calcium;

von

L. Carius.

In einer Abhandlung über Oxyessigsäure von C. Fahlberg (Dies. Journ. [2] 7, 329) findet sich unter Anderem die interessante Beobachtung mitgetheilt, dass das glycolsauere Calcium ausser mit $(OH_2)_2$ auch wasserfrei krystallisiren kann. Dieses ist offenbar Veranlassung geworden, dass Schulze das krystallirte Salz $[(C_2H_3O_3)_2Ca]_2(OH_2)_3$ zusammengesetzt fand. Jedenfalls habe ich mich schon vor längerer Zeit überzeugt, dass diese Thatsache mich zu demselben Irrthum veranlasst hat. Die von mir aus Dichlor-dibromaceton, $C_3H_2Cl_2Br_2O$, durch Bariumhydroxyd oder Alkohol erhaltene Glycolsäure wurde auch als Calciumsalz analysirt; letzteres enthielt indessen 22,36 p.C. Kry stallwasser und ich gab dem entsprechend die Zusammensetzung wie Schulze an.

Herr Professor W. Heintz war so freundlich, mich brieflich (schon vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren) darauf aufmerksam zu machen dass dieser Krystallwassergehalt nicht mit dem später festgestellten übereinstimme, und möglicher Weise auf das Vorkommen einer von ihm für unwahrscheinlich gehaltenen Isomerie gedeutet werden könnte. Ich überzeugte mich, dass meine Beobachtung richtig war; durch Umkrystallisiren des vorhandenen und von Neuem aus $C_3H_2Cl_2Br_2O$ dargestellten Salzes wurde aber, sobald die durch Abdampfen concentrirte heisse Lösung vor dem Abkühlen von schon ausgeschiedenem filtrirt war, constant das bekannte nadelförmig krystallirte Salz $(C_2H_3O_3)_2Ca, (OH_2)_2$ erhalten. Dagegen zeigte der beim letzten Ab-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 35.

dampfen schon auskristallisierte Theil des Salzes einen sehr geringen, schwankenden Wassergehalt, und bestand, wie sich weiter zeigte, wesentlich aus dem von Fahlberg nun schon beschriebenen wasserfrei kristallisierten Salze.

Ich habe dieses wasserfreie Salz wiederholt dargestellt und analysirt, und gebe hier die Mittheilung Fahlberg's etwas ergänzend an, dass man es völlig rein erhält durch Abdampfen der Lösung bei einer 100° möglichst nahen Temperatur; es scheidet sich dabei in kleinen Krystallaggregaten auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, die zu Boden sinkend eine harte Krystallkruste bilden, von welcher man heiss die Flüssigkeit abgiesst, sie mit etwas Wasser wäscht und trocknet. Liess ich die Krystallrinde in der Flüssigkeit erkalten, so waren dem wasserfreien Salz stets Nadeln des wasserhaltigen beigemischt; dampft man endlich die Lösung mit der Krystallkruste bei 100° ganz ab, so bleibt neben der ersten ein kleiner Theil des Salzes als farblose, amorphe, rissige Masse zurück, die ich nicht analysirt habe; sie löst sich leicht in Wasser und kristallisiert daraus in gewöhnlicher Weise.

Ueber die Eigenschaften des wasserfreien Salzes habe ich den Angaben Fahlberg's nur hinzuzufügen, dass dasselbe sich von dem wasserhaltig kristallisierten auffallend durch grosse Schwerlöslichkeit¹⁾ und besonders sehr langsame Auflösung in selbst heissem Wasser unterscheidet.

¹⁾ Dr. Fahlberg hat beim Niederschreiben seiner Abhandlung über die Oxyessigsäure vergessen, ausdrücklich hervorzuheben, dass das wasserfreie Kalksalz sich von dem Krystallwasser enthaltenden Salze durch seine Schwerlöslichkeit unterscheidet. Neben der verschiedenen Krystallisation der beiden Salze war es gerade die von ihm beobachtete Schwerlöslichkeit, welche ihn anfangs zu der Meinung veranlasste, es möchten zwei isomere Glycolsäuren in jenen beiden Kalksalzen vorhanden sein, bis ihm die Analyse bewies, dass das schwerlösliche Kalksalz wasserfrei ist. Ich finde unter den mir damals von Dr. Fahlberg abgelieferten Präparaten noch solche mit den Etiquetten: „leicht lösliches Kalksalz“ und „schwer lösliches Kalksalz“.

Mittheilung über künstliche Antimon-Kristalle.

von

H. Laspeyres in Aachen

Vor einigen Tagen erhielt ich von Herrn E. Landsberg, Generaldirektor der Actiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation in Stolberg und in Westfalen, die Hälfte eines grossen Erzkuchens, welcher auf der Bleihütte Münsterbusch bei Stolberg unweit Aachen — der genannten Gesellschaft gehörend — sich zufällig in einer Schlackenmasse bei der Production von Hartblei gebildet hatte.

Es lag nämlich in der Absicht, aus allen antimohnhaltigen Abfällen (Krätze genannt) der Bleihütte mit Hilfe von Bleischlacken in einem Bleihochofen sehr antimonreiches Hartblei zu gewinnen. Dabei floss aus Versehen, weil das Metall im Gestelle zu hoch gestiegen war, aus dem Schlackenloche Metall über in den vorgesetzten mit flüssiger Schmelze gefüllten Schlackentopf und gelangte in diesem sich langsam abkühlenden, schlechten Wärmeleiter nur sehr langsam in den festen Zustand. Dabei hat sich nun mitten im etwa halbkugelförmigen¹⁾ Erzkuchen durch irgend welche Veranlassung — vermutlich durch Ausfließen des noch flüssigen Erzkernes aus der schon erstarrten Erzhülle²⁾ — ein unregelmässiger zackiger und weitverzweigter Hohlraum gebildet, welcher zu gross ist, um ihn durch Volumverminderung des von aussen erstarrenden Erzes bei der Abkühlung entstanden annehmen zu können, und welcher unter diesen für eine Krystallbildung äusserst günstigen Umständen natürlicher Weise mit den schönsten Krystallen eines Metalles oder einer Metallver-

¹⁾ Diese Form entspricht genau dem halbkugelförmigen (rad. = 4'') Boden des Schlackentopfes dieser Bleihütte.

²⁾ Höchst wahrscheinlich beim Umstürzen des Schlackentopfes auf dem Hüttenhofe, wo später beim Zerschlagen der Schlackenmasse die Erzmasse gefunden wurde.

bindung bez. Legirung bewandet ist. Die vielfach kleinen aber auch häufig bis 8 Mm. grossen metallglänzenden Krystalle ragen bald einzeln aus der blätterig-körnigen, sehr porösen Erzrinde heraus oder bilden auf derselben ein lockeres Haufwerk. Alle kleinen Poren zeigen dieselbe Bewandlung als die grosse Druse.

Beim ersten Anblick scheinen die Krystalle reguläre Hexaëder zu sein, welche durch zierlichen, müandrisch gruppirten Aufbau aus stabförmig nach einer octaëdrischen Axe verzogenen Würfelchen in paralleler Axenstellung gebildet werden, genau so wie die schönen künstlichen Hexaëder von Schwefelblei (Bleiglanz), welche sich bekanntlich auf fast allen Bleihütten — in ganz besonderer Schönheit, Grösse und Zierlichkeit auf der Bleihütte Münsterbusch genannter Gesellschaft — durch Sublimationen in den Rissen und Hohlräumen innerhalb des inneren Mauerwerkes der Bleihochöfen bilden, und deren zierliches Aussehen mit den erhöhten Hexaëderkanten und den treppenförmig vertieften Hexaëderflächen ich deshalb allgemein als bekannt voraussetzen darf.

Die auffallende Aehnlichkeit in der Form und Wachsthumart dieser neuen und der längst bekannten Krystalle dieser Bleihütte liessen zuerst vermuthen, dass die Ersteren ebenfalls Schwefelblei seien. Allein drei Beobachtungen, mit blossem Auge anstellbar, widersprachen sofort dieser Vermuthung.

Einmal sind die Krystalle, wo sie noch nicht Anlauffarben erhalten haben, nicht bleigrau wie der natürliche und künstliche Bleiglanz, sondern zinnweiss mit dem lebhaftesten Metallglanze, wie er selbst beim Bleiglanze sich kaum finden dürfte.

Ausserdem bekommt der Bleiglanz, besonders der künstliche von Stolberg, zuerst bunte, kaum noch metallglänzende, sondern nur noch schimmernde Anlauffarben und bedeckt sich zuletzt mit einer dünnen Rinde einer matten bläulichgrauschwarzen Substanz ohne Metallglanz. Die neuen Krystalle zeigen aber stets gelbe Anlauffarben, an die Farben von Schwefel- und Kupferkies erinnernd.

Zweitens zeigen die Krystalle nirgends die Spaltbarkeit des Bleiglanzes parallel den Hexaëderflächen, welche vermöge ihrer grossen Vollkommenheit an den meisten künstlichen Schwefelbleikrystallen deren Schönheit mindert.

Drittens fallen an den meisten Krystallen gerade Abstumpfungsflächen der Ecken der scheinbaren Hexaëder, also scheinbare Octaëderflächen auf.

Diese an den natürlichen Krystallen von Bleiglanz fast nie fehlende, zum Theil selbstständige Krystallform ist an den künstlichen Krystallen von Stolberg von mir noch nie — auch noch so untergeordnet — beobachtet worden, während die Abstumpfungsfläche an den neuen Krystallen sich gerne so auszudehnen strebt, dass sie gerade durch die drei, der abgestumpften Ecke benachbarten Ecken des scheinbaren Hexaëders geht. Ferner musste sehr bald das regelmässige Auftreten dieser Abstumpfungsflächen nur an zwei einander gegenüber, d. h. an derselben hexaëdrischen Axe liegenden Ecken auffallen. Dadurch werden manche Krystalle tafelförmig nach der gleichseitig dreieckigen Abstumpfungsfläche; andere bekommen das Ansehen von schief gedrückten Octaëdern, wenn die beiden parallelen Abstumpfungsflächen durch die sechs bleibenden, nicht abgestumpften Ecken des scheinbaren Hexaëder gehen. Diese krystallographische Beobachtung liess mich die scheinbar regulären Krystalle hexagonal auffassen. Dann wird das scheinbare Hexaëder zu einem Rhomboëder mit Kantenwinkeln von nahezu 90° , und die beiden diametralen scheinbaren Octaëderflächen zur Basis.

Alle Beobachtungen, nicht nur die oben mitgetheilten, sprachen für das Vorliegen von künstlichen Antimonkrystallen, deren Rhomboëder bekanntlich dem Hexaëder in der Form so nahe kommen, dass Romé de l'Isle, selbst Hauy, ja Alle das Antimon für regulär krystallisirend wie viele andere Metalle hielten, bis Marx¹⁾ 1830 am geschmolzenen Antimon und dessen nicht besonders ausgebildeten, selten vollständigen und aus lauter unter sich

¹⁾ Schweigger-Seidel Jorn. f. Chem. u. Phys. 59, 211 ff., 1830.

parallel aggregirten Krystallehen bestehenden, nur $\frac{1}{4}$, bis $\frac{1}{2}$ Linie grossen Krystallen die hexagonalen Symmetrieverhältnisse erkannte.

Besser ausgebildete $4\frac{1}{2}$ Linien grosse und $\frac{1}{2}$ Linie dicke künstliche Antimonkrystalle beschrieb Hessel¹⁾, noch bessere verschaffte sich durch Umschmelzen Elsner²⁾. Diese letzteren nur $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie grossen Krystalle, in parallelen Aggregaten von gestricktem Aussehen wie bei regulären Krystallen, nicht sehr glänzend aber im Reflexionsgoniometer messbar, hat G. Rose³⁾ bearbeitet zugleich mit den zuerst von Fr. A. Romer⁴⁾ beschriebenen, nicht gut ausgebildeten, und schlecht messbaren, bis 8 Linien grossen, natürlichen Antimonkrystallen von St. Andreasberg.

Den Endkantenwinkel des Rhomboöders bestimmten

Mohs⁵⁾ zu $87^\circ 39'$

Marx zu $87^\circ 38'$

Rose zu $87^\circ 35,3'$ — danach

$a:c = 1:1,3068 \dots \dots \dots$

Abweichend hiervon bestimmte später K. W. Zenger⁶⁾ an künstlichen und natürlichen Antimonkrystallen durch mikroskopische Messungen den Endkantenwinkel zu $87^\circ 12' 35,5''$ 1, und berechnete das Axenverhältniss

$a:c = 1:1,31214 \dots$

¹⁾ Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w. 1833. 56 f.

²⁾ Dies. Journ. 1840, 20, 71.

³⁾ Abhandl. d. Berl. Akademie 1849; Mitth. daran in Pogg. Ann. 1849. 77, 143 ff.; Monatsberichte d. Berl. Akademie 1849. 137 f. — Dies. Journ. 49, 158 ff. — Pharmaceutisches Centralbl. 1849, 489. — Neues Lehrbuch f. Mineralslogie u. s. w. 1849. 566. — Institut 1849. 342. — Liebig-Kopp Jahresbericht 1849, 43

⁴⁾ Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w. 1848, 310 ff.

⁵⁾ Treatise on Mineralogy by Fred. Mohs, translated with additions by W. Haidinger. Edinburgh 1825. 2, 426 fig. 127.

⁶⁾ Schrauf, Atlas d. Krystallformen d. Mineralreiches Tafel XVII legt seinen Antimohkrystallen diese Rose'schen Winkelmessungen zu Grunde.

⁷⁾ Wiener Akademie. Sitzungsberichte 44 (2) 312. — Kennett Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen 1862—65. 277.

Auf diese grosse Aehnlichkeit der hexagonalen Antimonkristalle mit regulären Formen für das blosse Auge ist vielleicht die von J. Cooke¹⁾ wieder erneute Angabe von regulären Krystallen dieses Metalles und dessen daraus abgeleitete Dimerphie zurückzuführen, denn die durch Glühen von Antimonwasserstoff im Wasserstoffstrom gebildeten Krystalle waren nur mikroskopisch klein, konnten also nicht gemessen werden. In der folgenden Literatur habe ich keine Bestätigung der Cooke'schen Beobachtungen ermitteln können, aber auch keine Widerlegung.

Bereitwilligst gestattete mir Herr Landsberg zur Bestätigung meiner Vermuthung durch Messungen und chemische Prüfungen die Herausnahme einiger geeigneten Krystalle aus der Druse. An einem kleinen Oertling'schen Reflexionsgoniometer mass ich bei zum Theil nicht besonders scharf reflectirenden Flächen die Endkantenwinkel zu $87^\circ 7\frac{1}{2}'$ bis $87^\circ 18'$ im Mittel $87^\circ 11'$ und einen Randkantenwinkel zu $92^\circ 52'$.

Auf subtilere Messungen, als nöthig waren zur Bestimmung der Substanz und der Krystalle, kann es mir vorläufig nicht an, denn diese kann ich erst mit einem grossen Reflexionsgoniometer mit Zuverlässigkeit an einigen zwar sehr kleinen aber ganz vollkommen ausgebildeten und spiegelnden Krystallen, welche nichts zu wünschen übrig zu lassen scheinen, vornehmen. Ich will deshalb damit warten, bis ich in einigen Wochen das mir in Kopenhagen aus der mechanischen Werkstatt des Professor E. Jünger bestellte grosse Goniometer erhalten habe. Ich bitte deshalb die Leser, die vorliegenden krystallographischen Mittheilungen in dieser, sowie in mancher anderen Beziehung nur als vorläufige betrachten zu wollen.

Die bisherigen Winkelmessungen meinerseits stimmen besser mit den Zenger'schen als mit den Rose'schen überein. Da der Letztere erwähnt, dass die Flächen der gemessenen künstlichen Krystalle von Elsner nicht sehr

¹⁾ Silliman, the Amerikan Journal of science and arts [2] 31, No. 92, 1861, S. 191 ff. — Dies. Journ. 1861, 84, 479 f.

glänzend aber noch messbar gewesen seien, und da die mir vorliegenden Krystalle zum Theil sehr vollkommen ausgebildet sind, bietet sich wohl hier die beste Gelegenheit, die krystallographischen Elemente des Antimon noch einmal zu bestimmen. Dass ich das nicht gleich mit unvollkommenen Messinstrumenten zu thun versuche, sondern die besseren abwarten will, wird gewiss gebilligt werden.

Dazu kommt noch, dass es mir bisher nicht gelungen ist, hier in Aachen oder aus Bonn die oben citirte Fundamentalarbeit über die Krystallform des Antimon von G. Rose in den Abhandlungen der Berliner Akademie zur Einsicht zu erhalten. Meine vorliegenden Mittheilungen basiren deshalb nur auf den Auszügen dieser Arbeit, welche ich in den früheren Noten namhaft gemacht habe.

Ausserdem mass ich noch annähernd den Winkel zwischen der sehr vollkommen ausgebildeten und spaltbaren Basis und dem mäandrisch vertieften Rhomboeder zu $123^{\circ} 18'$; Schrauf giebt ihn zu $123^{\circ} 32'$ an. Bis jetzt habe ich an den Krystallen nur die Flächen R und oR beobachten können, aber in verschiedener Ausdehnung zu einander. Viele Krystalle sind wie oben gesagt nur R, deren Flächen bei den ganz kleinen Krystallen eben und normal, bei den grösseren getrepp't vertieft sind, und zwar so, dass die mäandrisch verschlungenen Stufen stets einer Kante R : R seltener R : oR parallel laufen. Die meisten Krystalle zeigen aber oR neben R, bald klein, bald gross. Gerne gehen die Flächen oR gerade durch die Randecken von R hindurch und sind seltener getrepp't vertieft, parallel den Kanten R : oR.

Die meisten Krystalle sind vielfach aggregirt nicht bloss in paralleler, sondern auch in regelmässig gekreuzter (Zwillings-) Stellung. Durch Erstere und durch die nie fehlende vertiefteste Ausbildung der Flächen bekommen die Antimon-Krystalle ein sog. gestricktes Aussehen, wie die regulären Metalle, was auch die früheren Beschreiber¹⁾

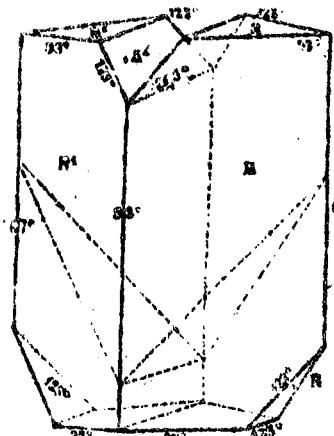
¹⁾ Rammelsberg, krystallographische Chemie 1855, 18 f.

bisher künstlich erzeugter Antimon-Krystalle angeben. In den Aggregaten scheint kaum ein Krystall vorzukommen, welcher sich nicht mit irgend einem benachbarten in Zwillingstellung befindet und dieser wieder mit einem andern Nachbar. Alle Zwillinge sind nach dem von G. Rose angegebenen Gesetze (Zwillingsebene — $\frac{1}{2} R$) gebildet und erinnern deshalb vollkommen an die entsprechenden Zwillinge des Kalkspathes von Island, Auerbach u. s. w.¹⁾. Gar nicht selten sind diese Zwillinge einzeln ausgebildet und zugleich in der Richtung einer Rhomboederkante bis zu 10 Mm. langen Krystallen verlängert, welche säulig aus dem Gewirre der scheinbar kubischen Krystalle herausragen und ein rhombisches Aussehen haben. Je zwei an einer Endkante von ca. 87° liegende Rhomboederflächen R resp. R_1 der beiden Individuen bilden nämlich scheinbar ein rhombisches (fast quadratisches) Prisma von ca. 87° und 93° Kantenwinkeln. Die Zwillingsgrenze — $\frac{1}{2} R$ hat darin die Lage des brachydiagonalen Haupt schnittes. An den Enden dieses Prismas erscheinen die dritten Rhomboederflächen und die Endflächen der beiden Individuen als 2 Brachydomen und zwar an dem einen Ende als ausspringende, am anderen als einspringende Flächenpaare und selbstredend bilden die Endflächen ein viel schärferes scheinbares Brachydoma, dessen Winkel nach einer ungefähreren Messung 74° 30' beträgt, während der Combinationswinkel zwischen beiden Brachydomen ungefähr 123° (d. h. Winkel zwischen oR und R s. o.) beträgt.

Diesem schärferen Brachydoma (oR resp. oR_1) geht die vollkommenste Spaltbarkeit parallel.

Da der Endkantenwinkel beim Antimon $< 90^\circ$ ist erscheinen die Endflächen als ein einspringendes Doma an dem Ende, wo die Rhomboederflächen ein ausspringendes bilden und umgekehrt. Das Ende mit den ausspringenden Winkeln der Endflächen ist stets das aufgewachsene. Bricht man deshalb solche Zwillinge von der Unterlage ab, so erscheint wegen der sehr vollkommenen Spaltbar-

keit parallel oR und oR , am abgebrochenen Ende das scharfere scheinbare Brachydome von ca. $74^{\circ} 30'$ als Spaltungsform, daneben auch manchmal die weniger vollkommenen Spaltungsflächen parallel — $\frac{1}{2} R$ als Abstumpfungen der Rhomboeder-Endkanten. Der kleine Holzschnitt giebt eine schematische Skizze dieser Zwillings mit den hexagonalen Flächenymbolen der beiden Individuen. Da alle frei ausgebildeten Krystallflächen, besonders die des Rhomboëders, treppenförmig vertieft ausgebildet sind, bekommt das obere Ende des Prisma einen innern tiefen getreppten rhombischen (fast quadratischen) Trichter, welchen der Holzschnitt nicht wiedergibt, welchen ich aber später abbilden werde, wenn ich die genauen Messungen ausgeführt habe.



Denkt man sich ein Rhomboeder mit Endfläche in der Richtung einer Endkante stark verlängert und halbiert parallel der Fläche von — $\frac{1}{2} R$, welche die verlängerte Endkante abstumpfen würde, die beiden Hälften um 180° gegeneinander verdreht und schliesslich mit dem Ende der ausspringenden Endflächen aufgewachsen, so hat man solchen Zwillings. Die Spaltbarkeit der Krystalle stimmt nach dem Obigen mit den bisherigen Angaben über das Antimon völlig überein.

Mit dieser krystallographischen Bestimmung der Krystalle des Antimons stimmen auch die chemischen Prüfungen überein, welche ich an einigen Splittern von den beim Transport abgefallenen Krystallen ausführen konnte. Besonders kam es bei diesen qualitativen Untersuchungen darauf an, ob das Antimon Schwefel und Blei enthielte. Es wurde deshalb mit concentrirter, vollkommen Schwefelsäure freier Salpetersäure zu Antimonsäure und vielleicht

etwas antimonige Säure oxydirt; beide sind in Salpetersäure kaum löslich, doch finden sich in der vom Niederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von denselben. Enthält das Antimon Schwefel und Blei, so sind diese als Sulphate und Niträte von Blei in der sauren Lösung. Dieselbe mit Wasser verdünnt blieb völlig klar und erhielt mit Baryumnitrat nur ganz schwache Trübung von Baryumsulphat; das Antimon enthält also nur ganz geringe Spuren Schwefel. Die in der Lösung befindlichen Metalle wurden mit den unlöslichen Antimonoxydationsstufen in gewöhnlicher qualitativer Weise weiter untersucht. Dabei ergaben sich nur ganz geringe Mengen Blei (höchstens 1—2 p. C.) und geringe Spuren von Eisen mit etwas Mangan.

Die Spuren Schwefel kann man auch vor dem Löthrore auf Kohle mit Soda nachweisen, wenn man schwefelfreie Soda und Flamme (Spiritus) anwendet.

Nach diesen Resultaten nehme ich von einer quantitativen Analyse Abstand. Einige qualitativ-chemische Untersuchungen mit ungefährten quantitativen Schätzungen an der Erzrinde, auf welcher die Krystalle sitzen, ergaben, dass diese Rinde nach aussen immer bleihaltiger wird, aber so dass Antimon stets über Blei herrscht, während der Antimongehalt des bei der Bildung dieser Antimonkrystalle erzeugten Hartbleies, welches ebenfalls darauf hin untersucht wurde, relativ sehr viel geringer ist. Die gefällten Schwefelmetalle der Krystalle sind licht orange, von dem darin befindlichen schwarzen Schwefelblei ist nichts zu erkennen; diejenigen der körnigen mittleren Rinde sind bräunlich orange durch mehr Schwefelblei im Schwefelantimon; diejenigen der äussersten Rinde röthlich braunschwarz, d. h. das Schwefelblei verdeckt die Farbe des Schwefelantimon fast ganz, und diejenigen des erzielten Hartbleis deuten in ihrer schwarzen Farbe gar nicht Schwefelantimon mehr an. Später wurden, zum besseren Vergleich der relativen Mengen von Antimon und Blei, die Schwefelmetalle geschieden.

Diese Prüfungen verbreiten vielleicht einiges Licht

über die Bildung des Erzkuchens, welcher im Ganzen bleihaltiges Antimon ist. Die Beschickung des Ofens war zu antimonreich, um eine gute Legirung von Blei und Antimon zu bilden, es wurde das überschüssige Antimon bleihaltig nach oben getrieben, da Antimon beinahe noch einmal so leicht als Blei ist, und floss deshalb aus dem Schlackenloch über, um den Kuchen zu bilden. Dieser erstarnte langsam von Aussen nach Innen, wobei das Antimon in derselben Richtung angereichert wurde, bis es schliesslich im Innern zu fast bleifreien Krystallen anschoss. Das erzeugte, und in schnell abkühlende Masseln gegossene Hartblei — es soll gegen 30 p. C. Antimon enthalten — zeigt im Innern kleine Hohlräume ebenfalls mit denselben Krystallen wie der Erzkuchen, aber nur sehr klein (1—2 Mm.) und sehr rudimentär (gestrickt) ausgebildet, gleichfalls häufig golägelb angelaufen. Ein nicht viel besseres Resultat lieferten die Versuche, durch Umschmelzen von grösseren Mengen Hartblei bei theilweisem Ausfliessenlassen und unter langsamer Erkaltung auf der Hütte absichtlich gute Krystalle von Antimon zu erzielen. Der glückliche Zufall bringt es eben oft weiter als die berechnete Absicht.

Die vorhin angedeuteten eingehenderen und sorgfältigeren krystallographischen Untersuchungen dieser schönen und bisher so seltenen Krystalle, sowie etwaige dadurch veranlasste Berichtigungen dieser ersten vorläufigen Mittheilung werde ich seiner Zeit und thunlichst bald in dieser Zeitschrift zu veröffentlichen mir erlauben.

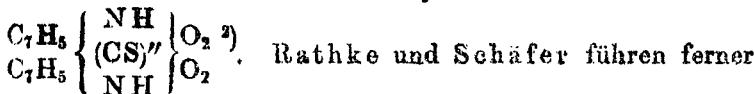
Zu diesen Untersuchungen wollen Herr E. Landsberg und Herr Dr. R. Hasenclever, Specialdirector der chemischen Fabrik Rhenania zu Stolberg bei Aachen, in dessen Hände die andere Hälfte dieser Krystalldruse gekommen ist, alles ihnen vorliegende Material bereitwilligst und freundlichst mir zur Disposition stellen, was mich zu bestem Danke schon jetzt verpflichtet.

Ueber die Entschwefelung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid);

von

Peter Griess.

Vor einigen Monaten haben Rathke und Schäfer eine Abhandlung über die Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid (CSCl_2) auf Amidobenzoësäure veröffentlicht.¹⁾ Sie erhielten bei dieser Reaction zwei verschiedene Verbindungen, nämlich 1) eine bisher noch nicht bekannte Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NSO}_2$, welche sie als Senföl-Benzoësäure bezeichnen, und 2) eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, die sie unter dem Namen Schwefelharnstoff-Benzoësäure aufführen, und welche sie als identisch erachten mit dem von Merz und Weith durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amido-benzosäure erhaltenen Dicarboxylsulfocarbanilid:



an, dass diese letztere Verbindung bei Behandlung mit Quecksilberoxyd ihren Schwefel gegen Sauerstoff austausche, und so eine neue Säure von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ entstehe, welcher sie den Namen Harnstoff-Benzoësäure beilegen, und von der sie sagen, dass sie in Wasser ziemlich schwer löslich sei und beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in farblosen krystallinischen Krüsten zurückbleibe. Eine Säure von derselben Zusammensetzung wie diese Harnstoff-Benzoësäure, ist nun auch von mir schon vor langerer Zeit unter dem Namen Carboxamidobenzoësäure beschrieben worden.²⁾ Ich erhielt dieselbe aus der von mir ebenfalls beschriebenen Uramidobenzoësäure:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 101.²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 812.³⁾ Zeitschr. Chem. [2] 4, 650.

$C_6H_5\left(\frac{NH}{CO\cdot NH_2}\right)O_2$, durch einfaches Erhitzen der letzteren auf beiläufig 200°.



Die so von mir dargestellte Säure ist jedoch durch ganz verschiedene Eigenschaften ausgezeichnet. So ist dieselbe z. B. selbst in kochendem Wasser so gut wie vollkommen unlöslich, und nur wenn man ihre sehr stark verdünnte ammoniakalische Lösung in der Siedhitze mit einer Säure versetzt, wird sie in mikroskopisch kleinen abgeschieden. Ohne dass ich mich durch den Versuch überzeugt hatte, hielt ich es dennoch für vollkommen zweifellos, dass diese nach meiner Methode erhaltene Säure auch durch Entschwefelung des Merz und Weith'schen Dicarboxylsulfocarbanilids entstehen müsse, weshalb mich die so durchaus verschiedenen Angaben von Rathke und Schäfer nicht wenig überraschten. Ich habe mich aus diesem Grunde veranlasst gefühlt, die Versuche dieser Forscher zu wiederholen, muss aber sofort bemerken, dass es mir niemals gelungen ist, die von ihnen beschriebenen Erscheinungen zu beobachten. Nach Rathke und Schäfer soll man ihre Säure erhalten, indem man die Schwefelharnstoff-Benzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid), mit Wasser übergossen, 2 Stunden hindurch auf dem Wusserbade mit Quecksilberoxyd digerirt. Es soll sich dann Schwefelquecksilber bilden, die entstehende Harnstoff-Benzoësäure soll in Lösung gehen, und beim Verdampfen der letzteren in farblosen krystallinischen Krusten hinterbleiben. Ich habe mich nun zunächst genau an diese Vorschrift gehalten, aber niemals gelang es mir, (und zwar einerlei ob ich rothes oder gelbes Quecksilberoxyd gebrauchte), eine irgendwie erhebliche Bildung von Schwefelquecksilber zu beobachten, ja selbst auch dann nicht, wenn ich das Digerieren halbe Tage lang fortsetzte. Wurde hernach die filtrirte Lösung eingedampft, so hinterblieb immer nur ein äusserst

geringer Rückstand, und von einer Säure mit den Eigen-
schaften, wie sie Rathke und Schäfer beschreiben, konnte
auch keine Spur beobachtet werden. In der That scheint
es, als wenn unter diesen Umständen überhaupt gar keine
Reaction statt finde. Anders jedoch gestalten sich die
Erscheinungen, wenn man das in kochendem Wasser
suspendirte Gemisch von Schwefelharnstoff-Benzoësäure und
Quecksilberoxyd mit Kalilauge oder Sodalösung bis zur
alkalischen Reaction versetzt. Es tritt dann sofort eine
vollständige Entschwefelung ein, und filtrirt man hernach
von dem entstandenen Schwefelquecksilber ab, und über-
sättigt man darauf das mit Wasser sehr verdünnte Filtrat
kochend mit Salzsäure, so wird die gebildete schwefelfreie
Säure sofort fast vollständig abgeschieden, als eine weisse
entweder ganz amorphe, oder aus mikroskopischen Nadel-
chen bestehende Masse. Durch vergleichende Versuche
habe ich mich nun aufs vollständigste überzeugt, dass die
so erhaltene Säure identisch ist mit der früher von mir
durch Erhitzen von Uramidobenzoësäure gewonnenen.

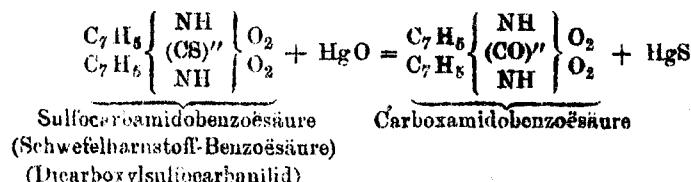


Überfluss habe ich auch noch die Bariumsalze dieser
beiden Säuren dargestellt und diese der Analyse unter-
worfen. Ich erhielt dieselben, indem ich die kochenden
ammoniakalischen Lösungen der Säuren mit Chlorbarium
versetzte, worauf sie sich beim Erkalten in weissen Blätt-
chen von vollkommen gleichartigen Eigenschaften aus-
siedeten.

- I. 0,248 Gr. des Bariumsalzes der Säure aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure zwischen Fließpapier getrocknet, verloren bei 130° = 0,028 Gr. Wasser.
- I. 0,215 Gr. derselben Salzes bei 130° getrocknet gaben 0,116 Gr. schwefelsaures Barium.
- II. 0,401 Grm. des Bariumsalzes der Carboxamidobenzoësäure aus Uramidobenzoësäure, zwischen Fließpapier getrocknet verloren bei 130° = 0,045 Grm. Wasser.
- II. 0,356 des Bariumsalzes derselben Säure bei 130° getrocknet gaben 0,191 Grm. schwefels. Barium.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
$C_{15}H_{10}N_2O_5$	298	—	—	—
Ba /	137	81,50	81,72	81,55
	435			
3 H ₂ O	54	11,05	11,52	11,22
	489			

Was die Gleichung anbelangt, nach welcher die Carbexamidobenzoësäure aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure entsteht, so ist diese einfach folgende:



Ich finde es nöthig zu bemerken, dass die zu meinen Versuchen dienende Schwefelharnstoff-Benzoësäure nach Merz und Weith, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzoësäure, dargestellt wurde. Rathke und Schäfer haben es leider unterlassen anzuführen, ob sie sich derselben Säure auch zu ihren Versuchen bedienten oder ob sie dazu nach ihrem Verfahren erhaltene gebrauchten.¹⁾ Ganz gewiss haben sie dieses nicht für nöthig gefunden, weil sie die nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen als identisch betrachten, eine Anschauungsweise, welcher auch ich beizupflichten geneigt bin. Immerhin aber wäre es möglich, dass dennoch hier ein Isomerie-Fall vorläge, da ich mir ausserdem die von den

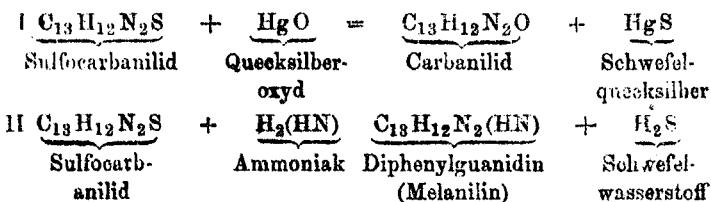
¹⁾ Ueberhaupt haben sich diese Forscher in ihrer Abhandlung doch wohl etwas allzu knapp gefasst. So beschränkt sich z. B. Alles, was sie über die von ihnen entdeckte Harnstoff-Benzoësäure anführen, auf die bereits citirten zwei Bemerkungen, „dass sie in Wasser ziemlich schwer löslich sei, und bei dessen Verdunstung in farblosen krystallinischen Krusten hinterbleibe.“ Salze derselben erwähnen sie gar nicht. Allerdings haben sie dann auch eine Analyse angeführt, allein da deren Resultate mit den berechneten Werthen nur unvollkommen übereinstimmen, so möchte dieselbe doch wohl weniger beweisend sein, als zu wünschen wäre.

meinigen so ganz verschiedenen Beobachtungen dieser Chemiker, durchaus nicht zu erklären wüsste. Es würde mir eine grosse Genugthuung, und sicher im Interesse der Wissenschaft sein, wenn sich Rathke und Schäfer durch diese Mittheilung veranlässt fühlen sollten, die berührten Widersprüche aufzuklären.

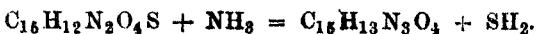
Bekanntlich hat Prof. Hofmann schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht,¹⁾ dass der Prozess der

Entsweiung des Sulfocarbanilids $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \text{NH} \\ (\text{CS})'' \\ \text{NH} \end{array}\right\}$ durch

Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, in ganz verschiedener Weise verläuft, jenachdem dabei zu gleicher Zeit Ammoniak zugegen ist oder nicht. Er versinnlicht dieses durch folgende Gleichungen:

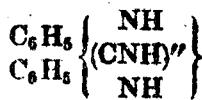


Ganz dieselbe Verschiedenheit zeigt sich auch, wie zu erwarten stand, bei der Entschwefelung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure. Um diese letztere Verbindung vermittelst Quecksilberoxyd in Carboxamidobenzoësäure überzuführen, muss man, nach dem Obigen, das Gemisch der beiden Körper, in kochendem Wasser suspendirt, mit Kalilauge alkalisch machen. Benutzt man jedoch hierzu anstatt der Kalilauge Ammoniak, so wird auch keine Spur von Carboxamidobenzoësäure gebildet, sondern die stattfindende Umsetzung findet vollständig im Sinne der folgenden Gleichung statt:



¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 455.

Um die so gebildete Verbindung $C_{15}H_{13}N_3O_4$ abzuscheiden, muss man die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschuss versetzen; sie fällt dann als ein weisser, etwas gallertartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach in sehr kleine Nadelchen umwandelt. Mineralsäuren lösen dieselbe unter Bildung von Doppelverbindungen, und ebenso ist sie fähig, Metallsalze zu bilden, durch welches Verhalten sie sich also als Amidosäure charakterisiert. Uebrigens konnte ich mich leicht überzeugen, dass auch diese Verbindung nicht neu ist. Ich fand dieselbe nämlich in jeder Beziehung übereinstimmend mit der schon vor mehreren Jahren von mir kurz beschriebenen¹⁾ Säure von gleicher Zusammensetzung, welche neben zwei anderen Körpern bei der Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Amido-benzoësäure entsteht. Die Bildung dieser Säure aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure möchte insofern von Interesse sein, als dadurch der Beweis geliefert wird, dass der selben eine ähnliche Constitution zukommt, als dem Diphenylguanidin. Aus diesem Grunde habe ich es auch für zweckmässig gefunden, sie mit dem Namen Dibenzoguanidinsäure zu belegen. Ihre Beziehung zum Diphenylguanidin ist aus folgenden rationellen Formeln ersichtlich:



Es ist meine Absicht, auf die zuletzt beschriebene Umsetzung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure später noch einmal ausführlicher zurückzukommen, und ich unterlasse es deshalb, die bezüglichen analytischen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1867, 533.

Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

(Zweite Abhandlung)

von

Ernst Schulze und A. Urich.

(Ref. E. Schulze.)

Durch eine früher in diesem Journal [2] 7, 163 veröffentlichte Arbeit hat der Eine von uns nachgewiesen, dass im Wollfett neben freiem Cholesterin zusammengesetzte Aether des Cholesterins und eines zweiten mit dem Cholesterin isomeren Alkohols, des Isocholestrins, sich finden.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Wollfetts konnte jedoch auf Grund der bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate nicht ganz vollständig beantwortet werden. Aus der Elementarzusammensetzung des rohen Gemenges der Wollfett-Alkohole ergab sich, dass in demselben neben Cholesterin und Isocholesterin noch ein Kohlenstoff-ärmerer Alkohol (oder eine Anzahl von solchen) vorkommen müsse; über die Beschaffenheit dieses Kohlenstoff-ärmeren Alkohols konnten aber noch gar keine Angaben gemacht werden. Ferner schien aus dem Mengenverhältniss, in welchem Wollfett-Alkohole und Säuren bei Zerlegung des in Weingeist schwer löslichen Wollfett-Theils erhalten wurden, hervorzugehen, dass im Wollfett auch freie Fettsäuren sich finden; doch konnte dieser Schluss nicht als zweifellos hingestellt werden.

Zur Entscheidung dieser Fragen haben wir nach Beschaffung neuen Materials die Untersuchung fortgesetzt. Zu dieser Fortsetzung wurden wir ferner auch bewogen durch den Wunsch prüfen zu können, ob die in dem früher untersuchten Wollfett aufgefundenen Bestandtheile auch in andern Wollfett-Sorten sich finden. Denn da das Fett verschiedener Woll-Sorten in seinen äusseren Eigenschaften oft beträchtliche Verschiedenheiten zeigt, so wäre

es möglich, dass auch in der chemischen Zusammensetzung beträchtliche Unterschiede stattfinden.

Zu den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen haben wir vorzugsweise eine Fett-Sorte benutzt, welche aus der Rohwolle nörddeutscher Landschafe durch Extraction mit Aether dargestellt war (diese Wolle enthält in lufttrocknem Zustande 7% Fett). Das so gewonnene Fett haben wir zur Unterscheidung von der früher untersuchten Fett-Sorte (a) mit b bezeichnet. Einige Bestimmungen sind ferner auch ausgeführt worden mit einer Fett-Sorte aus der Rohwolle eines schweizerischen Bergschafs (im Folgenden mit c bezeichnet).¹⁾

Die Zerlegung des Wollfetts wurde ganz wie früher ausgeführt. Dasselbe wurde zunächst in einen in Weingeist leicht löslichen und einen darin schwer löslichen Theil gespalten, indem man es wiederholt mit Weingeist auskochte und die entstandenen Lösungen nach dem Erkalten von der ungelöst gebliebenen Fettmasse abgoss. Beim Erkalten der Lösungen schieden sich weisse Flocken aus denselben aus, welche für sich gesammelt wurden. Die Menge derselben war, besonders beim Wollfett b, nicht ganz unbedeutend, aber doch nicht gross genug, um sie bei der weiteren Behandlung getrennt halten zu können; sie wurden daher mit der ungelöst gebliebenen Fettmasse vereinigt.

Beim Wollfett b wurde diese Zerlegung quantitativ durchgeführt. Bei 8maligem Ausziehen mit Weingeist wurden aus demselben annähernd 32 p.C. aufgelöst. Doch zeigte sich, dass in der so erhaltenen Lösung neben eigentlichen Wollfett-Bestandtheilen sehr bedeutende Mengen von Seifen (ohne Zweifel ölsaures Kalium) enthalten waren. Auf das stetige Vorkommen dieser Verbindungen in dem durch Extraction der Rohwolle mit Aether dargestellten Fett ist bereits früher aufmerksam gemacht worden.²⁾

¹⁾ Beide Fett-Sorten können nach der bei den Landwirthen üblichen Bezeichnungsweise zum leichtflüssigen Wollfett gerechnet werden.

²⁾ Vgl. dies Journ. 108, 194.

Man kann diese Verbindungen entfernen, indem man das rohe Fett in Aether löst und die Lösung mit Wasser durchschüttelt; sie werden dann vom Wasser aufgenommen. Ein Versuch, diese Trennung in diesem Falle quantitativ durchzuführen, misslang jedoch; beim Durchschütteln der ätherischen Fettlösung mit Wasser entstand eine Emulsion, welche sich nach wochenlangem Kochen nicht vollständig wieder trennte. Annähernd lässt sich jedoch die Menge der dem Rohfett beigemischten ölsauren Salze auch aus der Aschenmenge berechnen, welche beim Verbrennen des Fetts zurückbleibt und welche fast ausschliesslich aus kohlensaurem Kalium besteht.

Der in Weingeist leicht lösliche Theil vom Wollfett b hinterliess 9,1 p.C. Asche; nimmt man an, dass diese Asche ausschliesslich aus KCO_3 bestanden hat und dass dem Fett nur ölsaures Kalium beigemischt war, so berechnet sich daraus für den genannten Wollfett-Theil ein Gehalt von 50,7 p.C. an ölsaurem Kalium; nur 49,3 p.C. dieses Wollfett-Theils würden demnach aus eigentlichen Fettbestandtheilen bestanden haben. Das reine, frei von ölsauren Salzen gedachte Wollfett würde also enthalten haben

18,9	p.C. in Weingeist leicht lösliche Substanz
81,1	" " " schwer lösliche Substanz
100,0	

Selbstverständlich ist die Trennung mittelst Weingeists keine scharfe; die zurückbleibende Fettmasse ist ja im Weingeist nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich

Jeder der so erhaltenen Wollfett-Theile wurde nun mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die entstandenen Lösungen wurden im Wasserbade eingedampft, die Rückstände mit Wasser angerührt und mit Aether geschüttelt. Die Wollfett-Alkohole wurden vom Aether aufgenommen, während die Kaliseifen in die wässrige Lösung übergingen¹⁾.

¹⁾ Um die Wollfett-Alkohole vollständig zu gewinnen, ist es nöthig, das Durchschütteln öfter und mit stets erneuerten Mengen von Aether

Der in Weingeist leicht lösliche Theil vom Wolfett b und c lieferte, eben so wie der gleiche Theil des früher untersuchten Wolfetts, bei dieser Zerlegung bedeutende Mengen von Cholesterin, welches durch Krystallisation aus Aether-Weingeist leicht rein zu erhalten war. Es liess auch hier wieder nachweisen, dass der grösste Theil dieses Cholesterins nicht erst durch die Verseifung aus zusammengesetzten Aethern abgeschieden, sondern schon ursprünglich in freiem Zustande vorhanden gewesen war. Denn als einer nicht verseiften Parthie dieses Wolfett-Theiles durch Wasser die beigemengten ölsauren Salze zum allergrössten Theil entzogen worden waren, krystallisierte aus der weingeistigen Lösung des Restes Cholesterin in bedeutender Menge und ganz ohne Beimengung von flockiger Substanz (freies Isocholesterin konnte also hier nicht oder doch wenigstens nur in höchst geringer Menge vorhanden sein).¹⁾

Der in Alkohol schwerlösliche Theil des Wolfetts b lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben Kaliseifen ein Gemenge von Wolfett-Alkoholen, welches in seinem Ansehen und in seinen Eigenschaften ganz mit dem Product übereinstimmte, welches in gleicher

zu wiederholen; denn es scheint, dass ein kleiner Theil der ersteren in der wässrigen Seifenlösung sich auflöst und von derselben nur allmählich an den Aether abgegeben wird. Es ist ferner zu bemerken, dass die beim Durchschütteln der Seifenlösungen mit Aether sich bildenden Emulsionen sich zuweilen schon nach einigen Stunden, zuweilen aber erst nach mehreren Tagen in die ätherische und wässrige Schicht trennen. Durch diese Umstände wird die von uns zur Trennung der Wolfett-Alkohole und Seifen angewendete Methode zu einer ziemlich schwierigen; sie hat aber wenigstens den Vortheil, dass sie die Wolfett-Alkohole vollkommen frei von Seifen liefert.

1). Doch war auch in diesem Wolfett-Theil ein Theil der Alkohole in Form zusammengesetzter Aether vorhanden. Denn bei Zerlegung einer von ölsauren Salzen fast vollständig befreiten Parthie desselben wurden 9,4 Grm. Wolfett-Alkohole und 3,4 Grm. Säuren erhalten; die letzteren schienen vorzugsweise aus Oelsäure zu bestehen. Auch flüchtige Fettsäuren, auf deren Vorkommen schon in der früheren Abhandlung aufmerksam gemacht ist, waren hier vorhanden, aber nur in sehr geringer Menge.

Weise aus dem früher untersuchten Wollfett erhalten worden war.¹⁾ Aus einer Lösung dieses Gemenges in heissem Weingeist schieden sich beim Erkalten weisse, amorphe Massen aus, welche die Gegenwart von Isocholesterin andeuteten. Zur Trennung desselben von dem gleichzeitig vorhandenen Cholesterin wurde wieder die früher beschriebene Methode angewendet: die Wollfett-Alkohole wurden in die Benzoësäure-Aether übergeführt und die ätherische Lösung der letzteren der langsamem Verdunstung überlassen. Neben den tafelförmigen Krystallen des Benzoësäure-Cholesterin-Aethers schied sich der Benzoësäure-Isocholesterin-Aether in feinen Krystallnadeln aus, welche durch Schlämmen getrennt werden konnten. Das aus letzterem abgeschiedene Isocholesterin zeigte die früher angegebenen Eigenschaften. Die Elementaranalyse einer Probe ergab einen Kohlenstoffgehalt von 83,44 p.C., einen Wasserstoffgehalt von 11,86 p.C. (während die Formel $C_{26}H_{44}O$ 83,87 p.C. C und 11,83 p.C. H verlangt). Der Schmelzpunkt einer aus wiederholt umkrystallisiertem Benzoësäure-Aether dargestellten und daher als rein anzusehenden Portion lag bei 138°, stimmte also mit dem früher gefundenen Schmelzpunkt (137—138°) überein.²⁾

Das Isocholesterin schien im Wollfett b, ebenso wie in dem früher untersuchten Wollfett, in annähernd eben so grosser Menge vorhanden zu sein, als das Cholesterin.

¹⁾ Eine Elementaranalyse ergab für dasselbe einen Gehalt von 82,0 p.C. C und 13,4 p.C. H.

²⁾ Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass die von uns gemachte Annahme, dass der als Isocholesterin bezeichnete Alkohol isomer mit dem Cholesterin ist, als eine zweifellos bewiesene nicht betrachtet werden kann, insofern bei so hochatomigen Verbindungen die Resultate der Analyse stets einen gewissen Spielraum für die Wahl der Formel lassen. Es würden z. B. Verbindungen von den Formeln $C_{25}H_{42}O$ oder $C_{27}H_{46}O$ (Homologe des Cholesterins) in ihrer procent. Zusammensetzung vom Cholesterin so wenig abweichen, dass die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse liegen. Da indessen die früher mitgetheilten, bei der Analyse des Isocholesterins und seiner Verbindungen erhaltenen Zahlen eben so

Anders dagegen war es beim Wollfett c. Auch hier fand sich Isocholesterin, aber nur in geringer Menge im Vergleich zum Cholesterin. Als daher das aus dem schwer löslichen Wollfett-Theil abgeschiedene rohe Gemenge der Wollfett-Alkohole in viel heißem Weingeist gelöst wurde, krystallisierte beim Erkalten anfangs nur Cholesterin ohne Beimischung von Isocholesterin; erst aus der Mutterlauge schied sich auch letzteres aus.

Unser Hauptzeichenmerk richteten wir auf die Gewinnung des neben Cholesterin und Isocholesterin noch vorhandenen Kohlenstoff-ärmeren Alkohols. Aus den Resultaten der früheren Arbeit schien sich zu ergeben, dass derselbe nur in geringer Menge im Wollfett vorhanden sei; denn es war nicht möglich gewesen, aus dem durch Erhitzen der Wollfett-Alkohole mit Benzoësäure dargestellten Gemenge der Benzoësäure-Aether bei der früher beschriebenen Trennung durch Krystallisation aus ätherischer Lösung ausser Benzoësäure-Cholesterin-Aether und Benzoësäure - Isocholesterin - Aether noch ein drittes Product in einer für nähere Untersuchung gütigen Menge zu isoliren. Es wurde indessen schon in der früheren Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dass eine in etwas grösserer Menge vorhandene dritte Aether-Art dann der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie in Weingeist löslich war. Denn das Gemenge der Benzoësäure-Aether wurde, bevor man die Zerlegung desselben durch Krystallisation aus ätherischer Lösung vornahm, mit Weingeist ausgekocht, um etwa vorhandenes freies Cholesterin und Isocholesterin zu entfernen. Diese Behandlung erschien nöthig, weil nach den von Berthelot gemachten Angaben nicht zu erwarten war, dass beim Erhitzen des Cholesterins mit Benzoësäure eine ganz vollständige Ueberführung desselben in Benzoësäure-Aether erfolgte. Mit dem unverbunden gebliebenen Cholesterin und Isocholesterin konnte

gut auf die Formel $C_{28}H_{44}O$ passen, als die Analysen, aus denen man für das Cholesterin diese Formel abgeleitet hat, so ist man wohl berechtigt, auch dem Isocholesterin diese Formel zu geben.

zugleich die dritte Aether-Art durch den Weingeist gelöst worden sein¹⁾.

Es kam daher darauf an, für die Darstellung der Benzoësäure-Aether eine Methode anzuwenden, bei der man sicher sein konnte, die Wollfett-Alkohole vollständig in die Benzoësäure-Aether überzuführen. Wir haben, um dies zu erreichen, die genannten Alkohole mit Benzoësäure-Anhydrid zusammen geschmolzen²⁾. Auch in diesem Falle geht die Aetherbildung nicht etwa momentan, sondern nur allmählich vor sich; wir haben daher die geschmolzene Masse 48 Stunden lang (auf ca. 180°) erhitzt.

Nach Beendigung des Erhitzen wurde die Reactionsmasse unter Zusatz von etwas Weingeist in einem Mörser fein zerrieben, sodann zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure und des überschüssigen Benzoësäure-Anhydrids zuerst mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium, darauf mit warmem Wasser behandelt. Der Rückstand, welcher nun die gesammten Wollfett-Alkohole als Benzoyl-Verbindungen enthalten musste, wurde getrocknet.

10 Theile Wollfett-Alkohole lieferten so 12,64 Theile Benzoësäure-Aether. Es ist das fast genau die Menge von Benzoësäure-Aethern, welche hätte entstehen müssen, wenn das Gemenge der Wollfett-Alkohole nur aus Cholesterin und Isocholesterin bestände. Die genaue Ueber-einstimmung kann zufällig sein; denn es war kaum möglich, bei den oben beschriebenen Operationen Substanzverluste ganz zu vermeiden; doch geht aus diesen Zahlen wohl schon hervor, dass der neben Cholesterin und Isocholesterin vorhandene kohlenstoffärmere Alkohol nähernd eben so viel Benzoyl zu seiner Ueberführung in

¹⁾ Diese entstandenen stark braun gefärbten Lösungen wurden nicht weiter untersucht, da eine Trennung eines in denselben etwa vorhandenen Benzoësäure-Aethers von dem gleichzeitig vorhandenen freien Cholesterin nicht möglich erschien.

²⁾ Auf 1 Theil Wollfett-Alkohol wurde $\frac{1}{2}$ Theil Benzoësäure-Anhydrid angewendet

Benzoësäureather beansprucht, als Cholesterin, also ein annähernd eben so hohes Aequivalentgewicht besitzen muss.

Eine abgewogene Probe des rohen Gemenges des Benzoësäure-Aethers wurde nun mit einer kleinen Menge von Weingeist ausgekocht, sodann auf ein Filter gebracht und längere Zeit mit kaltem Weingeist ausgewaschen, darauf wieder getrocknet und gewogen. Es zeigte sich, dass durch den Weingeist etwa 20 p. C. der angewendeten Substanz aufgelöst worden waren. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung schieden sich ölartige Tropfen aus, welche auch nach völligem Erkalten weich und unkristallinisch blieben. Sie lösten sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Weingeist, sehr leicht in Aether. Die nähere Untersuchung ergab, dass sie aus einem Benzoësäure-Act er bestanden, der in seinen Eigenschaften vom Benzoësäure-Cholesterin-Aether und vom Benzoësäure-Isocholesterin-Aether ganz verschieden war.

Da diese Verbindung sich in kaltem Aether außerordentlich leicht auflöst, so lässt sie sich auch durch dieses Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade von den Benzoësäure-Aethern des Cholesterins und des Isocholesterins trennen, welche beide in kaltem Aether ziemlich schwer löslich sind (1 Theil Benzoësäure-Cholesterin-Aether bedarf bei 15° ungefähr 36 Theile Aether zur Lösung, 1 Th. Benzoësäure-Isocholesterin-Aether ungefähr 70 Th.). Zu diesem Zweck wurde das rohe Gemenge der Benzoësäure-Aether mit wenig kaltem Aether behandelt. Aus der so entstandenen, ziemlich stark braun gefärbten Lösung¹⁾ liessen wir durch Verdunsten bis auf ein geringeres Volum die mitgelösten Benzoësäure-Aether des Cholesterins und Isocholesterins zum grössten Theile sich ausscheiden; die letzte Mutterlauge lieferte dann den dritten Aether in amorphem Zustande, gemengt mit verhältnissmässig

¹⁾ Das zurückbleibende Gemenge der Benzoësäure-Aether des Cholesterins und Isocholesterins war dagegen fast farblos.

geringen Mengen der beiden vorher genannten Aetherarten. Um letztere so weit als möglich zu entfernen, zogen wir noch einmal mit kaltem Aceton aus; auch in diesem Lösungsmittel löst sich der amorphe Aether sehr leicht, während die Benzoësäure-Aether des Cholesterins und Iso-cholesterins darin (in der Kälte) sehr schwer löslich sind.

Bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalik: ge lieferte der amorphe Aether neben benzoësaurem Kalium einen Alkohol, welcher sich in Aether, Aceton und Weingeist schon in der Kälte leicht löste, aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten war. Derselbe besass einen schwachen aromatischen Geruch, schmolz schon in gelinder Wärme und liess sich nicht unzersetzt destilliren. Er war nicht ganz frei von Cholesterin zu erhalten (gab daher noch schwach die Reaction des Cholesterins mit Schwefelsäure und Chloroform).

Eine Substanz von ganz gleichen äusseren Eigenschaften liess sich auch gewinnen aus dem in Weingeist leicht löslichen Theile des Wollfetts. Sie schien hier zum Theil in Verbindung mit Säuren (vorzugsweise mit Oelsäure), zum Theil vielleicht auch in freiem Zustande vorzukommen.

Die Eigenschaften des so dargestellten Alkohols geben keine Garantie dafür, dass derselbe, auch abgesehen von der Verunreinigung durch Cholesterin, ein chemisch einfacher Körper war; eine Elementaranalyse desselben kann daher kaum besondern Werth beanspruchen. Wir haben indessen eine solche doch ausgeführt, um zu constatiren, dass hier wirklich eine alkoholartige Substanz vorliegt, welche C-ärmer ist, als Cholesterin. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2247 Grm. Substanz (gewonnen aus dem in Weingeist leicht löslichen Wollfett-Theile) gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6603 Grm. CO_2 und 0,2486 Grm. H_2O , entsprechend 80,14 p. C. O und 12,29 p. C. H.

Die Zerlegung des Benzoësäure-Aethers dieser Substanz wurde quantitativ ausgeführt:

8,16 Grm. desselben gaben dabei 5,883 Grm. des Alkohols (= 72,1 p.C. vom Gewicht des Benzoësäure-Aethers)¹⁾

Was die Quantitat betrifft, in welcher dieser amorphe Alkohol in dem in Weingeist schwer löslichen Wolfett-Theile sich findet, so scheint aus den früher mitgetheilten Zahlen hervorzugehen, dass mindestens 20 p.C. von dem rohen Gemenge der Benzoësäure-Aether aus dem Benzoësäure-Aether dieses Alkohols bestanden; denn so viel löste sich in Weingeist. Allerdings war bei der Behandlung mit Weingeist ohne Zweifel auch etwas von den andern Benzoësäure-Aethern aufgelöst worden, welche ja in Weingeist nicht ganz unlöslich sind; andrerseits aber ist es unwahrscheinlich, dass der amorphe Aether durch das Ausziehen mit Weingeist ganz vollständig gewonnen wurde, da er sich ja in diesem Lösungsmittel nur ziemlich schwer löst.

Die Quantität, in welcher der amorphe Alkohol in dem in Weingeist leicht löslichen Wolfett-Theile sich findet, ergiebt sich annähernd aus folgenden Notizen: 42 Grm. des aus diesem Wolfett-Theile abgeschiedenen Gemenges der Wolfett-Alkohole lieferten durch Krystallisation aus Aether-Weingeist zunächst ungefähr 10 Grm. fast völlig reines Cholesterin. Aus der davon abfiltrirten Lösung schied sich nach dem Verdunsten auf ein geringeres Volum noch eine bedeutende Menge von unreinem, mit Isocholesterin gemengten Cholesterin aus. Es blieb schliesslich eine ziemlich dicke Mutterlauge, aus welcher direkt kein Cholesterin mehr zu gewinnen war. Beim Eindampfen liess dieselbe etwa 20 Grm. Rückstand; dieser Rückstand bestand vorzugsweise aus dem amorphen Alkohol. Er wurde mit Benzoësäure-Anhydrid zusammengeschmolzen. Aus dem so dargestellten Gemenge der Benzoësäure-Aether liessen sich noch einige Gramme des Cholesterin- und des

¹⁾ Zur Vergleichung führen wir an, dass Benzoësäure-Cholesterin-Aether bei der Zerlegung 78,2 p.C. seines Gewichts an Cholesterin liefert.

Isocholesterin-Aethers abscheiden¹⁾); der Rest bestand aus dem amorphen Benzoësäure-Aether.

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass in dem neu untersuchten Wollfett (b) der amorphe Aether in ziemlich bedeutender Menge sich vorfand. Es ist wohl zu vermuthen, dass das Gleiche auch in dem früher untersuchten Wollfett der Fall war, dass der amorphe Alkohol aber hier wegen des bei der Untersuchung eingeschlagenen Ganges (und wegen unvollständiger Untersuchung des in Weingeist leicht löslichen Wollfett-Theils) der Beobachtung entging.²⁾

Ueber die Säuren des Wollfetts sind, wie in der früheren Mittheilung erwähnt ist, schon von Anderen einige Angaben gemacht worden; Reich und Ulbricht haben nachgewiesen, dass unter ihnen Stearinsäure und Oelsäure sich finden: eine vollständige Untersuchung derselben aber liegt bis jetzt nicht vor. Auch wir konnten eine solche bei den von uns untersuchten Wollfett-Sorten nicht ausführen, da die daraus gewonnene Quantität an festen Fettsäuren dazu nicht hinreichte. Die Zusammensetzung des Gemenges der letzteren erwies sich ferner als so complicirt, dass eine Zerlegung in die einzelnen Fettsäuren nicht nur sehr viel Material, sondern auch einen sehr bedeutenden Arbeitsaufwand beansprucht haben

¹⁾ Es zeigte sich hier wieder, dass zur Abscheidung des Cholesterins aus einem Gemenge, aus welchem es durch direkte Krystallisation nicht zu gewinnen ist, die Verwandlung desselben in den Benzoësäure-Aether ein sehr geeignetes Mittel ist; diese Verbindung lässt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit und wegen ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit leicht rein erhalten.

²⁾ Es ist möglich, dass ausser Cholesterin, Isocholesterin und dem amorphen Alkohol noch andere alkoholartige Körper in geringer Menge im Wollfett sich finden, denn bei den Methoden, welche zur Trennung der drei vorgenannten Substanzen angewendet werden müssen, ist es kaum möglich, Beimischungen aufzufinden, welche in geringer Menge vorhanden sind.

würde. Wir beschränken uns daher auf die folgenden Mittheilungen:

Die aus den Kaliseifen vermittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Säuren wurden zunächst in die Bleisalze verwandelt und letztere mit Aether extrahirt; eine bedeutende Menge Bleisalz ging dabei in Lösung. Die daraus abgeschiedene, stark braun gefärbte Säure verhielt sich wie unreine Oelsäure. Eine Reindarstellung derselben wurde nicht ausgeführt. Auch liegt es auf der Hand, dass es kaum ein ungünstigeres Material für die Reindarstellung von Oelsäure geben kann, als das Wollfett. Denn bei der feinen Vertheilung, in der sich dasselbe in der Wolle befindet, kann leicht eine partielle Veränderung der darin enthaltenen Olein-Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft erfolgen.

Die vom ölsauren Blei befreiten Bleisalze wurden durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so abgeschiedenen Fettsäuren erstarnten nach dem Schmelzen zu einer ganz unkristallinischen Masse. Sie lösten sich ziemlich schwer in heissem Weingeist und schieden sich beim Erkalten in anscheinend unkristallinischen Flocken und Körnern aus. Proben derselben wurden abfiltrirt, ausgepresst, durch Wiederholung der Operation noch mehr von den leichter löslichen Säuren befreit und dann der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe gab folgende Zahlen:

Fettsäuren		
	aus Wollfett a	aus Wollfett t
C	77,85	77,38 p. C.
H	12,98	12,94 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass in beiden Wollfett-Sorten Fettsäuren von höherem Kohlenstoffgehalt, als ihn die Arachinsäure zeigt, vorkommen. Diese That-sache ist nicht ohne Interesse, da, mit Ausnahme der von Carius entdeckten Hyänasäure so hochatomige Fettsäuren im Körper von Säugethieren in grösserer Menge wenigstens bis jetzt nicht aufgefunden worden sind.

Die ganze Säure-Masse wurde nun durch fraktionirte Füllung mit Bleiacetat in 6 Portionen zerlegt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säuren in Alkohol konnte die Fraktionirung anfangs nur in der Weise ausgeführt werden, dass die heisse alkoholische Lösung der Säuren mit Bleiacetat vorsetzt, der entstandene Niederschlag auf einen Wasserbadtrichter heiss abfiltrirt und mit heissem Wein-geist ausgewaschen wurde. Die drei letzten Bleiniederschläge entstanden jedoch erst beim Erkalten und wurden daher auch erst nach dem Erkalten abfiltrirt.

Die Bleiniederschläge wurden mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so gewonnene erste Säure-Portion schmolz bei 75—76°, die zweite und dritte bei 66—67°; der Schmelzpunkt der drei letzten lag zwischen 53 und 60°. Keine der so erhaltenen Säure-Portionen konnte als rein angesehen werden. Die erste, am höchsten schmelzende Portion wurde durch weitere Fraktionirung in 4 Theile zerlegt. Dieselben zeigten folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte:

	Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.	Art des Erstarrens.
1.	78,5—79	77—77,5	feinkristallinisch.
2.	76—77	74	desgl.
3.	76—77	74	desgl.
4.	72—74	—	amorph.

Zu einer weiteren Fraktionirung reichte das Material nicht aus. Proben der zweiten, bei 76—79° schmelzenden Portion wurden der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe gab folgende Zahlen:

- a. 0,2235 Grm. Substanz gaben 0,6441 Grm. CO_2 und 0,2612 Grm. H_2O .
 b. 0,2220 Grm. Substanz gaben 0,6432 Grm. CO_2 und 0,2598 Grm. H_2O .

	1.	2.	Mittel.
C	78,60	79,01	78,81 p.C.
H	12,99	13,01	13,00 „

Diese Zahlen stimmen annähernd überein mit der Zusammensetzung der Hyänasäure = $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$, welche 78,52 p.C. C und 13,09 p.C. H verlangt, liegen aber auch nicht weit ab von der Zusammensetzung der Cerotin-

säure. Der Schmelzpunkt der Hyänasäure wird von Carius zu $77-78^{\circ}$ angegeben, stimmt also ziemlich überein mit dem Schmelzpunkt der untersuchten Säure. Auch die sonstigen Eigenschaften derselben gleichen denen der Hyänasäure; sie löste sich sehr wenig in kaltem, ziemlich schwer in heissem Alkohol und schied sich aus dieser Lösung in Körnern aus, welche unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erschienen.

Eine sichere Entscheidung darüber, welche Säure hier vorliegt, ist nicht zu geben, da die Fraktionirung nicht so weit getrieben werden konnte, dass ganz reine Substanzen resultirten. Möglich ist, dass neben Hyänasäure auch die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung jener sehr nahe stehende Cerotinsäure vorhanden war. Die Entscheidung darüber wird noch erschwert durch den Umstand, dass der Schmelzpunkt der letzteren nicht genau bekannt ist. Brodie hat für Cerotinsäure aus Bienenwachs einen Schmelzpunkt von 78° angegeben¹⁾ und diese Angabe ist in die meisten Lehrbücher übergegangen; doch erscheint für reine Cerotinsäure dieser Schmelzpunkt zu niedrig, da ja schon die C-ärmere Hyänasäure bei $77-78^{\circ}$ schmilzt; auch giebt Brodie an einer andern Stelle seiner Abhandlung an, dass die durch Schmelzen von Cerotylalkohol mit Kalihydrat dargestellte Cerotinsäure bei 81° , „also nur etwa 1° höher, als Cerotinsäure aus Bienenwachs“ schmelze²⁾.

Diejenigen bei der ersten Fraktionirung erhaltenen Fettsäuren, welche zwischen 53 und 60° schmolzen, können nach ihrem Schmelzpunkt und ihrem sonstigen Verhalten Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure gewesen sein; sie lösten sich viel leichter in Weingeist, als die zuerst gefallten Säuren.

Es bleibt uns noch übrig, Angaben über den Gehalt des im Weingeist schwer löslichen Wolfett-Theils an Al-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 67, 187

²⁾ A. s. O. S. 208.

koholen zu machen, um entscheiden zu können, ob dieser Theil nur aus zusammengesetzten Aethern bestand oder auch freie Fettsäuren einschloss. Wir haben diesen Gehalt bei den neu untersuchten Wolfett-Sorten möglichst genau bestimmt. Beim Wolfett b wurden folgende Zahlen erhalten:

- a 11,86 Grm. des in Weingeist schwer löslichen Wolfett-Theils lieferten 6,416 Grm. Wolfett-Alkohole = 54,1 p.C. vom Gewicht der angewendeten Substanz.
- b. 9,15 Grm. derselben Substanz gaben 4,766 Grm. Wolfett-Alkohole = 52,1 p.C.

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist 53,1 p.C. Diese Zahl spricht für die Annahme, dass der schwer lösliche Theil vom Wolfett b nur aus zusammengesetzten Aethern bestand und keine freien Fettsäuren einschloss. Denn es würden z. B. 100 Theile eines im Aequivalentverhältniss zusammengesetzten Gemenges von Stearinäure- und Oelsäure-Cholesterin-Aether und der entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen bei der Zerlegung 58,8 Theile Cholesterin und Isocholesterin geben, 100 Theile der analogen Oelsäure- und Hyänasäure-Verbindungen 52,5 Theile Cholesterin und Isocholesterin. Die Gegenwart von Verbindungen des amorphen Alkohols in dem Gemenge wird die procentische Menge an Alkoholen, welche man bei der Zerlegung erhält, nicht viel ändern, da der genannte Alkohol (wie aus der Zusammensetzung seines Benzoësäure-Aethers zu schliessen ist) fast eben so viel Säure zu binden vermag, als Cholesterin.

Auch lässt sich mit obiger Annahme die Elementarzusammensetzung des schwer löslichen Theils vom Wolfett b in Einklang bringen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	1.	2.	Mittel.
C	81,47	81,17	81,32 p.C.
H	12,47	12,55	12,51 „

Es ist das ein C- und H-Gehalt, wie ihn ein Gemenge der Verbindungen des Cholesterins, Isocholesterins und

des amorphen C-ärmeren Alkohols mit festen Fettsäuren und mit Oelsäure ungefähr besitzen muss.

Anders war es bei dem schwer löslichen Theil von Wollfett c. 11,583 Grm. desselben gaben 5,46 Grm. Wollfett-Alkohole = 47,1 p.C. Diese Alkohol-Menge genügt nicht ganz zur Sättigung der vorhandenen Säuren; hier mussten also freie Säuren vorhanden sein, und in der That besass auch der weingeistige Auszug aus diesem Wollfett stark saure Reaction.

Wie in der früheren Abhandlung mitgetheilt worden ist, wurden auch bei der Zerlegung des schwer löslichen Theils vom Wollfett a Alkohole und Säuren in solchem Verhältniss erhalten, dass man das Vorhandensein freier Fettsäuren vermuten musste; auch die Elementarzusammensetzung deutete darauf hin¹⁾). Diese Annahme konnte jedoch nicht als zweifellos hingestellt werden, weil noch zu erklären blieb, warum diese freien Säuren nicht bei der Behandlung mit Weingeist extrahirt worden waren.

Dies erklärt sich leicht, seitdem nachgewiesen worden ist, dass im Wollfett hochatomige Fettsäuren vorkommen, welche in Weingeist schwer löslich sind. Denn durch die Behandlung mit Weingeist wurde ja das Wollfett nicht in einen in Weingeist löslichen und einen darin unlöslichen Theil, sondern vielmehr einen in diesem Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin schwer löslichen Theil gespalten²⁾ (die weingeistigen Auszüge wurden erst nach dem Erkalten von der zurückbleibenden Fettmasse abgegossen). Nimmt man an, dass es vorzugsweise oder ausschliesslich die C-reichsten Fettsäuren waren, welche in freiem Zustande sich fanden, so ist es nicht auffallend, dass dieselben zum grössten Theil ungelöst zurückblieben; um so mehr, als dieselben durch die gleich-

¹⁾ Welche jedoch nicht genau angegeben werden konnte, weil die vorliegenden Analysen sich auf rohes, durch ölsaures Kalium verunreinigtes Fett bezogen.

²⁾ Wenn auch in der früheren Abhandlung der in Weingeist schwer lösliche Wollfett-Theil der Kürze halber an einigen Stellen als „unlöslicher Theil“ bezeichnet wurde.

zeitig vorhandenen zusammengesetzten Aether welche selbst in kochendem Weingeist wenig löslich sind, vor der Einwirkung des Weingeistes mehr oder weniger geschützt wurden¹⁾. Ein Theil der vorhandenen freien Fettsäuren ist ohne Zweifel in Lösung gegangen und würde vermutlich aufgefunden worden sein, wenn der in Weingeist lösliche Theil aus Wolfett a vollständiger untersucht worden wäre²⁾.

Es ist jedoch noch zu bemerken, dass der Gehalt des Wolfettes a an freien Säuren jedenfalls nicht ganz so gross war, als es nach den in der früheren Abhandlung angegebenen Zahlen scheint. Dort ist angegeben worden, dass aus dem schwer löslichen Theil dieses Wolfettes auf 1 Theil Wolfett-Alkohole ungefähr 2 Theile Säuren erhalten wurden. Bei näherer Untersuchung dieser Säuren zeigte sich jedoch, dass dieselben noch eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Wolfett-Alkoholen einschlossen (aus 150 Grm. konnten noch etwa 10 Grm. Alkohole abgeschieden werden). Dieser Gehalt erklärt sich ohne Zweifel daraus, dass bei der früheren Darstellung das Durchschütt-

¹⁾ Man könnte sich denken, dass das Gleiche auch für das freie Cholesterin gelten müsse, welches ja auch in kaltem Weingeist schwer löslich ist. Indessen ist es bekannt, dass sich Cholesterin in weingeistigen Lösungen anderer Stoffe zuweilen leichter löst, als in reinem Weingeist. So war es auch in diesem Falle. Aus den weingeistigen Auszügen des Wolfettes krystallisierte es direct nicht oder doch nur in höchst geringer Menge aus, obwohl es in bedeutender Menge darin enthalten war; es krystallisierte aber sofort, nachdem die beigemengten ölsäuren Salze durch Wasser grösstenteils entfernt worden waren.

²⁾ Der Mangel an Material machte es mir unmöglich, vor Veröffentlichung der früheren Arbeit einige diesen Punkt betreffende Versuche auszuführen, sowie auch das Verhältniss zwischen Alkoholen und Säuren im Wolfett a genauer zu bestimmen. Das Material an Wolfett-Alkoholen, mit welchem ich jene Arbeit ausführte, war schon im Jahre 1870 durch Zerlegung von ungefähr 500 Grm. Wolfett dargestellt worden; erst im Winter 1872/73 fand ich Musse, die Arbeit fortzusetzen. Zu dieser Zeit befand sich in meinen Händen nur noch der grösste Theil der aus dem schwer löslichen Wolfett-Theile erhaltenen Alkohole und Säuren, aber gar nichts mehr von unzersetztem Wolfett.

Der Verf.

teln der Seifen-Lösung mit Aether nicht lange genug fortgesetzt worden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht also hervor, dass die Hauptmasse des Wollfettes aus zusammengesetzten Aethern besteht, dass daneben aber sowohl ein Theil der Alkohole (wenigstens des Cholesterius) als auch zuweilen ein Theil der Säuren in freiem Zustande vorkommt¹⁾.

Einen Gehalt an freien Säuren hat man bekanntlich auch in anderen Fett-Sorten aufgefunden. So findet sich z. B. die Cerotinsäure im Bienenwachs in freiem Zustande; das Palmöl enthält häufig freie Palmitinsäure. Auch im Fett der Samen von Getreide-Arten und Leguminosen ist kürzlich von J. König²⁾ das Vorkommen freier Fettsäuren nachgewiesen worden.

Zürich, agrikultur-chem. Laboratorium des Polytechnikums, im März 1874.

Ueber die Dissociation der wasserhaltigen
Salze;
von
G. Wiedemann.

Schon im Jahre 1844 theilt Eilhard Mitscherlich in der 4. Auflage seines Lehrbuchs der Chemie S. 565 folgende Beobachtung mit: „Bringt man Krystalle von

¹⁾ Im Wollschweiss finden sich bekanntlich Kali-Seifen, dieselben scheinen ihre Entstehung einem Gehalt an kohlensaurem Kalium zu verdanken, der im Secret der Schweißdrüsen des Schaafs sich findet. Man hat früher angenommen, dass durch dasselbe ein Theil des Wollfettes zerlegt werde. Die Entstehung der Seifen erklärt sich viel leichter durch das Vorkommen freier Fettsäuren im Wollfett, auf welche das kohlensaure Kalium einwirken kann. Doch erscheint es auch nicht undenkbar, dass mit Hülfe der Seifen ein kleiner Theil des Wollfettes emulsionirt wird und dass dann nicht nur die freien Säuren desselben vollständig neutralisiert, sondern auch die in demselben enthaltenen zusammengesetzten Aether theilweise durch das kohlensaure Kalium zerlegt werden.

²⁾ Landw. Versuchsstat. 17, 15.

schwefelsaurem Natron mit Krystallwasser in den luftleeren Raum des Barometers, so sinkt bei 9° die Quecksilbersäule um $2\frac{1}{2}$ Linien, indem das chemisch gebundene Wasser sich aus der Verbindung ausscheidet und luftförmigen Zustand annimmt. Wasser dagegen bringt ein Sinken von 4 Linien hervor.“ Er folgert aus dieser Beobachtung: „dass die chemische Verwandtschaftskraft des Krystallwassers zum schwefelsauren Natron daher gleich ist dem Druck einer Quecksilbersäule von $1\frac{1}{2}$ Linien oder ungefähr $\frac{1}{16}$ Pfund auf den Quadratzoll.“

Diese frühe Beobachtung und Messung einer wichtigen Dissociationserscheinung ist fast völlig unbeachtet geblieben, selbst als in neuerer Zeit die Untersuchungen von H. St. Claire Deville und Anderen von Neuem die Aufmerksamkeit auf die allmählich mit Erhöhung der Temperatur fortschreitende Zersetzung einer gegebenen Menge einer Verbindung lenkten. Es schien mir deshalb nicht ohne Interesse, an jene Beobachtung anknüpfend, eine Reihe von Messungen über die Spannkraft des Krystallwassers bei verschiedenen Temperaturen anzustellen. Ich erlaube mir, im Folgenden die Methode der Untersuchung und einige Beobachtungsreihen mitzutheilen, welche zu verschiedenen Zeiten (die ersten schon im Jahre 1864) ausgeführt wurden.¹⁾ Die Versuche bieten in sofern eine Schwierigkeit, als es zur Erlangung zuverlässiger Resultate durchaus nöthig ist, die Krystalle frei von anhängendem oder eingeschlossenem Wasser und ohne gleichzeitige Einführung von Luft in das Vacuum des Barometers zu bringen. Letzterer Uebelstand tritt aber stets ein, wenn man die gefüllten Barometerröhren mit ihrem offenen Ende in Quecksilber senkt und nun ohne Weiteres die Krystalle durch das Quecksilber in das Vacuum hinaufsteigen lässt. Bei diesem Verfahren erhält man sehr veränderliche Beobachtungswerte. Es musste also nament-

¹⁾ Inzwischen hat auch Debray (Compt. rend. **66**, 194; 1868) eine Bestimmung der Spannkraft des phosphorsauren Natrons mit 14—28 und weniger als 14 Aeq. Wasser veröffentlicht, indess ohne Angabe der Beobachtungsmethode.

lich auf möglichste Beseitigung obiger Fehlerquellen Obacht genommen werden. Es geschah dies in folgender Weise: Zur Aufnahme der Krystalle dienten Glasröhren von etwa 26 Cm. Länge und 8 Mm. innerer Weite, deren eines Ende offen, deren anderes, geschlossenes zu einer Kugel von etwa 10 Mm. Durchmesser aufgeblasen war. Diese Röhren wurden zuerst mit ausgekochtem Quecksilber gefüllt. Hierzu wurden sie mittelst eines Kautschukstopfens luftdicht in den einen Tubulus *a* (Fig. 1 Taf. II) einer doppelt tubulirten Vorlage *c* eingesetzt. In den anderen Tubulus *b* derselben war in gleicher Weise ein rechtwinklig gebogenes Rohr von Eisen *d* eingesetzt, an welches seitlich ein Rohr *k* angefügt war. Der verticale Theil dieses Rohres trug oben luftdicht ein weiteres Gefäss *f*, von welchem aus eine engere Röhre *e* durch den verticalen Theil der Röhre *d* bis in ihre Biegung hineinführte. Die Röhre *e* war unterhalb des Gefäßes *f* durch einen Hahn *g* geschlossen. Das Gefäss *f* wurde mit Quecksilber gefüllt, und der horizontale Theil *k* des Rohres *d* mittelst eines Kautschukschlauhs unter Zwischenfügung eines Chlorcalciumrohres mit einer Jolly'schen Quecksilber-Luftpumpe verbunden. Die Röhre *r* wurde stark erhitzt und der Apparat zu wiederholten Malen bis auf etwa 1 Mm. Quecksilberdruck evakuiert und durch das Chlorcalciumrohr mit trockener Luft gefüllt, um so alle Feuchtigkeit von den Wänden der Röhre zu entfernen. Darauf wurde der Apparat noch einmal möglichst luftleer gepumpt und durch Oeffnen des Hahnes *g* die Röhre *r* mit Quecksilber gefüllt. Sodann wurde die Röhre *r* durch Drehen der Vorlage *c* um das Rohr *d* ein wenig schräg gestellt, und das Quecksilber darin, während das Vacuum erhalten wurde, von unten anfangend ausgekocht, sodann Luft zugelassen und die mit Quecksilber gefüllte Röhre entfernt. — Diese Methode ist sehr bequem zum Auskochen von Barometerröhren, die hierbei sehr schnell vollkommen trocken und luftfrei mit Quecksilber gefüllt werden können und viel weniger dem Springen ausgesetzt sind, als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Vermittelst einer Pipette mit feiner Spitze wurde so dann aus dem oben offenen Ende der Röhren *r* das Quecksilber auf etwa 2 bis 2,5 C. Länge entfernt und an seine Stelle eine Anzahl sorgfältigst ausgesuchter Krystalle des zu untersuchenden Salzes mittelst einer Pincette gebracht und über denselben eine U formige Spange von Uhrfederstahl, welche gegen die inneren Wände der Gläsröhre federte und vorher über Schwefelsäure getrocknet war, mit ihrer Biegung nach unten in die Röhre eingedrückt. Um die Krystalle und die Spange ohne mitgebrachte Luft in das Quecksilber einzuführen, wurde darauf die Röhre *r* mittelst eines Kautschukschlauches mit dem unteren, offnen Ende einer zweiten, über dieselbe passenden U formigen Stahlröhre *h* Fig. 2 verbunden. In dem oberen Ende der Röhre *h* war, ebenfalls mittelst eines etwa 3 Cm. langen Kautschukschlauchs ein etwa 3 Mm. dicker, an seinem unteren, bis an die Röhre *r* reichenden Ende amalgamirter Messingdraht *i* luftdicht eingefügt. Durch den horizontalen Theil des Rohres *h* wurde wiederum mittelst der Luftpumpe die Luft in dem Apparat bis auf etwa 1 Mm. Quecksilberdruck evakuirt. Sodann wurde der Messingstab *i* hinuntergedrückt und dadurch die Spange mit den unter ihr befindlichen Krystallen bis unter das Niveau des Quecksilbers im Rohre *r* gebracht. Stab *i* wurde darauf wieder aufgehoben und nach dem Zulassen von Luft das Rohr *r* von dem Rohre *h* losgelöst. Darauf wurde ferner mittelst eines sehr sorgfältig amalgamirten Kupferdrahtes die Spange mit den Krystallen bis an das untere Ende des Rohres vorgesoben, so dass die Spange noch gerade im engeren Theile desselben über der Erweiterung haftete. Nach Entfernung des Kupferdrahtes, bei dessen völliger Benetzung mit Quecksilber keine Luft in das Rohr *r* kommen konnte, wurde dasselbe wiederum an die Vorlage *c* des Apparates Fig. 1 angesetzt und nach dem Auspumpen der Luft bis an den Rand mit Quecksilber gefüllt.

Die so vorgerichteten Röhren wurden in einen Apparat eingesetzt, der ähnlich construirt war, wie der von

Wüllner¹⁾ zur Messung der Spannkraft der Dämpfe von Salzlösungen benutzte.

Ein 29 Cm. langes Stück *l* eines starken Flintenlaufes Fig. 3 wurde durch eiserne Schrauben an beiden Enden geschlossen. In Abständen von je 33 Mm. wurden auf dasselbe acht, je 25 Mm. lange Eisenröhren von 10 Mm. innerem Durchmesser fest aufgeschraubt, in welche aussen einige Rinnen eingedreht waren. Zur besseren Dichtung wurden diese Röhren, so wie die an den Enden des Flintenlaufes eingeschraubten Schrauben noch ausserhalb durch Hartloch mit dem Laufe fest verlöthet. Sie ragten nicht bis in den inneren Hohlraum des Flintenlaufes hinein. Auf die Röhren wurden starke, je 40 Mm. lange Kautschukröhren von 6 Mm. innerem Durchmesser aufgeschoben und mittelst Eisendrähten, deren freie Enden durch eine Zange zusammengedreht wurden, mit grosser Gewalt festgeschnürt. Ein zwischen die Kautschukröhren und die Eisendrähte gelegtes, starkes leinenes Band verhinderte, dass die Röhren durch den Draht zerschnitten wurden. Sodann wurde in die erste der Eisenröhren eine Pipette *m* von Glas eingesetzt, deren mittlerer Theil aus einem 150 Mm. langen und 35—40 Mm. weiten, starken Glasrohr bestand, an welches oben eine 200 Mm. lange, unten eine etwa 50 Mm. lange und 12 Mm. weite Glasröhre angeschmolzen war. Das untere Ende passte genau in die Eisenröhre und wurde durch Anschnüren des auf dieselbe aufgeschobenen Kautschukschlauches mittelst eines Eisendrahtes luftdicht mit ihr verbunden. Dann wurde die letzte Eisenröhre auf dem Flintenlauf vermittelst eines in den darauf befindlichen Kautschukschlauch eingebundenen Glasrohres mit dem Apparat Fig. 1 und das obere Ende der Pipette *l* unter Zwischenschaltung des Chlorcalciumrohres mit der Luftpumpe verbunden. Die übrigen Eisenröhren wurden durch Glasstäbe luftdicht geschlossen. Unter möglichst starkem Erwärmen des Flintenlaufs und der Pipette *m* wurde die Luft wiederholt möglichst stark verdünnt und durch getrocknete Luft ersetzt und endlich nach dem letzten Evac-

¹⁾ Wüllner, Pogg. Annal. 103, 535. 1858.

uiren der ganze Apparat mit erwärmtem Quecksilber aus dem Gefüsse *f* gefüllt. Nach dem Losbinden des Apparates von der Leitung zur Luftpumpe wurde die eine Eisenröhre durch Entfernung des schliessenden Glasstabes geöffnet und auf dieselbe ein flacher Trichter von Holz mit seinem engeren, etwa 12 Mm. weiten Theile aufgepresst. Der Trichter wurde mit ausgekochtem, warmen Quecksilber gefüllt, in denselben zunächst das offne Ende eines 800 Mm. langen, 8 Mm. weiten, nach der oben beschriebenen Methode mit Quecksilber gefüllten Barometerrohres *n* eingesenkt und in die Eisenröhre eingeschoben. Nach Entfernung des Trichters wurde der Kautschukschlauch auf dem Eisenrohre luftdicht mit dem Barometerrohr verbunden. Ebenso wurden in die anderen Eisenröhren die mit den Krystallen versehenen Glasröhren luftdicht eingesetzt, und endlich die Kautschukröhren und ihre Berührungsstellen mit den Glas- und Eisenröhren mit einer Lösung von Asphalt in Benzin bestrichen, der eine kleine Menge Leinölfirniss beigemengt war.

Der ganze, so vorderichtete Apparat wurde in einen, mit zwei parallelen Glaswänden versehenen Glaskasten von 35 Cm. Länge, 38 Cm. Höhe und 18 Cm. Tiefe eingesetzt. Der Kasten wurde mit Wasser gefüllt und oben mit einem Deckel geschlossen, durch welchen die oberen Enden des Barometerrohres und der Pipette hindurchgingen, und der zwei Hülsen zum Einsetzen zweier in Zehntel Grade getheilter Thermometer trug. Von unten konnte das Wasser in dem Kasten mittelst Gasbrenner erhitzt und durch Rührvorrichtungen beständig in Bewegung erhalten werden, so dass sich die Temperaturen desselben an allen Orten ausgleichen. Nun wurde das obere Ende der Pipette mit der Quecksilber-Luftpumpe verbunden und die Luft ausgepumpt. Dabei stieg das Quecksilber in der Pipette und sank in dem Barometerrohr und den die Krystalle enthaltenden Röhren. Die Krystalle wurden darin von der Spange in der oberen Kugel festgehalten. Die Höhen des Quecksilbers in den Röhren wurden bei verschiedenen Temperaturen des umgebenden Wassers mittelst eines Kathetometers abgelesen. Vor dem Ablesen musste die Tempe-

ratur eine längere Zeit, etwa eine halbe Stunde, constant erhalten werden, da sich bei der geringen Leistungsfähigkeit die Wärme nur langsam den Krystallen gleichmässig mittheilt. Nach den ersten 10 Minuten ändert sich der Stand des Quecksilbers indess nur noch sehr langsam.

Es entspricht die Differenz des Standes des Quecksilbers in den die Krystalle enthaltenden Röhren und in dem Barometerrohr der Spannkraft p des aus den Krystallen verdunsteten Wassers.

Die der Untersuchung unterworfenen Salze wurden langsam aus kalten Lösungen krystallisiert. Die Krystalle selbst wurden mit grosser Vorsicht einzeln ausgesucht. Zu den Versuchen wurden nur ganz klare, kleine Krystalle verwendet, die im Innern durchaus keine Einschlüsse von Luft oder Flüssigkeit zeigten. Etwas grössere Krystalle wurden in Stücke zerbrochen. Dennoch zeigten sich oft Unregelmässigkeiten in den Resultaten und, namentlich bei niederen Temperaturen, wichen die beobachteten Spannkräfte zuweilen wenig von denen des reinen Wasserdampfes ab, so dass wahrscheinlich zuerst das auf den Krystallen condensirte hygroskopische Wasser den wesentlichsten Anteil an der Dampfbildung hatte. Constante Resultate wurden nur erhalten, wenn die Krystalle vor dem Einlegen in die Röhren längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden, so dass sie auf ihrer Oberfläche Spuren von Verwitterung zeigten.

Aus allen diesen Angaben ist ersichtlich, mit wie grosser Vorsicht man verfahren muss, um bei diesen Versuchen wirklich zuverlässige Resultate zu erhalten.

Jedes Salz wurde in mehreren Röhren gleichzeitig untersucht. Die folgenden Tabellen enthalten einige der dabei gewonnenen Resultate. In denselben bezeichnet t die Temperatur in Centesimalgraden, p die derselben entsprechende Spannkraft des aus den Salzen entweichenden Wasserdampfes.

Schwefelsaure Magnesia.

Die Reihen I—V, ebenso die Reihen VI—VIII wurden gleichzeitig beobachtet. Bei den ersten Reihen waren die die

Krystalle enthaltenden Kugeln an dem oberen Ende der Röhren verschieden gross: bis zu der Höhe, auf der etwa das Quecksilber jedesmal bei den Beobachtungen stand, hatten die Rohrenden den im Folgenden mit V bezeichneten Rauminhalt. Die Gewichtsmenge G der Krystalle betrug in den Röhren

	I.	II.	III.	IV.	V.
G.	0,559 gr.	0,308	0,550	0,581	0,781
V.	4 Ch.Ct.	4,2	4,2	2,9	2,8
G.					
V.	0,14	0,07	0,13	0,20	0,28

Die Krystalle hatten vorher längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure gestanden, waren aber nicht wesentlich verwittert.

Während des Erwärmens erfüllte bei den Beobachtungen 1—V das Quecksilber die Röhren vollständig, so dass die Krystalle ganz in demselben lagen und schneller die Temperatur der Umgebung annahmen. Erst einige Minuten vor den Ablesungen wurde das Niveau des Quecksilbers durch Evacuiren gesenkt. Bei den Reihen VI—VIII befanden sich die Krystalle während des Erwärmens stets über dem Quecksilber im Vacuum; es wurde dann der Stand desselben erst in 30—45 Minuten ganz constant.

t°	P			Mittel	Wasser
	VI.	VII.	VIII.		
11,6	9,4	9,7	9,7	9,6	10,2
22,2	15,9	16	16	16	19,9
30	28	28	28	28	31,5
40	47,3	47,2	47,2	47,2	54,9
50	76	75,5	75,5	75,7	91,9
60	122,4	122,5	122,5	122,5	148,8
70,4	190,3	190,3	190,3	190,3	237,2
80	276	276	276	276	354,6

Zwischen 46 und 52 Grad steigt plötzlich die vorher relativ kleinere Spannkraft in Röhre II, so dass der Stand des Quecksilbers dann in allen Röhren der gleiche wird. Bei 57—60° zeigt sich eine grosse Unregelmässigkeit; der Stand des Quecksilbers sinkt schnell, bis er bei 60° wieder in allen Röhren gleich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Die Reihen I—III. sowie IV—VI wurden gleichzeitig beobachtet, erstere, nachdem die Temperatur 15 Minuten, letztere, nachdem sie 30—45 Minuten constant erhalten war. Die Krystalle bei den ersten Reihen waren wenig, bei den Reihen IV—VI stark verwittert. Sie werden über Schwefelsäure viel schneller trübe, als die Krystalle der schwefelsauren Magnesia.

Die Zahlenwerthe der Reihen I—III waren einander vollkommen gleich.

t°	P		t°	I—III.	Wasser
	I—III.	Wasser			
16,6	7,3	14,0	60	113,9	148,8
22	12,6	19,7	66	145,5	195,5
30	20,2	31,5	70	170,8	200,0
34,5	28,5	40,7	75	221,2	241,1
40	44,2	54,9	78,8	258,5	287,7
45	57,5	71,4	85,5	376,4	421,8
50	73,1	92,9	88	427	486,7
55	90,6	117,5			

t°	p			Mittel	Wasser
	IV.	V.	VI.		
11,6	6,6	5,5	5,3	5,8	10,2
20,2	11	10	9,4	10,1	17,6
30	21,2	20,4	19,8	20,3	31,5
40	43,1	44,1	—	43,6	54,9
50	75,1	73,8	73,9	74,3	92,0
60	118,4	116,4	115	116,6	148,8

Bei 70,5° schmelzen die Krystalle.

Schwefelsaures Cobaltoxydul.

Die Reihen I—VI, sowie VII—IX sind gleichzeitig beobachtet, bei ersteren dauerte die constante Erwärmung im Vacuum etwa 15 Minuten bei letzteren 30—45 Minuten. Die Krystalle verwittern schnell über Schwefelsäure. Für die Reihen I—III waren stark, für IV—IX schwach verwitterte Krystalle verwendet. Die Resultate der Reihen I—III stimmten vollkommen mit einander überein.

t°	p				Mittel	Wasser
	I—III.	IV.	V.	VI.		
22,1	16	15,9	15,3	15,9	15,9	19,8
25,1	17,2	17,5	17,5	17,5	17,3	23,7
30,2	24,4	24,6	24,6	25,7	24,7	31,9
35	34,3	34,7	34,7	35,6	34,6	41,8
40	46,8	47,7	47,7	48,6	47,4	54,9
45	61,9	62,3	62,3	63,3	62,3	71,4
50	78,5	78,5	78,5	78,5	78,5	92,0
55	106	106	106	106	106	117,5
60	133,3	133,3	133,4	133,6	133,4	148,8
64,9	165,8	165,8	165,8	165,8	165,8	186,1
70	206,8	206,6	207,1	207,1	207,2	238,1
75	253	252,7	252,7	252,2	252,6	288,5
80	305,6	306,8	308,2	306,3	306,4	354,6
85	376,3	377,5	379,0	377,0	377,4	438,0
90	447,6	448,1	448,1	447,6	447,9	525,4

t°	p			Mittel	Wasser
	VII.	VIII.	IX.		
13,6	9,8	9,8	9,8	9,8	11,8
20	18,4	13,4	13,4	13,4	17,4
26	19,2	19,2	19,2	19,2	25,3
35	35,6	35,6	35,6	35,6	41,8
45	65	65	65	65	71,4
55	106,2	106,2	106,2	106,2	117,5
65	170,8	166,4	167,6	168,2	186,9
75	256,8	254,3	253,5	254,7	288,5
83	348	348	346	347,8	400,1

Schwefelsaures Nickeloxydul.

Die Reihen I—VI, sowie VII—IX wurden gleichzeitig beobachtet. Die Temperatur war bei den ersten Reihen vor jeder Beobachtung 10 Minuten, bei den letzten 30—40 Minuten constant erhalten.

t°	p						Mittel	Wasser
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		
20,2	15,5	17,8	16,1	15,9	16,3	17,3	16,5	17,6
25	18,5	20	18,7	19,7	19,1	19,6	19,3	23,6
30	24,9	27,4	25,6	25,6	26,9	27,5	26,3	31,5
35	35,7	37,3	36,3	36,7	36,2	36,2	36,4	41,8
40	46,2	46,6	46	48	47,1	47,8	46,9	54,9
45,2	60,9	60	60	61,5	61,2	61,2	60,1	72,1
50	80,7	80,7	81,3	82,3	81,8	81,8	81,4	92,0
56	107,6	108,1	107,8	108,6	108,2	108,6	108,2	123,2
60	129,4	131,6	130,7	131,1	130,5	130,5	130,6	148,8
65	168,3	164,6	163,5	164,1	163,7	163,7	163,8	186,9
70	203,6	205,4	203,8	204,4	204,3	204,5	204,3	233,1
75	248,8	251,2	248,9	249,4	249,2	250	249,6	288,5
80,1	305,9	308,2	306,6	307,1	306,5	307,1	306,9	356,1
85,2	368	369,6	367,4	368,4	368,8	368,8	368,5	436,5
90	436,2	439,9	435,6	436,2	436,2	437,1	436,8	525,4

t°	p			Mittel	Wasser
	VII.	VIII.	IX.		
13,6	11,2	11,2	11,2	11,2	11,6
20	15,2	15,2	15,2	15,2	17,4
26,2	23	23	22,6	22,9	25,3
35	38,6	38,3	38,3	38,4	41,8
45	64,5	63,2	63,4	63,7	71,4
55	106	106	104,7	105,6	117,5
65	166,1	167	164,7	165,9	186,9
75	252,2	252,4	250,1	251,6	288,5
83	343,2	343,2	341	342,5	400,1

Bei 85° backen die Krystalle zusammen und erscheinen nachher feucht und bröckelig, ohne indess zu schmelzen

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Die Reihen I—IV, sowie V—X wurden gleichzeitig, erstere 10, letztere 30—40 Minuten nach Erreichung der constanten Temperatur beobachtet.

t°	p				Mittel	Wasser
	I	II	III	IV		
21	12,2	18,6	13,1	14,2	13,3	18,5
25,5	16,5	17,2	16,3	17,6	16,9	24,3
29,9	19,6	21,9	21,1	22,1	21,2	31,4
36,3	29,3	30,6	29,9	30,8	30,1	42,5
40,4	40,2	41,6	41,1	41,5	41,1	56,1
45	53,6	55,9	55,1	55,9	55,1	71,4
50	74,5	75,3	74,8	74,8	74,8	92,0
56,3	108,6	109,4	109,0	109,2	109,1	125,0
59,9	128,5	129,5	128,5	128,5	128,7	148,1
65	162,9	164,0	162,2	162,2	163,4	186,9
70	205,7	207,3	206,5	201,5	205,2	238,1
75	263,9	265,4	263,2	263,2	263,9	288,5
80	323,8	315,6	324,2	324,2	321,9	354,6
85	397,1	398,9	397,0	398,0	397,7	483,0
90	479,2	480,1	476,8	476,8	478,2	525,4
98,5	550,2	550,6	547,5	547,5	548,9	599,5

t°	p						Mittel	Wasser
	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.		
20	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	17,4
25	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	23,6
30	20,4	20,2	20,2	20,4	20,4	20,3	20,3	31,5
35,3	28,9	28,5	28,7	28,9	28,9	28,8	28,7	42,5
40,2	40,1	39,8	39,8	40,3	40,2	40,3	40,1	55,5
45,2	56,1	56,1	56,1	56,1	56,1	56,1	56,1	71,1
50,2	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	97,6
55,2	103,5	103,5	103,5	108,5	103,5	103,5	103,5	118,6
60	131,3	131,3	131,3	131,3	131,3	131,3	131,3	148,8
65	161,3	161,3	161,3	161,3	161,3	159,0	160,9	186,9
70,2	213,4	213,4	213,4	213,4	213,4		213,4	235,1
75,1		265,0					265,0	289,7

Bei 73° werden die Krystalle weiss, sintern bei 80° zusammen und schmelzen etwa bei 90°.

Nach diesen und vielen anderen Beobachtungen stimmen die bei demselben Salze erhaltenen Resultate, selbst wenn sie bei den niederen Temperaturen ein wenig von einander abweichen, doch bei den Temperaturen über 30—35° sehr gut mit einander überein. Der Grund liegt in der Unmöglichkeit, von den Krystallen alle Feuchtigkeit vollständig zu entfernen. So lange bei niederen Temperaturen das hygroskopische Wasser genügt, um den über den Krystallen befindlichen leeren Raum mit Dampf von grösserer Spannkraft zu erfüllen, als ihn das Krystallwasser liefern würde, fällt die beobachtete Tension zu gross aus. Wie bedeutend überhaupt die Spannkraft und der störende Einfluss des hygroskopischen Wassers sein können, zeigen u. A. die folgenden Beobachtungsreihen, zu denen Stücke von sehr altem, hygroskopischem Glase verwendet wurden, welches sich schon beim Stehen an der Luft mit einer salzigen Feuchtigkeit bedeckte. Für die Reihen I und II wurden die Glasstücke unverändert verwendet, für die Reihen III und IV, nachdem sie 24 Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren

t°	p			
	I.	II.	III.	IV.
17,7	6,5	5,0	3,0	2,1
25,4	8,1	6,0	3,7	2,2
30,2	9,6	6,9	3,7	2,6
35,1	12,8	8,8	4,0	2,3
40,2	15,6	10,8	4,4	3,1
45	18,6	13,3	4,3	4,3
50,1	21,9	16,4	5,3	5,3
55,2	25,4	19,3	9,2	9,2

Auch hieraus erkennt man, wie wesentlich die oben angeführten Vorsichtsmassregeln zur Erlangung sicherer Resultate sind.

Es ergiebt sich ferner, dass die Spannkräfte des Krystallwassers von der Gesamtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen gebotenen Raumes unabhängig sind (vgl. u. A. die Reihen I, III—V für schwefelsaure Magnesia), wenn überhaupt die Wassermenge, welche von der Oberfläche des Salzes entweichen kann, genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. Dies zeigt sich auch, wenn man durch Zulassen von Luft das Quecksilber in den die Krystalle enthaltenden Röhren und dem Barometerrohr zum Steigen bringt. Obgleich der Raum über den Krystallen, also die in ihm enthaltene Wassermenge vermindert wird, indem sich ein Theil derselben mit dem entwüsserten Salze wieder verbindet und somit die Menge des dissociirten Salzes kleiner wird, bleibt doch die Spannkraft des Dampfes constant. Ist die Oberfläche des Salzes so klein, dass sie die erforderliche Dampfmenge nicht zu liefern vermag und die Spannkraft zu gering bleibt, so tritt bei höheren Temperaturen, wo die Krystalle bröckelig werden, also auch aus dem Innern Wasser entweichen kann, die normale Spannkraft wieder hervor (vgl. Schwefelsaure Magnesia Reihe II).

Die Menge des dissociirten Salzes hängt also, ausser von der Temperatur, auch von dem Raume ab, welcher den gebildeten Dämpfen geboten wird.

Die Mittel der für jedes einzelne Salz gefundenen

Werthe sind in Tafel II, Fig. 4 graphisch zusammengestellt. Als Abscissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die zugehörigen Spannkräfte für eine Anzahl der Salze verzeichnet. Die Curve der Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfs ist ausserdem beigefügt.

Es beginnt nach diesen Versuchen schon bei niederen Temperaturen ein mit Krystallwasser verbundenes Salz eine geringe Spannkraft seines Wasserdampfs zu zeigen und also auch Wasser zu verlieren. Die Spannkraft und der Verlust an Wasser wird mit steigender Temperatur bedeutender. Indess ist bei vielen Salzen die Spannkraft des aus denselben entweichenden Dampfs bei den gewöhnlichen Temperaturen viel kleiner, als die Spannkraft des gesättigten Dampfs des reinen Wassers, so dass die Tension der in der Luft befindlichen Feuchtigkeit häufig schon der ersteren gleichkommt und das Entweichen des Krystallwassers verhindert wird. Nur bei den Salzen, bei welchen dies nicht der Fall ist, findet schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schnelleres Verwittern statt (vgl. auch Debray. I. c.).

Die Spannkräfte der Dämpfe der untersuchten Salze sind verschieden gross, und zwar ist über 70° die Spannkraft des Dampfs des schwefelsauren Eisenoxyduls am grössten, darauf folgen der Reihe nach die Dampfspannungen des schwefelsauren Cobaltoxyduls, des schwefelsauren Nickeloxyduls, der schwefelsauren Magnesia und des schwefelsauren Zinkoxyds. Bei niederen Temperaturen ändert sich diese Reihenfolge; bei etwa 30° ist sie für die drei erstgenannten Salze die umgekehrte.

Ueber dem Schmelzpunkt steigen die Spannkräfte schneller an, als unter demselben, wie sich auch durch eine Vergleichung der Spannkraftcurve des Zinkvitriols unter und über 70° mit der der übrigen Salze ergiebt. Indess ist beim Schmelzpunkt selbst kein plötzlicher Sprung in den Spannkräften zu beobachten.

Bei der schwefelsauren Magnesia ist, wie schon oben erwähnt wurde, zwischen $55-60^{\circ}$ eine grosse Unregelmässigkeit zwischen den gleichzeitig beobachteten Spannkräften desselben Salzes in verschiedenen Röhren wahrzunehmen,

die sich aber bald wieder ausgleicht. Diese Unregelmässigkeit dürfte vielleicht auf eine Änderung des Wassergehaltes des Salzes zurückzuführen sein. Sie tritt noch stärker hervor, wenn man so kleine Mengen Salz verwendet, dass sie den gebotenen Raum bei niedriger Temperatur nicht mit Dampf zu erfüllen vermögen. Dann zeigen bei niederen Temperaturen die Beobachtungen keine gute Uebereinstimmung, es steigt aber bei einer gewissen Temperatur plötzlich die Spannkraft, meist unter Trübung der vorher durchsichtigen Krystalle, und die Beobachtungswerte fallen bei höheren Temperaturen zusammen. — Ein ähnliches Verhalten zeigt bei etwa 45—50° auch das schwefelsaure Eisenoxydul-Kali.

Die Doppelsalze der Schwefelsäure mit Kali und Magnesia, Cobaltoxydul oder Nickeloxydul, welche auf 1 Molecül wasserfreies Salz 6 Moleküle Wasser enthalten, ebenso die schwefelsaure Ammon-Magnesia, das schwefelsaure Nickeloxydul-Ammon zeigen relativ sehr kleine Spannkräfte.

Es ist zu entscheiden, in welcher Beziehung die Bestimmung der Spannkräfte des Krystallwassers zu der Messung der chemischen Verwandtschaft zwischen dem betreffenden Salz und seinem Krystallwasser stehe.

Die ältere, von Mitscherlich ausgesprochene Ansicht, dass die Differenz der Spannkräfte der Dämpfe des reinen, flüssigen Wassers und des Krystallwassers eines Salzes bei der gleichen Temperatur ein directes Maass für jene Verwandtschaft sei, dürfte freilich jetzt nicht mehr aufrecht zu erhalten sein. Nimmt man z. B. die Differenzen der Spannkräfte des Wassers einerseits und der schwefelsauren Magnesia anderseits, so betragen sie bei 30, 45 und 60° resp. 10, 16,5 und 26 Mm. Es müsste also die Verwandtschaft der schwefelsauren Magnesia zum Krystallwasser mit steigender Temperatur wachsen, was der Erfahrung widerspricht. Auch addirt sich die Anziehung des wasserfreien Salzes in den Krystallen nicht zu der Cohäsion des flüssigen, sondern zu der des festen Wassers, und auch letztere Cohäsion ist in den Krystallen eine andere, als im gewöhnlichen Eise, da in den Krystallen die festen Wassermoleküle noch durch Salzmoleküle von einander getrennt sind. —

Indess kann man versuchen, aus den Beobachtungen die bei der Verbindung des wasserfreien Salzes mit dem Hydratwasser frei werdende Wärme zu berechnen. Ist A das thermische Äquivalent der Arbeitseinheit, T die absolute Temperatur, sind p und P die Spannkräfte der Dämpfe des Krystallwassers und des reinen Wassers, v und V die Volumina derselben, welche je 1 Kilogramm wiegen, so ergiebt sich die bei der Verbindung von einem Kilogramm Wasser mit der äquivalenten Menge des wasserfreien Salzes entwickelte Wärme

$$W = AT^2 \left(v \frac{d \frac{p}{T}}{dT} - V \frac{d \frac{P}{T}}{dT} \right)^1)$$

Nehmen wir an, dass die Wasserdämpfe dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgen und denselben Ausdehnungscoefficienten, wie die permanenten Gase, besitzen, so ändert sich jene Formel in die einfachere

$$W = A \frac{v_0 p_0}{\alpha} T^2 \frac{d \log \left(\frac{p}{P} \right)}{dT}$$

um, wo v_0 und p_0 das Volumen und die Spannkraft von 1 Kilogramm Wasserdampf bei dem Nullpunkt der Centesimalscala, $\alpha = 273$ ist.

Leider ist indess der Werth $\frac{d \log \frac{p}{P}}{dT}$ meist sehr klein

¹⁾ Ist r_1 die Wärmemenge, welche 1 Kilogramm Wasser, welches mit der äquivalenten Menge Salz verbunden ist, bei der Temperatur T in Dampf von der Spannung p überführt, ϱ_1 die dabei verbrauchte „innere“ Wärme, so ist $\varrho_1 = r_1 - A \rho v$, wenn die Volumenänderung des Salzes bei der Entwässerung gegen v vernachlässigt wird. ϱ_1 besteht aus zwei Theilen, aus der Wärmemenge W , durch welche das Wasser vom Salz getrennt und in flüssige Form übergeführt wird, und der „inneren“ Wärme ϱ , welche es in Dampf verwandelt. Ist die latente Wärme des Dampfes r , das Volumen des aus dem Wasser gebildeten gesättigten Dampfes V , seine Tension P , und vernachlässigt man das Volumen des Wassers gegen V , so ist $\varrho = r - A \rho V$. Nun ist, wenn

T die absolute Temperatur ist, $r = ATV \frac{dP}{dT}$, $r_1 = ATv \frac{dp}{dT}$. Bei Einführung dieser Werthe ergiebt sich für $W = \varrho_1 - \varrho$ der Werth im Text. — Eine ähnliche Entwicklung für die Berechnung der Lösungswärme von Kirchhoff vgl. Pogg. Ann. 103, 177. 1858.

(z. B. bei Zinkvitriol zwischen 40 und 55° nur etwa gleich 0,0028) und eine kleine Schwankung in den Bestimmungen von p und P hat eine so grosse Änderung desselben zur Folge, dass eine directere Methode, etwa durch Auflösung aequivalenter Mengen des wasserfreien und wasserhaltigen Salzes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Bestimmung der Differenz der hierbei freiwerdenden Wärmemengen, trotz aller ihrer Mängel doch noch zu sichereren Resultaten führen würde.

Dagegen lässt sich aus den Beobachtungsresultaten ableiten, welche Gewichtsmenge S des krystallirten Salzes sich dissociiren muss, um einen gegebenen Raum bei verschiedenen Temperaturen mit Dampf zu erfüllen. Nehmen wir an, dass entsprechend dem Mariotte'schen Gesetz die Dichtigkeiten des Dampfes des Krystallwassers und des reinen Wassers sich bei jeder einzelnen Temperatur t wie die Spannkräfte p und P verhalten, und ist das Gewicht z. B. von 1 Cubikmeter gesättigtem Wasserdampf bei der Temperatur t gleich G , so ist das Gewicht g von 1 Cubikmeter Dampf aus den Krystallen

$$g = G \cdot \frac{p}{P}.$$

Hiernach sind die Werthe in der folgenden Tabelle berechnet, in welcher G und g in Grammen angegeben sind.

Wasser.	Schwefels.	Schwefels.	Schwefels.	Schwefels.	Schwefels.	Schwefels.
	Magnesia.	Zinkoxyd.	Eisenoxdl.	Cobaltoxdl.	Nickloxdl.	
t	G	g	g	g	g	g
25	22,7	18,0	14,5	15,6	17,2	18,3
30	30,1	25,3	19,1	19,9	22,9	25,3
35	39,3	33,0	28,2	28,1	33,2	33,0
40	50,9	43,6	40,3	37,1	43,6	43,6
45	65,3	54,9	52,4	50,3	56,7	57,2
50	82,9	59,5	56,8	58,1	61,4	63,1
55	104,6	88,1	80,1	90,1	93,9	92,1
60	130,6	107,5	100,9	114,1	117,1	115,0
65	162,0	130,0	121,7	140,8	145,6	143,0
70	198,4	160,0	145,4	175,9	177,1	175,3
75	248,7	195,1	(186,6)	222,1	213,2	211,0
80	295,9	229,8	(230,3)	267,9	255,4	252,2

Die beiden eingeklammerten Zahlen beim schwefelsauren Zinkoxyd beziehen sich auf das bereits geschmolzene Salz.

Um aus obigen Werthen g die Gewichtsmengen des krystallisirten Salzes zu erhalten, welche zu Erfüllung von 1 Cubikmeter mit Dampf ihr Wasser abgeben müssen, sind dieselben, unter Voraussetzung der vollständigen Entwässerung des Salzes hiebei, mit resp. 1,97; 2,29; 2,22; 2,24; 2,24 zu multiplizieren.

Ueber kosmischen Staub, der mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche herabfällt;

von

A. E. Nordenskiöld ¹⁾.

In den ersten Tagen des December 1871 trat in der Gegend von Stockholm ein ausserordentlich reicher Schneefall ein, desgleichen seit Menschen-Gedenken kaum stattgefunden hatte. Mehrere Personen, eingeschneitet in der unmittelbaren Nähe der Hauptstadt, kamen um, Strassen wurden gesperrt, Hausdächer in eine dicke Schneedecke eingehüllt. Dieser Schneefall brachte mich auf den Gedanken zu untersuchen, ob nicht der scheinbar reine Schnee einige feste Partikeln enthalte, und ich liess zu diesem Zwecke unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln auf einem grösseren Stücke Leinwand ungefähr 1 Kubikmeter von dem Schnee, welcher an den letzten Tagen der Dauer des Schneefalles herabfiel, aufsammeln und darauf einschmelzen. Offenbar musste die Luft damals durch den Niederschlag der vorhergehenden Tage von allem Staube gereinigt sein. Daher erwartete ich von dem Versuche kein anderes Resultat, als dass der herabgefallene Schnee vollkommen rein wäre. Wider Vermuthen aber erhielt ich bei dem Einschmelzen des Schnees einen geringen Rückstand von:

¹⁾ Aus Pogg. Ann. 151, 154.

Einem schwarzen Kohlenpulver, welches bei Erhitzung im Kolben flüssige Destillationsproducte, bei Verbrennung reichliche rothbraune Asche ergab, und welches außerdem mit dem Magnet ausziehbare Partikel enthielt, die beim Reiben in einem Mörser von Achat sich deutlich als von metallischer Natur erwiesen und bei der Auflösung in Säuren mit gewöhnlichen Reagentien die Reactionen des Eisens ergaben.

Der Vorzath an Material war zu ferneren Untersuchungen allzu gering und überdiess lag die Erklärung der Entstehung dieses Staubes nahe, nämlich dass die Kohle von den Tausenden der Schornsteine Stockholms und das metallische Eisen von den eisernen Dächern der Stadt herrührte, obgleich diese, wie erwähnt, eben damals in eine dicke Schneedecke eingehüllt waren. Auf jeden Fall aber gab es hier eine Andeutung zu einer Thatsache von allzu grosser Wichtigkeit, als dass die Frage, nachdem sie einmal angeregt worden war, unentschieden gelassen werden konnte, und ich beschloss daher, eine gleichartige Untersuchung in einer Gegend bewerkstelligt zu erhalten, die so weit wie möglich von grossen Städten und Fabrikörtern entfernt war.

Zu diesem Zwecke wandte ich mich an meinen Bruder, den Dr. Karl Nordenskiöld, der damals in dem Forstinstitute bei Evoia in Finnland wohnte, belegen im Norden von Helsingfors, in der Mitte eines bedeutenden Forstes, mit der Bitte, er möchte in dieser günstig belegenen Gegend die in Frage stehende Untersuchung wiederholen. In Betreff des Schneeschmelzungsversuches, der auf diese Bitte angestellt wurde, theilt er Folgendes mit:

„März 18, 1872. Da ich neulich meiner Heimath einen Besuch machte, hatte ich Gelegenheit, die vorgeschlagene Schneeschmelzung, wenn auch nur in kleinem Maassstabe auszuführen. In einen hölzernen Rahmen wurde ein grobes Laken ausgespannt und zur Aufnahme des Schnees ein sehr feines Laken darüber gebreitet. Damit sich von dem unbewohnten Zimmer, in welchem das Schneeschmelzen geschah, kein Staub auf den Schnee ab-

358 Nordenskiöld: Ueber kosmischen Staub, der mit
lagern möchte, verwendete ich die eine Hälfte des Laken
zur Bedeckung des schmelzenden Schnees. Diese vielleicht
etwas unnötige Vorsichtsmaassregel machte, dass das
Schneeschmelzen äusserst langsam geschah, obgleich ich
die Zimmerwärme bis auf 28° gebracht hatte. Der
Schnee wurde mit einer hölzernen Schaufel aufgenommen
und in einen grossen hölzernen Korb eingetragen. Die
Stelle auf dem Eise des Rautajerwi, von welcher der
Schnee geholt wurde, liegt zwar nicht weit entfernt von
meiner Wohnung, ist jedoch von derselben sowie auch von
andern Gebäuden abgeschieden durch einen dichten jungen
Wald von mittleren Jahren. Als der Schnee in das Laken
gelegt wurde, war er dem Ansehen nach vollkommen rein,
so dass ich keineswegs einen Rückstand nach seinem
Schmelzen zu erhalten erwartete; aber zu meiner grossen
Verwunderung zeigte sich, nachdem ein Theil geschmolzen
war, an den Kanten und Ecken der Schneeklumpen ein
schwarzer Anflug. Dieser rührte von einem schwarzen
Pulver her, welches von dem Laken mittelst einer Feder
aufgesammelt wurde; aber infolge seines fein vertheilten
Zustandes war doch ein Theil so in das Gewebe des La-
kens eingedrungen, dass ich ihn nicht in Verwahr nehmen
konnte.“

Das in Verwahr genommene Pulver wurde zur Unter-
suchung mir zugeschickt. Ausser Fibern von dem Laken
und Stücken von der Fahne der zur Abtrennung des Pul-
vers von dem Laken angewendeten Feder bestand es in
einem russartigen Stoff, in welchem man unter dem Mi-
kroskop nicht nur eine kohlenähnliche, schwarze, beinahe
verfilzte Masse, sondern auch weisse oder weisslich gelbe
Körner unterscheiden, und aus welcher man mit dem
Magnete schwarze Körner ausziehen konnte, die beim
Reiben in einem Mörser von Achat sich als metallisches
Eisen erwiesen.

Gleichartige Körner von metallischem Eisen wurden
auch von der Oberfläche des Schnees auf einer von Wald
umgebenen Ebene in der Nähe von Stockholm gesammelt.

Gleichwohl war die Quantität von metallischem Eisen,

die ich bei den oben angeführten drei Schmelzungsversuchen erhielt, allzu gering, um eine zuverlässige Probe abzugeben von den Metallen Nickel und Kobalt, die stets das Eisen meteorischen Ursprungs zu begleiten pflegen und dagegen in dem von unseren Werkstätten dargestellten Eisen fehlen. Ausserdem liess sich gegen die Versuche immer noch einwenden, dass sie ausgeführt worden waren in Gegenden, die mechanischen Werkstätten, Eisenbahnen und andern industriellen Anlagen allzu nahe liegen, um mit völliger Sicherheit behaupten zu können, dass die Kohle nicht von den Feuerstätten derselben und das Eisen nicht von Abfall der unerhört grossen Eisenmassen herrühre, welche alljährlich von der Industrie und dem Ackerbau verbraucht werden. Ich beschloss daher, während der Polarexpedition, die i. J. 1872 gegen Norden abgehen sollte, in der Absicht irgendwo an der Nordküste von Spitzbergen zu überwintern, und die also die von menschlichen Wohnungen entferntesten Gegenden des Erdballes besuchen sollte, welche sich erreichen lassen, die Versuche zu wiederholen.

Die Gelegenheit dazu bot sich schon dar beim Anfang der Expedition bei den vielen vergeblichen Versuchen, welche gemacht wurden, um von den Norsköer (Norweger Inseln) an der nordwestlichen Ecke von Spitzbergen an die zum Ueberwinterungsplatze ausersehene Stelle, die Parry-Insel, vorzudringen, welche wir aber infolge der Eismassen, welche an der nördlichen Küste von Spitzbergen aufgehäuft lagen, im Herbst 1872 nicht zu erreichen im Stande waren. Unter den ersten Versuchen, durch die dicht gehäuften Treibeismassen bis zur Parry-Insel vorzudringen, wurde am 8. August das Fahrzeug ganz in der Nähe von 80° N. B. und 13° O. S. Greenw. auf einige Stunden in der Mitte grösserer, ganz gewiss von einem bei Weiten höheren Breitengrade herabgetriebener Treibeisfelder verteunt. Bei der Untersuchung des Schneelagers, mit welchem das Treibeisfeld bedeckt war, fand ich dasselbe dicht bestreut mit kleinen schwarzen Partikeln, die theils auf der Oberfläche des Schnees aus-

gebreitet, theils in ein einige Zoll tiefer gelegenes, in eine körnige Eismasse verwandeltes Schneelager eingesprengt waren, oder auf dem Boden kleiner, vertikaler, cylindrischer Löcher lagen, mit welchen die Oberfläche des Schnecks überall versehen war. Beim Einsammeln war dieser Staub beinahe schwarz, wurde aber grau, als er trocknete. Er enthielt reichlich magnetische Partikel, welche, gerieben in einem Mörser von Achat, graue Metallblättchen gaben, die aus Kupfervitriol metallisches Kupfer absonderten.

Eine gleiche Untersuchung wurde am 2. September wiederholt, da wir, ebenfalls von Eis gehindert, gezwungen waren, das Fahrzeug unter 80° N. B. und 15° O. L. Gr. zu verteunen. Die Oberfläche des Eisfeldes bestand jetzt zu oberst aus einer 50 Mm. dicken Lage von losem, neu-gefallenem Schnee; darauf kam eine 8 Mm. dicke Lage von verhärtetem altem Schnee, darauf eine 30 Mm. dicke Lage von in eine krystallinische körnige Masse verwan-deltem Schnee. Diese letzte Lage war voll von kleinen schwarzen Körnern, welche beim Trocknen grau wurden und zahlreiche mit dem Magnete ausziehbare Partikel ent-hielten, die gleich den eben beschriebenen, in einem Mörser von Achat zerrieben, graue Metallblättchen gaben, welche aus Kupfervitriol metallisches Kupfer absonderten. Die Menge der an diesen Stellen dem Schnee eingemengten magnetischen Partikeln möchte ich auf 0.1 bis 1 Mgrm. pro Quadratmeter abschätzen.

Ich hatte hier Gelegenheit, von dem fraglichen Stoff so viel einzusammeln, dass ich nach der Rückkehr mit einigen wenigen Milligrammen von demselben folgende qualitative Proben anzustellen im Stande war: Der Stoff wurde mit Salzsäure behandelt, wobei ein Theil unaufgelöst ver-blieb. Das Gelöste wurde vollkommen oxydirt mit rauchender Salpetersäure und mit Ammoniak in Ueber-schuss versetzt, wobei Eisenoxydhydrat u. a. niederfiel. Das Filtrat wurde mit einem Tropfen Schwefelwasserstoff-Schwefel-ammonium versetzt, wodurch die Flüssigkeit eine braune Farbe annahm. Nach 24 Stunden hatte sich ein geringer schwarzer Niederschlag abgesetzt, welcher vor dem Löth-

rehr mit Borax ein schönes smalteblaues Glas gab. Als der Ammoniakniederschlag wieder aufgelöst und mit Molybdänflüssigkeit versetzt wurde, erhielt man eine deutliche Reaction von Phosphorsäure.

Der Stoff enthielt also ausser metallischem Eisen, Phosphor, Kobalt und wahrscheinlich auch Nickel. Was nicht in Säuren aufgelöst wurde, bestand aus feinem, kantigem, ungefärbtem Grus, unter welchem sich auch einige Fragmente von Diatomaceen unterschieden liessen.

Dieser auf dem Polareise im Norden von Spitzbergen eingesammelte Staub hatte viele Aehnlichkeit mit dem merkwürdigen Staube (Kryokonit), den ich im Jahre 1870 in nicht unbedeutenden Quantitäten sehr gleichmässig auf dem Binneneise (Inlaudis) Grönlands ausgebreitet fand, sowohl an dem Säume desselben, als auch in einer Entfernung von 30 englischen Meilen von der Küste und in einer Höhe von ungefähr 700 Meter über dem Meere¹⁾. Wahrscheinlich hat dieser Staub von beiden Orten, wenigstens was die zu demselben gehörenden metallischen Partikel betrifft, einen gemeinschaftlichen Ursprung, und es dürfte daher am Platze sein, hier nebst einem Bericht über die bewerkstelligten neuen Untersuchungen in der Kürze zu wiederholen, was ich zuvor über das Vorkommen des Kryokonits u. a. erwähnt habe.

Der Kryokonit kommt hauptsächlich vor auf dem Boden von oben offenen, vertikalen mit Wasser gefüllten Löchern auf der Oberfläche des Eises sowohl in den entlegenen von uns besuchten Gegenden des Binneneises, als auch am Rande desselben und bildet eine ein oder mehrere Millimeter dicke Lage von einem grauen Pulver, oft zusammengeballt zu kleinen runden Bällen mit losem Zusammenhange. Bedeutende Quantitäten dieses grauen Pulvers werden oft in die Ströme herabgespült, welche die Oberfläche der Gletscher in allen Richtungen durchkreuzen.

¹⁾ Redsgörelse för en Expedition till Grönland. Oefversigt af Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1870, No. 10. Geolog. Magaz: IX, 1872. S. 305, 306 und 355—361.

Der azurblaue Eisboden derselben wird dann von einem losen Grus bedeckt, welcher von keinen angrenzenden Berg Höhen herabgespült sein kann, indem das Terrain an dem Orte, wo es mir und dem Dr. Berggren gelang, weiter als irgend Jemand vor uns in der grönländischen Eiswüste vorzudringen, aus einem gegen Osten langsam emporsteigenden undulirten Eisplateau besteht, auf dessen niedrigen aber ausgedehnten Eishügeln diese Gletscherströme entspringen. Gewöhnlich fliessen die Ströme hinab in Seen ohne sichtbaren Abfluss, belegen auf dem Grunde ausgedehnter, schalenförmiger Vertiefungen zwischen den Eishügeln. Hier erheben sich kleine Bergspitzen von der Oberfläche des Gletschers, und man kann auf demselben auch nicht die geringste Spur von Steinen oder Felsenblöcken entdecken. Der Fundort selbst, oben offene Höhlungen auf der Oberfläche des Gletschers, schliesst auch jeden Gedanken aus, dass der Grus von unterliegenden Erdschichten aufgeschoben worden sei.

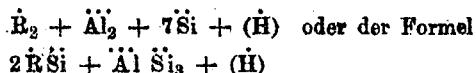
Dass das graue Pulver eine nicht unbedeutende Menge von organischen Stoffen enthielt, konnte man schon bei der Wanderung auf dem Gletscher unter anderm daraus ersehen, dass eine 2 bis 3 Kubikmeter grosse Ansammlung des fraglichen Stoffes, die sich in dem Bette eines bei unserm Besuche ausgetrockneten Gletscherstromes angehäuft hatte, trotz der niedrigen Temperatur auf dem Eise in einen so starken Gährungs- oder Faulniss-Proces gerathen war, dass sie schon in der Ferne einen äusserst widrigen Geruch, einigermassen dem Geruch von Buttersäure ähnlich, von sich gab. Die Anwesenheit eines in Wasser unauflöslichen organischen Stoffes gab sich übrigens dadurch zu erkennen, dass der graue Grus bei einer Befeuchtung mit Wasser sich so verhält, als wäre er mit Fett überzogen. Es scheint für die mikroskopischen Algen, welche von Dr. Berggren hier angetroffen wurden und näher beschrieben und abgebildet sind in „Algen von dem Binnen-eise Grönlands von Dr. Berggren“ in *Oefversigt af Vetenskaps Akademiens Förhandlingar*, 1871 S. 293, eine Lebensbedingung keineswegs aber ein Product derselben zu sein.

Unter dem Mikroskop zeigt es sich, dass die Hauptmasse des Pulvers aus farblosen, krystallinischen, kantigen, durchsichtigen Körpern besteht, unter denen man einige wenige gelbe, weniger durchsichtige Stücke bemerken kann, dem Anscheine nach mit deutlichen Spaltungsflächen (Feldspath?), grünen Krystall-Fragmenten (Augit?) und schwarzen undurchsichtigen Partikeln, die von dem Magnete angezogen werden. Die Menge dieser fremden Bestandtheile ist gleichwohl so unbedeutend, dass man, falls alle weissen Körper einem und demselben Mineral angehören, aus der nachstehenden Analyse des Staubes in Ganzen mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel seiner Hauptbestandtheile berechnen kann. Spuren von kohlensaurem Kalk enthält das Pulver nicht.

Nach der von G. Lindström bewerkstelligten Analyse besteht der Kryokonit aus:

Kieselsäure	62,25
Thonerde	14,93
Eisenoxyd	0,74
Eisenoxydul	4,64
Manganoxydul	0,07
Kalkerde	5,09
Talkerde	3,00
Kali	2,02
Natron	4,01
Phosphorsäure	0,11
Chlor	0,06
Wasser, organischer Substanz (100°-Glühung)	2,86
Hygroskopischem Wasser (15° — 100°)	0,34
	100,12

Die Analyse entspricht dem Atomverhältniss



Das spec. Gewicht = 2,63 (21°). Die Härte, zu urtheilen nach dem Reiben in dem Mörser von Achat, nicht sehr gross. Die Krystallform monoklinisch.

Der Ursprung des Kryokonits scheint mir höchst rätselhaft zu sein. Dass er nicht Grus von der Gneissregion an

der Küste ist, zeigt 1., die geringe Härte des Staubes, welche die Abwesenheit des Quarzes beweist, 2., der bedeutende Natrongehalt des Stoffs, 3., der Mangel an Glimmer, der von den Bestandtheilen des Gneisses oder Granites, am leichtesten von dem Winde transportirt wird. Eben so unmöglich ist die Annahme, dass der Staub von der Besatzregion Grönlands herrühren sollte; — hierzu ist der Eisengehalt des Stoffes allzu gering, sein Kieselgehalt allzu gross. Es bleibt also keine andere Annahme übrig, als dass dieses Sandmineral von Island, Jan Mayen oder von unbekannten vulkanischen Gegenden im Innern Grönlands herrührt¹⁾), oder dass es kosmischen Ursprungs ist.

Dass wenigstens einer der Bestandtheile des Kryokonits kosmischen Ursprungs ist, geht daraus hervor, dass ich, nachdem ich mit einem zur Sicherheit mit einer papiernen Hülse umgebenen Magnete eine grössere Menge der magnetischen Bestandtheile des Staubes herausgezogen hatte, beim Reiben in einem Mörser von Achat fand, dass dieser graue Metallpartikel enthält, welche aus Kupfervitiol metallisches Kupfer absonderten, und dass er bei sorgfältiger Prüfung einer grösseren Menge Materials völlig sichere Reactionen von Kobalt (nach der Entfernung des Eisens, eine smaltgefärbte Perle mit Borax, gelben Niederschlag mit salpetrigsaurem Kali), auf Kupfer und eine so starke Andeutung von Nickel gab, wie man in Betracht der

¹⁾ Diese Vermuthung wird bestätigt durch die völlige Gleichheit, welche dieser Staub unter dem Mikroskop mit vulkanischer Asche von dem Ausbrüche des Vesuv i. J. 1822 zeigt, sowie mit einer in der Sammlung des ehemaligen Bergcollegium verwahrten Asche, welche nach der alten Etikette auf Barbados herabgefallen ist, und von welcher man annahm, dass sie von St. Vincent herrührte. Der einzige merkliche Unterschied war, dass die Farbe der vulkanischen Asche ins Rothbraune spielte, die des Kryokonits dagegen grau war. In der Asche des Vesuvs von 1822 konnte ich keine mit dem Magnete ausziehbare Partikel entdecken, wogegen der Staub, welcher auf Barbados herabgefallen ist, eine nicht unbedeutende Menge von magnetischen Körnern enthielt, welche gleichwohl weder metallische Partikel noch Kobalt und Nickel enthielten.

weniger scharfen Reagentien, die man für diesen Stoff hat, nicht erwarten konnte²⁾. Es dürfte ausserdem Erwähnung verdienen, dass man aus dem Kryokonit von dem Binnen-eise Grönlands mit Ammoniak einen humusartigen organischen Stoff herausziehen konnte, welcher durch die hoch-braune Farbe, welche er dem Lösungsmittel mittheilte, und durch die Widerstandskraft, welche er den schärfst oxydirenden Flüssigkeiten, z. B. der rauchenden Salpetersäure, entgegenseztes, eine grosse Aehnlichkeit mit dem organischen Stoffe zeigte, welcher bei der Auflösung des Ovifakeisens in Säuren unaufgelöst bleibt. Aether zieht auch aus dem Kryokonit eine geringe Menge eines bei gewöhnlicher Temperatur halbgeschmolzenen, übelriechenden Stoffes, der in Wasser unauflösbar, in Aether und Ammoniak aber auflösbar ist.

Endlich mag hier noch angeführt werden, dass ich im letzten Herbst beim Schmelzen von etwa 500 Grm. Hagel, gesammelt bei einem gelinden Hagelschauer auf dem Hofe der Akademie in Stockholm, gefunden habe, dass dieselben kleine schwarze Körner enthielten, welche beim Reiben in einem Mörser von Achat graue Metall-Blättchen gaben, die aus Kupfervitriol metallisches Kupfer absonderten. Da der Hof der Akademie von hohen mit eisernen Dächern versehenen Gebäuden umgeben ist, so gibt es eine Möglichkeit, dass der Eisengehalt der Hagelkörner von diesen Dächern herrührte, und ich führe nur diesen Versuch an, um eine erneute Untersuchung unter günstigeren Umständen zu veranlassen. Auch hier sprechen gleichwohl die abgerundete Form und die weisse Farbe der fraglichen Körner dafür, dass sie nicht von den rothbraunen Platten der Dächer herstammen.

Durch die obige Untersuchung glaube ich bewiesen zu haben, dass geringe Quantitäten von einem kosmischen Staube, enthaltend metallisches Eisen, Kobalt, Nickel,

²⁾ Die geringe Quantität Material, welche zu Lindström's Analyse verwendet wurde, gestattete nicht die Entdeckung dieser Stoffe.

Phosphorsäure und einen kohlenähnlichen organischen Stoff, mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche fallen. So gering und unbedeutend die Menge dieses Stoffes in Verhältniss zu dem gleichzeitig herabfallenden Schnee oder Wasser auch immerhin sein mag, so dürfte er dennoch in dem Haushalte der Natur eine wichtige Rolle spielen, z. B. um mit seinem Phosphorgehalt der von wiederholten Ernten ausgesogenen Erde ihre Fruchtbarkeit wieder zu geben. Von grosser Wichtigkeit dürfte diese Beobachtung auch für die Theorie der Sternschnuppen, des Nordlichts, des Sonnenrauchs u. s. w. sein. Es dürfte auch verdienstlich untersucht zu werden, ob man nicht in einem solchen Phänomene die Erklärung des in den Meteoriten häufigen Auftretens der so reichlich vorkommenden Magnesia in gewissen, bestimmten geologischen Horizonten suchen müsse, und ob nicht eine zwar geringe aber doch unaufhörlich stattfindende Vergrösserung der Masse der Erde sehr wesentliche Abänderungen bewirken müsse in den jetzt geltenden geologischen Theorien, welche von der Annahme ausgehen, dass schon seit dem ersten Auftreten der Pflanzen und Thiere der Erdball in quantitativer Hinsicht so ziemlich unverändert geblieben sei, dass die geologischen Veränderungen immer auf einer Veränderung in der Vertheilung der Masse auf der Erdoberfläche, niemals aber auf Hinzukommen von neuem Baumaterial von Aussen auf unseren Erdball beruht haben.

Wenn man vorurtheilsfrei die Berichte prüft, welche über Russ-, Blut-, Schwefel- u. s. w. Regen geschrieben sind, so glaube ich, dass man auch die Richtigkeit der Ansicht Chladni's anerkennen muss, dass diese Naturphänomene oft auf dem Herabfallen einer grösseren Menge eines kosmischen Staubes beruhten, der oft gleich gewesen ist dem von mir beschriebenen, bei Hessle gefundenen, d. h. bestehend als unverbrannt aus einem schwarzen kohlehaltigen Stoffe, gemischt mit Meteorgruss und metallischen Partikeln, aber nach der Verbrennung in der Luft vor dem Herabfallen ein braunrothes von Eisenoxyd gefärbtes Pulver bildend. In früheren Tagen gaben diese „Wahrzeichen“

Anlass zu Aberglauben, dessen Hinwegräumung eine Pflicht der Wissenschaft war. Dieser Pflicht ist auch Genüge geleistet worden; aber man könnte vielleicht erwarten, dass die Forscher des neunzehnten Jahrhunderts sich nicht damit begnügt haben würden, ohne nicht nur mikroskopische, sondern auch chemische Detail-Untersuchungen des auf diese Weise herabgefallenen Staubes anzustellen. Dieses ist gleichwohl nicht der Fall, und dennoch zeigt eine Menge von Beobachtungen, dass man es hier keineswegs immer mit einem von dem Winde herbeigeführten irdischen Staube oder mit einem Stoff von organischem Ursprunge, sondern vielmehr sehr oft mit kosmischen Stoffen von äusserst wechselnder Zusammensetzung zu thun hatte. Als Beispiele will ich nur an die Untersuchung erinnern, welche *Sementini*¹⁾ mit dem i. J. 1813 in Calabrien herabgefallenen Staube anstellte, durch welche die Anwesenheit von Chrom erwiesen wurde, eine — wenn man nach dem Gange der Analyse urtheilt — völlig richtige Angabe, welche gleichwohl späterhin oft ungehörig beurtheilt worden ist. *Meyer's* und *van Stoop's* Untersuchung des von Kobalt roth gefärbten Wassers, welches i. J. 1819 bei Blankenberge in Flandern herabfiel²⁾; und meine eigene Untersuchung des Kohlenstaubes, welcher i. J. 1869 mit den Meteorsteinen bei Hessle herabfiel, beweisen es³⁾.

¹⁾ *Atti della Reale Accademica delle Scienze*, Bd. 1, classe di fisica et di storia naturale; S. 285. Napoli 1819.

²⁾ *Gilbert's Ann.* 63, 230, 64, 335. Die chemische Untersuchung *Meyer's* und *van Stoop's* zeigt deutlich, dass das fragliche Regenwasser wirklich durch Kobaltchlorid gefärbt war.

³⁾ *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, Bd. 8 No. 9, 1870.

Chemische Untersuchung der warmen Mineralquelle im Badhaus der Königlichen Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden;

von

R. Fresenius.

Die warme Quelle im Badhause der Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden trat zu Tage als man die Ausgrabungen zur Herstellung der Fundamente des genannten Badhauses ausführte. Sie wurde, nachdem die Ueberzeugung gewonnen war, dass man es mit einer freiwillig und constant abfliessenden Mineralquelle zu thun habe, gefasst und fliest jetzt seit etwa zwei Jahren ab.

Die Quelle befindet sich an dem nordöstlichen Ende des Badhauses, fast unmittelbar an der letzten Badewanne. Der obere Theil der Fassung besteht aus einem Rohre von gebranntem Thon von 24 Centimeter Durchmesser und 1,77 Meter Länge. Das Wasser erscheint in der Quelle wie im Glase vollkommen klar. Die Menge des aus der Quelle frei in Blasen sich entwickelnden Gases ist nicht beträchtlich.

Das Wasser zeigt einen dem des Kochbrunnenwassers ähnlichen nicht unangenehmen Geschmack und einen schwach, aber deutlich an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch.

Lässt man das Wasser in nicht ganz gefüllten Flaschen längere Zeit stehen, so wird es erst in Folge der Einwirkung der atmosphärischen Luft, namentlich auf das gelöste kohlensaure Eisenoxydul, und somit durch die beginnende Abscheidung von Eisenoxydverbindungen opalsirend, später setzt sich in den Flaschen ein gelblicher Niederschlag ab. Derselbe Vorgang zeigt sich auch in der Quelle und ist die Veranlassung, dass die Wände des Thonrohres, aus welchem das Wasser zu Tage kommt, mit gelbrothem Ocker überzogen sind.

Die Temperatur der Quelle fand ich am 2. Oktober 1871 bei $12,5^{\circ}$ C. oder 10° R. Lufttemperatur gleich

quelle im Badhaus d. k. Wilhelmsheilanst. zu Wiesbaden. 369

40,14° C. oder 32,11° R. Die Quelle lieferte an dem genannten Tage in einer Minute 7 Liter Wasser, somit in einer Stunde 420 Liter und in 24 Stunden 10080 Liter.

Das specifische Gewicht des Wassers, nach der von mir angegebenen Methode¹⁾ bestimmt, fand ich bei 12,75° R. gleich 1,006423 und 1,006436, im Mittel gleich 1,006429.

Die qualitative Analyse liess dieselben Bestandtheile erkennen, welche auch im Kochbrunnenwasser von mir nachgewiesen worden sind. Die quantitative Analyse wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. In Betreff der Methode verweise ich auf meine „Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Auflage. §§ 206—213.

Im Folgenden gebe ich nur die Zusammenstellung der Resultate, indem ich mich in Betreff der Originalzahlen, die Berechnung und Controle der Analyse auf meine unter gleichem Titel in den Jahrbüchern des nassauischen Vereins für Naturkunde, Jahrgang 27 und 28 S. 100 erschienene ausführliche Abhandlung beziehe.

In der Mineralquelle im Badhause der Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden sind enthalten:

- a. die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:
 - a. in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Chlornatrium ;	6,731518 p. M.
Chlorkalium ;	0,227765 "
Chlorlithium ;	0,009752 "
Chlorammonium ;	0,015870 "
Chlорcalcium ;	0,433714 "
Chlormagnesium ;	0,125291 "
Jodmagnesium ;	0,000022 "
Brommagnesium ;	0,001277 "
Schwefelsaurer Kalk ;	0,092769 "
Schwefelsaurer Strontian ;	0,000024 "
Schwefelsaurer Baryt ;	0,000213 "

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1, 178.

	In 1000 Gewichtstheilen.
Kohlensaurer Kalk	0,425316 p. M
Kohlensaure Magnesia	0,055808 "
Kohlensaures Eisenoxydul	0,005516 "
" Manganoxydul	0,000958 "
Phosphorsaurer Kalk	0,000245 "
Phosphorsaure Thonerde	0,000193 "
Kieselsäure	0,063167 "
Summe der festen Bestandtheile . . .	8,189418 p. M.
Kohlensäure mit den Carbonaten zu Bicarbonaten ver- bundene	0,218830 "
Kohlensäure, völlig freie	0,334439 "
Summe aller Bestandtheile . . .	8,742688 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsaurer Kalk,
Arsensaurer Kalk,
Chlorcaesium,
Chlorrubidium.

b. die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α. in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen.
Chlornatrium	6,731518 p. M.
Chlorkalium	0,227765 "
Chlorlithium	0,009752 "
Chlorammonium	0,015870 "
Chlorcalcium	0,433714 "
Chlormagnesium	0,125291 "
Jodmagnesium	0,000022 "
Brommagnesium	0,001277 "
Schwefelsaurer Kalk	0,092769 "
Schwefelsaurer Strontian	0,000024 "
Schwefelsaurer Baryt	0,000213 "
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,612454 "
" kohlensaure Magnesia	0,085042 "
" kohlensaures Eisenoxydul . .	0,007608 "
" Manganoxydul	0,001324 "
Phosphorsaurer Kalk	0,000245 "
Phosphorsaure Thonerde	0,000193 "
Kieselsäure	0,063167 "
Summe	8,408248 p. M.

	In 1000 Gewichtstheilen.
Summe . . .	8,408248 p. M.
Kohlensäure, völlig freie	0,834439 „
Summe aller Bestandtheile	8,742687 „
ß. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile siehe a.	

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (40,14° C.) und Normalbarometerstand:

Die völlig freie Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser 195,38 Cc.
Die freie und halbgebundene Kohlensäure in 1000 Cc. 323,37 Cc.

In der folgenden Tabelle gebe ich nun eine Zusammenstellung der Resultate, welche bei der Untersuchung der wichtigsten Wiesbadener Thermen erhalten wurden, mit dem Bemerk, dass diese Untersuchungen alle in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind und zwar zum Theil von mir, zum Theil von Schülern meines Laboratoriums.

Aus dieser tabellarischen Uebersicht ergibt sich:

1. Dass die neu gefasste Quelle in der Wilhelmsheilanstalt sich in Betreff ihres Gehaltes an festen Bestandtheilen und des gegenseitigen Verhältnisses derselben den stärksten Wiesbadener Quellen, d. h. den Kochbrunnen, der Quelle im Badhaus zum Spiegel, der Quelle der vier Jahreszeiten und der im goldenen Brunnen an die Seite stellt und mit diesen fast übereinstimmt.
2. Dass die neugefasste Quelle in der Wilhelmsheilanstalt die meisten andern hiesigen Thermen an freier und halbgebundener Kohlensäure übertrifft.
3. Dieser Umstand und die niedrigere Temperatur der Quelle lassen das Wasser derselben als ein zur Trinkkur besonders geeignetes Wiesbadener Thermalwasser erscheinen.

Vergleichende
der im chemischen Laboratorium von R. Fresenius zu
der in wägbarer Menge
Gehalt in 1000

	Quelle der Wilhelms- Heilanstalt untersucht 1871.	Kochbrunnen untersucht 1849.
Temperatur der Quelle	40,14° C.	68,75° C.
Specifisches Gewicht	1,006429 bei 15,9° C.	1,006686 bei 15° C.
Chlornatrium	6,731518	6,83565
Chlorkalium	0,227765	0,14580
Chlorolithium	0,009752	0,00018
Chlorammonium	0,015879	0,01672
Chlorcalcium	0,432730	0,47099
Chlormagnesium	0,126133	0,20391
Jodmagnesium	0,000022	Spur.
Brommagnesium	0,001277	0,00355
Schwefelsaurer Kalk	0,093264	0,09022
" Strontian	0,000011	Spuren.
" Baryt	0,000073	
Kohlensaurer Kalk	0,425316	0,41804
Kohlensauro Magnesia	0,049751	0,01039
Kohlensaures Eisenoxydul	0,005516	0,00565
" Manganoxydul	0,000958	0,00059
Phosphorsaurer Kalk	0,000245	0,00039
ArSENSaurer Kalk	nicht bestimmt	0,00015
Kieseläure Thonerde	—	0,00051
Kieseläure	0,063167	0,05992
Phosphorsaurer Thonerde	0,000193	—
Summe der festen Bestandtheile		
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bi- carbonaten verbunden	8,183561	8,26266
Völlig freie Kohlensäure	0,215658 0,340785	0,19169 0,31653
Summe aller Bestandtheile	8,740004	8,77088

Uebersicht

Wiesbaden untersuchten Wiesbadener Thermen, in Betreff vorhandenen Bestandtheile.

Gewichtstheilen.

Quelle im Badhause zum Spiegel untersucht 1856.	Quelle des Gemeinde-bades untersucht 1856.	Quelle in den Vier Jahreszeiten untersucht 1857.	Quelle im goldenen Brunnen untersucht 1857.	Quelle im Schützenhof untersucht 1857.
66,2° C. 1,00228.	49,5° C. 1,00496 bei 19° C.	57,5° C. 1,00626	64° C. 1,00645 bei 15° C.	50° C. 1,00503.
6,824923 0,142098 nicht bestimmt	5,264141 0,149698 nicht bestimmt	6,762584 0,227291 nicht bestimmt	6,781268 0,184832 nicht bestimmt	5,191307 0,199737 nicht bestimmt
0,020589 0,410079 0,176746 nicht bestimmt	0,015429 0,437995 0,129346 nicht bestimmt	0,016739 0,448524 0,188013 nicht bestimmt	0,015651 0,447197 0,203735 nicht bestimmt	0,014589 0,439190 0,145718 nicht bestimmt
0,002884 0,082958 Spuren.	0,003078 0,146490 Spuren.	0,001883 0,089532 Spuren.	0,002870 0,095990 Spuren.	0,002294 0,146015 Spuren.
0,414697 0,011833 0,007329 0,000655 nicht bestimmt	0,269662 0,003679 0,002687 nicht bestimmt nicht bestimmt	0,423600 0,008929 0,001411 nicht bestimmt nicht bestimmt	0,420425 0,016195 0,004653 0,001003 nicht bestimmt	0,275372 0,002911 0,003158 nicht bestimmt nicht bestimmt
nicht bestimmt 0,000965 nicht bestimmt	nicht bestimmt 0,044578 nicht bestimmt	nicht bestimmt 0,058341 nicht bestimmt	nicht bestimmt 0,066571 nicht bestimmt	nicht bestimmt 0,049552 nicht bestimmt
8,155666 0,191655 0,392398 8,739719	6,466783 0,121591 0,255226 6,843600	8,226847 0,191596 0,260675 8,679118	8,190390 0,195618 0,322425 8,708433	6,469843 0,123887 0,357719 7,051449

Untersuchung der Kirchhofbrunnenwässer Leipzigs;

von

O. Bach.

In der von Hofrat Dr. Fleck im vorigen Jahre veröffentlichten „Untersuchungen über die Beziehungen der Bodenarten und Bodengase des linken und rechten Elbufers zu den Grundwasserverhältnissen von Dresden“¹⁾ werden auch Analysen der Kirchhofwässer aufgeführt, aus denen hervorgeht, dass letztere in ihrem Gehalt an Verwesungsstoffen nur ganz unwesentlich von der Zusammensetzung der Brunnenwässer Dresdens überhaupt abweichen. Diese Thatsache muss auffallend erscheinen, da man doch gesinnt ist anzunehmen, dass aus einem Boden, der mit den Producten der Fäulniß und Verwesung jedenfalls gesättigt, ja sogar übersättigt ist, doch auch das Wasser der in letzterem angelegten Brunnen reichliche Mengen von diesen Stoffen aufnehmen muss. Ich beschloss deshalb im Anschluss an meine bereits im vorigen Jahre ausgeführten Untersuchungen der Leipziger öffentlichen Brunnen auch speciell die Kirchhofwässer zu untersuchen und, wie aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich, wurden durch diese Untersuchungen die von Fleck ausgeführten Analysen, sowie die daran geknüpften Rehauptungen nur bestätigt. Leipzig besitzt gegenwärtig drei Begräbnissplätze, von denen jedoch einer, der der jüdischen Gemeinde zugehörige, im Nord-Osten gelegene, wegen seiner Entfernung von der Stadt von geringer Bedeutung sein kann. Wichtiger dagegen sind die beiden anderen: der alte oder Johannisfriedhof und der neue Friedhof. Ersterer im Süd-Osten, letzterer im Süd-Süd-

¹⁾ 2. Jahresbericht der chemischen Centralstelle.

Osten gelegen. Die geringe Entfernung beider bedingt, dass der Boden nahezu derselbe ist. Die Alluvialschichten bestehen abgesehen von einer bei beiden gleich schwachen Humusdecke aus festem Lehm, dem Kiesschichten mit Lehm untermischt und schliesslich feinkörniger Sand folgen. Innerhalb der einzelnen Friedhöfe treten nun aber kleine Verschiedenheiten in der Mächtigkeit der einzelnen Schichten auf. So sind die Verhältnisse auf dem Neuen Friedhof folgende: Auf der östlichen Seite der ersten beiden Abtheilungen beträgt die Lehmschicht 4—4,5 Meter, während sie auf den auf gleicher Seite gelegenen beiden letzten Abtheilungen eine Stärke von 2,3—3 Meter besitzt, auf der westlichen Seite aber von 2,3—1,6 Meter herabsinkt. Da die Grabtiefen 2 Meter beträgt, so befindet sich der Sarg noch innerhalb der schwer durchlässigen Lehmschicht, mit Ausnahme der westlichen Hälfte, wo der Sarg der auf den Lehm folgenden Kiesschicht sehr nahe, an einzelnen Stellen sogar direct in derselben steht. Auf dem alten Friedhof ist die Bodengestaltung gleichmässig, nur findet hier nach der Humusdecke eine abwechselnde Schichtung von Lehm und Lehm mit Sand bis zur Sohle des Grabes statt. Beim jüdischen Begräbnissplatz folgt auf die 0,5 Meter starke Humusschicht eine 0,3 Meter starke Schicht grober Kies und dann grober etwas lehmiger Sand, so dass hier die Gräber innerhalb einer sehr durchlässigen Schicht liegen.

Die Brunnentiefe schwankt bei allen drei Friedhöfen zwischen 9,5—10,5 Meter.

Die Untersuchung der Kirchhofwässer fand in den Monaten Januar bis März statt und aus meinen Resultaten im Vergleich mit den von Fleck im Juni-August ausgeführten Analysen geht hervor, dass die Jahreszeit mit dem Verwesungsprocesse in keinem, wenigstens nicht erheblichen Zusammenhange steht.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erstreckte sich die Untersuchung der Wässer auf folgende 7 Punkte:

- 1) Bestimmung des Verdampfungsrückstandes von 1 Liter Wasser.
- 2) Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.
- 3) Bestimmung des Ammoniakgehaltes.
- 4) Prüfung auf salpetrige Säure.
- 5) Bestimmung der Salpetersäure.
- 6) Bestimmung der gelösten organischen Stoffe.
- 7) Mikroskopische Prüfung des Verdampfungsrückstandes.

Die Bestimmungen 1, 2, 3, 5 und 6 wurden nach den von Fleck angegebenen Methoden¹⁾ ausgeführt. Die Prüfung auf salpetrige Säure wurde mittelst Jodkaliumstärkekleister ausgeführt, und zwar derart, dass zu je 100 Cc. des zu prüfenden Wassers 2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure, und dann 0,5 Ce. Jodkaliumstärkekleister zugesetzt wurden. Da bei allen Untersuchungen die gleiche Art und Weise eingehalten wurde, konnten je nach der mehr oder minder intensiven Färbung die innerhalb einer gewissen Zeit eintrat, Resultate erhalten werden, um anzugeben, welches Wasser mehr und welches weniger durch salpetrige Säure verunreinigt war. In meinen Analysen habe ich die Wässer in 3 Klassen eingetheilt und zwar so, dass die mit 1 bezeichneten am wenigsten, die mit 3 bezeichneten aber am meisten salpetrige Säure enthalten.

Bezüglich der Bestimmung der Salpetersäure will ich noch bemerken, dass bei den Wässern, die infolge ihres Gehaltes an gelösten organischen Stoffen mehr als 0,04 Grm. Silber reducirten, an Stelle der Marx'schen Methode die Bestimmung nach der Schlösing'schen Methode, durch Verwandeln der Salpetersäure in Stickoxyd und nachheriges Oxydiren derselben zu Salpetersäure, welch letztere mittelst Normalalkali bestimmt wurde, vorgenommen ist.

¹⁾ 2. Jahresbericht der chemischen Centralstelle.

Die mikroskopische Prüfung des Verdampfungsrückstandes wurde nach einer von Bischoff auf der 41. Versammlung der British Association zu Edinburg angegebenen Methode ausgeführt. Dieselbe beruht darauf, dass aus einem Wasser, welches organische Substanzen in Lösung enthält, die in demselben gleichzeitig gelösten Salze beim Verdunsten, je nach der Menge der mitenthaltenen organischen Stoffe in anderen als ihnen im reinen Zustande zukommenden Formen krystallisiren. Es wird deshalb ein Cubikeentimeter des zu prüfenden Wassers auf ein Mikroskop-Objectglas, das durch Aufkitten eines Glasringes in eine Zelle von 1 Cc. Inhalt geformt worden, im luftverdünnten Raume verdunsten gelassen und der bleibende Rückstand unter dem Mikroskop bei einer 300—500fachen Vergrösserung untersucht. War das Wasser ein reines, so zeigt der Rückstand wesentlich nur farblose dendritische oder hexagonale oder monoklinische Krystalle von kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalk. Enthält jedoch das Wasser organische Substanzen in Lösung, so zeigen sich je nach der Menge derselben mehr oder weniger unvollkommen ausgebildete gelblich oder bräunlich gefärbte Krystalle, bei stärkerer Verunreinigung Zwillingskrystalle, sternförmige Gebilde, dann Dreiecke mit abgestumpften Winkeln und schliesslich kuglige oder eiförmige Gebilde. Wenn man letztere bei einer feuchten Temperatur von 20—25° stehen lässt, so entwickeln sich diese Pilzkeime sehr rasch und nicht selten findet man nach 24 Stunden das ganze Object mit Pilzen überwuchert.

Gerade so wie die Dresdner Kirchhofbrunnenwässer bieten auch die Leipziger wenig Uebereinstimmung und beweisen, dass die Nähe und das Alter der Grabstätten von untergeordnetem Werthe, die Eigenschaft des Bodens aber von grösstem Einflusse auf die Beschaffenheit des Wassers ist.

Tabelle zur Untersuchung

Brunnen.	Ver-dampfungs-rückstand	Kohlen-säure-Volumen pro Mille.	Am-moniak.	Sal-petrige Säure.	Sal-peter-säure.	Redu-cirtes Siber.
Alter Friedhof: ¹⁾ I. Abtheil.	1,100	43,34	0,0006	1	0,2998	0,0105
II. Ahtheil.	0,876	50,32	0,00057	1	0,212	0,087
III. Abtheil.	0,883	54,35	0,0024	2	0,077	0,042
Neuer Friedhof: ¹⁾ I. Abtheil. rechts	0,532	26,27			0,075	0,047
I. Abtheil. links						
II. Abtheil. rechts	0,900	102,66	0,0008		0,133	
II. Abtheil. links	0,448	70,45	0,0014	1	0,038	0,052
III. Abtheil.	0,597	32,09	0,0011	1	0,098	0,042
IV. Abtheil. rechts	0,644	64,92	0,0021	1	0,1196	0,0315
IV. Abtheil. links						
V. Abtheil. rechts						
V. Abtheil. links	0,893	80,01	0,0012	1	0,2086	0,0368
VI. Abtheil. rechts	0,587	34,22	0,0016	3	0,124	0,0523
VI. Abtheil. links	0,653	18,11	Spur.		0,177	0,0368
Jüdischer Begräb-nissplatz.	0,415	36,23	0,0004	2	0,0098	
do.	0,390	11,64	0,0012	3	0,042	

¹⁾ Das Wasser dieser Brunnen wird

der Kirchhofbrunnenwässer.

Mikroskopische Prüfung.	Nächstes Grab				Bemerkungen.
	ent-fernt.	be-legt.	ent-fernt.	be-legt.	
Gelbe braune Zwillings-krystalle, kuglige Gebilde.	Meter.		Meter.		In unmittelb. Nähe verfallene Gräber.
Sternförmige Gebilde, stellenweise gelblich gefärbt.	1,4	1845			nächstes u. neuestes Grab.
Büschenförmige Krystalle, theilweise mit zierlichen Organismen besetzt.	3,95	1848	15,0	1873	Das Wasser ist durch graue Flocken getrübt.
Sternförmige Zwillings-krystalle, an einzelnen Stellen gelbe Organismen.	8,29	1870	6,43	1874	
	2,80	1864			Ungangbar. Nächstes und neuestes Grab.
Unzählige kleine Täfelchen, theilweise gelblich gefärbt.	3,20	1856	3,8	1871	
Theils sternförmige, theils dendritische unvollkommene Gebilde mit gelben Organismen.	2,80	1871			Nächstes und neuestes Grab.
Gut ausgebildete säulenförmige Krystalle, an einzelnen Stellen gelblich-braun gefärbt.	2,50	1865	4,50	1871	
Gut ausgebildete tafelförmige Krystalle, theilw. bräunlich-gelb gefärbt.	4,80	1865	6,40	1866	Das Wasser scheint milchig getrübt.
*	4,9	1863	5,0	1872	Ungangbar.
	4,50	1871	5,45	1873	Ungangbar.
Zahlreiche gelbliche tafelförmige Krystalle.	2,4	1871			Nächstes und neuestes Grab.
Sehr unvollk. ausgebild. braungelb gefärbte Kryst. mit braun. Organismen.	4,75	1873			Nächst. u. neuest. Grab. Das Wasser ist lehmig getrübt.
Zwillingskrystalle, sternförmige Gebilde, theilw. gelbgün gefärbt.	5,0	1871			Nächstes und neuestes Grab.
Zieml. gefärbte Zwillinge, theilweise m. gelbbrauen Organismen besetzt.					Ausserhalb d. Friedhofs liegender Brunnen.
Farblose Zwillingskryst., viele gelbbraun. Organism.	4,90	1868			Nächst. u. neuest. Grab.

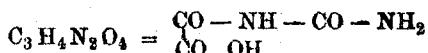
als Trink- und Nutzwasser verwendet.

Ueber den Oxalursäureäthyläther und das
cyanursaure Oxamethan;

von

E. Grimaux¹⁾.

Die Oxalursäure, ein zusammengesetzter Harnstoff, Derivat des oxalsauren Harnstoffs, hat die Zusammensetzung:



Sie enthält die Elemente der Oxaminsäure, $\text{C}_2\text{O}_3\text{NH}_3$, und die der Cyansäure, CONH , entsprechend dem Harnstoff, welcher die Bestandtheile der Cyansäure und die des Ammoniaks enthält. Es war demnach wahrscheinlich, dass man zu einer Synthese der Oxalursäure gelangen werde, wenn man ein Oxaminsäurecyanat darstellte, welches sich dann von selbst in Oxalursäure umsetzen würde, in gleicher Weise, wie das cyansäure Ammoniak in Harnstoff übergeht.

Da sich die Oxaminsäure bei ihrer Schmelztemperatur zersetzt, sich also für Reactionen schlecht eignet, habe ich nach einigen fruchtbaren Versuchen mit derselben, zu dem oxaminsauren Aethyläther gegriffen, welcher unter dem Namen Oxamethan von Dumas beschrieben ist, und habe die Umwandlung desselben in Oxalursäure-Aethyläther durch Einwirkung der Cyansäure versucht.

Leitet man deren Dämpfe in geschmolzenes Oxamethan (dasselbe schmilzt bei 116° — 117°), so erhält man in der That einen krystallirten Körper von der Zusammensetzung des oxalursauren Aethyls, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$; als ich denselben jedoch in andere Oxalursäure-Abkömmlinge umwandeln wollte, um mich zu überzeugen, dass er der Reihe der Oxalharnstoffe angehöre, erkannte ich, dass der Körper mit dem wirklichen Oxalursäure-Aethyläther nur isomer und als ein cyansaures Oxamethan $\text{C}_4\text{O}_3\text{NH}_7$, CONH , oder vielmehr als polymeres cyanursaures Oxamethan, $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3 \cdot 3(\text{C}_4\text{O}_3\text{NH}_7)$ aufzufassen ist.

¹⁾ Aus *compt. rend.* 78, 354.

Um dasselbe darzustellen, lässt man in einem auf 130° erhitzten Oelbade zu 5 Grm. reinen trocknen Oxamethans die durch Erwärmen von 3 Grm. Cyanursäure entwickelten Cyansäuredämpfe treten. In dem Maasse, als dieselben absorbirt werden, verändert sich das Oxamethan; es wird dickflüssig und zuletzt beihnahe fest. Nach Beendigung der Reaction behandelt man den Gefässinhalt mit 30 bis 40 Grm. kochendem Wasser; die filtrirte Lösung erfüllt sich mit feinen Nadeln der neuen Verbindung. Zuweilen ist dieselbe mit Oxamethan vermengt, man reinigt sie deshalb durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin Oxamethan leicht löslich ist.

Das cyanursaure Oxamethan besitzt die Zusammensetzung $C_5O_3N_3H_8$, 3 ($C_4O_3NH_7$); es krystallisirt in glänzenden, zerbrechlichen, zu lockern Massen gehäuften Nadeln, löst sich kaum in kaltem, und etwa 30 Theilen kochendem Wasser. Beim Erhitzen auf 155 bis 160° schmilzt dasselbe zu einer teigigen Masse; stärker erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung von Cyansäuredämpfen und Bildung eines krystallinischen, an den Gefässwänden sich absetzenden Sublimats. Erwärm't man den Körper einige Minuten lang mit Kalkmilch zum Kochen, so zersetzt er sich; die Lösung scheidet beim Erkalten harte glänzende Prismen eines Salzes von dem Aussehen des oxaminsauren Kalks ab. Die Kalkbestimmung des bei 140° getrockneten Products gab Zahlen, welche dem Kalkgehalt des oxaminsauren Salzes entsprachen.

Die Lösungen des Cyanurats werden durch Ammoniak, sowie durch Barytwasser weiss gefällt; in dem ammoniakalischen Filtrat entsteht durch salpetersaures Silber ein Niederschlag. Die Constitution des cyanursauren Oxamethans wurde durch Untersuchung der mittelst Ammoniak und Barytwasser entstandenen Fällungen festgestellt.

Die erste ist nichts Anderes, als Oxamid, ein weisses Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, in einer grossen Menge heissen Wassers sich löst, und dessen wässrige Lösung beim Sieden durch Zusatz von ammonia-

kalischem essigsaurem Blei einen Niederschlag von basisch oxalsaurem Blei liefert. Durch Behandlung mit Kalilauge wird Ammoniak frei, und die mit Essigsäure neutralisierte Flüssigkeit giebt mit Chlorecalcium einen reichlichen Niederschlag. Dies ist das Verhalten des Oxamids; es wurde durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bestätigt.

Der durch Barytwasser in einer Lösung des cyanursauren Oxamethans hervorgebrachte Niederschlag ist cyanursaurer Baryt; derselbe hinterlässt bei der Zersetzung mit Essigsäure einen weissen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Rückstand, welcher die folgenden, für Cyanursäure charakteristischen Eigenschaften besitzt. Durch Erhitzen zerfällt er vollständig unter Bildung von Cyansäuredämpfen; aus kochendem Wasser krystallisiert er in glänzenden Prismen, welche undurchsichtig werden und unter Wasserverlust effloresciren. Seine Lösung in Ammoniak wird durch salpetersaures Silber und Chlorbarium gefällt. Seine Lösung in überschüssigem Aetznatron ist eine klare Flüssigkeit, welche sich beim Aufkochen trübt; endlich bildet derselbe in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd einen violetten, an den Gefäßwänden haftenden Niederschlag.

Die Entstehung von Oxamid aus dem neuen Körper kann nicht der zufälligen Anwesenheit von wenig Oxamethan oder Cyanursäure in einer unvollkommen gereinigten Verbindung zugeschrieben werden. Ausserdem dass der Körper vollständig homogen aussieht, habe ich mich durch Abwägen überzeugt, dass das Oxamid und die Cyanursäure sich in Mengen bilden, welche einer vollkommenen Zersetzung entsprechen.

Wie man sieht, lässt das Zerfallen der Verbindung in Oxamid und cyanursaures Ammoniak keinen Zweifel über ihre Natur zu; sie ist demnach cyanursaures Oxamethan. Das erste Product der Einwirkung von Cyansäure auf Oxamethan (das cyansäure Oxamethan) polymerisiert sich, wie so oft die Cyansäureverbindungen thun, anstatt sich in einen isomeren Harnstoff umzuwandeln.

Ich habe diesen Körper mit dem wirklichen oxalursauren Aethyl verglichen, welches man leicht gewinnt durch 2stündiges Erhitzen von Jodäethyl mit oxalursaurem Silber auf 100° im geschlossenen Rohr und Auflösen des Productes in siedendem Wasser. Dasselbe krystallisiert in sehr feinen Nadeln, welche unter dem Mikroskopie wie cyanursaures Oxamethan aussehen, jedoch nach dem Trocknen leichte aus biegsamen, seidenartigen Nadeln bestehende Massen bilden, welche den zerbrechlichen, glänzenden Nadeln der isomeren Verbindung keineswegs ähnlich sind.

Das oxalursaure Aethyl wird weder durch Ammoniak, noch durch Barytwasser gefällt; mit salpetersaurem Silber gibt dasselbe bei Gegenwart von Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag. In einem offenen Gefässer erhitzt zersetzt es sich, wie das Cyanurat, unter Bildung von Cyanäure und von einem weissen Sublimat.

Ich hoffe, das in oxalursaures Aethyl übergehende cyansäure Oxamethan durch längere Berührung einer ätherischen Cyansäurelösung mit Oxamethan zu gewinnen.

Zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser;

(Erster Theil);

von

W. Stein.

Zwischen den Linienspectren glühender Dämpfe und den Absorptionspectren gefärbter Flüssigkeiten und Gläser besteht u. A. eine fundamentale Verschiedenheit, welche bis jetzt ganz unbeachtet geblieben ist, gleichwohl aber den Schlüssel zur Erklärung dieser Absorptionspectren enthält. Das farbige Licht glühender Dämpfe wird bei seinem Durchgange durch ein Prisma normal gebrochen,

das Licht gefärbter Flüssigkeiten und Gläser erleidet keine Brechung, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil es nicht durch das Prisma hindurch geht.

Der Beweis dafür ist leicht zu führen: Man stelle die gefärbte Flüssigkeit oder ein gefärbtes Glas, wie gebräuchlich, vor den Spalt des Spectroskops, notire die Erscheinung und bringe sie dann zwischen Prisma und Beobachtungsrohr, oder vor das Ocular des letzteren, oder endlich man sehe durch dieselben nach einem, auf einen Schirm projicirten Spectrum. Der Vergleich mit der ersten Beobachtung wird lehren, dass in allen vier Fällen die Erscheinung, abgesehen von etwas grösserer oder geringerer Deutlichkeit, übereinstimmt. Die drei letzten Modifikationen des Versuchs beweisen unwiderleglich, dass es der Brechung wenigstens nicht bedarf. Der erste Versuch ist vielleicht nicht für Jeden sofort überzeugend, dennoch füllt es nicht schwer einzusehen, dass der Beobachter dabei durch das Spectrum hindurch nach dem gefärbten Medium sieht, dass dieser Versuch eben nichts Anderes, als die Umkehrung des letzten ist. Es lässt sich aber weiter auch noch aus einem aprioristischen Grunde behaupten, dass die Farbenwellen der in Rede stehenden Medien nicht durch das Prisma gehen, für's Erste ist kein plausibler Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie eine Ausnahme von dem bewährten Gesetze der Brechung machen sollten, und sodann unterliegt es keinem Zweifel, dass bei stattfindender Brechung die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen haben müsste.

Sobald wir über diesen Punkt im Klaren sind, kann unser Urtheil über das Wesen dieser Absorptionen nicht mehr schwanken, weil es sich nun um nichts anderes, als um Farbmischungen mit ihren Folgen handeln kann.

(Fortsetzung in einem zweiten Aufsatz.)

Ueber die Podocarsäure;¹⁾

von

A. C. Oudemans jr.

Erste Abtheilung.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Podocarsäure und einiger Derivate derselben.

Das Studium der Harze hat für den Chemiker im allgemeinen wenig Anziehendes, denn einerseits begegnet man dabei oft amorphen Substanzen, von deren Reinheit man sich nur schwer überzeugen kann, anderseits sind die meisten Harze von so complicirter Zusammensetzung, dass man an ihrer Zerlegung verzweifeln möchte. Die Untersuchungen von Hlasiwetz und mehreren andern Chemikern haben jedoch bewiesen, dass viele Harze der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören, und sicher würde das gründliche Studium einiger dieser räthselhaften Naturproducte viel dazu beitragen, die Zusammensetzung anderer Glieder derselben Klasse aufzuklären. Hierbei ist vor allem darauf zu sehen, dass sich die zu untersuchende Substanz leicht rein darstellen lässt, und dass zu hoffen ist, ihre Derivate und Zersetzungssproducte gleichfalls gut krystallisiert zu erhalten, so dass ihr chemischer Charakter durch die gewöhnlichen Mittel bestimmt werden kann.

Unter verschiedenen Naturproducten, welche Dr. T. E. de Vrij während seines Aufenthalts auf der Insel Java gesammelt und mir bereitwillig zum Studium zugestellt hatte, befand sich auch in ziemlich grösser Menge ein krystallinisches Harz, welches die eben erwähnten Bedingungen zu erfüllen schien, und dies veranlasste mich

¹⁾ Aus den Archives Néerlandaises, Bd. 8. Vom Verfasser mitgetheilt.

meine Kräfte bei einer gründlichen Untersuchung derselben zu erproben.

Eine Notiz, welche de Vrij seiner Sendung beigeftigt hatte, giebt über den Ursprung und die Eigenschaften dieses Naturproducts folgende Aufschlüsse:

„Auf den Gebirgen Javas, in einer Höhe von 4000' und darüber, findet man in den Wäldern in Menge die *Podocarpus cupressina* oder *imbricata* Blume.¹⁾ Ich erfuhr zufällig, dass dieser Baum ein bitteres krystallisrendes Harz liefert, und es wurde mir wirklich eine Probe desselben zugestellt. Da es leicht krystallisierte, suchte ich mehr davon zu erlangen, um einige Versuche damit anstellen zu können. Zuerst gelang es mir nicht, denn sowohl beim Anschneiden verschiedener Bäume, wie auch beim Behandeln der Holzspähne mit Alkohol bekam ich nicht die geringste Spur eines Harzes. Endlich verschaffte mir der Wedana von Lembang einen alten Baum, in dessen Stamme ich beim Spalten eine beträchtliche Menge Harz fand, welches zum Theil aus grossen Krystallmassen bestand.

„Das Harz löst sich in 70 prtg. Alkohol leicht zu einer dunkelgelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit. Während einer Reise, die ich in Dienstgeschäften zu machen hatte, blieb eine solche unreine Lösung mehrere Wochen sich selbst überlassen. Bei meiner Rückkehr war die Flüssigkeit zum grössten Theil verdunstet, und das Harz hatte sich in grossen, stark ~~z~~ ^{ver}krystallisierten Krystallen daraus abgesetzt. Diese grossen Krystalle befinden sich im Besitz des Herrn Professor Schrötter zu Wien, dem ich sie auf seine Bitte zuschickte.

„Seitdem habe ich solche grosse und harte Krystalle nie wieder erhalten, und es scheint mir, als ob sie sich nur aus einer Lösung des unreinen Harzes bildeten.

„Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem 70 prtg. Alkohol erhielt ich das Harz in weissen, aber

¹⁾ Der malayische Name des Baumes ist Djasmoudjou.

kleinen Krystallen. Es hat einen hohen Schmelzpunkt und ist eine Säure von solcher Stärke, dass sie aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure auszutreiben vermag. Mit Ammoniak bildet es ein krystallisirendes saures Salz. Ob das vollständig reine Harz wirklich bitter schmeckt, wage ich nicht zu entscheiden. Nach mehrfachem Umkrystallisiren bleibt eine ausserordentlich bittere Mutterlauge zurück, die zu einer amorphen Masse eintrocknet; ich vermuthe deshalb dass der bittere Geschmack von einer fremden Substanz herrührt.

„Während das Harz mit der grössten Leichtigkeit aus 70 pretg. Alhohol auskrystallisiert, konnte ich es aus absolutem Alkohol nicht zum Krystallisiren bringen. Zuweilen theilt sich eine bei der Siedetemperatur dargestellte Lösung in 70 pretg. Alkohol beim Erkalten in zwei Schichten, aus deren jeder sich alsdann Krystalle absetzen. In der untern Schicht, welche den kleinsten Raum einnimmt, bilden sich die meisten.“

Das Harz, welches mir de Vrij zuschickte, bestand der Hauptsache nach aus ziemlich grossen, gelbbraunen, klaren, krystallinischen Stücken, vermengt mit Holzstückchen und feinem Harzpulver.

Um daraus den oben erwähnten Hauptbestandtheil, welchen ich Podocarsäure nennen werde, auszuziehen, schlug ich im Wesentlichen denselben Weg ein, wie de Vrij, und beobachtete auch ungefähr dieselben Erscheinungen.

Die rohe Masse zog ich mit 93 pretg. Alkohol aus, filtrte und fügte Wasser hinzu, jedoch nur so viel, dass keine bleibende Trübung entstand. Nach einigen Stunden bildeten sich nadelförmige Krystalle, deren Menge in einigen Wochen allmählich zunahm. Hat man zwischen Wasser und Alkohol das richtige Verhältniss getroffen, so sind die Krystalle schwach gelb gefärbt, und man braucht sie höchstens 4—5 mal aus 73 pretg. Alkohol umzukrystallisiren, um sie ziemlich rein zu erhalten. Hat man etwas zu viel

Wasser zur alkoholischen Lösung zugesetzt, so trübt sich die Flüssigkeit und theilt sich dann in zwei Schichten, die untere ist dunkelbraun, die obere dagegen schwach gelb gefärbt. In beiden Schichten setzen sich Krystalle ab, aber die der untern sind stark gefärbt, während die wenigen, welche sich aus der oberen Schicht an den Gefäßwänden ausscheiden, oft fast ganz weiss sind. Man muss die Bildung dieser beiden Schichten zu vermeiden suchen, denn man erhält die Säure nur dann weiss, wenn die färbende Substanz in einer ganz homogenen Mutterlauge zurückbleibt.

Die völlig weisse Substanz, wie man sie durch wiederholtes Umkristallisiren erhält, genügt für die meisten Versuche, z. B. zur Untersuchung der Zersetzungspoducte oder zur Darstellung der Nitrate, vollständig. Sie ist jedoch nicht absolut rein, denn sie löst sich in den Alkalien nur selten zu einer farblosen, gewöhnlich zu einer stark gelb oder braun gefärbten Flüssigkeit. Um sie absolut rein zu erhalten, mischt man 27 Theile trockne Substanz mit 14 Theilen krystallisiertem kohlensaurem Natron und 100 Theilen Wasser und lässt das Ganze kochen, bis die Harzsäure vollständig oder fast vollständig verschwunden ist. Man dampft ein soweit es nöthig ist, und wenn die Lösung weit genug concentrirt war, so erhält man beim Erkalten nadelförmige Krystalle einer Natronverbindung. Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge mit Hülfe eines Bunsen'schen Filters und krystallisiert sie mehrere Male um, bis sie ganz farblos sind. Aus der Lösung des Natronsalzes füllt man dann durch Salzsäure vollständig reine Podocarsäure, die, wenn nöthig, noch einmal aus Alkohol umkristallisiert werden kann.

Die Mutterlaugen, welche man in Menge erhält, werden, längere Zeit erhitzt, fast schwarz, und enthalten ausser einem graubraunen Harz wahrscheinlich noch eine braun färbende Substanz und unangenehm riechende Zersetzungspoducte von Eiweisskörpern.

Ich versuchte, die Reinigung des Rohproducts dadurch

zu vereinfachen, dass ich die Harzsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron unmittelbar an Natron band, ohne sie vorher aus Alkohol umzukrystallisiren, jedoch ohne Erfolg. Ich erhielt auf diese Weise eine braune Flüssigkeit, die sehr schwer oder überhaupt nicht krystallisierte, und die sich immer dunkler färbte.

Ist nun diese Säure eine einfache und bestimmte Verbindung? Diese Frage suchte ich auf zwei verschiedenen Wegen zu beantworten, nämlich:

1) Ich unterwarf eine grosse Menge der Säure der fractionirten Krystallisation und prüfte die verschiedenen Producte auf ihre physikalischen Eigenschaften, besonders ihren Schmelzpunkt und ihr Drehungsvermögen.

2) Ich stellte eine grosse Menge Natronsalz dar, liess dies fractionirt krystallisiren und verglich die Producte dieser verschiedenen Operationen.

Bei dieser Untersuchung fand ich, dass der Körper der Hauptsache nach aus einer einzigen Substanz besteht, welche ungefähr zu 98 p.C. in dem rohen Harz enthalten ist. Ich werde nun die Eigenschaften derselben und ihrer hauptsächlichsten Verbindungen näher erörtern.

1. Podocarsäure.



Die Podocarsäure krystallisiert aus alkoholischer Lösung in verschiedenen Formen, welche dem rhombischen System angehören. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn man die fast ganz erschöpfte alkoholische Lösung sich selbst überlässt. Die sehr schwache Mutterlauge, aus welcher sich zuerst die Hauptmasse der Säure, dann ein Gemenge der Harzsäure mit der braun färbenden Substanz abgeschieden hat, giebt beim Verdunsten an der Luft nur wenige, aber schöne Krystalle, mit einem Durchmesser von zuweilen 4—5 Mm.

Oftmals bilden die Krystalle rhombische Tafeln, bestehend aus dem Prisma CO_3P mit der Geradendfläche oP und der Querfläche $\text{OO}'\text{P}'\text{O}$. Nach einigen Messungen,

welche mein College Professor Vogelsang ausführte, beträgt der spitze Seitenwinkel des Prismas (Fig. 1) ungefähr 88° , der Combinationswinkel nach mehreren hinlänglich mit einander harmonirenden Bestimmungen 136° , der vordere stumpfe Winkel würde also 92° betragen. Die Krystalle sind parallel der Querfläche sehr leicht spaltbar.

Da die Blättchen äusserst zerbrechlich sind, so mussten die Messungen unter dem Mikroskop vorgenommen werden und können deshalb auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Nur einmal erhielt ich ein wenig dickere Kryställchen (Fig. 2), die nach Vogelsang offenbar von einem

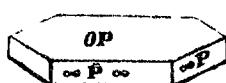


Fig. 1.

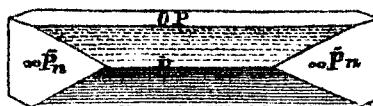


Fig. 2.

andern Prisma $\infty \bar{P} n$, der Geraedendfläche und mehreren Makrodomen begrenzt werden, welche letztern sich ∞ seilatorisch verknüpften und so eine gestreifte Fläche bilden. Die Flächen $P \infty$ schneiden sich unter einem Winkel von ungefähr 30° , die Seitenwinkel des vertikalen Prismas lassen sich, da die Flächen matt und ein wenig concav sind, nicht genau messen. Sie scheinen jedoch $60-65^\circ$ zu betragen, so dass das Prisma vielleicht $\infty \bar{P} \frac{3}{2}$ ist. Die Spaltbarkeit in der Richtung der Querfläche beweist die richtige Aufstellung des Krystals.

Die Podocarsäure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in verdünnter Essigsäure (besonders in kochender), sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus einer gesättigten Lösung in letzterm scheidet sie sich beim Erkalten zuweilen in ziemlich grossen Krystallmassen ab.

Sie schmilzt bei $187-188^\circ$ und erstarrt beim Erkalten zu einem durchscheinenden Glase, das nicht wieder krystallinisch wird. Ueber den Schmelzpunkt ernitzt, verdampft sie in geringer Menge und verbreitet einen eigenthüm-

lichen aromatischen Geruch. Sie zersetzt sich erst in ziemlich hoher Temperatur und giebt dann hauptsächlich ein flüchtiges Product, welches sich zu einer amorphen, zähen Masse condensirt.

Auf die Polarisationsebene wirkt sie stark ein; sie dreht dieselbe nach rechts. Die Bestimmungen, welche ich am Polarisationsapparat mit einer alkoholischen Lösung von der Stärke $\epsilon = 0,092$ ausführte, gaben mir folgende Resultate (als Mittel von 16—20 Messungen):

R	R
— 1,6	— $\Rightarrow 136,7^\circ$
— 2,2	137,1°
+ 16,8	135,7°
+ 24	134,6°

Aus diesen Zahlen folgt die Formel:

$$R = \rightarrow 135,7^\circ + 0,1330^\circ (17 - t) - 0,00361^\circ (17 - t)^2$$

Was endlich die chemische Zusammensetzung betrifft, so werden die Resultate der Elementaranalyse am besten durch die Formel $C_{17}H_{22}O_3$ wiedergegeben, deren Richtigkeit auch durch die Analysen vieler gut krystallisirender Salze und anderer Derivate bestätigt wird.

I 0,2260 Grm. Substanz	0,6147 Grm. CO_2 u. 0,1631 Grm. H_2O
II 0,2030 "	0,5619 " " " 0,1495 " "
III 0,1894 "	0,5133 " " " 0,1392 " "
IV 0,2231 "	0,6062 " " " 0,1617 " "
V 0,2060 "	0,5592 " " " 0,1487 " "
VI 0,2388 "	0,6615 " " " 0,1779 " "
VII 0,2687 "	0,7341 " " " 0,1970 " "
VIII 0,2243 "	0,6090 " " " 0,1675 " "

geben bei der Verbrennung im Sauerstoff

berechnet.	gefunden.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C_{17} 204 74,4	74,2	74,5	74,3	74,1	70,0	74,4	74,5	74,1
H_{22} 22 8,0	8,0	8,2	8,2	8,1	8,0	8,3	8,2	8,3
O_3 48 17,6	--	--	--	--	--	--	--	--

2. Salze der Podocarpsäure.

Die Podocarpsäure löst sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge. Fügt man zu 1 Molekül $C_{17}H_{22}O_3$ 2 Moleküle Alkalihydrat, so erhält man beim Abdampfen einen dicken Syrup, der unter dem Exsiccator nach längerer Zeit krystallisiert. Hat man diese Krystalle durch Ausdrücken zwischen Filtrirpapier so gut als möglich von der Mutterlauge befreit, so findet man, dass sie aus dem Einfach-Kali- oder Natronsalz bestehen. Man darf sich nicht wundern, wenn man bei der Analyse etwas mehr Metall findet, als die Formel angiebt, denn man muss bedenken, dass sich das Salz in einer stark alkalischen Lösung gebildet hat, und dass die zarten Krystalle durch Ausdrücken zwischen Papier nur schwer von der daran haftenden Flüssigkeit befreit werden können.

Bringt man die fein gepulverte Harzsäure in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so bildet sich gleichfalls unter Kohlersäure-entwicklung das Einfach-Kali- oder Natronsalz. Ein Ueberschuss von Harzsäure bleibt in diesem Falle unverändert.

Ammoniak verhält sich zu der Podocarpsäure ganz eigenthümlich. Es löst die fein gepulverte Verbindung leicht auf, und giest man über dieselbe concentrirte Ammoniaklösung, so bildet sich ein dicker Syrup, der wahrscheinlich das Einfach-Ammonsalz enthält. In der That bekommt man, wenn man Ammoniak in möglichst geringem Ueberschusse zusetzt und die Lösung mit salpetersaurem Silber fällt, ein weisses, in Wasser unlösliches podocarpsaures Silber, dessen Zusammensetzung ungefähr mit der Formel $C_{17}H_{21}AgO_3$ übereinstimmt.

Aus der syrupartigen Lösung der Ammonverbindung setzt sich bald ein körnig krystallinisches Salz ab, welches in Wasser sehr schwer löslich ist; es ist dies eine Verbindung von 1 Molekül Einfach-Ammonsalz mit 1 Molekül Podocarpsäure.

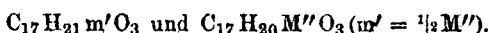
Mit den fixen Alkalien gelang es mir nicht, eine analoge Verbindung darzustellen. Löste ich 2 Moleküle Säure

und 1 Molekül Kali- oder Natronhydrat in Alkohol und dampfte ab, so erhielt ich stets nur eine sirupartige Flüssigkeit. Fügte ich Wasser zu dieser alkoholischen Lösung hinzu, so schied sich ein Molekül Säure ab, und in der Lösung blieb das schon mehrfach erwähnte Einfach-Alkalisalz zurück.

Das podocarpsaure Ammon verliert in der Wärme Ammoniak und wird bei 100° rasch in reine Podocarpsäure umgewandelt. Eine langsame Zersetzung findet gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, was dadurch bewiesen wird, dass eine Portion dieses Salzes, die de Vrij 1861 dasgestellt hatte, neun Jahre später keine Spur Ammoniak mehr enthielt, obgleich sie in einer mit Korkpiropfen verschlossenen Röhre aufbewahrt war.

Von allen prodocarpsauren Salzen, welche ich bis jetzt untersucht habe, krystallisiert nur eins, das Einfach-Natron-salz, leicht aus wässriger Lösung mit bestimmter Zusammensetzung.

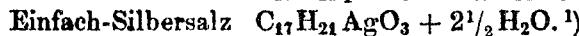
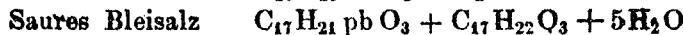
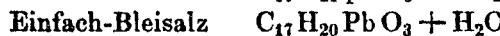
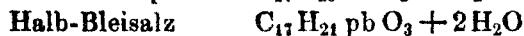
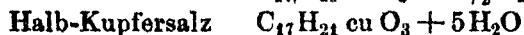
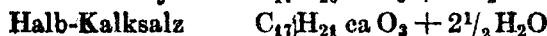
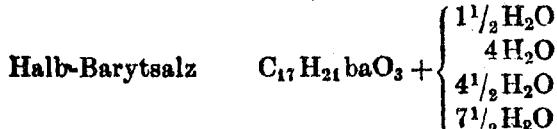
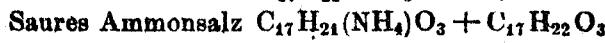
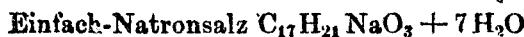
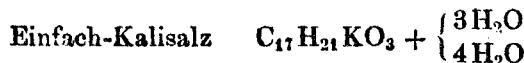
Das Einfach-Kalisalz ist viel schwerer in Krystallen zu erhalten, und die Baryt- und Kalksalze sind zwar leicht in Wasser löslich und krystallinisch, aber sie können nur durch Zersetzung neutraler Baryt- und Kalksalze mit podocarpsaurem Natron rein dargestellt werden. Versucht man sie durch Kochen von Barytwasser und Kalkmilch mit Podocarpsäure darzustellen, so bilden sich zwar nach dem Entfernen des überschüssigen Hydroxyds krystallipische Salze, ihr Metallgehalt liegt jedoch, wie die Analyse ergiebt, zwischen den durch folgende Formeln angegebenen Grenzen:



Was die durch Substitution von $2H$ gebildeten Salze der Podocarpsäure anbelangt, so erhielt ich sie nur ausnahmsweise rein, und zwar nur dann, wenn ich ein zweiwerthiges Metall in das Säuremolekül einführte. Das Bestreben, solche basische Verbindungen zu bilden, ist bei manchen zweiwerthigen Metallen so gross, dass in einem

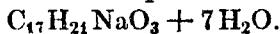
Gemenge von schwefelsaurem Kupfer und dem Einfach-Natronsalz der Podocarpsäure Schwefelsäure frei gemacht werden kann.

Die Salze, deren Zusammensetzung ich bestimmt habe; besitzen folgende Formeln:



Von allen diesen Salzen verdient nur eins näher besprochen zu werden, weil ich daselbe zur Bestätigung der Formel der Podocarpsäure analysirt habe. Dies ist das oben schon erwähnte Einfach-Natronsalz.

Einfach-Podocarpsaures Natron.



Man erhält dieses schöne Salz leicht, wenn man die Podocarpsäure, oder selbst kleine Stücke des rohen Harzes in einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron in der Siedhitze auflöst, die Lösung eindampft und krystallisiren lässt. Ist die Säure nur wenig unrein, so ist die Lösung dunkelgelb gefärbt, und auch die sich bildenden

¹⁾ Ausführliche Details über die Eigenschaften, Darstellung und Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen finden sich in meiner holländischen Originalabhandlung. Dasselbe gilt von einiger Nitroverbindungen, die ich hier nur kurz erwähnt habe.

Krystalle sind es ziemlich stark; durch wiederholtes Umkrystallisiren werden sie jedoch ganz farblos, wenn man mit Hülfe eines Bunsen'schen Filtrirapparats die Mutterlauge sorgfältig von den Krystallen trennt.

Das podocarsaure Natron krystallisiert in langen glänzenden Nadeln, deren Verticalschnitt ein Rhombus ist, und die also in das rhombische oder monoklinometrische System gehören. Die Krystalle sind klein, ihr Ende ist undeutlich abgestumpft.

Das Salz ist leicht in Wasser löslich.

100 Theile Wasser lösen bei 21° 31,2 Theile krystallisiertes Salz auf.

(1,294 Grm. Lösung gaben 0,207 Grm. trocknes = 0,208 krystallisiertes Salz.)

Alkohol löst es noch leichter als Wasser.

Die Drehung der Polarisationsebene beträgt bei 17° :

Wässrige Lösung.

Concentration 0,046	$r = \rightarrow 82,1^{\circ}$
", 0,064	$r = \rightarrow 78,3^{\circ}$
", 0,138	$r = \rightarrow 78,3^{\circ}$.

Alkoholische Lösung.

Concentration 0,09	$r = \rightarrow 86,1^{\circ}$.
--------------------	----------------------------------

Das frisch krystallisierte Salz enthält im Ganzen 7 Moleküle Krystallwasser und hat grosse Neigung, in trockner Luft zu verwittern. Eine gewogene Menge fein gepulvertes Salz nahm unter dem Exsiccator in 42 Tagen 22,7% an Gewicht ab, was ungefähr 5 Molekülen Wasser entspricht. Bei 100° verliert es alles Krystallwasser. In noch höherer Temperatur färbt es sich schnell braun.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I 1,0816 Grm. Salz verloren bei längerem Trocknen bei 100°
0,3154 Grm. $H_2O = 29,1\%$.

II 1,0409 Grm. Salz verloren bei längerem Trocknen bei 100°
0,3039 Grm. $H_2O = 29,1\%$.

III 0,8548 Grm. Salz mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,6279 Grm. CO_2 und 0,2712 Grm. H_2O .

IV 1,2506 Grm. Salz gaben 0,1654 Grm. NaCl.

V 1,3372 " " " 0,1770 Grm. NaCl.

	Berechnet:		Gefunden:				
			I	II	III	IV	V
C ₁₇	204	48,3	—	—	48,3	—	—
H ₃₅	35	8,3	—	—	8,5	—	—
Na	23	5,5	—	—	—	5,2	5,2
O ₁₀	160	37,9	—	—	—	—	—
	422	100,0					
C ₁₇ H ₂₁ NaO ₃	296	70,1	—	—	—	—	—
7H ₂ O	126	29,9	29,1	29,1	—	—	—
	422	100,0					

3. Aether der Podocarpsäure.

Die Gegenwart von drei Atomen Sauerstoff in einem Molekül Podocarpsäure und die oben angeführten Resultate der Untersuchung der podocarpsauren Salze machten es wahrscheinlich, dass diese Harzsäure zu der Klasse der Oxsäuren gehöre.

Um in dieser Hinsicht mehr Gewissheit zu erlangen, prüfte ich mehrere Aether der Podocarpsäure, und ich suchte nicht nur neutrale Aether, sondern auch ätherifirte Säuren darzustellen.

Die in diesem Sinne angestellten Versuche hatten jedoch nicht vollständig den gewünschten Erfolg. Es gelang mir wohl, den Einfach-Methyl- und Aethyläther darzustellen, aber eine Methode, die Säure direct in die Aethyl- oder Methylpodocarpsäure überzuführen, fand ich nicht.

Gleichwohl müssen solche Verbindungen existiren, da es, wie wir später sehen werden eine Aethylbromopodocarpsäure gibt.

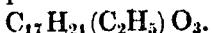
Aus diesem Grunde hießt ich es für überflüssig, die Untersuchung über die Aether weiter fortzusetzen, und ich beschränke mich daher darauf hier kurz die Resultate meiner Beobachtungen über den Methyl- und Aethyläther der Harzsäure anzuführen.

Podocarsaurer Monomethyläther C₁₇H₂₁(CH₃)O₃.

Ich erhielt ihn durch Erwärmen des Einfach-Silbersalzes mit überschüssigem Jodinethyl. Der Aether löst

sich leicht in Alkohol, krystallisiert leicht in kleinen Körnern und schmilzt bei 174°.

Podocarpsaurer Monoäthyläther



Dieser Aether, auf dieselbe Weise wie der vorhergehende dargestellt, bildet feine Krystallnadeln, die sich sehr leicht in Alkohol und Chloroform lösen; durch letztere Eigenschaft unterscheidet sich der Aether von der freien Säure. Der Schmelzpunkt lag bei verschiedenen Producten zwischen 143° und 146°.

Die Analyse gab folgende Resultate:

- I 0,2315 Grm. Substanz gaben 0,6460 Grm. CO_2 und 0,1821 Grm. H_2O .
 II 0,1910 Grm. Substanz einer andern Probe gaben 0,5238 Grm. CO_2 und 0,1480 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C	75,5	76,1	74,8
H	8,6	8,7	8,6

4. Nitroderivate der Podocarpsäure.

Die Podocarpsäure lässt sich leicht nitriren, wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Je nach der Temperatur und der Stärke der Säure bilden sich zwei verschiedene Nitroverbindungen, die Mono- und Dinitropodocarpsäure, oder ein Gemenge beider.

Meine ersten Versuche, diese Nitroverbindung darzustellen, misslangen, weil ich zu starke Salpetersäure anwandte. Anfangs bildete sich zwar bei gelinder Wärme eine gelbe Nitroverbindung, gewöhnlich schäumte dann aber die Flüssigkeit plötzlich auf, und es entstand als Endproduct ein blassgelbes, amorphes und zähes Harz.

Durch längeres Probiren erkannte ich folgende Methode als die beste, die beiden Nitroderivate darzustellen.

Ich rührte eine Portion reine Podocarpsäure in einem Porzellanmörser mit Wasser zu einem Brei an, goss denselben in ein cylindrisches Glas und erwärmt mit dem

doppelten Volum Salpetersäure von 1,2 sp. G. auf ungefähr 70° unter beständigem Umrühen. Die weisse Harzsäure färbt sich allmählich dunkelgelb. Nimmt die Färbung nicht mehr zu, so verdünnt man (den Inhalt des Glases) mit Wasser, filtrirt und wäscht die feste Masse sorgfältig aus. Sobald ein Aufschäumen eintritt, muss man durch Hinzufügen von kaltem Wasser der weiteren Einwirkung der Salpetersäure sofort Einhalt thun.

Die gelbe Masse wird nun bei 100° getrocknet und dann in kochendem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten setzen sich kleine glänzende Krystalle der ersten Nitroverbindung ab; die weiter eingedampfte Mutterlauge giebt nochmals eine kleine Menge desselben Körpers. Zuletzt erhält man beim Verdunsten an der Luft Krystalle, welche sich auf den ersten Blick von den vorigen dadurch unterscheiden, dass sie dem tetragonalen¹⁾ System anzugehören scheinen und ungefähr wie das gelbe Blutaugensalz aussehen. Im übrigen sind sie blasser gefärbt und setzen sich während des Verdunstens an der Luft gewöhnlich gleichförmig an den Wänden des Gefäßes ab. Diese Krystalle bestehen aus der Dinitroverbindung, welche in Alkohol viel leichter löslich ist. Aus der sich immer brauner färbenden Flüssigkeit scheiden sich schliesslich keine Krystalle mehr ab, und es sind nur noch amorphe Substanzen, die sich nicht näher untersuchen lassen, darin enthalten, wahrscheinlich Oxydations- und Nitrosubstitutionsproducte der Harzsäure.

Will man vorzugsweise die erste Nitroverbindung darstellen, so nimmt man besser eine verdünntere Salpetersäure, als die oben angegebene. Ein sehr gutes Resultat liefert eine Mischung von 1 Theil Salpetersäure von 1,34 sp. G. und 4—5 Theilen Wasser und bei längerer Einwirkung eine noch verdünntere Säure.

Bringt man dagegen die trockne, fein gepulverte Harzsäure in der Külte mit Salpetersäure von 1,34 sp. G. zu-

¹⁾ Die Krystalle sind nur scheinbar tetragonal, wahrscheinlich gehören sie ins rhombische System.

sammen und erwärmt vorsichtig gelinde, so erhält man die Dinitroverbindung in reichlicher Menge.

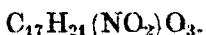
Es giebt noch eine andere Methode, ohne viel Mühe die Dinitroverbindung vollständig rein von Mononitrosäure darzustellen. Sie besteht in Folgendem: Man stellt zunächst durch gelindes Erwärmen von 1 Theil Podocarsäure und 4—5 Theilen concentrirter Schwefelsäure die Monosulfopodocarsäure dar, verdünnt das rohe Product mit dem 40fachen Volum Wasser, filtrirt, setzt zum Filtrat 1 Theil Salpetersäure von 1,2 sp. G. und erhitzt zum Sieden. Der entstehende gelbe Niederschlag besteht ausschliesslich aus Dinitropodocarsäure.

Die beiden genannten Nitroverbindungen verhalten sich wie zweibasische Säuren und bilden in Folge dessen mit den Metallen zwei Reihen Salze.

Ersetzt man zwei Wasserstoffatome durch Alkali- oder alkalische Erdmetalle, so entstehen prachtvoll rothgefärbte Körper. Wird nur ein Wasserstoffatom durch dieselben Metalle ersetzt, so erhält man citrongelbe, viel weniger beständige Verbindungen als die vorhergenannten. Ganz eigenthümlich verhalten sich die Ammonsalze. In einer sehr concentrirten Lösung der Nitrosäuren in Ammoniakwasser bildet sich zwar ein Biammonsalz, aber an der Luft zersetzt es sich und verliert alles NH_4 als Ammoniak.

Bei Ueberschuss der fixen Alkalien bilden sich die Zweifach-Kali- und Natronsalze der beiden nitrirten Säuren sehr leicht. Hierdurch unterscheiden sich diese also von der ursprünglichen Säure, und man sieht wiederum, dass die Einführung von einer oder mehreren Gruppen NO_2 die sauren Eigenschaften einer organischen Verbindung verstärkt.

5. Mononitropodocarsäure.



Sie setzt sich aus einer heissen alkoholischen Lösung in kleinen, glänzenden Krystallen ab, deren Durchmesser

kaum 1 Millimeter erreicht. Dieselben sind sehr unregelmässig und wahrscheinlich klinoidisch.

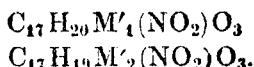
Die Säure ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem etwas leichter löslich, fast ganz unlöslich in Benzol und Chloroform, absolut unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt bei 205°.

Die Analysen der Säure ergaben folgende Resultate:

I 0,1884 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4322 Grm. CO_2 und 0,1109 Grm. H_2O .

6. Salze der Mononitropodocarsäure.

Ich bemerkte vorhin schon, dass diese Säure zwei Reihen Salze bildet; entsprechend den Formeln:



Die Salze der ersten Reihe sind sehr unbeständig, und ich konnte nur eins derselben in fester Form darstellen, nämlich das Barytsalz $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ba}(\text{NO}_2)\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ich erhielt diese Verbindung in kleinen eitrongelben Nadeln, als ich ein Molekül Barythydrat und 2 Moleküle Mononitrosäure in kochendem Alkohol löste und die Lösung erkalten liess. Das Salz scheidet sich alsbald ab und ist in Alkohol sowie in Wasser sehr wenig löslich.

Versucht man durch Kochen von 1 Molekül kohlensaurer Kali mit 2 Molekülen Nitrosäure und Hinzufügen von Alkohol das entsprechende Kali- oder Natronsalz darzustellen, so verhält sich die Flüssigkeit zwar ganz wie eine Lösung des Einfach-Kali- oder Natronsalzes, aber dies zersetzt sich sehr rasch sowohl beim Abdampfen wie auch bei Zusatz von Wasser. Es scheidet sich freie Nitrosäure ab und die dunkelbraune Flüssigkeit enthält nun ein Salz der zweiten Reihe gelöst.

Was die Verbindungen von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{M}'_2(\text{NO}_2)\text{O}_3$ anbelangt, so sind diese sehr beständig, aber oft ziemlich schwer krystallisiert zu erhalten. Das Kali- und Natronsalz stellt man am besten dar, indem man die

Nitrosäure in einem geringen Ueberschuss von kaustischem Alkali löst und die Lösung an der Luft verdunsten lässt. Man erhält so allmählich das Kalisalz $C_{17}H_{19}Na_2(NO_2)O_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$ in dunkelrothen Nadeln, mit grünem, metallischem Schein, und das Natronsalz $C_{17}H_{19}Na_2(NO_2)O_3 + 9H_2O$ in zianoberrothen Blättchen.

Das Zweifach-Ammonsalz $C_{17}H_{19}(NH_4)_2(NO_2)O_3 + 4H_2O$ entsteht, wenn man die Nitrosäure in überschüssigem, ganz concentrirtem, heissem Ammoniakwasser löst. Beim Erkalten scheiden sich allmählich granatrote Krystalle ab, die sehr unbeständig sind; in gelinder Wärme verlieren sie Ammoniak und Wasser und verwandeln sich in Mononitropodocarsäure.

Von den übrigen mononitropodocarsauren Salzen zeichnen sich besonders das Baryt-, Strontian- und Kalksalz durch ihre prächtige Farbe und Metallglanz aus. Man erhält sie sehr leicht, wenn man die Säure in überschüssigem verdünntem warmem Ammoniakwasser löst und eine heisse Lösung von neutralem Chlorbarium, Chlorstrontium oder Chlорcalcium hinzufügt. Beim Erkalten scheiden sich die nitropodocarsauren Erdalkalisalze allmählich ab, und zwar das Barytsalz wegen seiner leichten Löslichkeit langsamer als die beiden andern.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind folgende:

Das Einfach-Bariumsalz der Mononitropodocarsäure $C_{17}H_{20}Ba(NO_2)O_3$ krystallisiert je nach Umständen mit drei oder sieben Molekülen Wasser. Im ersten Falle ist es ein carminrothes Pulver, wenn die Abscheidung aus der Lösung rasch stattgefunden hat, oder ein Haufwerk von kaffeebraunen Krystallen, wenn sie eine langsame gewesen ist. Im zweiten Falle besteht es aus prächtigen rothen Nadeln, welche ein wenig an die Chromsäure erinnern, jedoch nicht ganz den starken Metallglanz besitzen. Mische man gänz concentrirte Lösungen von mononitropodocarsaurem Ammon und Chlorbarium, so entsteht sofort eine blutrothe Färbung und Trübung, und es setzen sich mikroskopische Krystalle eines Salzes mit $3H_2O$ ab.

Das Einfach-Strontiumsalz der Mononitropodocarsäure bildet zimmtbraune Nadeln, deren Zusammensetzung ich nicht näher bestimmt habe.

Das entsprechende Kalksalz $C_{17}H_{19}Ca(NO_2)O_3 + 4H_2O$ ist ein prächtiges, orangerothes Salz mit grünlichem Metallglanz. Es löst sich sehr schwer in Wasser.

Die Salze der schweren Metalle erhält man durch doppelte Zersetzung von neutralen Metallsalzen mit einem neutralen Nitropodocarsalz. Es sind amorphe oder kristallinische Niederschläge, im allgemeinen fast ganz unlöslich in Wasser.

7. Dinitropodocarsäure $C_{12}H_{20}(NO_2)_2O_3$.

Die Dinitropodocarsäure, deren Darstellung ich oben beschrieben habe, krystallisiert ähnlich wie Ferrocyanokalium, aber wahrscheinlich im rhombischen System. Die Krystalle lassen sich nicht direct messen, es scheinen jedoch Combinationen eines rhombischen Octaeders zu sein mit einem sehr stumpfen Winkel und der Geradendfläche oP.

Dies Krystalle sind schmutzig gelb gefärbt; sie sind in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Dinitropodocarsäure schmilzt bei 263° . Sie ist ziemlich empfindlich gegen Licht; die directen Sonnenstrahlen verwandeln die gelbe Farbe der Krystalle sehr rasch in eine braune.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

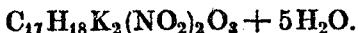
- I 0,4287 Grm. Substanz gaben 0,8761 Grm. CO_2 und 0,2186 Grm. H_2O .
- II 0,2148 Grm. Substanz gaben 0,4440 Grm. CO_2 und 0,1130 Grm. H_2O .
- III 0,2126 Grm. Substanz gaben 0,4354 Grm. CO_2 und 0,1076 Grm. H_2O .
- IV 0,8016 Grm. Substanz gaben 53 Cc. N feucht gemessen bei $12,7^\circ$.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I	II	III	IV
C	56,0	55,7	56,3	55,9	—
H	5,6	5,7	5,9	5,6	—
N	7,3	—	—	—	7,9
O	31,1	—	—	—	—
	100,0				

Zur Analyse III nahm ich ein Product, welches ich durch Kochen einer Lösung der Sulfopodocarsäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten hatte. Zu den Analysen I, II, IV verwandte ich die direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf reine Podocarsäure dargestellte Säure.

8. Salze der Dinitropodocarsäure.

Die Salze der Dinitropodocarsäure gleichen in vielen Beziehungen denen der Mononitropodocarsäure, und ich habe deshalb nur wenige untersucht, nämlich das Zweifach-Kali-, das Einfach-Baryt und das Zweifach-Silbersalz. Das erste löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber schwer krystallisirbar. Bei der freiwilligen Verdunstung seiner Lösung erhält man dies Salz in undeutlich krystallinischen Massen von carminrother Farbe mit grünem metallischem Anflug. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Das Silbersalz, erhalten durch doppelte Zersetzung, hat die Zusammensetzung: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Ag}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ und bildet orangerothe, in Wasser fast unlösliche Flocken.

Wichtiger ist das schon erwähnte Monobarytsalz der Dinitropodocarsäure. Diese für die Dinitrosäure sehr charakteristische Verbindung erhält man leicht, wenn man Dinitropodocarsäure in überschüssigem Ammoniakwasser löst und eine Lösung von neutralem Chlorbarium hinzufügt. Sind die Lösungen nicht zu concentrirt, so setzen sich nach einigen Minuten prächtige braunrothe Krystallblättchen mit metallischem Glanz ab, die im Uebrigen dem citronsauren Eisen gleichen. Diese Krystalle besitzen, wie die des Herapathits, ein ausgezeich-

netes Polarisationsvermögen. Dünne Blättchen zeigen unter dem Mikroskop eine hellrothe Färbung; kreuzen sich zwei derselben in einer bestimmten Richtung, so erscheint die Stelle, wo sie sich decken, als ein dunkelrother Fleck.

Beim ersten Blick scheinen die Krystallblättchen zum tetragonalen System zu gehören, bei näherer Betrachtung sieht man jedoch, dass die Winkel nicht genau rechte sind; sie krystallisiren wahrscheinlich rhombisch. Sie lösen sich wenig in Wasser und Alkohol, selbst wenn man zum Sieden erhitzt.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

- I 0,5991 Grm. verloren beim Trocknen bei 130° 0,0616 Grm. Wasser und gaben 0,2405 Grm. SO_4Ba .
 II 0,3996 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei weiterem Erwärmen auf 130° 0,0128 Grm. Wasser.
 III 0,4093 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali 0,5496 Grm. CO_2 und 0,1330 Grm. H_2O .

Berechnet: Gefunden:

		I	II	III
4 H_2O	12,6	12,8	—	—
Ba	23,9	23,6	—	—
1 H_2O	3,5	—	3,2	—
C	39,5	—	—	39,6
H	3,9	—	—	3,6

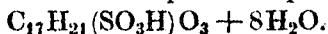
9. Sulfoderivate der Podocarpsäure.

Aus meinen bisherigen Mittheilungen über die Nitroderivate der Podocarpsäure könnte man schliessen, dass sich auch zwei Sulfosäuren daraus ableiten lassen. Trotzdem konnte ich bis jetzt nur die Monosulfopodocarpsäure darstellen. Diese Verbindung entsteht, wenn trockne Podocarpsäure mit einer zu ihrer Lösung hinreichenden Menge englischer Schwefelsäure gänzlich erwärmt wird (auf ca. 60°). Man vermeidet zweckmässig eine Temperaturerhöhung, da sich sonst die Masse ziemlich stark fürt und die Darstellung der reinen Salze erschwert wird. Dass die Bildung von schwefliger Säure möglichst vermieden werden muss, brauche ich wohl kaum zu be-

merken. Hat man ziemlich lange erwärmt und behandelt dann mit Wasser, so entsteht fast vollständige Lösung, nachdem eine geringe Menge zuerst einen weissen zähen Niederschlag hervorgebracht hat; dieser besteht aus der Sulfosäure, welche in concentrirter Schwefelsäure und in Wasser löslich, in einem bestimmten Gemenge beider Flüssigkeiten dagegen unlöslich ist. Die mit Wasser verdünnte Masse ist gewöhrlich gelbgrün und schwach fluorescirend; zuweilen habe ich jedoch auch gefunden, dass Lösungen so prächtig fluorescirenen wie kaum eine andere Substanz, bald smaragdgrün, bald roth, bald dunkelblau schillernd.

Um reine Sulfosäure darzustellen, sättigt man die Lösung mit Baryt, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Bei einer bestimmten Concentration erhält man ein schön krystallisiertes Barytsalz, aus welchem man die Sulfosäure durch Zersetzung mit einer genau ausreichenden Menge Schwefelsäure wieder gewinnen kann.

10. Monosulfopodocarpsäure.



Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Sulfosäure ist farblos und nicht fluorescirend. Bei vorsichtigem Verdampfen zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator, erhält man sie als eine amorphe, weiche, wachsartige, aber vollständig trockne Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist.

Eine der bemerkenswerthesten Eigenschaften der Monosulfosäure ist die, dass sie mit Leichtigkeit sogar durch verdünnte Salpetersäure unter Bildung von Dinitropodocarpsäure zersetzt wird. Kaum 1 Mgrm. Sulfosäure, in 3—4 Cbc. Wasser gelöst, giebt beim Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,2 sp. G. noch einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag von Dinitropodocarpsäure.

Umgekehrt können geringe Mengen Salpetersäure durch eine Sulfopodocarpsäurelösung nachgewiesen werden, besonders wenn die zu untersuchende Flüssigkeit vorher mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt wird. Ich fand,

dass die Reaction noch bei Lösungen von 1:1000 bis 1:1500 zu erkennen ist.

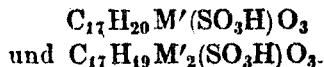
Die Formel der unter dem Exsiccator getrockneten Säure leitete ich aus folgender Analyse ab:

0,9460 Grm. Substanz verloren bei 125° 0,2710 Grm. an Gewicht.

	Berechnet:	Gefunden:
8 H ₂ O	28,9	28,7.

11. Salze der Monosulfopodocarpsäure.

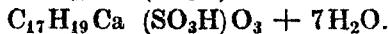
Die Monosulfopodocarpsäure bildet zwei Reihen von Salzen, entsprechend den Formeln:



Von der ersten Reihe habe ich nur das Barytsalz untersucht; man erhält dasselbe, wenn man zum Barytsalz der zweiten Reihe Essigsäure zusetzt. Es bildet kleine weisse, in Wasser schwer lösliche Krystalle von der Formel:



Die Verbindungen der zweiten Reihe sind sehr beständig, lösen sich leicht in Wasser und krystallisiren schön. Ich habe das Natron-, Baryt- und Kalksalz genauer untersucht, deren Zusammensetzung folgende Formeln angeben:



Das Natronsalz krystallisiert in kleinen Rosetten, das Kalk- und Barytsalz in Blättchen.

Von der letzten Verbindung machte ich eine vollständige Analyse, um die Formel der freien Säure zu controliren.

I 1,0108 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 125° 0,2276 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen und vorsichtigem Behandeln mit Schwefelsäure 0,3576 Grm. BaSO₄.

- II 0,6285 Grm. verloren beim Trocknen bei 125° 0,1395 Grm. H_2O . Das Salz wurde wieder in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt; die Lösung der Na-tionsalze wurde filtrirt und eingedampft und im geglühten Rückstande der Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt; dieser betrug 0,2233 Grm.
 III 0,2950 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,4484 Grm. CO_2 und 0,1166 Grm. H_2O .

Berechnet: Gefunden:

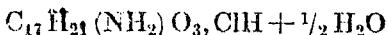
		I	II	III
$8H_2O$	22,7	22,5	22,4	—
Ba	21,6	20,8	—	—
S	5,0	—	4,9	—
getrocknetes Salz.				
C	41,5	—	—	41,5
H	4,1	—	—	4,4

12. Amidoderivate der Podocarpsäure.

Kocht man die alkoholische Lösung der beiden Nitrosubstitutionsprodukte der Podocarpsäure mit Zinn und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so tritt leicht Reduction ein und es bilden sich unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit Verbindungen der entsprechenden Amiododerivate mit Salzsäure. Fällt man dann das Zinn als Schwefelzinn und dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, so erhält man beim Erkalten diese Chlorhydrate in nadelförmigen Krystallen, welche sich besonders leicht bei überschüssiger Salzsäure absetzen und durch wiederholtes Umkrystallisiren farblos erhalten werden können. Diese Chlorhydrate lassen sich leicht spalten, wenn man zu ihrer alkoholischen Lösung frisch gefälltes Silberoxyd hinzufügt; man filtrirt, entfernt das wenige gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff und fällt endlich die Amidoverbindung mit Wasser aus. Jedoch sind, wie in vielen ähnlichen Fällen, diese Amidoderivate in freiem Zustande viel weniger beständig als in Verbindung mit Salzsäure; wenigstens habe ich sie nicht vollständig weiss erhalten können. Ihre Lösungen färben sich an der Luft rasch braun und bei jedem Versuche, das Rohproduct durch Umkrystallisiren aus schwächerem Alkohol zu reinigen, nimmt es eine im-

mer dunklere Färbung an. Ich beschränkte mich deshalb darauf, eine Verbindung des Monoamids zu analysiren, die in sehr schönen weissen Nadeln krystallisiert war.

Chlorhydrat der Amidopodocarpsäure



löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser. Aus beiden Flüssigkeiten krystallisiert die Verbindung in sehr kleinen weissen Nadeln. Schöner erhält man sie, wenn man eine freie Salzsäure enthaltende wässrige Lösung bei einer Temperatur von 40—60° eindampft. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden sich allmählich prächtige lange Nadeln.

Die Analyse des so erhaltenen Körpers gab folgende Resultate:

0,2230 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 110° 0,0058 Grm. H_2O .

Der Rest, mit kohlensaurem Natron geäugt, gab 0,0970 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden
Cl	10,6	10,5
H_2O	2,7	2,6

13. Bromderivate der Podocarpsäure.

Aus meinen Mittheilungen über die Substitutionsprodukte der Podocarpsäure durch die Radikale NO_2 und SO_3H sollte man schliessen, dass man auch durch Substitution des Wasserstoffs durch Brom analoge beständige und schön krystallisirende Verbindungen erhalten müsste. Dem ist jedoch nicht so, und bis jetzt sind alte meine Versuche, eine reine gebromte Säure oder deren Salze darzustellen, vollständig gescheitert. Bei Beginn meiner Untersuchungen, ehe ich die Nitroverbindungen kennen gelernt hatte, schien mir die Darstellung der Bromderivate sehr wünschenswerth, da ich mit Hülfe derselben die Richtigkeit der der Podocarpsäure gegebenen Formel trefflich hätte kontrolliren können. Im Verlauf meiner Arbeit ist jedoch durch die zahlreichen Analysen der nitro- und sulfopodocarpsäuren Salze dies Mittel grösstentheils über-

flüssig geworden; deshalb habe ich die Untersuchung der Bromverbindungen nicht weiter fortgesetzt; ich begnüge mich, jetzt mehrere hierher gehörende Körper zu beschreiben und die Schwierigkeiten, auf die ich gestossen bin, anzudeuten.

Ich versuchte, ein Monobromiderivat darzustellen, indem ich 1 Molekül Podocarsäure mit reinem Schwefelkohlenstoff anührte und tropfenweis 2 Moleküle Brom hinzufügte. Aufangs geht die Operation sehr gut von statthen; das hineintropfende Brom wirkt sofort ein, es entweicht Bromwasserstoff und die in der Flüssigkeit suspendirte harzige Säure verschwindet allmählich, da die Bromverbindung in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Ist die Reaction beendet, so ist die Flüssigkeit fast farblos und beim Verdunsten in flachen Schalen bleibt eine umorphe, zähe weisse Masse zurück. Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper aus Alkohol krystallisiert zu erhalten. immer schieden sich zähe, klebrige Massen ab, die sich nicht untersuchen liessen und sich immer weiter zerstzten. Nach diesem Versuch glaubte ich mir aus der Darstellung eines Natronsalzes einigen Erfolg versprechen zu können. Da das podocarsaure Natron sehr schön krystallisiert, so hielt ich es nicht für unmöglich, das entsprechende bromopodocarsaure Salz gleichfalls in einer passenden Form zu bekommen. Leider täuschte mich aber meine Erwartung vollständig. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Bromopodocarsäure mit kohlensaurem Natron färbte sich die Flüssigkeit sofort roth, wurde immer dunkler und zuletzt schwarz; es schieden sich schwarze pechartige Tröpfchen ab. und beim weiteren Verdunsten an der Luft bildete sich keine krystallinische Substanz, sondern alles trocknete zu einer schwarzen amorphen Masse aus.

Ein glücklicher Zufall führte mich zu einer hierher gehörenden, prächtig krystallisirenden Verbindung, die nach ihren Reactionen und nach der Analyse nur ein Alkoholat der Aethylbromopodocarsäure sein kann.

Von der Vorstellung ausgehend, dass die oben be-

schriebene Methode der Darstellung der Bromopodocarsäure zur Bildung verschiedener Substitutionsprodukte führen könnte, modifizierte ich sie in dem Sinne, dass ich die nötige Menge beider reagirenden Körper jeden für sich in Aether löste und dann beide ätherische Lösungen schnell in einem hohen Cylinder mischte. Ein lebhaftes Aufbrausen, von der Entwicklung der Bromwasserstoff-säure herrührend, fand statt. Als dann der Aether in Glasschalen fast vollständig verdampft war (was unter beständigem Entweichen von Bromwasserstoff geschah), bildete sich eine amorphe harzige Masse. Diese wird jedoch plötzlich krystallinisch und nachdem sie vollständig ausgetrocknet und der geringe Bromüberschuss verjagt ist, war das Product schneeweiss und sah ganz aus wie ein reiner und homogener Körper.

Aus der Lösung dieses weissen Körpers in 70 prtg. Alkohol schieden sich allmählich sehr schöne kleine klino-ädrische Krystalle ab, bestehend aus einer Verbindung der Aethylbromopodocarsäure mit Alkohol.

Ich konnte mir die Bildung dieses Körpers in einer ätherischen Lösung unter den gegebenen Umständen nur dadurch erklären, dass ich annahm, der angewandte Aether habe Alkohol enthalten. Er ist übrigens merkwürdiger Weise kein neutraler Aethyläther, sondern Aethylbromopodocarsäure und diese scheint grosse Neigung zu haben, sich mit Alkohol zu verbinden. Ich überzeugte mich, dass das Alkoholat viel leichter entsteht, wenn man zur ätherischen Lösung der Podocarsäure ein wenig absoluten Alkohol zusetzt, ehe man die ätherische Bromlösung hingießt.

Dass ich hier allerdings ein Alkoholat vor mir hatte, schloss ich nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus folgenden Thatsachen:

Erwärmst man die feste krystallinische Verbindung im Wasserbade, so schmilzt sie zu einer dicken, farblosen Flüssigkeit, welche sich beim Hin- und Herbewegen unter schwacher Gasentwicklung allmählich in eine feste weisse Masse verwandelt. Der ursprüngliche Körper hat dann

ungefähr 11 p.C. an Gewicht verloren. Nimmt man diesen Versuch in grösserem Massstabe in einer Retorte vor, so sieht man sich Alkoholdämpfe im Halse des Apparats verdichten; und destillirt man einige Gramme von der festen Verbindung, so erhält man genug Flüssigkeit, um sie als fast reinen Alkohol nachweisen zu können. Sie besitzt in der That seine physikalischen Eigenschaften (Geruch, Siedepunkt etc.), mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, giebt durch Oxydation mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure leicht Aldehyd u. s. w.

Alkoholat der Aethylbromopodocarsäure.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I 0,9556 Grm., im Wasserbade erhitzt, verloren allmählich 0,1070 Grm. Alkohol.
- II 0,9500 Grm. verloren im Wasserbade 0,104 Grm.
- III Der Rückstand von Versuch I, mit überschüssiger Soda-lösung verseift, eingedampft und geäugt gab 0,4234 Grm. Ag Br.
- IV 0,4673 Grm. Substanz auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,2064 Grm. Ag Br.
- V 0,3707 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,8007 Grm. CO₂ und 0,2343 Grm. H₂O.
- VI 0,2781 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,6006 Grm. CO₂ und 0,1760 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.					
		I	II	III	IV	V	VI
I Mol. C ₂ H ₆ O	10,8	11,2	10,9	—	—	—	—
C	59,0	—	—	—	—	58,9	58,9
H	7,3	—	—	—	—	7,0	7,3
Br	18,7	—	—	18,4	18,4	—	—

Aethylbromopodocarsäure



Diese Verbindung bleibt beim Erwärmen des so eben beschriebenen Alkoholats auf 100° als weisses krystallinisches Pulver zurück. Sie schmilzt bei 158°, ist in Alkohol

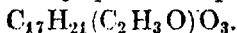
und Chloroform löslich und bildet Salze, welche aus wässriger Lösung nicht krystallisiren, sondern zu einer **amorphen** gelatinösen Masse austrocknen.

I 0,2510 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,5595 Grm. CO_2 und 0,1457 Grm. H_2O .

II 0,3010 Grm. mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eingedampft und gegläut, gaben 0,1525 Grm. AgBr .

	Berechnet.	Gefunden.
C	59,9	60,7
H	6,6	6,5
Br	21,0	21,6

14. Acetyl podocarpsäure.



Um die Existenz eines nicht zum Carboxyl gehörenden Radikals OH in der Podocarpsäure besser nachzuweisen, liess ich auf dieselbe Acetylchlorid einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Körper nicht auf einander ein, aber in der Siedhitze bildet sich ein acetylirtes Product, was man daran erkennen kann, dass die anfangs ungelöste harzige Säure in der Flüssigkeit unter Salzsäureentwicklung verschwindet und sich beim Erkalten nicht wieder daraus abscheidet. Hat man eine Stunde lang gekocht, und ist der Ueberschuss von Acetylchlorid fast ganz verjagt, so entsteht auf Zusatz von Wasser ein weisser Niederschlag, der anfangs weich, allmählich durch Kneten mit Wasser brüchig wird, und dann ziemlich frei von Acetylchlorid ist. Durch Auflösen in verdünntem Alkohol kann man ihn zum Krystallisiren bringen, wenn auch viel schwieriger als Podocarpsäure. Ehe sich die Krystalle bilden, wird die Flüssigkeit gewöhnlich trübe und an den Gefässwänden setzt sich ein halbflüssiger zäher Körper ab, der sich jedoch allmählich in ein Haufwerk von sehr kleinen weissen Krystallnadeln umsetzt. Das ist die Monoacetyl podocarpsäure. Die Krystalle besitzen einen schwachen unangenehmen Geruch, welcher an den des Essigsäureanhydrids erinnert. Bei 100° fangen sie an, wieder weich zu werden und bei höherer Temperatur nehmen sie all-

mählich eine butterartige Consistenz an, bis sie gegen 152° ganz schmelzen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem amorphen durchsichtigen Harz.

Die Analyse des Acetyl derivats gab folgende Resultate:

0,1921 Grm. Substanz gaben 0,5063 Grm. CO_2 und 0,1349 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
C	72,2	71,8
H	7,6	7,8

Die Menge des in der Säure enthaltenen Acetyls bestimmte ich nach folgender von Schiff angegebenen Methode:

Eine gewogene Menge des Acetyl derivats wurde mehrere Stunden mit einem Ueberschuss titrirter Kalilauge auf 100° erhitzt, darauf zur Flüssigkeit eine bekannte Menge titrirter Salzsäure zugesetzt, der entstandene Niederschlag, regenerirte Podocarsäure, abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen und die gesammelten Filtrate mit Kalilauge zurücktitriert.

Da durch Kochen mit Kalilauge Essigsäure entsteht und ferner durch die Salzsäure die Podocarsäure als vollständig unlöslicher Körper gefällt wird, so ist die Bestimmung des Acetyls auf diese Weise eine sehr genaue.

Ich gebe hier das Resultat von mehreren in dieser Weise angestellten Versuchen:

I. Ich nahm 0,7824 Grm. Acetyl podocarsäure, fügte 60 Cc. Halbnormallauge hinzu und nach dem Kochen 60 Cc. halbnormale Salzsäure; zum Zurücktitriren gebrauchte ich 4,5 Cc. Halbnormallauge.

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	0,106 Grm.	0,097 Grm.

II. Ich nahm 1,690 Grm. Acetyl podocarsäure, fügte 80 Cc. Halbnormallauge hinzu und nach dem Kochen 80 Cc. halbnormale Salzsäure; zum Zurücktitriren gebrauchte ich 10,3 Cc. Halbnormallauge.

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	0,229	0,221.

Zweite Abtheilung.

Ueber die Constitution der Podocarsäure.

Die Resultate obiger Untersuchungen über die Podocarsäure und einige ihrer Verbindungen sind folgende:

1) Die Podocarsäure gehört zu den sogenannten Oxysäuren; von den drei Atomen Sauerstoff, welche sie enthält, sind zwei in einer Carboxyl-, das dritte in einer Hydroxylgruppe enthalten.

2) Die Podocarsäure bildet drei Reihen Salze nach folgenden Formeln:

- 1) $C_{17}H_{21}M'_{1}O_3$.
- 2) $C_{17}H_{20}M'_{2}O_3$.
- 3) $C_{17}H_{21}M'_{3}O_3 + C_{17}H_{22}O_3$.

Die Salze der ersten Reihe, in denen der Carboxylwasserstoff substituirt ist, könnte man die normalen nennen.

Die der zweiten haben mehr den Charakter von basischen Verbindungen. Sie lassen sich nicht durch Vereinigung der fixen Alkalien mit Podocarsäure darstellen; man erhält aber leicht entsprechende basische Salze durch Einführung zweiwerthiger Metalle, welche dann ebensowohl den Wasserstoff des Hydroxyls als den des Carboxyls substituiren.

Die Salze der dritten Reihe sind ohne Zweifel als saure Salze zu betrachten.

3) Durch Einführung der Radikale NO_2 und SO_3H wird der Charakter der Podocarsäure insofern geändert, als sie dadurch mehr die Eigenschaften einer zweibasischen als einer einbasischen Säure erhält. Die beiden nitrirten und die Monosulfosäure bilden nämlich besonders leicht Salze, in denen zwei Atome Wasserstoff durch Metalle (selbst durch Kalium und Natrium) ersetzt sind.

4) Die Podocarsäure gehört zu den sogenannten aromatischen Körpern, was hauptsächlich daraus hervorgeht, dass ein Theil des Wasserstoffs äusserst leicht durch die Radikale NO_2 und SO_3H ersetzt werden kann.

So wichtig diese Resultate auch sein mögen, so führen sie uns doch nicht sehr weit; es bleibt noch der schwierigste Theil unserer Aufgabe ungelöst, nämlich der, über die Art der Gruppierung der Elemente in der Podocarsäure Rechenschaft zu geben und ihr die richtige Stelle in der Reihe der aromatischen Verbindungen anzuweisen.

Ich suchte auf verschiedenen Wegen die hierzu nöthigen Thatsachen zu gewinnen.

Bei der Darstellung der Sulfopodocarsäure überraschte es mich, dass die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die harzige Säure entstandene Masse durch Verdünnen mit Wasser deutlich nach Valeriansäure roch.

Ich glaubte deshalb, die Harzsäure enthielte die Gruppe Valeryl, und meine ersten Versuche gingen dahin, aus derselben durch Erwärmung mit Schwefelsäure oder Salzsäure von verschiedener Concentration neben andern Körpern ein Molekül Valeriansäure abzuscheiden. Aber diese Versuche blieben vollständig resultatlos; es geht im Gegentheil hinreichend sicher daraus hervor, was ich später noch ausführlich besprechen werde, dass das Radikal Valeryl an der Constitution der Podocarsäure nicht betheiligt ist.

Das Freiwerden einer Spur Valeriansäure oder einer ähnlich riechenden Substanz konnte ich mir nur erklären, indem ich annahm

1) dass die angewandte Podocarsäure noch eine sehr geringe Menge einer flüchtigen fetten Säure enthielt, welche hartnäckig an dem feinen Krystallpulver festhaftete, herrührend aus dem faulen oder wurrastichigen Holze, mit dem das Podocarpharz innig gemengt war; oder

2) dass unter Einwirkung der Schwefelsäure sich etwas Tetrahydrobenzoësäure sich bildete, dessen Geruch nach Hermann (Ann. Chem. Pharm. 132, 80) an den der Valeriansäure erinnert. Weiterhin werde ich nachweisen, dass die Podocarsäure ein zusammengesetzter aromatischer Körper ist, und dass nach ihrer wahrscheinlichen Constitution die Bildung von Tetrahydrobenzoësäure durch Einwirkung von Schwefelsäure nicht ganz unwahrscheinlich ist.

Nachdem ich also durch Erwärmung der Podocarsäure

416 Oudemans: Ueber die Podocarpsäure.

mit Salzsäure und Schwefelsäure nicht zum Ziel gelangt war, versuchte ich die Destillation mit Zinkstaub, um möglicherweise den aromatischen Kohlenwasserstoff aufzufinden, welcher den Kern in diesem zusammengesetzten Körper bildet.

Auch dieser Versuch führte, obgleich er die Existenz eines aromatischen Kerns bestätigte, nicht zur Lösung der Frage.

Endlich nahm ich meine Zuflucht zur trocknen Destillation des podocarpsauren Kalks. Hierbei hatte ich mehr Glück: bei der Untersuchung des erhaltenen Theers gelang es mir, das erwünschte Ziel zu erreichen.

Damit wir einige Reactionen, die uns später beschäftigen werden, besser verstehen, ist es zweckmässig, einen Augenblick bei dem Product der Destillation von Podocarpsäure mit Zinkstaub stehen zu bleiben; nachher werde ich dann die Resultate des entscheidenden Versuchs ausführlich erörtern.

1. Destillation der Podocarpsäure mit Zinkstaub.

Methanthren $C_{15}H_{12}$.

1 Theil reine Podocarpsäure wurde in einem Porcellanmörser mit 20—25 Theilen Zinkstaub zerrieben und das Gemenge in 4—5 Decim. lange Röhren von böhmischem Glas gebracht, welche an einem Ende zugeschmolzen waren. Die Röhren wurden nur halb gefüllt, ungefähr 1 Decim. von der Mündung setzte ich einen dichten Amianthpfropfen, vertheilte dann durch gelindes Anstossen der horizontal gehaltenen Röhre das Gemenge gleichmässig in dem durch den Pfropfen isolirten Theile und erhielt so einen ziemlich beträchtlichen freien Raum über dem gepulverten Gemisch. Die Röhren wurden hierauf mit dem verschlossenen Ende in einen Glaser'schen Analysenofen gebracht, so dass die offenen und leeren Enden herausragten. Auf der entgegengesetzten Seite wurde der Ofen durch Holzklotze ein wenig gehoben und endlich um die Oeffnung einer

jeden Röhre lose ein Glaskolben horizontal befestigt. Nun begann die Destillation, anfangs bei gelinder Wärme, die ich immer mehr steigerte, bis das Destillat schwarz überging; in diesem Augenblicke war auch die Operation gewöhnlich beendet und es sammelten sich nur noch wenige Tropfen eines sehr dicken schwarzen Theers in dem vordern Theil der Röhre.

Die Eigenschaften des erhaltenen Theers hängen sehr von der Temperatur ab. Ist diese nicht zu hoch gewesen, so hat man in der Vorlage, besonders zu Anfang, eine fast farblose Masse von dicker öliger Consistenz, die allmählich fast ganz fest wird. War die richtige Temperatur überschritten, so ist der Theer gelb, orangeroth oder braun, gegen Ende sehr dick und enthält verhältnissmäßig wenig von der eben erwähnten festen Substanz. In allen Fällen lässt sich aus dem Theer ein Kohlenwasserstoff mit sehr hoher Siedetemperatur gewinnen, welcher die Zusammensetzung des Methylanthracens und von mir vorläufig den Namen Methanthren¹⁾ bekommen hat, und zwar auf folgende Weise:

Man löst den rohen Theer in möglichst wenig kochendem Alkohol und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich eine gelbbraune, zuweilen hellgelbe Masse in Krystalkörnern ab, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur sehr schwierig reinigen lässt, durch vorsichtiges Sublimiren jedoch sehr leicht. Ich wandte zum Erwärmen der rohen Masse ein Oelbad an, dessen Temperatur ich zwischen 100 und 130° erhielt. Ein cylindrisches Krystallisationsgefäß, dessen Boden ich mit dem Rohprodukte bedeckte, tauchte ich einige Mm. tief ins Oelbad ein und bedeckte es mit einer Glassplatte. Die Sublimation geht sehr langsam vor sich; der Körper setzt sich auf der Innenwand des Cylinders und

¹⁾ In meiner holländischen Originalabhandlung habe ich diesen Kohlenwasserstoff Methylanthracen genannt; diese Bezeichnung scheint mir jedoch ein wenig verfrüht, deshalb habe ich sie hier durch Methanthren ersetzt. Ebenso halte ich es für besser, den Namen Methylantracol, welchen ich in meiner Originalarbeit einer Verbindung $C_{15}H_{12}O$ gab, in Methanthrol umzuändern.

auf der Glasplatte ab, zum Theil in Krystallblättchen, zum Theil als zusammenhängende krystallinische Kruste, die man durch Abkratzen loslösen kann. Durch Umkristallisiren aus Alkohol und nochmaliges Sublimiren erhält man einen weissen, vollständig reinen Körper.

Dieser Körper ist ein Kohlenwasserstoff, der bei 177° schmilzt und über 360° siedet. Im Zustande vollkommener Reinheit fluorescirt er violett, ähnlich dem reinen Anthracen. Er löst sich leicht in kochendem, weniger in kaltem Alkohol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Bei seiner Schmelztemperatur stösst er ziemlich reichliche Dämpfe aus und verbreitet einen eigenthümlichen, unangenehmen, etwas an geschmolzenen Asphalt erinnernden Geruch.

Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffs gab folgende Resultate:

- I 0,1519 Grm. Substanz gaben 0,5199 Grm. CO_2 und 0,0925 Grm. H_2O .
 II 0,1326 Grm. Substanz gaben 0,4555 Grm. CO_2 und 0,0753 Grm. H_2O .
 III 0,1435 Grm. Substanz gaben 0,4926 Grm. CO_2 und 0,0830 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I	II	III
C_{15}	93,7	93,3	93,7	93,6
H_{12}	6,3	6,8	6,3	6,4
	100,0	100,1	100,0	100,0

Zu den Analysen II und III verwandte ich ein sehr reines, zu I ein etwas gefärbtes und unreines Product.

Die angeführten Zahlen passen zu sehr verschiedenen Formeln; ich wählte die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$, welche nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Körpers die wahrscheinlichste ist.

Um die Formel des Kohlenwasserstoffs festzustellen, versuchte ich, eine Bromverbindung darzustellen, ich erhielt jedoch nur dicke, zähe Massen, die ich durchaus nicht für rein halten und nicht zur Analyse verwenden konnte. Ebensowenig gelang es mir, Nitrosubstitutions-

producte krystallinisch zu erhalten. Selbst ziemlich stark verdünnte Salpetersäure greift den Kohlenwasserstoff in der Wärme an, aber die Lösungen des entstandenen bräunlichen Körpers in verschiedenen Flüssigkeiten hinterliessen beim Erkalten oder Verdunsten nur amorphe, theerartige Massen, offenbar Gemenge verschiedener Körper.

Dagegen lässt sich leicht eine solche Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure darstellen. Man lässt zu diesem Zweck ungefähr 4 Theile des Kohlenwasserstoffs und etwas mehr als 5 Theile Pikrinsäure in wenig kochendem Alkohol und lässt erkalten. Es scheiden sich sehr schnell kleine zarte orangerothe Krystallnadeln ab, welche in feuchtem Zustande sublimirtem Alizarin ähnlich sind, dagegen auf Papier getrocknet einen Stich ins Gelb-braun haben. Diese Verbindung entsteht nur, wenn die Menge des Alkohols, in welchem die beiden Körper sich vereinigen sollen, nicht zu gross ist; sonst bilden sich Krystalle des Kohlenwasserstoffs, und erst später, nachdem der Alkohol zum Theil verdampft ist, erscheinen die orangerothen Nadeln jener Verbindung. Wird die warme concentrirte Lösung dieser letztern mit Alkohol verdünnt, so geht die orangerothe Farbe sofort in eine citrongelbe über, ein Beweis, dass sich die Verbindung gespalten hat. Der Kohlenwasserstoff verhält sich also zu der Pikrinsäure genau wie Anthracen und Fluoren (Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 12, 183, 215, 225).

Das pikrinsaure Methanthren schmilzt bei 117°, also bei derselben Temperatur, wie das Methanthren selbst.

Zur Analyse des Pikrats erwärme ich eine gewogene Menge gelinde mit verdünntem Ammoniak, bis die orangerothe Farbe des Körpers ganz verschwunden war; die Flüssigkeit wurde filtrirt, der Kohlenwasserstoff davon getrennt und ausgewaschen, bis er rein weiss war. Darauf wurde das Filter getrocknet, anfangs an der Luft auf Filtrirpapier, dann 24 Stunden unter dem Exsiccator. Das voluminöse Pulver (des Kohlenwasserstoffs) konnte ich darauf fast ohne Verlust in eine tarirte Platinschale bringen. Auf dem Filter war keine wägbare Menge der Verbindung

zurückgeblieben, wovon ich mich überzeugte, indem ich es mit Schwefelkohlenstoff behandelte und diesen an der Luft verdunsten liess.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

I 0,289 Grm. pikrinsaures Salz gaben 0,1309 Grm. Kohlenwasserstoff.

II 0,432 Grm. pikrinsaures Salz gaben 0,1961 Grm. Kohlenwasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
$C_{15}H_{12} + C_6H_3(NO_3)_3O$	45,6	45,3 45,4

Kocht man Methanthren mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so bildet sich sehr langsam eine aromatische Säure, wahrscheinlich $C_{15}H_{10}O_2$. Da ich nur sehr wenig $C_{15}H_{12}$ besass so habe ich die Oxydation des Methanthrens mit kleinen Mengen nur so weit verfolgt, dass ich die Bildung einer organischen Säure qualitativ nachweisen konnte.

Zu diesem Zwecke schüttelte ich das filtrirte und erkalte Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit Aether und liess die ätherische Lösung verdunsten. Es blieb ein gelblicher Rückstand, der sich, mit einigen Tropfen kohlensaurem Natron erwärmt, nur theilweise löste. Die filtrirte Lösung des Natronsalzes zersetze sich mit Essigsäure, es fielen blassgelbe Flocken nieder, welche auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, in Alkohol leicht löslich waren und sauer reagirten. Die alkoholische Lösung liess beim Verdunsten auf einem Uhrglase einen weissen, deutlich krystallinischen Rückstand, der sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in verdünntem kohlensaurem Natron löste.

Ein wichtigeres Resultat als dieses erhielt ich, indem ich eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit heisser Chromsäure oxydirte. Bei dieser Operation bildet sich sehr leicht ein orangerothes Chinon. Man setzt zur kochenden essigsauren Lösung allmählich Chromsäure, bis sie eine gelbliche grüne Farbe angenommen hat, und fügt

Wasser hinzu; das Chinon scheidet sich dann in orangerothen Flocken ab. Den ausgewaschenen Niederschlag löste ich in 70 prtg. Alkohol, um ihn zum Krystallisiren zu bringen, und die kleinen Krystalle wusch ich mehrere Male mit Aether aus um sie von möglichen Spuren der Säure $C_{15}H_{10}O_2$ oder von verändertem Methanthren zu befreien, denn das Chinon selbst ist nur sehr wenig in Aether löslich.

Auf diese Weise erhielt ich das Chinon als feines Krystallpulver von orangerother Farbe, ähnlich dem Schwefelcadmium. Unter dem Mikroskop erkennt man dieses Pulver als ein Haufwerk von sehr schönen, gelben, rhombischen Lamellen.

Die geringe Menge Substanz, die ich besass, verwandte ich zum grossen Theil zu einer Elementaranalyse, hauptsächlich aus dem Grunde, um den Wasserstoff mit grösster Genauigkeit zu bestimmen, denn auf diese Weise konnte ich entscheiden, ob die rothe Verbindung ein Methanthrachinon sei oder vielmehr ein noch unbekanntes Anthrachinon. Diese letztere Annahme schien mir die wahrscheinlichere zu sein, da man erwarten kann, dass sich bei der Oxydation des Methylanthracen. Anthracenkohlensäure bildet, und dass dieser Körper nach Graebe und Liebermann (Ann. Chem. Pharm. 160, 124) Anthrachinon giebt, wenn man ihn in essigsaurer Lösung mit CrO_3 oxydirt.

Die Analyse zeigte jedoch dass ich wirklich ein Methanthrachinon erhalten hatte.

0,1997 Grm. Substanz gaben 0,4134 Grm. CO_2 und 0,0591 Grm. H_2O .

Berechnet:		Gefunden:
$C_{14}H_8O_2$	$C_{15}H_{10}O_2$	
C 80,8	81,1	81,1
H 3,8	4,5	4,7
O 15,4	14,4	—
100,0	100,0	

Man sieht also, dass, wenn man $C_{15}H_{12}$ in Essigsäure löst und mit CrO_3 behandelt, die Gruppe CH_3 nicht angegriffen wird, und dass die Oxydation nach folgender Gleichung stattfindet:



Das Methanthrachinon kann als eine dem Toluchinon analoge Verbindung angesehen werden, welches zwar noch nicht selbst dargestellt ist, von dem aber Borgmann (Ann. Chem. Pharm. 152, 248) mehrere Chlorderivate erhalten hat, indem er chlorsaures Kali und Salzsäure auf das Cressol des Steinkohlentheers einwirken liess.

Das Methanthrachinon ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich, aber in Alkohol löst es sich viel leichter als Anthrachinon. Die alkoholische Lösung ist ganz ähnlich gefärbt wie eine verdünnte Lösung von saurem chromsaurem Kali. Es schmilzt bei 187° und destillirt unzersetzt bei einer etwas höhern Temperatur über.

Die wässrige Lösung von schwefliger Säure verwandelt es allmählich in weisses Hydromethanthrachinon.

2. Trockne Destillation des podocarpsauren Kalks.

Unterwirft man podocarpsauren Kalk der trocknen Destillation, so bildet sich unter gewissen Umständen ein nur wenig gefärbter und durchaus nicht unangenehm riechender Theer. Die Operation gelingt am besten, wenn man das vom Krystallwasser befreite Kalksalz in böhmischen Glasmöhren einer allmählich steigenden Temperatur aussetzt.

Um die langwierige und unangenehme Darstellung einer hinreichenden Menge des Kalksalzes zu vermeiden, glaubte ich anfangs, es genüge, ein Gemenge von Podocarpsäure und Kalk zu erhitzen. Aber der Versuch zeigte mir bald, dass auf diese Weise fast alle organische Substanz zerstört wurde, ohne eine einigermassen beträchtliche Menge flüssiges Destillat zu liefern.

Auch die Art der Zuführung der Wärme hat einen grossen Einfluss auf die Natur und die Menge des Destillats. Nähm ich Glasretorten, so zersetzen sich nur die äusseren Theile der Masse in gewünschter Weise; kupferne Retorten taugten gar nicht, denn die Temperatur war

schwer zu reguliren und ich bekam nur wenig sehr dunkel gefärbten Theer.

Endlich nahm ich meine Zuflucht zu Verbrennungs-röhren aus böhmischen Glas von mittlerer Länge (4 Dem.).

Diese Röhren füllte ich zur Hälfte mit dem trocknen Kalksalz und erhitzte sie in einem Glaser'schen Ofen, genau so wie ich es oben bei der Destillation der Harzsäure mit Zink beschrieben habe.

Wenn sich die Wärme langsam von vorn nach hinten verbreitet, so bildet sich zuerst ein hellgelbes Oel, dann geht eine dickere Flüssigkeit über, und ist die Temperatur sehr hoch gestiegen, so ist das Destillat gewöhnlich orangeroth und stark fluorescirend. Um die Körper, welche ich später besprechen werde zu erhalten, muss man die Temperatur so reguliren, dass ein möglichst farbloses Product übergeht.

Auf diese Weise zersetzte ich allmählich in einigen Wochen 150 Grm. Podocarsäure, welche mir ungefähr 90 Grm. Theer lieferten.

Lange blieben meine angestrennten Versuche, aus der rohen Masse bestimmte und constante Verbindungen auszuziehen, erfolglos. Die fractionirte Destillation nützte nur wenig, da die Dämpfe der verschiedenen in dem Theer vereinigten Körper, ungeachtet ihrer sehr weit aus einander liegenden Siedetemperatur, unter einander sehr leicht diffundirten, so dass die Temperatur von 150° allmählich bis 360° stieg, ohne irgendwo constant zu bleiben.

Ich destillirte nun den Theer in kleinen Mengen mit Wasser und setzte die Operation so lange fort, als noch Oeltropfen mit dem Wasser übergingen. Man konnte leicht bemerken, dass wenigstens zwei verschiedene organische Substanzen überdestillirten, zuerst in grösserer Menge eine sehr bewegliche Flüssigkeit, leichter als H_2O (A), dann in sehr kleiner Menge eine dickere, die in Tropfen im Wasser untersank (B). Der in der Retorte gebliebene Rückstand (C) färbte sich fortwährend dunkler und wurde immer zäher; er wurde aufgehoben und mit dem Rückstand der folgenden Operationen vereinigt.

Die Substanz B, welche bei der Destillation mit Wasser hauptsächlich gegen Ende übergegangen und schwerer war als A, besass den Geruch und noch einige andre Eigenschaften des Phenols, z. B. auch die, in wässriger Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt zu werden. Da anzunehmen war, dass die leichte Flüssigkeit A beträchtliche Mengen dieses Körpers B enthielt, so schüttelte ich sie mit Kalilauge und hob mit einer Pipette das Öl ab, welches sich allmählich wieder oben gesammelt hatte. Es hatte ungefähr ein Sechstel seines Volums verloren. In der alkalischen Lösung entstand bei Zusatz von Säure eine Trübung, von einer sich abscheidenden phenolähnlich riechenden Flüssigkeit herrührend. Alle die Flüssigkeiten vereinigte ich mit dem Product B, machte das Gemenge alkalisch und kochte, bis es nicht mehr nach dem Körper A roch. Darauf liess ich erkalten und säuerte mit Schwefelsäure an; es schieden sich ungefähr 2 Cc. einer dunkelbraunen Flüssigkeit ab, welche in Wasser untersank und wie Phenol roch. Einen Theil der von A und B getrennten wässrigen Flüssigkeiten, den ich zufällig aufgehoben hatte, schüttelte ich mit Aether, isolirte die dunkel gefärbte ätherische Schicht mit Hülfe eines Scheidetrichters und verdampfte den Aether. Ich bekam auf diese Weise noch ungefähr 2 Cc. desselben phenolartigen Körpers.

Im Ganzen hatte ich 12 Cc. vom Product A, 4 Cc. von B und 72 Cc. von C erhalten. Es dürften jedoch, da ich anfangs die oben erwähnten wässrigen Flüssigkeiten weggeschüttet hatte, einige Cc. von B mit denselben verloren gegangen sein.

Ich werde nun der Deutlichkeit wegen die bei der Behandlung der drei Producte beobachteten wichtigsten Erscheinungen besonders beschreiben.

A) Kohlenwasserstoff C_9H_{14}
(Carpen).

Die Flüssigkeit A unterwarf ich der fractionirten Destillation nach der Methode Linnemann's. Eine ganz

kleine Menge ging zwischen 147° und 155° über, die Hauptmenge dagegen zwischen 155° und 157° . Was später überging, waren nur wenige Tropfen, die einen ganz andern Geruch besassen als das Anfangsproduct.

Die bei $155-157^{\circ}$ siedende Flüssigkeit analysirte ich wie folgt.

I 0,1772 Grm. gaben 0,5694 Grm. CO_2 und 0,1809 Grm. H_2O .
 II 0,1803 „ „ 0,5788 „ CO_2 „ 0,1821 „ H_2O .

	Gefunden:	
	I	II
C	87,7	87,5
H	11,3	11,2
	99,0	98,7

Diese Zahlen ergaben ganz deutlich, dass der Körper Sauerstoff enthielt. Nimmt man nun an, dass dieser kein eigentlicher Bestandtheil der Verbindung ist, und dass er direct in dieselbe eingetreten ist, ohne andere Körper als Producte der unmittelbaren Oxydation zu bilden, so lässt sich das Verhältniss von C und H in der reinen Verbindung berechnen, indem man die Zahlen statt auf 99, auf die Summe 100 bezieht. Man findet so:

	I	II
C	88,6	88,5
H	11,4	11,5
	100,0	100,0

Ich versuchte die Verbindung mit Natrium sauerstofffrei zu erhalten, jedoch vergebens, denn verschiedene Analysen des gereinigten Products gaben Zahlen, welche mit dem oben angeführten fast identisch waren. Später stellte ich indessen eine neue Portion des Körpers dar, wobei ich den Luftzutritt möglichst zu vermeiden suchte, und unterwarf sie sofort nach der Darstellung der Analyse. Ich erhielt hier folgende Resultate:

I 0,2331 Grm. Substanz gaben 0,7521 Grm. CO_2 und 0,2517 Grm. H_2O .
 II 0,1873 Grm. Substanz gaben 0,6061 Grm. CO_2 und 0,1989 Grm. H_2O .

	Berechnet:		Gefunden:	
	C_9H_{14}	$C_{10}H_{16}$	I	II
C	88,5	98,2	88,0	88,1
H	11,5	11,8	12,0	11,8
	100,0	100,0	100,0	99,9

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den Formeln C_9H_{14} oder $C_{10}H_{16}$ überein, und zwar noch besser mit der zweiten als mit der ersten.

Um die richtige Formel zu finden, versuchte ich, ein analysirtes Bromderivat aus dem Körper darzustellen. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es mir auf folgende Weise:

Ein Moleköl C_9H_{14} — $C_{10}H_{16}$ wurde in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und 2 Atome Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, sehr langsam zugesetzt. Das Brom wird anfangs sehr lebhaft, dann langsamer absorbiert, und Bromwasserstoff geht fort. Die Flüssigkeit, die einen geringen Ueberschuss des Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} enthalten muss, lässt man an der Luft in einer flachen Schale verdunsten und erhitzt den Rückstand eine Zeit lang im Wasserbade auf 60—80°, bis eine sirupartige Masse zurückbleibt.

Diese Masse besteht aus $C_9H_{13}Br$, wie nachfolgende Analysen mit hinreichender Gewissheit beweisen:

I 0,2311 Grm. Substanz, mit CrO_4Pb verbrannt, gaben 0,4483 Grm. CO_2 und 0,1352 Grm. H_2O .

II 0,2012 Grm. Substanz gaben 0,3888 Grm. CO_2 und 0,1213 Grm. H_2O .

III 0,1634 Grm. Substanz mit CaO geglüht, gaben 0,1597 $AgBr$.

	Berechnet:		Gefunden:		
	$C_9H_{13}Br$	$C_{10}H_{15}Br$	I	II	III
C	53,7	55,8	52,9	52,7	—
H	6,5	7,0	6,5	6,7	—
Br	40,8	35,6	—	—	41,6

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{14} , dem ich der Kürze wegen vorläufig den Namen Carpen gebe, ist eine bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Sein Geruch erinnert zum Theil

an den des Terpentinöls, zum Theil an Benzol. Er absorbiert sehr begierig Sauerstoff aus der Luft, verhält sich also in dieser Beziehung wie Terpene und giebt bei der Oxydation einen amorphen harzigen Körper. Ein unangenehmer Zufall führte mich zu dieser Beobachtung. Mein ganzer Vorrath an C_9H_{14} war 22 Tage in einem schlecht verschlossenen Fläschchen aufbewahrt, und während dieser Zeit war die Flüssigkeit merklich dicker geworden. Der Rectification unterworfen begann plötzlich weit unter 155° (dem Siedepunkte der reinen Verbindung) eine reichliche Gasentwicklung, welche auch nach Entfernung der Wärmequelle noch einige Zeit fortdauerte. Ich setzte dann die Destillation fort und es blieb in der Retorte ein harziger Rückstand.

Um mich zu überzeugen, ob hier wirklich Sauerstoff absorbiert war, liess ich diesen Rückstand auf einem Uhrglase einige Tage an der Luft stehen, erwärmte ihn dann einige Stunden im Wasserbade und analysirte ihn.

Der gesammte Rückstand, welcher 0,1193 Grm. wog, gab 0,3255 Grm. CO_2 und 0,1063 Grm. H_2O . Daraus ergiebt sich:

C	74,4
H	9,9
O	15,7
	100,0

Diese Zahlen beweisen deutlich, dass eine beträchtliche Absorption von Sauerstoff stattgefunden hatte.

Nimmt man an, dass die Oxydation von C_9H_{14} analog der von $C_{10}H_{16}$ verläuft, bei welcher letztern die Sylvinin- und Pimarsäure entstehen, so kann man daraus schliessen, dass die Formel des entstandenen Harzes $C_{18}H_{26}O_2$ sei. Diese Verbindung würde dann nach der Gleichung entstehen:



analog:



Die Formel $C_{18}H_{26}O_2$ erfordert nun aber 78,8 C und 9,5 H. Nimmt man jedoch an, dass die Säure 1 Molekül

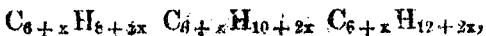
Wasser enthält, so stimmen die gefundenen Zahlen mit den aus der Formel berechneten vollständig überein.

	Berechnet:	gefunden:
C ₁₈	74,0	74,4
H ₂₈	9,6	9,9
O ₂	16,4	13,7
	100,0	100,0

Aus dem Vorhergehenden folgt also, dass der von mir dargestellte Kohlenwasserstoff C₉H₁₄ und die Terpene C₁₀H₁₆ einander sehr ähnlich sind. Nun müssen nach den neuesten Untersuchungen von Oppenheim (Ber. Berl. chem. Ges. 5, 94 und 628) das Citronenöl und Terpentinöl als Verbindungen des Cymols mit 2 Atomen Wasserstoff betrachtet werden; der Körper C₉H₁₄ ist also gleichfalls sehr wahrscheinlich ein Additionsprodukt von einem aromatischen Kohlenwasserstoff C₆H₁₂. Es würde der erste Fall eines Terpens mit 9 Atomen Kohlenstoff sein. Bis jetzt hat man solche Verbindungen noch nicht in der Natur angetroffen, aber nichts steht der Möglichkeit ihrer Existenz im Wege. Vielmehr muss man nach den Untersuchungen mehrerer Chemiker über die Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe annehmen, dass die Terpene nur besondere Fälle der Verbindungen von der allgemeinen Formel C_{6+x}H_{8+2x} sind.

C ₇ H ₁₀	Toluolterpen
C ₈ H ₁₂	Xyloterpen
C ₉ H ₁₄	Cumoterpen
C ₁₀ H ₁₆	Cymoterpen.

Im weitesten Sinne würde die Reihe dieser Verbindungen nur eine Unterabtheilung der Hauptreihe der Additionsprodukte mit folgenden Formeln sein.



wo der Werth von x nicht über 6 steigen dürfte.

Zu der letzten dieser Unterabtheilungen würde der Kohlenwasserstoff C₈H₁₆ gehören, welchen F. Wreden (Ber. berl. chem. Ges. 5, 609) durch Reduction von

Isoxylol mit Jodwasserstoffsäure erhalten hat, und welcher wie alle Terpene, auch meine Verbindung C_9H_{14} , begierig Sauerstoff absorbirt. Es wäre sehr interessant zu erforschen, ob bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} an der Luft gleichfalls ein Harz entsteht.

Gehen wir jedoch zu unserm Carpen zurück.

Die geringe Menge, welche mir nach den oben erwähnten Versuchen noch blieb, erlaubte mir nicht, die Zusammensetzung durch Oxydationsversuche in grösserem Maassstabe festzustellen. Wenn ich mir später eine grössere Menge Harz verschaffen kann, so werde ich diese Untersuchung wieder aufnehmen, und ich hoffe dann die Lücken auszufüllen. Für jetzt muss ich mich begnügen, das Resultat einiger ganz im Kleinen angestellten Versuche mitzutheilen.

Ungefähr $1\frac{1}{2}$ Cc. des Kohlenwasserstoffs mischte ich mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, erwärme 6—8 Stunden hinter einander in einem Kolben mit der Vorrichtung, dass die sich entwickelnden Dämpfe sich verdichten und die verdichtete Flüssigkeit wieder in den Kolben zurückfliessen konnte, und unterwarf hierauf den zurückbleibenden Kohlenwasserstoff der Destillation. Dann analysirte ich ihn, um mich zu überzeugen, ob vielleicht der Körper C_9H_{14} durch die Oxydation in eine Verbindung von der Formel C_9H_{12} umgewandelt sei. Das Resultat dieser Analyse war folgendes

0,2134 Grm. des trocknen Kohlenwasserstoffs gaben 0,6862 Grm. CO_2 und 0,2170 Grm. H_2O .

Berechnet:		Gefunden:
	C_9H_{14}	C_9H_{12}
C	88,5	90,0
H	11,5	10,0
	100,0	100,0
		99,0

Man sieht also, dass das Carpen mit Chromsäure erhitzt, vollständig oxydiert und nicht in eine wasserstoffärmeren Verbindung übergeführt wurde. Berechnet man die Zahlen der Analyse auf 100, so erhält man in der

That 88,6 C und 11,4 H, was vollständig mit der Formel C_9H_{14} übereinstimmt.

Darauf setzte ich die Oxydation fort; zunächst erwärme ich den Kohlenwasserstoff mit einer verhältnissmässig kleinen Menge der oxydirenden Mischung, von der ich nur soviel zusetzte, dass die Flüssigkeit eben rein dunkelgrün war. Nach dem jedesmaligen Hinzufügen des Chromsäuregemenges beobachtete ich eine starke, aber kurze CO_2 -Entwickelung. Die Oxydation war im allgemeinen sehr stürmisch, und ich hatte verhältnissmässig viel Chromsäure nöthig, um die geringe Menge Kohlenwasserstoff zu oxydiren. Nachdem derselbe vollständig verschwunden war, bemerkte man keinen weissen Niederschlag. Die grüne Flüssigkeit, die stark nach Essigsäure roch, wurde nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, und diese ätherische Lösung liess beim Verdunsten nur wenig Essigsäure zurück. Nachdem das Chromoxyd durch Kochen mit Kalilauge gefällt war, suchte ich vergebens in der farblosen Flüssigkeit nach einer aromatischen Verbindung.

Die Oxydation von $1/2$ Cc. Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von 1 Theil Salpetersäure von 1,34 sp. G. und 3 Theilen Wasser gab kein besseres Resultat; nachdem der Kohlenwasserstoff verschwunden war, schied sich beim Erkalten nur eine äusserst geringe Menge dickes Oel ab, wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Die gelb gefärbte wässrige Flüssigkeit wurde beim Sättigen mit Kalilauge braunroth; beim Verdampfen dieser neutralen Lösung bildeten sich Salpeterkrystalle und aus der letzten Mutterlauge schied sich beim Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure eine gelbbraune Substanz in sehr geringer Menge ab, welche Spuren von Krystallisation zeigte und wahrscheinlich aus einer nitrirten Säure bestand.

Aus diesen Resultaten kann man mit Sicherheit schliessen, dass sich bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} keine Terephthalsäure bildet. Da ich mit geringen Mengen arbeitete, so war noch einige Wahrschein-

lichkeit vorhanden, dass sich andere aromatische Säuren gebildet hatten.

Zum Schlusse erwähne ich bei unserm Carpen noch, dass man durch Einwirkung von Brom zwei Substitutionsproducte daraus erhält: $C_9H_{13}Br$ und $C_9H_{12}Br_2$. Das erste ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, das zweite nicht, denn es zersetzt sich allmählich unter BrH -Entwicklung und Bildung anderer dunkel gefärbter Producte. Die Dämpfe dieser beiden Bromide, besonders wenn sie in Gegenwart einer flüchtigeren Flüssigkeit verdampft werden, greifen die Nasen- und Augenmuskeln stark an; man muss also, wenn man mit ihnen arbeitet, einigermassen vorsichtig sein. Beide lassen sich nicht unzersetzt destilliren.

B. Paracressol (α -Cressol).

Wie ich oben bemerkte, schien das Destillat B als Hauptbestandtheil eine phenolähnliche Substanz zu enthalten. Um in dieser Hinsicht mehr Gewissheit zu erlangen, unterwarf ich die kleine Portion, die ich davon besass, in einer besonders dazu construirten Retorte der fractionirten Destillation. Nachdem unter heftigem Stossen etwas Wasser übergegangen war, stieg die Temperatur in einigen Secunden auf 202° und es destillirten ungefähr $2\frac{1}{3}$ Cc. hellbraune Flüssigkeit ab. Das Thermometer stieg dann plötzlich über 300° und in der Retorte blieb schliesslich eine schwarze verkohlte Masse.

Eine Analyse des bei 202° übergegangenen Destillats gab folgendes Resultat:

0,1748 Grm. Substanz gaben 0,4983 Grm. CO_2 und 0,1262 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:	
C_7	77,8	77,8	~
H_8	7,4	8,0	
O	14,8	~	
	100,0		

Wie man sieht, stimmen die Zahlen mit der Formel des Cressols sehr gut überein, nur die Menge des Wasser-

stoff ist ein wenig gross. Da sich beim Behandeln der fraglichen Substanz ein sehr unangenehmer urinartiger Geruch entwickelte, der selbst auf die Kleidungsstücke überging, so glaubte ich das α -Cressol von Engelhardt und Latschinoff vor mir zu haben. Doch war es mir nicht möglich, die kleine Menge Substanz, über welche ich verfügte, in einer Kältemischung zum Krystallisiren zu bringen, obgleich ich in die dicke Flüssigkeit ein Theilchen testes, aus α -toluolschwefelsaurem Kali dargestelltes Cressol hineinwarf.

Der beobachtete Siedepunkt und der charakteristische Geruch des Körpers waren jedoch so überzeugend, dass ich das Nichtkrystallisiren der Anwesenheit fremder Körper (z. B. einer Spur von einem höheren Phenol) zuschreiben zu müssen glaubte. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde in der That vollständig bewiesen, als ich nach der Angabe von Engelhardt und Latschinoff (Zeitschr. Chem. [2] 5, 615) den Rest des Cressols mit Benzoylchlorid behandelte, um es in benzoësaures Cressol überzuführen. Nachdem ich es $\frac{1}{2}$ Stunde mit einem geringen Ueberschuss von Benzoylchlorid gekocht hatte, bildete sich erst eine zähe schwarze Masse in geringer Menge, die an den Wandungen des Glases haften blieb. Den Theil, welcher flüssig geblieben war, trennte ich durch Decantiren, und liess erkalten; er erstarrte plötzlich zu einer Krystallmasse. Diese presste ich zwischen Papier aus und löste in kochendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzten sich Krystallkörner ab, deren Schmelzpunkt bei 68° lag, und deren Analyse folgende Resultate ergab:

I 0,1985 Grm. gaben 0,5776 Grm. CO_2 und 0,1048 Grm. H_2O .
II 0,2003 Grm. gaben 0,5826 Grm. CO_2 und 0,1051 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C_{14}	79,3	79,3	79,3
H_{12}	6,7	5,9	5,8
O_2	15,0	—	—
	100,0		

Man sieht, dass die erhaltene Benzoylverbindung wirk-

lich benzoësaures α -Cressol war. Engelhardt und Latschhoff geben den Schmelzpunkt dieser Verbindung auf 70° an und den des benzoësauren γ -Cressols auf 38° ; das benzoësäure β -Cressol beschreiben sie als eine Flüssigkeit.

C.

Phenolsubstanz $C_{16}H_{20}O$ (Hydrocarpol).

Phenolsubstanz $C_{15}H_{12}O$ (Methanthrol).

Ein vorläufiger Versuch mit der syrpartigen Masse, welche bei der Destillation des Theers mit Wasser zurückgeblieben war, ergab, dass sie noch etwas α -Cressol enthielt und dass sie bei gewöhnlichem Luftdruck bei 230° zu sieden anfing; jedoch stieg die Temperatur bald über 260° und es ging schliesslich eine gelbe, sehr dicke Flüssigkeit von aromatischem Geruch über.

Um soviel wie möglich Zersetzung und Oxydation zu vermeiden, destillirte ich den ursprünglichen Theer im leeren Raume und wandte, da diese Operation wegen der äusserst geringen Spannung der Dämpfe der Theerbestandtheile mehrere Tage fortgesetzt werden musste, eine durch Dampf getriebene Luftpumpe an, die ausgezeichnete Dienste leistete.

Die Masse fing bei ungefähr 90° an zu sieden, aber bald stieg die Temperatur auf 218° ; mehrere Stunden blieb sie auf 220° stehen, und bis 250° konnte ich die Operation fortsetzen. Bei ca. 230° hatte ich mit einer nicht vorhergesehenen Schwierigkeit zu kämpfen; in Folge einer geringen Druckverminderung, welche durch die aufsteigende Bewegung des Kolbens der Luftpumpe entstanden war, fing die Flüssigkeit in der Retorte plötzlich an zu schäumen und zu spritzen, so dass das Destillat arg verunreinigt wurde. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es mir, diesem Uebelstand abzuhelfen dadurch, dass ich die Retorte mit kleinen Koaksstückchen anfüllte, so dass sie ungefähr $1\frac{1}{2}$ Cm. aus der Flüssigkeit herausragten. Der Schaum brach sich nun an den Wänden der Coaks und übte keinen ungünstigen Einfluss mehr auf den Verlauf der Operation aus.

Wie ich schon erwähnte, nahm die Destillation des Theers im leeren Raume eine sehr beträchtliche Zeit in Anspruch. Die sich entwickelnden Dämpfe hatten eine so geringe Spannung, dass ich bei einer Temperatur von 220° in einer Stunde kaum $1/2$ Cc. auffangen konnte. Als das Thermometer auf 230° gestiegen war, und ich ungefähr 30 Cc. von dem wenig gefärbten Körper erhalten hatte, ging fast nichts mehr über; ich beschloss daher, nicht mehr im leeren Raum zu destilliren, sondern die Operation unter gewöhnlichem Luftdruck fertzusetzen.

Bei dieser neuen Behandlung zeigten sich Erscheinungen, welche ich mir erst später erklären konnte und welche ich, um nichts zu übergehen, hier erwähnen muss.

Bei der eben erwähnten langsamem Destillation des letzten Rückstandes bei gewöhnlichem Luftdruck ging in kurzer Zeit ein ziemlich leichtflüssiger Körper über, der vollständig von dem bei 220° im leeren Raume aufgefangenen verschiedenen war. Als nur noch 2--3 Cc. Flüssigkeit in der Retorte waren, wurde das Product wieder dickflüssiger, der grösste Theil blieb im Retortenhalse hängen und wurde allmählich vollständig fest und kristallinisch.

Ich hörte nun bald auf zu destilliren; in der Retorte war nur noch etwas Kohle, aus der man durch CS_2 eine Spur einer stark fluorescirenden Substanz (wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff) ausziehen konnte. Die Temperatur, bei welcher sich der flüssige Körper bildet, liegt über 360° , und im letzten Stadium der Operation ist die Hitze so gross, dass das Glas der kleinen Retorten (Natronglas) weich wird.

Eine genaue Untersuchung der schon mehrfach erwähnten Flüssigkeit ergab, dass sie drei Substanzen gemengt enthält, nämlich 1) Carpen C_9H_{14} , welches ich oben beschrieb, 2) α -Cressol und 3) den dicken phenolartigen Körper, welcher im leeren Raume bei 220° überdestillirt. Wie ich diese Untersuchung ausführte, brauchte ich wohl nicht wieder auseinanderzusetzen, da ich ja schon (Seite 431 u. ff.) ausführlich besprochen habe, wie sich die ge-

nannten Hauptbestandtheile trennen lassen. Ich füge hier nur hinzu, dass ich das Carpen durch Siedepunktsbestimmung (155°) und eine Elementaranalyse, nachdem ich es mit Kalilauge gereinigt, nachwies; das α -Cressol durch die Darstellung der bei 68° schmelzenden Benzoylverbindung, und den dritten Bestandtheil an seinen physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt im leeren Raum etc.) und den Resultaten einer Elementaranalyse erkannte.

Da der Siedepunkt des Carpens sowohl wie der des Cressols tiefer liegt als der des im leeren Raume bei 220° übergehenden Phenols, so müssen wir annehmen, dass in der höhern Temperatur, welcher der Rückstand in der Retorte ausgesetzt wurde, eine Zersetzung der ursprünglichen Substanz stattgefunden hat, und dass der Kohlenwasserstoff C_9H_{14} und das Paracressol beide zu den so entstandenen Körpern gehören. Wir sehen weiter, dass der feste Körper, welcher am Ende der Destillation übergeht, auf gleiche Weise entsteht, d. h. er muss gleichfalls als ein Zersetzungssproduct des im leeren Raume bei 220° übergehenden Phenols betrachtet werden.

Gehen wir nun zur Beschreibung dieser letzten Verbindung über, die wir

Hydrocarpol ($C_{16}H_{20}O$)

nennen. Ich erhielt diesen Körper als gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von der Consistenz des sehr dicken ~~venetianischen~~ Terpentins und von schwachem, aber sehr charakteristischem aromatischem Geruch, der nichts mit dem des Phenols oder Cressols gemein hat. In vollständig reinem Zustande wird er wahrscheinlich farblos sein, aber er ist schwer von allen fremden Substanzen zu trennen. An der Luft färbt er sich allmählich dunkler, jedoch ohne sich in der Zusammensetzung sehr zu ändern.

Das Hydrocarpol ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Schwefelkohlenstoff.

Es löst sich leicht in Kalilauge und lässt sich aus dieser Lösung durch eine Säure wieder ausfallen.

Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht aus dem Hydrocarpol eine Nitroverbindung, welche sehr schwer in braunen, rothen Körnern krystallisiert und sich sehr leicht zu zersetzen scheint.

Der Geruch dieses Körpers hat viel Aehnlichkeit mit Moschus.

Die Analysen des bei 220° im leeren Raum überdestillirten Hydrocarpols ergaben Folgendes:

I 0,1875 Grm. Substanz gaben 0,5780 Grm. CO_2 und 0,1501 Grm. H_2O .

II. 0,2147 Grm. Substanz gaben 0,6630 Grm. CO_2 und 0,1719 Grm. H_2O .

III 0,2070 Grm. Substanz gaben 0,6386 Grm. CO_2 und 0,1656 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.		
		I	II	III
C ₁₆	84,2	84,1	84,2	84,1
H ₂₀	9,8	8,9	8,9	8,9
O	7,0	—	—	—
	100,0			

Den Namen Hydrocarpol gab ich dem phenolartigen Körper $C_{16}H_{20}O$ deshalb, weil er ohne Zweifel zu den Additionsproducten aus der aromatischen Reihe gehört. Ferner werden wir sehen, dass die Podocarpsäure und die Verbindung $C_{16}H_{20}O$ als Derivate des Diphenyls betrachtet werden können. Wenn man sich nun in dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10}$ den Wasserstoff durch Alkoholradikale C_xH_{2x+1} und durch Hydroxyl ersetzt denkt, so dass eine gesättigte Verbindung mit 16 Atomen Kohlenstoff entsteht, so muss die Formel dieser Verbindung $C_{16}H_{18}O$ sein; ein solcher Körper könnte kurz mit dem Namen Carpol bezeichnet werden, und wir würden so die Verbindung $C_{16}H_{20}O$ als einen gewissermassen übersättigten Körper der aromatischen Reihe betrachten können.

Die Zersetzung, welche das reine Hydrocarpol in hoher Temperatur (über 360°) erleidet, ist sehr interessant.

Bringt man einige Grammen davon in eine kleine Retorte und erhitzt über einer kleinen Gasflamme so, dass es ganz schwach siedet so zersetzt es sich allmählich in

einfachere Substanzen, der Hauptsache nach dieselben, wie wir sie schon als Zersetzungspoducte des letzten Restes des dicken Theers, welcher bei der Destillation des Hydrocarpols zurückbleibt, kennen gelernt haben, nämlich Carpen, Paracressol und eine phenolartige Substanz mit ziemlich hohem Schmelzpunkt.

Hieraus glaube ich schliessen zu können, dass diese letzten Reste des dicken Theers, welche bei hoher Temperatur sich genau wie Hydrocarpol verhielten, wirklich auch zum grössten Theil daraus bestanden.

Ich muss hier bemerken, dass das Hydrocarpol durch Wärme sehr langsam und ausserdem unvollständig zersetzt wird; denn mit den flüchtigen Zersetzungspoducten, Carpen und Cressol, geht eine beträchtliche Menge Hydrocarpol¹⁾ über und erst später bemerkt man das vorher besprochene feste Phenol.

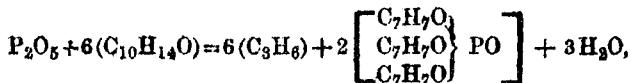
Ich versuchte eine vollständigere Zersetzung des Hydrocarpols durch irgend einen einfachen Process zu erreichen, doch vergebens. Ich dachte hierbei besonders an die Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{12} , nach der Gleichung:



und die Untersuchung dieses Körpers C_9H_{12} wäre vielleicht ein Mittel gewesen, mir mehr Licht über die Constitution des Carpens zu verschaffen.

Grosse Hoffnung knüpfte ich an die Destillation des Hydrocarpols mit P_2O_5 . Engelhardt und Latschinoff (Zeitschr. Chem. [2] 5, 621, 622) haben diese Reaction mit Erfolg zur Darstellung von γ -Cressol aus Thymol angewandt, und haben so zugleich die chemische Struktur dieser letztern Verbindung erläutert. Wirklich zersetzt sich Thymol $C_{10}H_{14}O$ unter der Einwirkung von P_2O_5 hauptsächlich nach folgender Gleichung:

¹⁾ Zugleich bildet sich auch Methan CH_4 und eine sehr kleine, aber noch merkliche Menge Wasser.



und aus diesem phosphorsauren Cressol kann man durch Kalilauge unter Bildung von phosphorsaurem Kali das Cressol isoliren. Der Beweis, dass der von Engelhardt und Latschinöff γ -Cressol genannte Körper beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxybenzoësäure giebt, wurde erst später von Barth geliefert (Ann. Chem. Pharm. 104, 361 ff.).

Nach dem Vorbilde der beiden russischen Chemiker erhielt ich nun 1 Gewichtstheil Hydrocarpol mit $\frac{1}{5}$ P_2O_5 . Die Reaction geht erst in etwas höherer Temperatur vor sich, aber sie verläuft wenigstens ziemlich gut, wenn man sie zu reguliren weiss. Anfangs bildete sich selbst entzündlicher Phosphorwasserstoff; indem ich jedoch die Wärme ganz langsam steigen liess, gelang es mir, die Entwicklung dieses Gases zu vermeiden und einen kleinen Theil Substanz abzudestilliren, ehe die Masse in der Retorte verkohlte.

Das Destillat roch unangenehm nach Phosphorwasserstoff, verlor aber diesen Geruch beim gelinden Erwärmen mit dünner Chromsäurelösung.

Nach dieser Reinigung schied sich beim Destilliren mit Wasser eine leichte Flüssigkeit ab, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt 155°) nichts andres als Carpen war.

0,2146 Grm. dieser Substanz gaben 0,6923 Grm. CO_2 und 0,2146 Grm. H_2O .

	Berechnet C_9H_{14} .	Gefunden.
C	= 88,5	88,0
H	= 11,5	11,2
	100,0	99,2.

Der Rückstand, längere Zeit mit Wasser gekocht, gab noch ein paar Tropfen ölige Flüssigkeit, die bei 360° siedete, einen schwachen, eigenthümlichen Geruch besass und viel Aehnlichkeit mit dem von Scrugham entdeckten Phenolphosphat hatte. Dieser Körper konnte nur α -Cressolphosphat sein; wie die Verbindung Scrugham's gab er

beim Kochen mit Salpetersäure eine phosphorhaltige Nitroverbindung.

Nach dem, was ich eben über die Zersetzung des Hydrocarpols durch trockne Destillation gesagt habe, ist es wahrscheinlich, dass sich gleichfalls ein Methanthrolphosphat gebildet, dass sich dies jedoch in der hohen Temperatur, welcher die Retorte ausgesetzt war, wieder gespalten hat.

Festes Phenol $C_{15}H_{12}O$ (Methanthrol).

Das feste Phenol, welches sich in dem letzten Stadium der Destillation des Hydrocarpols bildet, lässt sich ziemlich leicht isoliren, da es viel weniger leicht flüchtig als die Substanz ist, aus welcher es entstanden. Bei der Destillation erhielt ich eine kleine Menge davon in reinem Zustande, dadurch dass ich zuerst den Hals der Retorte stark erhitzte, um das anhaftende Hydrocarpol zu entfernen, und ihn dann mehrere Male mit etwas festem geschmolzenem Phenol so zu sagen auswusch.

Die so erhaltene Verbindung war fest, weiss und nur durch einen in Kalilauge unlöslichen Körper in kleiner Menge verunreinigt. Dieser war leicht durch Schütteln der Kalilauge mit Aether zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit versetzte ich mit Schwefelsäure und zog die grösste Menge des ausgefällten Phenols mit Aether aus; ein kleiner Theil schied sich nach 24 Stunden aus der ätherhaltigen, wässrigen Lösung als filzige, unbestimmt krystallisirende Masse ab. Die ätherische Lösung im Wasserbade verdunstet, hinterliess ein Oel, welches beim Erkalten zu einer strahlenförmig krystallinischen Masse erstarrte. Sie schmolz bei 122° , ganz wie die oben erwähnten filzigen Krystalle, mit denen sie in ihrem chemischen Verhalten identisch war.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

0,1815 Grm. gaben 0,5733 Grm. CO_2 und 0,0978 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
	$C_{15}H_{12}O$	$C_{16}H_{14}O$
C	86,5	86,1
H	5,8	6,0
O	7,7	7,2
	100,0	100,0

Man sieht, dass die Zahlen mit beiden Formeln $C_{15}H_{14}O$ und $C_{15}H_{12}O$ gut übereinstimmen, aber doch besser mit der zweiten als mit der ersten; ich muss übrigens hier bemerken, dass ich bei der geringen Verschiedenheit der beiden Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen möglichst genaue Resultate bei der Analyse zu erhalten bemüht war.¹⁾

Jedoch halte ich aus andern wichtigeren Gründen die Formel $C_{15}H_{12}O$ für wahrscheinlicher als die $C_{16}H_{14}O$. Diese Gründe sind folgende:

- 1) Weil ich bei der Destillation der Podocarsäure mit Zinkstaub Methanthren $C_{15}H_{12}$ erhalten hatte.
- 2) Weil die Bildung von CH_4 bei der trockenen Destillation der Podocarsäure und bei der Zersetzung des Hydrocarpols in hoher Temperatur sich besser erklären lässt aus der Formel $C_{15}H_{12}O$ als aus $C_{16}H_{14}O$.

Vom Anthracol, oder vielmehr von verschiedenen Anthracols, deren Existenz angenommen werden kann, wissen wir noch nichts.

3. Recapitulation der durch Destillation des podocarsauren Kalks gewonnenen Resultate.

Nach den bisherigen Untersuchungen erhielt ich bei der trocknen Destillation des podocarsauren Kalks hauptsächlich drei flüchtige Körper, nämlich:

- 1) Carpen C_9H_{14} .
- 2) Paracressol C_7H_8O .
- 3) Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$.

¹⁾ Da ich keine absolut reine Substanz besass, so habe ich nicht in ihr Analysen gemacht. Von der unreinen besass ich zu wenig, als dass ich sie durch fraktionirte Destillation hätte reinigen könnte.

Aus der Vergleichung der Formeln der beiden ersten Verbindungen mit der der Podocarsäure ergiebt sich das einfache durch folgende Zersetzungsgleichung ausgedrückte Verhältniss:



Vergleicht man die Podocarsäure mit andern Oxyäuren der aromatischen Reihe von einfacherer Zusammensetzung, z. B. mit der Salicylsäure, so darf man annehmen, dass die Verbindungen C_9H_{14} und C_7H_8O in Wirklichkeit nur Zersetzungspredkte eines phenolartigen Körpers $C_{16}H_{22}O$ sind, welcher sich aus der Podocarsäure direct durch Elimination von CO_2 herleiten lässt.

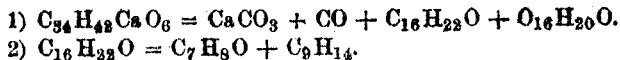
Diesen Körper $C_{16}H_{22}O$ haben wir bis jetzt noch nicht selbst darstellen können, wohl aber ein Hydrocarpol, welches H_2 weniger enthält. Man darf sich darüber nicht wundern, denn es ist zu bedenken, dass das Hydrocarpol schon zu den sogenannten aromatischen Additionsprodukten gezählt werden muss (s. S. 436), und dass folglich ein Körper, welcher noch OH mehr enthält, sehr unbeständig sein, und leicht durch Wärme zersetzt werden muss.

Was das Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ betrifft, so lässt sich die Entstehung dieser Verbindung sehr leicht durch eine Zersetzung erklären, bei welcher unter bestimmten Temperaturverhältnissen diese unbeständige Verbindung $C_{16}H_{22}O$ sich in $C_{16}H_{20}O$ und H_2 spalten wird.

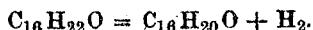
Ein Umstand scheint sich jedoch mit dieser Annahme schwer vereinbaren zu lassen, dass nämlich die Formel des angewandten Kalksalzes $C_{17}H_{21}CaO_3$ oder $C_{34}H_{42}CaO_6$ sich nicht so einfach den Formeln der bei der trocknen Destillation erhaltenen Producte anpasst.

Zieht man von der Formel $C_{34}H_{42}CaO_6$ die Elemente von einem Molekül kohlensauren Kalk ab, der sich nothwendig bilden muss, so bleibt $C_{33}H_{42}O_3$, und aus diesem Rest lässt sich die Bildung der oben beschriebenen Körper nur durch Freiwerden von Kohlenoxyd erklären.

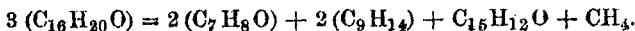
In diesem Falle würde man folgende Gleichungen aufstellen können:



Da jedoch der Versuch gezeigt hat, dass die Menge des gebildeten Hydrocarpols gewiss 6.—7 mal so gross ist, als die des Carpens und Paracressols zusammen, so musste man ausserdem annehmen, dass sich auch $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ nach folgender Gleichung spalten kann:



Die Bildung von Methanthrol $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$, welches wahrscheinlich in geringer Menge im rohen Theer enthalten ist, kann als eine secundäre Reaction angesehen werden. Wir haben in der That gefunden, dass dieser Körper entsteht, wenn man Hydrocarpol auf eine den Siedepunkt möglichst wenig übersteigende Temperatur erwärmt. Wahrscheinlich geschieht dies nach folgender Gleichung:



Um mich so gut als möglich von der Richtigkeit der angenommenen Formel zu überzeugen, habe ich auch die Zersetzungspredkte der trocknen Destillation von reiner Podocarpsäure untersucht, indem ich meine besondere Aufmerksamkeit auf die hierbei entweichenden Gase richtete.

Trockne Destillation der reinen Podocarpsäure.

Schon bei meinen ersten Versuchen über die Podocarpsäure hatte ich gefunden, dass sie eine sehr hohe Temperatur (von wenigstens 330°) ertragen kann, ohne sich merklich zu zersetzen. Ein Versuch im Kleinen, bei dem ich einige Gramme Harzsäure der trocknen Destillation unterwarf, zeigte nur, dass bei einer Temperatur weit über 360° ausser etwas Wasser eine dicke Flüssigkeit in die Vorlage überging, welche nach dem Erkalten zähe blieb, und die ich einfach als ein Anhydrid betrachtete.

Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung der Destillationsprodukte schien es mir ziemlich wahrscheinlich, dass bei einer in angemessenen Grenzen gehaltenen und sorgfältig regulirten Temperatur die Säure in geringerer oder grösserer Menge in einfachere Verbindungen gespalten

werden können. Ich gedachte hierbei der Untersuchungen von Hlasiwetz über die Guajacoresinsäure, welche ergeben haben, dass diese Verbindung bei starker Hitze fast ohne Veränderung destillirt werden kann, dass sie jedoch bei mässiger Temperatur Guajacol und Pyroguajacin giebt.

Da es mir wünschenswerth schien, die Gase, welche sich bilden konnten, so gut wie möglich quantitativ zu bestimmen, so musste der Destillirapparat so eingerichtet werden, dass kein Gas verloren ging; ferner musste, da sich CO und CH_4 entwickeln konnten, die im Apparat enthaltene Luft daraus entfernt werden. Ich erfüllte diese letzte Bedingung auf die einfachste und leichteste Weise durch einen Strom von reiner CO_2 , welche ich, ehe ich zur Untersuchung des CO und CH_4 in dem Gasgemenge schritt, durch Kalilauge absorbiren liess. Natürlich konnte ich so die bei der Destillation gebildete Kohlensäure nicht zugleich bestimmen, ich war daher gezwungen, zu dieser Bestimmung besondere Versuche zu machen. Ich bediente mich hierzu einer kleinen Retorte von ungefähr 20 Cc. Inhalt, die durch einen Kautschukring mit einer gleich grossen Vorlage luftdicht verbunden war. Im Tubulus der Retorte wurde mit einem Kautschukpfropfen eine rechtwinklig gebogene Glasröhre eingesetzt, welche mit einem mit Luft gefüllten Gasometer in Verbindung stand; der Tubulus der Vorlage war in gleicher Weise mit den Trocken- und Absorptionsröhren verbunden.

Zur Kohlensäurebestimmung brachte ich 1—2 Grm. Podocarsäure in die Retorte, setzte den Apparat zusammen, unterbrach durch einen Quetschhahn die Verbindung der Retorte mit dem Gasometer und schritt zur Zersetzung der Podocarsäure. Als der Versuch beendet war, liess ich trockne und Kohlensäure freie Luft durch den Apparat streichen, bis ich sicher war, dass alle Kohlensäure an den Natronkalk in der Absorptionsröhre gebunden war.

Handelte es sich darum, die anderen Zersetzungsgase aufzufangen, so änderte ich den Apparat in folgender Weise. An Stelle des Luftgasometers verband ich mit der

Retorte einen Kohlensäureapparat, und den Tubulus de Verlage mit einer Ableitungsrohre, welche ich in die Oeffnung eines Simpson'schen Glasgasometers von ca. 1 Liter Inhalt einführen konnte.

In die Retorte brachte ich von Neuem 1--2 Grm. Harzsäure, setzte den Apparat zusammen, und liess, ehe ich das Glasgasometer damit verband, 1--1½ Stunden Kohlensäure CO_2 hindurchströmen. Der Hahn des Kohlensäureapparats wurde alsdann geschlossen, die Mündung der Ableitungsrohre in das oben geschlossene mit Wasser gefüllte Gasometer hineingebracht, und dies in eine Wasserwanne gestellt, welche so viel Wasser enthielt, dass der Tubulus sich gerade unter der Oberfläche befand. Darauf erwärme ich die Retorte und liess nach Beendigung der Gasentwicklung Kohlensäure durchströmen, bis das Gasometer fast voll war. Die im Destillirapparat zurückgebliebenen Gase wurden so vollständig daraus verdrängt. Um nun das Gasgemenge von Kohlensäure zu befreien, wärf ich sehr rasch einige kleine Stangen Kalihydrat durch den Tubulus des Gasometers, schloss diesen mit einem Kautschukpfropfen, schüttelte das Gasometer, indem ich es öfter unter Wasser öffnete, bis ich bei überschüssiger Kalilauge keine Absorption mehr bemerkte.

Ehe ich die Resultate meiner Untersuchung über die Natur und Quantität der Gase angebe, muss ich noch mit wenigen Worten der Erscheinungen erwähnen, welche ich bei der Zersetzung der Podocarpsäure beobachtete.

Die Zersetzung einer verhältnissmässig kleinen Menge Harzsäure erfordert viel Zeit, und trotzdem bleibt sie unvollständig, da sich im Vergleich zu dem vielen Hydrocarpol nur sehr wenig Carpen, Paracressol und Methanthrol bildet. Lässt man das Destillat zurückfliessen, so geht die Zersetzung immer langsamer vor sich, weil das zunehmende Carpen und Paracressol den Siedepunkt des in der Retorte gebliebenen Rückstandes merklich erniedrigt. Ich erreichte das beste Resultat, wenn ich die flüchtigen Producte nicht zurückfliessen liess, außerdem aber die Temperatur so niedrig als möglich hielt.

Erst bei 330° fängt die geschmolzene Harzsäure an, Gas zu entwickeln, in grössern Mengen aber bei Temperaturen, wo die Quecksilberthermometer ihren Dienst versagen.

Bei der Zersetzung kann man sehr deutlich folgende Perioden unterscheiden.

1. Die Harzsäure giebt etwas Wasser ab, welches sich im Halse der Retorte ansammelt (ungefähr bei 330°).

2. Allmählich entwickelt sich Gas, und es geht eine immer zunehmende Menge eines dicken Oels über (hauptsächlich Hydrocarpol). Nach und nach bildet sich eine Spur Wasser (die ich auf höchstens 3—4 Cgrm. aus 1 Grm. Harzsäure schätzte).

3. Die Gasentwicklung nimmt ab, die Destillation von flüssigen Producten hört auf, in der Retorte bleibt noch etwas Flüssigkeit, welche sich mit der Flamme wohl von einem Ort zum andern treiben, aber nur durch die allergrösste Mühe sich destilliren lässt. Diese Flüssigkeit fluorescirt und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse.

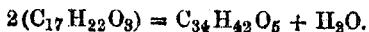
4. Ist die ganze Retorte stark erhitzt, so bleibt nur etwas Kohle zurück.

Wir werden sehen, dass jede dieser Perioden ihre eigene Bedeutung hat, und dass sie, wenn man die bei der Destillation des podocarsauren Kalks beobachteten That-sachen berücksichtigt, nicht schwer zu erklären sind.

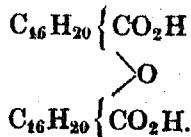
Zuerst versuchte ich, das sich zu Anfang der Zersetzung bildende Wasser zu bestimmen. Zu diesem Zweck liess ich, nachdem die Wasserentwicklung in der vorher mit Inhalt gewogenen Retorte aufgehört hatte, erkalten, entfernte das Wasser sorgfältig mit Filtrirpapier und wog die Retorte wiederum.

Es ergab sich, dass die Harzsäure bei einer Temperatur von ungefähr 330° im Ganzen 3,1—3,3% Wasser verliert. Dies entspricht genau 1 Molekül Wasser (3,3%) auf 2 Molekül Harzsäure.

Die Zersetzung beginnt also mit der Bildung eines sogenannten Alkoholanhydrids, nach der Formel:



und dieses Anhydrid ist wahrscheinlich nach folgender abgekürzten Formel zusammengesetzt:



Im Verlauf der Reaction zersetzt sich dies Anhydrid.

Die Kohlensäure entwickelt sich nicht immer in gleicher Menge, bei verschiedenen Versuchen fand ich folgende Zahlen:

Nr. 1	8,5	auf 100 Theile Harzsäure,
Nr. 2	8,9	
Nr. 3	9,2	
Nr. 4	9,3	

also etwas mehr als 1 Molekül CO_2 auf 1 Molekül Anhydrid (1 Mol. CO_2 würde 8,0 Gewichtsprozenten der Harzsäure entsprechen.)

Bei Fortsetzung meiner Untersuchung ergab sich anfangs, dass sich keine Gase von der Formel CuH_{2n} bildeten, denn das mit etwas Bromwasser geschüttelte Gasgemenge veränderte dessen Farbe durchaus nicht.

Ein vorläufiger Versuch zeigte alsdann, dass das von Kohlensäure befreite Gas zum Theil von salzsaurer Kupferchlorürlösung absorbirt wurde, dass es also CO enthielt.

Das sich bei der Destillation einer gewogenen Menge Podocarpsäure bildende Kohlenoxyd bestimmte ich in mehreren Versuchen auf folgende Weise: Nachdem die Kohlensäure durch Kalhydrat absorbiert war, wurde das zurückbleibende Gas gemessen, dann ein Theil desselben in eine Glocke über Quecksilber gebracht. Hier wurde Kohlenoxyd durch Kupferchlorür, dann die Salzsäure durch

überschüssige Kalilauge absorbirt und endlich der Rest feucht gemessen. Aus dem gefundenen Volum an CO liess sich nach Reduction leicht die Gesammtgewichtsmenge dieses Gases berechnen. Ich erhielt so bei zwei Versuchen

- 1) 3,3} CO in 100 Theile Harzsäure,
- 2) 3,5}

was ungefähr 0,7 Molekülen CO auf 1 Molekül Anhydrid entspricht.

Schliesslich überzeugte ich mich, dass das nach Absorption von CO_2 und CO zurückbleibende Gas Methan¹⁾ ist. Ich leitete dasselbe zuerst durch eine Röhre mit Natronkalk; dann über rothglühendes Kupferoxyd und bestimmte das gebildete Wasser und die Kohlensäure.

Bei einem Versuche fand ich, dass ungefähr 70 Cc. Gas bei der Verbrennung 0,1104 Grm. CO_2 und 0,0870 H_2O gegeben hätten.

Indem ich die der gefundenen CO_2 entsprechende Menge CH_4 berechnete, fand ich

$$0,0401 \text{ Grm. } \text{CH}_4.$$

Diese Menge enthält 0,0100 Grm. H, ich hatte gefunden 0,0097 Grm. H.

Wäre das Gas ein Gemenge von CH_4 und H gewesen, so hätte sich bei der Verbrennung mehr Wasser bilden müssen.

Die Gase also, welche bei der Zersetzung der Podocarsäure in hoher Temperatur entstehen, sind folgende: Kohlensäure, Kohlenoxyd und Methan.

Was die flüssigen Producte betrifft, die sich zugleich bilden, so scheinen sie der Hauptsache nach dieselben zu sein, wie bei der Destillation des Kalksalzes. Nur ist zu bemerken, dass das Verhältniss der verschiedenen Bestandtheile in den beiden Fällen ein ganz anderes ist. Reine Podocarsäure giebt in der That fast nur Hydrocarpol,

¹⁾ Es war hier kaum von Interesse, eine quantitative Bestimmung des CH_4 zu machen, da die Spaltung des Hydrocarpols immer unvollständig bleibt.

wenig Methanthrol und nur Spuren von Substanzen, die sich mit dem Wasser verflüchtigt haben können.

Dass das Hauptproduct wirklich Hydrocarpol ist, folgt aus seinem Siedepunkt (220°), den ich im leeren Raum bestimmte und aus den Resultaten folgender Analysen:

I 0,2301 Grm. gaben 0,7087 Grm. CO₂ und 0,1863 Grm. H₂O.
II 0,2012 " " 0,6183 " CO₂ " 0,1629 " H₂O.

	Berechnet:	Gefunden.	
		I	II
C	84,2	84,0	83,8
H	8,8	9,0	9,0
O	7,0	—	—
	100,0		

Die Menge der leichtflüchtigen Körper war zu gering, als dass ich ihre Eigenschaften mit hinreichender Sicherheit hätte bestimmen können; ich halte es jedoch für wahrscheinlich, dass sie identisch sind mit Carpen und Paracressol.

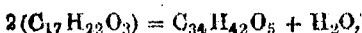
Ebenso glaube ich annehmen zu können, und zwar mit mehr Recht, dass der zuletzt übergehende Körper, den ich S. 445 erwähnte, nichts andres ist als Methanthrol. Die mir zur Verfügung stehende Quantität genügte nicht zu einer Analyse, wohl aber, um die Löslichkeit des Körpers in Kalilauge, also seine phenolartige Natur zu constatiren, und um seine physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Diese stimmten mit denen des oben beschriebenen Methanthrols überein, so fand ich z. B. als Siedepunkt 120°, was mit obigem Resultate ziemlich übereinstimmt.

Zum Schluss will ich nicht versäumen, mitzutheilen, dass das bei der Destillation der Podocarpsäure gewonnene Hydrocarpol einen ganz eigenthümlichen Geruch besitzt, welcher an den der Destillationsprodukte der Milchsäure erinnert. Dieser Geruch röhrt wahrscheinlich von einer kleinen Menge eines beigemischten fremden Stoffs her, seine Entstehung konnte ich jedoch nicht mit Bestimmtheit nachweisen. Wahrscheinlich bildet er sich aus einer Spur einer flüchtigen organischen Säure, welche mit dem Hydro-

carpol übergeht, die Menge dieses Körpers ist übrigens so gering, dass sie einigen Cc. Wasser nur eine kaum merkbar saure Reaction mittheilt.

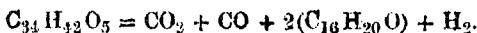
5. Recapitulation der bei der trocknen Destillation der Podocarsäure gewonnenen Resultate.

Die unter 4. beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass bei einer Temperatur von 330° die Podocarsäure in Anhydrid und Wasser zerfällt, nach der Gleichung:



dass ferner dies Anhydrid als wesentliche Zersetzungsprodukte liefert: CO, CO₂ und Hydrocarpol, während man als secundäre Produkte betrachten muss: Methanthrol, Wasser und wahrscheinlich auch das Carpen und Paracressol.

Will man jedoch eine Zersetzungsformel des Anhydrids aufstellen, so muss nach den gefundenen Mengen von CO₂ und CO auch Wasserstoff unter den Zersetzungsprodukten durchaus angenommen werden, und es kann die Spaltung nur nach folgender Formel vor sich gehen:



In Wirklichkeit haben aber meine Versuche die Existenz von Wasserstoff unter den sich entwickelnden Gasen nicht bewiesen, im Gegentheil, darf man sich auf die Analyse vollständig verlassen, so beweist ihr Ergebniss mit Sicherheit die Abwesenheit von Wasserstoff.

Man hat jedoch bei Beurtheilung dieser Versuche Folgendes zu berücksichtigen:

1. dass die Menge des Wasserstoffs, welche sich nach der angegebenen Formel bilden müsste, nur $\frac{1}{265}$ des Gewichts der Podocarsäure betragen würde, was auf 2 Grm. kaum 8 Mgrm. H oder 72 Mgrm. Wasser ergiebt;

2. dass der von uns vergeblich gesuchte Wasserstoff sehr wohl in einer der Verbindungen enthalten sein kann, welche wir nicht bestimmt nachweisen konnten.

Es ist z. B. möglich, dass das wenige Wasser, welches sich in der zweiten Periode der Zersetzung bildet,

wirklich den Wasserstoff enthält, der in unserer Zersetzungsgleichung figurirt.

Diese Annahme scheint mir besonders wegen der Fluorescenz der letzten Destillate, welche an den Retortenwänden hängen geblieben waren, sehr wahrscheinlich. Das den Hauptbestandtheil derselben bildende Methanthrol fluorescirt nicht, während das Methanthren $C_{15}H_{12}$ diese Eigenschaft besitzt. Demnach halte ich es für annehmbar, dass der auf $C_{15}H_{12}O$ einwirkende Wasserstoff allmählich in Wasser übergegangen ist:

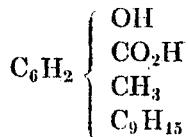


Uebrigens ist dieser Umstand nur von geringer Bedeutung und mein einziger Zweck, weshalb ich ihn anfüre, ist der, von allen im Laufe meiner Untersuchung beobachteten Erscheinungen so gut als möglich Rechenschaft zu geben.

6. Schluss.

Ueber die Constitution der Podocarpsäure.

Fassen wir alle Thatsachen, welche zur Erläuterung der Constitution der Podocarpsäure dienen können, zusammen, so ergiebt sich, dass die einfachste Structurformel folgende ist:

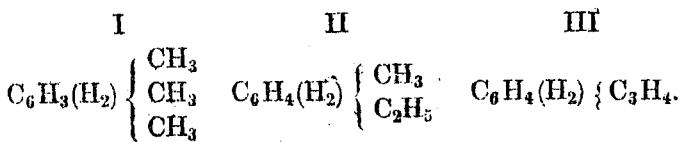


Erwäge ich aber ausserdem, dass das Radical C_9H_{15} einen Benzolkern enthalten muss, so glaube ich, dass wir es hier mit einem Derivat des Diphenyls zu thun haben, und, was wichtiger ist, mit einem Gliede der unregelmässigen Gruppe der Additionsproducte. Die beobachteten Thatsachen sprechen in der That dafür, dass die Podocarpsäure H_4 mehr enthält als eine aromatische, im gewöhnlichen Sinne des Worts vollständig gesättigte aromatische Verbindung.

So lange die Constitution des erhaltenen Carpens unbekannt bleibt, kann diese Vorstellung unmöglich durch eine vollständig aufgelöste Formel wiedergegeben werden. Selbst wenn uns diese Constitution enthüllt würde, so würden wir noch nicht wissen, welchen Platz die substituierenden Radicale CO_2H , OH , CH_3 etc. einnehmen. Nur eins steht unzweifelhaft fest; das Radical OH nämlich steht einem Radical Methyl gegenüber, wie es gewöhnlich durch die Zahlen 1:4 ausgedrückt wird.

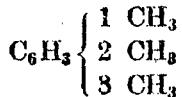
Wie dem auch sein mag, es scheint mir nicht unpassend zu sein, zu zeigen, wie die Structurformel der Verbindung sich ausdrücken lassen könnte. Ich würde von der Annahme ausgehen, dass der Körper C_9H_{14} eine ähnliche Zusammensetzung besässe, wie die Terpene, eine Annahme, die nach meinen Auseinandersetzungen über die Natur dieser Substanz auf einem ziemlich sichern Grunde steht.

Das Carpen kann dann durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden.



Diese drei Formeln sind der rohe Ausdruck mehrerer Fälle von Isomerie, deren Zahl jedoch schwerer zu begrenzen ist, so lange wir noch so wenig über den Einfluss wissen, welchen H_2 im Ueberschuss (in der Formel in () gesetzt) auf die Natur der aromatischen Kohlenwasserstoffe ausübt. Nimmt man an, dass die verschiedene Gruppierung dieser Wasserstoffatome einen ähnlichen Einfluss hat, wie die des CH_3 , OH etc., und ferner, dass dieser überschüssige Wasserstoff von allen Kohlenstoffatomen des Benzolkernes gebunden wird, und nicht vorzugsweise von denen, welche von dem Kohlenstoff der Alkoholradicale festgehalten werden, so kann schon die Formel I eine Menge isomerer Körper enthalten.

Haben wir z. B. eins der Trimethylbenzole, nämlich das durch folgende Formel ausgedrückte:

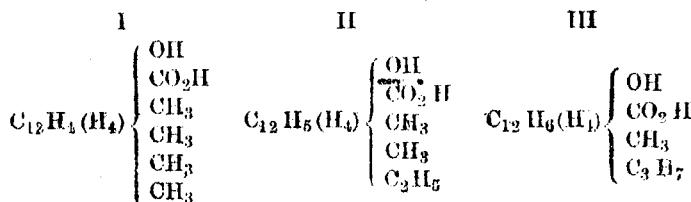


und nehmen wir an, dass 2 Atome Wasserstoff auf die sechs Atome Kohlenstoff nach Belieben verteilt sind, so dass immer eine andere relative Stellung der Radicale entsteht, so kann dies nach meiner Meinung auf drei verschiedenen Wegen geschehen, die sich durch folgende Zahlen ausdrücken lassen:

1 . 2; 3 . 4; 5 . 6.

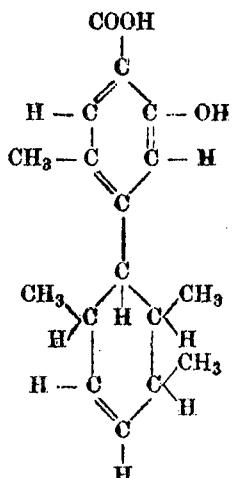
Aus dem eben Gesagten geht hinreichend hervor, dass wir uns nur eine ziemlich unbestimmte Vorstellung darüber machen können, wie solche Verbindungen construirt sind; vorläufig müssen wir uns also damit begnügen, die Formeln des Carpens, wie soeben angegeben, sind zu schreiben, ohne uns auf gewagte Speculationen über die wahre Struktur dieser Verbindung einzulassen.

Es wird hiernach die Constitution der Podocarpsäure durch die folgenden drei rohen Formeln hinreichend erläutert, die sich an die verschiedenen Fälle, welche in Bezug auf die im Carpen enthaltenen Alkoholradicale eintreten können, anlehnen.



Die Spaltung des podocarpsauren Kalks in CaCO_3 , C_9H_{14} und $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ würde sich auf die einfachste Weise durch eine folgendem Schema entsprechende Structurformel erklären lassen. Man darf übrigens keinen Augenblick unberücksichtigt lassen, dass die Zahl, die Natur und die Stelle der substituirenenden Radicale (ausgenommen die zum

Paracressol gehörenden Gruppen CH_3 und OH) hier ganz willkürlich angenommen sind, so dass das Schema einzig dazu bestimmt ist, eine verständliche Vorstellung von der Podocarsäure in ihren Hauptzügen zu geben.



Dies Schema zeigt deutlich, dass bei der Zersetzung der Podocarsäure einer der Benzolringe nur ein Wasserstoffatom von den den andern Ring umgebenden Radicalen zu entnehmen braucht, um mit Abgabe von CO_2 in Paracressol überzugehen.

Es zeigt ferner, dass im Radical C_9H_{15} nur eine einzige von den doppelten Verknüpfungen der Kohlenstoffatome im betreffenden Benzolkerne geblieben ist. In dieser Beziehung ist es unwichtig, ob die substituierenden Radicalen aus 3CH_3 oder aus C_2H_5 und CH_3 oder einfach aus C_3H_7 bestehen, da im letzten Falle gewisse Kohlenstoffatome des Radicals C_9H_{15} an 2H gebunden sein würden.

Wenn die Trennung der beiden Benzolringe vor sich geht, so muss der Theil C_9H_{14} nothwendig zwei Doppelverbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen bekommen, da ein Wasserstoffatom dem Radical C_9H_{15} genommen und zugleich das Band zwischen beiden Benzolringen zerrissen wird.

Zum Schluss glaube ich bemerken zu können, dass

die Ansichten, welche ich über die Constitution der Verbindung $C_{17}H_{22}O_3$ entwickelt habe, in Betreff der Bildung von Méthanthrachinon bei der trocknen Destillation mit Zink, vollständig mit denen übereinstimmen, welche Fittig (Ber. Berl. chem. Ges. 9., 178) über die Structur des Anthrachinons ausgesprochen hat.

Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens;

von

R. Fresenius.

Der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen liegt im Oedenburger Comitate in Ungarn unweit des Marktfleckens Deutsch-Kreutz in freundlicher, fruchtbarer Gegend, welche Wiesenflächen, Wald, Weinberge und Ackerland in angenehmer Abwechslung bietet.

Die auf einer Wiesenfläche zu Tage tretende Quelle ist schon sehr lange Zeit bekannt und benutzt und erfreute sich in allen benachbarten Orten grossen Rufes.

Sie war früher in sehr unvollkommener Weise gefasst und die wenig entwickelten Verkehrswände liessen eine bedeutende Versendung des Wassers in weitere Ferne nicht zu.

Seit aber das nur $\frac{3}{4}$ Meilen von der Quelle entfernte Oedenburg durch die ungarische Südbahn in den Weltverkehr gezogen worden ist und seit die Quelle an einen neuen, intelligenten und energischen Pächter überging, hat auch die Versendung des Deutsch-Kreutzer Mineralwassers in weitere Ferne bereits grosse Dimensionen angenommen.

Es galt nun vor Allem die Zusammensetzung des Wassers genau kennen zu lernen und ich unternahm daher, dem Wunsche des Quellenpächters, des Herrn Albert Göbl in Wien, gerne entsprechend eine genaue und umfassende Untersuchung des Wassers. Die erhaltenen Re-

sultate theile ich nachstehend mit und bemerke zuvor, dass die Beobachtungen an der Quelle von meinem Sohne und Mitarbeiter, Dr. Heinrich Fresenius, angestellt worden sind, welcher die Quelle in meinem Auftrage besuchte, die Arbeiten an derselben ausführte und die Füllung des zur Analyse bestimmten Wassers überwachte.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Quelle kommt in einem viereckigen, mit Eichenholz ausgekleideten Schachte zu Tag, welcher oben mit einem aus Eichenbohlen bestehenden Deckel verschlossen ist und sich in einem Brunnenhause befindet. Der Schacht erhebt sich etwa 1 Meter über die Erdoberfläche. Der quadratische Querschnitt desselben hat 88 Centimeter Länge jeder Seite im Lichten. Bleibt die Quelle unbennutzt, so fliesst das Wasser durch eine seitliche Oeffnung in einen Kanal ab, der unter dem Fussboden liegt, — wird sie benutzt, so geschieht dies mittelst zweier Pumpen, von denen die eine im Brunnenhause das Wasser liefert, welches in den Handel kommt, während die andere ausserhalb des Brunnenhauses den Bewohnern von Deutsch-Kreutz und Umgegend zur Benutzung frei gegeben ist.

Die Menge des Wassers, welches bei längerer Nichtbenutzung der Quelle aus der Seitenöffnung des Schachtes, welche 2,08 Meter über den Schachtboden liegt, in den Kanal abfliesst, beträgt in 46 Secunden 4,25 Liter, somit in einer Minute 5,54 Liter. Aber diese Wassermenge ist kein richtiges Maass für die Quantität welche die Quelle zu liefern vermag. Die Wassermenge steigert sich in hohem Grade, sobald die Pumpen benutzt und hierdurch der Wasserspiegel der Quelle vertieft wird.

So lieferte dieselbe, als durch Pumpen der Wasserspiegel um 12 Centimeter tiefer gelegt und das Auspumpen so ausgeführt wurde, dass der Wasserspiegel auf gleicher Höhe blieb, in einer Minute etwa 24 Liter.

Das Wasser erscheint im Quellschachte klar und ruhig, Blasen freien Gases steigen in demselben nur dann

und wann auf. Im Glase erscheint das Wasser ebenfalls ganz klar, kleine Kohlensäureperlen steigen in demselben auf. Beim Stehen im Glase setzen sich zahlreiche Gasperlen an den Wänden an.

Beim Schütteln einer mit dem Wasser zur Hälfte gefüllten Flasche entbindet sich eine reichliche Menge Gas, welches erkennbar aber schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Bei grösseren Wassermengen ist der schwache Geruch nach Schwefelwasserstoff schon ohne Schütteln des Wassers wahrnehmbar.

Der Geschmack des Wassers ist weich, angenehm, prickelnd säuerlich, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernd.

Die Temperatur desselben betrug am 15. Juli 1873, bei 20° R. = 25° C. Lufttemperatur, 9,8° R. = 12,25° C.

Das spezifische Gewicht des Wassers ergab sich, nach der von mir angegebenen Methode¹⁾ bestimmt, bei 25° C. zu 1,002459.

B. Chemisches Verhalten.

Beim Stehen in nicht ganz gefüllter Flasche fängt das anfangs ganz klare Wasser allmählich an zu opalisiren, nach zwölfstündigem Stehen erscheint es weisslich getrübt, auch zeigt sich schon ein Absatz von Ockerstückchen; bei längerem Stehen wird das Wasser wieder klar, während sich auf dem Boden ein bräunlicher Niederschlag abgesetzt findet. Alle diese Erscheinungen erklären sich einfach aus der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Eisenoxydul, und untersucht man den Niederschlag, so findet man, dass er im Wesentlichen aus Eisenoxydverbindungen besteht. Die anfangs sich abscheidenden Verbindungen sind phosphorsaures und kieselsaures Eisenoxyd, denen sich später Eisenoxydhydrat beimischt.

Beim Kochen liefert das Wasser unter reichlicher Ent-

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1, 178.

bindung von Kohlensäure einen starken gelblich-weissen Niederschlag und nimmt dabei stark alkalische Reaction an.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier nimmt beim Eintauchen schwache Rothfärbung an, welche beim Liegen an der Luft wieder verschwindet.

Roth's Lackmuspapier zeigt im Wasser keine Veränderung; beim Liegen an der Luft nimmt das eingetaucht gewesene schwach blaue Färbung an.

Curcumapapier zeigt im Wasser keine Veränderung; beim Liegen an der Luft wird das eingetaucht gewesene schwach braun.

Salzsäure bewirkt erhebliche Kohlensäureentwicklung.

Ammoniak bewirkt sofort weisse Trübung, bald eine starke flockige Fällung.

Chlorbaryum erzeugt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sofort weisse Trübung, nach einiger Zeit setzt sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser sofort milchige, weisse Trübung, bald weissen käsigen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt starke weisse Fällung.

Gerbsäure veranlasst nach einiger Zeit violettrrote Färbung, welche allmählich dunkler wird.

Gallussäure färbt nach kurzer Zeit blauviolett, bald dunkler, zuletzt schwärzlich.

Ferridcyankalium färbt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser bald grünlich, dann blau. Nach langem Stehen bildet sich ein geringer blauer Niederschlag.

Jodkalium-Stärkekleister unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkt keine Blaufärbung. Salpetrigsaure Salze sind somit nicht zugegen.

Feuchtes Bleipapier, in einer grossen mit dem Wasser halbgefüllten Flasche aufgehängt, zeigte nach längerer Zeit schwache Bräunung.

Die qualitative Analyse des Wassers, nach der Methode ausgeführt, welche ich in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 13. Aufl. §. 211 ff. ausführlich beschrieben habe, liess bei Verwendung von etwa 60 Liter Wasser folgende Bestandtheile erkennen.

Basen:

Natron
Kali
Lithion
Ammon
Kalk
Strontian
(Baryt)
Magnesia
Eisenoxydul
Manganoxydul

Säuren und Halogene:

Schwefelsäure
Kohlensäure
Phosphorsäure
Kiesel säure
(Salpetersäure)
(Borsäure)
Chlor
Brom
Jod
(Schwefelwasserstoff)

Indifferente Bestandtheile:

(Stickgas)
(Organische Substanzen)

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt.

Das Wasser zur quantitativen Analyse, am 15. Juli 1873 von meinem Sohne der Quelle entnommen, wurde in mit Glasstopfen verschlossenen Glasflächen in mein Laboratorium transportirt. Jede Flasche war an der Quelle mit besonderer Sorgfalt geprüft worden, ob in dem darin enthaltenen Wasser nicht etwa Ockerflockchen sich fänden.

— Die Bestimmung der Kohlensäure wurde nach der von mir angegebenen Methode¹⁾ vorgenommen und von meinem Sohne an der Quelle vorbereitet. Die Methode der Analyse war die in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Aufl. §. 206 ff. beschriebene. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen würden doppelt ausgeführt.

Ich theile im Folgenden nur die Zusammenstellung der Resultate mit, indem ich mich in Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse auf die bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1874 unter gleichem Titel erschienene Brochüre beziehe.

In dem Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen sind in 1000 Gewichtstheilen enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

a. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaures Natron	0,616796 p. M.
" Lithion	0,000069 "
" Ammon	0,002367 "
Schwefelsaures Kali	0,047061 "
" Natron	0,076982 "
Chlornatrium	0,096746 "
Bromnatrium	0,000229 "
Jodnatrium	0,000011 "
Phosphorsaures Natron	0,000561 "
Kohlensaurer Kalk	0,669365 "
" Strontian	0,001117 "
Kohlensäure Magnesia	0,209605 "
Kehlensaures Eisenoxydul	0,006916 "
" Manganoxydul	0,000753 "
Kieselsäure	0,061242 "

Summe der festen Bestandtheile 1,789820 p. M.

Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,664518 "
Kohlensäure, völlig freie . . .	1,669805 "

Summe aller Bestandtheile 4,124143 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaurer Baryt, Spuren.
Salpetersaures Natron, Spuren.
Borsaures Natron, Spuren.
Organische Substanzen, Spuren.
Schwefelwasserstoff, Spuren.
Stickstoff, Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

a. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Doppelt kohlensaures Natron	0,872631	p. M.
" " Lithion	0,000110	"
" " Ammon	0,003451	"
Schwefelsaures Kali	0,047061	"
" " Natron	0,076382	"
Chlornatrium	0,096746	"
Bromnatrium	0,000229	"
Jodnatrium	0,000011	"
Phosphorsäures Natron	0,000561	"
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,963886	"
" " Strontian	0,001450	"
" " kohlensaure Magnesia	0,319398	"
" " kohlensaures Eisenxydul	0,009539	"
" " Manganoxydul	0,001041	"
Kieselsäure	0,061242	"
	Summe	2,454338 p. M.
Kohlensäure, völlig freie	1,669805	"
	Summe aller Bestandtheile	4,124143 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (12,25°) und Normalbarometerstand:

die völlig freie Kohlensäure in 1000 Cc.

Wasser 887 19 Cf

die freie und halbgebundene Kohlensäure

in 1000 Cc. Wasser 1240.26 Cc.

C. Charakter der Quelle

Der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen gehört zu den alkalischen Sauerlingen, und zwar nicht zu denen, welche in der Batnecologie alkalisch-muriatische Quellen genannt zu werden pflegen, wie Niederselters, auch nicht zu denen, welche man alkalisch-salinische Quellen nennt, wie Marienbad, sondern zu den rein alkalischen Sauerlingen, bei denen somit Chlornatrium und schwefelsaures Natron zurücktreten, und zwar unter diesen zu denjenigen mit mässigem Gehalt an doppelt-kohlensaurem Natron wie Giesshübel, Geilnau, Teinach, Mont-d'or.

Stellt man die Bestandtheile der Geilnauer Quelle, der Teinacher Quelle (Bachquelle) und des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens zusammen, wie ich es in der hier folgenden Tabelle gethan habe, so ergiebt sich sofort, dass der letztere in Betreff fast aller Bestandtheile zwischen den beiden andern steht.

Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen:

	Geilnauer Quelle (nach Fresenius).	Deutsch- Kreuzer Sauerbrunnen (nach Fresenius).	Teinacher Bachquelle (nach Fehling).
Doppelt kohlensaures Natron . . .	1,060190	0,872631	0,8451
" " Lithion . . .	Spur	0,000110	—
" " Ammon . . .	0,001295	0,003451	—
Schwefelsaures Kali	0,017623	0,047061	0,0324
" " Natron	0,008532	0,076982	0,1445
Chlornatrium	0,036115	0,096746	0,0729
Bromnatrium	—	0,000229	—
Jodnatrium	—	0,000	—
Phosphorsaures Natron	0,000372	0,000561	—
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,490452	0,963886	1,2181
" " Strontian . . .	Spur	0,001450	—
" " Magnesia . . .	0,363055	0,319398	0,2774
" " Eisenoxydul . . .	0,038305	0,009539	0,0105
" " Manganoxydul	0,004625	0,001041	0,0016
Kieselsäure	0,024741	0,061242	0,0577
	Summe 2,045341	2,454338	2,6612

Freie Kohlensäure in 1000 Cc.

Wasser 1468,80 Cc. — 887,19 Cc. — 1235,65 Cc.

Man erkennt aus der Zusammenstellung, dass der obige Ausspruch zutrifft in Betreff des doppelt kohlensauren Natrons, des schwefelsauren Natrons, des doppelt kohlensauren Kalks, der doppelt kohlensauren Magnesia und der Summe der gelösten Salze, während an Chlornatrium, schwefelsaurem Kali und Kieselsäure der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen von den drei Quellen am meisten, an doppelt kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul am wenigsten und zwar fast so viel als die Teinacher Quelle enthält.

Was den Gehalt an Kohlensäure betrifft, so steht der Deutsch Kreutzer Sauerbrunnen den beiden anderen Quellen, wie überhaupt den daran sehr reichen Säuerlingen nach, erreicht aber mit 1,6698 p. M. oder 887,19 Cc. im Liter fast den Gehalt des Fachinger Mineralwassers mit 1,780 p. M. oder 945,02 Cc. im Liter, während d. Niederselteser Wasser 2,235 p. M. oder 1204,26 Cc. in Liter enthält.

Dieser geringere Gehalt an freier Kohlensäure bedingt es, dass das Deutsch-Kreutzer Wasser zwar recht angenehm säuerlich nach Kohlensäure schmeckt, aber nicht moussirt.

Nach seinem ganzen Charakter erscheint das Deutsch-Kreutzer Sauerwasser als ein mildes und angenehmes Wasser, welches als Heilmittel in den Fällen indicirt ist, in welchen man mässig alkalische Wasser anwenden und die stärker erregende Wirkung sehr kohlensäurereicher Wasser vermeiden will. Als Getränk betrachtet, vereinigt das Deutsch-Kreutzer Wasser mit der Annemlichkeit seines milden angenehmen und schwach säuerlichen Geschmacks den Vorzug, dass es zwar eine erfrischende und wohltuende aber keine stärker hervortretende arzneiliche Wirkung hat und sich lange aufbewahren lässt, ohne zu verderben.

D. Versendung des Deutsch-Kreutzer Wassers.

Wie oben bereits erwähnt, wird das Deutsch-Kreutzer Sauerwasser von Seiten des Brunnenpächters, des Herrn Albert Göbl in Wien, in grossem Massstabe versandt. Die Füllung geschieht mit aller Sorgfalt mit Hülfe eines im Brunnenhause angebrachten Pumpwerkes.

Wie bei der Füllung eines jeden kohlensäurereichen Mineralwassers, so findet auch bei der des Deutsch-Kreutzer Sauerwassers ein gewisser Verlust an Kohlensäure statt.

Derselbe ist aber relativ gering, wie sich aus den nachstehenden Resultaten einer eigens angestellten Untersuchung ergibt.

Die Menge der ganz freien Kohlensäure beträgt in dem unmittelbar im Schachte entnommenen Wasser

1,6698 p. M.

während die Menge der ganz freien Kohlensäure in dem Wasser, wie es mit Hülfe des Pumpwerkes in die Flaschen gelangt,

1,5981 p. M.

beträgt, somit gelangen von 100 Theilen freier Kohlensäure welche in dem im Schachte befindlichen Wasser vorhanden ist, 95,7 Theile in das zur Versendung kommende Wasser und der Verlust an freier Kohlensäure bei dem Füllgeschäfte beträgt somit nur 4,3 p. C.

Entleert man Flaschen des Deutsch-Kreutzer Sauerwassers, wie solche in den Handel kommen, nachdem sie längere Zeit aufbewahrt worden sind, so findet man, dass das Wasser absolut klar ist, nur beim Ausgiessen des letzten Restes aus der Flasche beobachtet man, namentlich wenn man zuvor umgeschüttelt hat, einen ockerfarbigen Niederschlag, welcher sich im Trinkglase sehr bald wieder absetzt. Ich bemerke, dass dieser Niederschlag nicht etwa Folge davon ist, dass das Wasser unklar in die Flaschen gelangte, sondern seine Entstehung dem oben bereits besprochenen Umstände verdankt, dass das kohlensaure Eisenoxydul des Wassers unter dem Einflusse der geringen Menge atmosphärischer Luft, welche in den Flaschen enthalten ist, in Eisenoxydverbindungen übergeht, aus welchen denn auch der ockerfarbige Niederschlag besteht. Gelöstes kohlensaures Eisenoxydul findet sich in dem längere Zeit aufbewahrten Wasser nicht mehr.

In Folge hiervon und in Folge des Umstandes, dass die Spur Schwefelwassersstoff, welche in dem der Quelle frisch entnommenen Wasser sich findet, in dem aufbewahrten Wasser ebenfalls fehlt, ist der Geschmack des versendeten Wassers eher noch abgenehmer, als der des der Quelle frisch entnommenen, bei welchen sich der geringe Gehalt an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul und die Spur Schwefelwasserstoff fein unterscheidenden Geschmacksorganen schon zu erkennen giebt.

Die Neigung, übelriechend zu werden, die man bei manchen Mineralwassern beobachtet, und welche damit zusammenhängt, dass die schwefelsauren Salze durch organische Materien zu Schwefelmetallen reducirt werden, welche dann unter Auftreten von Schwefelwasserstoff durch die frei Kohlensäure zerlegt werden, bemerkt man an dem Deutsch-Kreutzer Wasser nicht, wenigstens ist mir noch keine einzige Flasche vorgekommen, deren Wasser nicht auch nach längerem Aufbewahren vollkommen geruchlos und wohlgeschmeckend gewesen wäre.

Ueber Schwefelyankohlensäure und ihre Derivate.

von

L. Henry (Prof. d. Chem. a. d. Univers. Löwen).

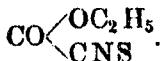
In einer Untersuchung von Delitsch, betitelt „Ueber eine Synthese des Guanidins“¹⁾ theilt derselbe gleich zu Anfang mit, dass er sich u. A. mit der Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium beschäftigt habe, um den Aether der Schwefelyankohlensäure, $\text{CO}^{\text{CNS}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ zu gewinnen.

Ich selbst habe bereits vor einigen Jahren mich mit demselben Gegenstande beschäftigt und zwar im Verlaufe der über den Chlorkohlensäureäther angestellten Versuche. Angesichts der Arbeit von Delitsch entschliesse ich mich schon jetzt, die gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, da ich dieselben augenblicklich aus verschiedenen Gründen nicht vervollständigen kann.²⁾

1) Dies. Journ. [2] 9, 1.

2) Diese Untersuchungen wurden zum Theil im Sommer 1869 ausgeführt. Damals und auch später habe ich verschiedene Reactionen mittelst des Chlorkohlensäureäthers studirt. — Ich hatte 1869 ebenfalls durch Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf die Natrium-

Schwefelcyankohlensaures Aethyl

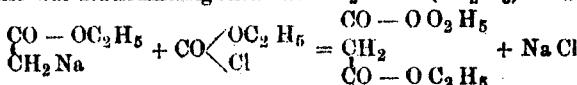


Dieser Aether entsteht durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf in Alkohol gelöstes Schwefel-cyanalkalium:

verbinding des Acetylmercaptans den Aether $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ erhalten, welcher später von Salomon auf dieselbe Weise dargestellt und beschrieben wurde (Dies Journ. [2] 6, 435).

Verschiedene mit Chlorkohlensäureäther angestellte synthetische Versuche ergaben nicht das gewünschte Resultat. Einen will ich hier anführen.

In der Hoffnung, Malonsäure zu erhalten, ließ ich Chlorkohlen-säureäther auf Natriummessigäther $\text{NaCH}_2 - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ einwirken.



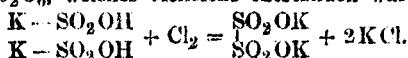
Die Reaction ist energisch, jedoch konnte ich nicht den Malonsäureäther gewinnen, jedenfalls entsteht er in nur geringer Menge, da ich ihn nicht zu isoliren vermochte. Unter den Producten findet sich Kohlensäureäthyläther und ein complicirter unlöslicher, über 200° siedender Aether, auf welchen ich später zurückkommen werde.

Kolbe hat seit langer Zeit und zu wiederholten Malen auf die Analogie der Carbon- und Sulfonverbindungen, d. h. der Gruppen $\text{CO}-\text{OH}$ und SO_2OH hingewiesen. So können die Oxal- und die Dithionsäure als entsprechende und in dieser Hinsicht gleichwertige Verbindungen aufgefasst werden:

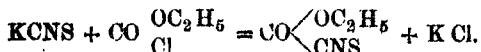


Von dieser Anschauungsweise geleitet, versuchte ich die inter-mediäre Verbindung: COOH darzustellen. Zu diesem Zweck liess ich SO_2OH Chlorkohlensäureäther auf eine wässrige Lösung von schwefigsaurer Kali wirken. Die Reaction ist, auch in der Kälte, ziemlich lebhaft; Kohlensäure entweicht und es bildet sich viel Chlorür. Das gewünschte Product habe ich nicht erhalten. Gegen Wasser verhält sich der Chlorkohlensäureäther, wie CO_2 ; $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ und Salzsäure.

Ich suchte auch unter den Produkten der Einwirkung das dithion-saure Kali, $K_2S_2O_6$, welches vielleicht entstanden war:



Jedoch konnte ich dasselbe eben so wenig aufinden.



Die Reaction verläuft energisch und schnell unter Bildung eines reichlichen Niederschlags von Chlorkalium. Man braucht nur einige Zeit im Wasserbad mit Rückflusskühler zu erhitzen. — In gleicher Weise vollzieht sich die Einwirkung bei Anwendung von Schwefelcyanammonium; Salmiak scheidet sich in reichlicher Menge aus.

Nachdem von dem Chlorür abfiltrirt ist, wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Fügt man zu dem Rückstand Wasser, so scheidet sich ein schweres, gelbliches Oel ab, dessen scharfer, ganz eigenthümlicher Geruch einigermassen an den von Chlorpikrin erinnert. Das getrennte Oel erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch; man kann das Product mittelst Thierkohle und wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol oder Aether entfärben.

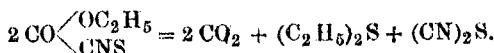
So dargestellt bildet der Schwefelcyankohlensäureäther prismatische, ziemlich lange, zerbrechliche Krystalle, welche vollkommen farblos und durchsichtig (?) sind. Sie sind geschmack- und beinahe geruchlos, wenigstens in der Kälte; gelinde erwärmt verbreiten sie einen höchst unangenehmen Geruch.

Der Aether ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht — auch in der Kälte — in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Er schmilzt bei 41° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche im Capillarröhrchen bei etwa 32° wieder erstarrt.

Der Körper scheint gegen 200° zu sieden, indem er sich partiell zersetzt. Ich habe bei der Destillation folgende Beobachtungen gemacht: Das Sieden beginnt bei etwa 90° , eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welcher leichter als Wasser ist, geht über. Gegen 160° beginnt ein Oel, welches schwerer als Wasser ist, über zu destilliren, zugleich steigt das Thermometer auf 210° und zurück bleibt ein gelber zäher Rückstand. Die zwischen 160° und $210-220^{\circ}$ aufgefangene Fraktion ging bei einer neuen Destillation fast ganz zwischen 180° und 210° über.

Das Destillat war farblos und erstarrte nach einiger Zeit. Wie die Analyse ergab, war es das ursprüngliche Produkt.

Das gegen 90° Uebergehende ist Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S$; die Zersetzung kann, wie mir scheint, durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Die Analyse des Aethers wurde von meinem früheren Assistenten, Dr. B. Radziszewski, ausgeführt; sie gab folgende Zahlen:

I 0,2566 des nicht destillirten Productes gaben 0,4524 Grm. $BaSO_4$.

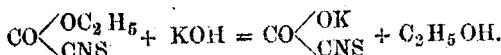
II 0,6502 des destillirten Products lieferten 1,1282 $BaSO_4$.

Dies entspricht: I, 24,21 p.C. S. II, 23,83 p.C. S.

Die Formel $CO \begin{cases} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CNS \end{cases}$ verlangt 24,42 p.C. S.

Schwefelcyankohlensaure Salze.

Die alkoholische Lösung des schwefelcyankohlensauren Aethyläthers giebt mit alkoholischem Kali einen weissen Niederschlag von schwefelcyankohlensaurem Kali. Man wendet die beiden Körper zu gleichen Molekülen an:



Die Reaction ist rapid, beinahe momentan.

Das schwefelcyankohlensaure Kali ist sehr wenig in Alkohol, selbst in heissem, löslich; aus der kochenden Lösung scheidet es sich beim Erkalten derselben als weisser, krystallinischer, sehr leichter Staub ab. Dagegen ist das Salz in Wasser sehr leicht löslich.

I 0,4130 Grm. des Products gaben 0,2566 Grm. K_2SO_4 .

II 0,5200 Grm. gaben 0,3224 Grm. K_2SO_4 .

Diese Zahlen entsprechen:

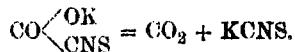
K I, 27,82 p.C. II, 27,79 p.C.

Die Formel $CO \begin{cases} \diagup OK \\ \diagdown CNS \end{cases}$ verlangt 27,65 p.C. K.

Diese Bestimmungen wurden von meinem Assistenten, Dr. Bisschopinck ausgeführt.

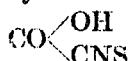
Die Salze der Schwefelcyankohlensäure mit anderen Metallen, als den Alkalien, sind in Wasser unlöslich; die Lösung des Kalisalzes giebt mit Kupferlösungen einen schmutzig grünen, mit Bleilösungen einen weissen, mit Silberlösungen einen ebenfalls weissen Niederschlag, welcher jedoch schnell unter Bildung von Schwefelsilber sich schwärzt. Es wäre von Interesse, zu untersuchen, welche Producte gleichzeitig mit dem Sulfür entstehen.

Das schwefelcyankohlensaure Kali enthält die Bestandtheile CO_2 und KCNS:



Vielleicht bildet sich der Körper durch Einwirkung von Kohlensäure auf Rhodankalium unter irgend einer Bedingung:

Schwefelcyankohlensäure.



Versetzt man die wässrige Lösung des schwefelcyankohlensauren Kalis mit Salzsäure, so trübt sie sich milchig durch Bildung einer Masse kleiner Oeltröpfchen, welche sich nach einiger Zeit vereinigen und erstarren. Die Flüssigkeit füllt sich nach dem Erkalten mit weissen Nadeln.

Das Product ist Schwefelcyankohlensäure $\text{CO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CNS} \end{cases}$.

Die Säure ist fest; sie krystallisiert aus der erkalteten wässrigen Lösung in kleinen weissen Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, auch in heissem Wasser ziemlich löslich. Sie lässt sich mit den Wasserdämpfen leicht sublimiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 43° . Sie schmeckt scharf, besitzt einen schwachen Geruch, wie ihr Aethyläther. Ich hatte nicht genug von diesem Körper, um seinen Siedepunkt mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Die Säure ist, wie mir scheint, nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Ueber das basische Knochenphosphat;
von

Dr. Carl Aeby in Bern.

Im dritten Hefte dieses Bandes S. 113 wird die Richtigkeit meiner Beweise für die mehr basische Natur des Knochenphosphates nicht nur in Zweifel gezogen, sondern definitiv verworfen, auf Grund der unbestrittenen That-sache, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat auf mechanisch beigemengten kohlensauren Kalk in der Glühhitze zerlegend einwirkt, unter Bildung basischer Verbindungen, deren Zusammensetzung sich jedenfalls auf diejenige des Kalkphosphates der Knochenasche zurück-führen lässt.

Da nun Herr Wibel, indem er die Schwäche meiner Beweisführung für die Existenz einer mehr basischen Kalk-verbindung in den Knochen darzulegen sucht, auf die entscheidenden Punkte gar nicht eingeht und das Ganze nur in abgerissenen Bruchstücken behandelt, so sehe ich mich genöthigt, den richtigen Sachverhalt auseinanderzusetzen, und namentlich die Gründe anzugeben, welche zur Annahme einer analogen chemischen Constitution von Elfen-bein und Knochen geführt haben.

Es ist zunächst geboten, die Existenz einer mehr basischen Kalkverbindung in der Knochenasche unzweifelhaft festzustellen, und namentlich die Möglichkeit einer umhüllenden Wirkung des Kalkphosphats auf gebildeten Aetzkalk auszuschliessen.

Bekanntlich enthält die Knochenasche einen ganz bestimmten Ueberschuss von Kalk, der sich durch fortgesetzte Behandlung mit kohlensaurem Ammon nicht in das Carbonat überführen lässt, und sich von der Dauer des Glühens und der Menge des mechanisch beigemengten kohlensauren Kalks ganz unabhängig erweist. Indem nun der Beweis vorliegt, dass die Masse, bei wiederholt fortgesetztem Glühen, und bei weit getriebener Zerlegung des kohlensauren Kalks in Aetzkalk, durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon mit Leichtigkeit auf ihr ursprüng-

liches Gewicht zurückgebracht wird, so ist die Annahme einer blos mechanisch umhüllenden Wirkung widerlegt, und die Existenz eines mehr basischen Kalkphosphats zunächst in der Knochenasche erwiesen.

Der Streit dreht sich demnach lediglich um die Frage: „Ist das basische Phosphat das Product der Einwirkung von Orthophosphat oder Tricalciumphosphat auf Kalkcarbonat in der Glühhitze, oder ist dasselbe praeformirt im Knochen enthalten?“

Bei der Behandlung dieser Frage, sind zunächst folgende Gesichtspunkte festzuhalten.

1) Im Knochen findet sich eine weit grössere Menge Kohlensäure als in der entsprechenen Knochenasche. Die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen entspricht direct dem gefundenen Kalküberschuss¹⁾.

2) Die Elfenbeinasche zeigt die Zusammensetzung der Knochenasche, während die Differenz im Kohlensäuregehalt des geäuglütten und ungeäuglütten Materials nicht wie beim Knochen direct dem gefundenen Kalküberschuss, sondern nur der halben Sättigungscapacität des letztern entspricht. Ein Theil desselben ist demnach, wie auch der directe Versuch mit fossilem Elfenbein beweist, in recentem sowohl als in fossilem Zustande mit basischem Wasser verbunden.

Ich gestehe offen, dass ich auf Grund dieser That-sachen niemals gewagt hätte, die Analogie in der chem. Constitution beider Phosphate zu behaupten, wenn nicht ganz andere Gründe über diesen Punkt sowohl, als über die Existenz eines basischen Phosphats auch im Knochen entschieden hätten. Es ist nicht blos die Zusammensetzung der Asche, es ist der Nachweis der functionellen Aehnlichkeit der näheren Bestandtheile beider Atomcomplexe, welcher definitiv diese Frage entschieden hat. Meine Schlüsse sind nicht blos auf die Analyse, sondern auch auf die Metamorphose der Körper und ganz besonders auf letztere gegründet. Den Erscheinungen der Metamorphose haben wir demnach unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

¹⁾ Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1873. Nr. 7.

Die Untersuchung der Pfahlbautenknochen hat zunächst den Beweis geliefert, dass in letzterem sich Fluor zuweilen in ganz ausserordentlichen Mengen anhäuft, ohne dass im Phosphat der Knochenasche das relative Gewichtsverhältniss von Kalk und Phosphorsäure abgeändert erscheint. Dagegen macht sich der Einfluss des Fluors in einer ganz andern Richtung geltend, indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, entsprechend der aufgenommenen Menge Fluor, kleiner erscheint. Die menschlichen Schenkel- und Armknochen aus den Pfahlbauten von Moosseedorf bei Bern enthalten beispielsweise 4 Proc. und sogar über 4 Proc. ihrer Asche an Fluorcalcium, bei unverändertem Kalkgehalt des basischen Phosphates; der Ausfall von Kohlensäure dagegen beim Einäschern, d. h. die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, beträgt nur noch ein Drittheil von derjenigen frischer Knochen; zwei Drittheile der ursprünglichen Menge sind eliminiert und durch eine äquivalente Menge Fluor ersetzt.

Daraus folgt unwiderleglich, dass der Eintritt des Fluors in die Substanz der Knochen weder auf einer mechanischen Einlagerung von Fluorcalcium, noch auf einer directen Addition der Elemente des Flurcalciums zu denjenigen des Orthophosphates beruht; auch die Annahme einer Wechselwirkung von löslichen Fluorverbindungen mit mechanisch dem Phosphat beigemengtem kohlensaurem Kalk oder mit kohlensaurer Magnesia findet in diesem Verhalten seine einfache Widerlegung.

Es giebt für diesen Fall keine andere Erklärung, als die Annahme einer Wechselwirkung von Fluoralkalien mit einem phosphorsäure- und zugleich kohlensaurehaltigen Atomcomplex, unter Eintausch von Fluor gegen Kohlensäure.

Wer nun aus 50 Analysen von Pfahlbautenknochen, mit je 8 quantitativen Bestimmungen, 2 heraussucht, von denen die eine einen etwas grösseren, die andere einen etwas geringeren Kalküberschuss der Asche angibt, und dieselbe benutzt, um die constante Zusammensetzung des Kalkphosphates der Knochenasche in Frage zu stellen,

den verweise ich auf die Abhandlung über die Zusammensetzung des Knochenphosphates im Centralblatt f. d. med. Wiss. Jahrg. 1873 Nr. 7, indem dort das beste Mittel geboten ist, die Richtigkeit meiner Angabe zu kontrolliren.

Das verschiedene Verhalten von Orthophosphat und Knochenphosphat zu gelösten Fluorverbindungen findet seine Wiederholung in dem ganz verschiedener Verhalten der beiden zu gelöstem kohlensaurem Eisenoxydul. Der Schmelz der Zähne wird durch genanntes Agens in Vivianit verwandelt, das Phosphat der Knochen dagegen in keinerlei Weise verändert. Der Zahnschmelz stellt aber unzweideutig das Orthophosphat dar, das bisher als dem Knochen zu Grunde liegend angenommen wurde; der geringe Ueberschuss an Kalk, der sich in der geglühten Masse findet, muss theilweise auf eine Zerlegung von Kalkcarbonat zurückgeführt werden.

Es gibt keinen schlagendern Beweis für die ungleiche chemische Constitution der beiden Phosphate, als die Erscheinung, welche die Umwandlung von Schmelz bei Pfahlbauresten gewisser Oertlichkeiten (z. B. Greng am Murtensee) bietet, indem sich dieser mit zum Theil tief schwarzblauer Farbe vom anstehenden Zahndein scharf abgrenzt, während in dem letztern sowohl als in den Knochen sich wohl Eisen, aber nicht in phosphorsaurer Verbindung findet. Selbst beim Zerschlagen zusammengesetzter Zähne tritt dieser Unterschied in schlagender Weise hervor, indem sich die Farbe des Schmelzes im Innern der Zähne von demjenigen des Zahndeins scharf abhebt.

Der charakteristische Unterschied in den Affinitätsverhältnissen der nähern Bestandtheile beider Atomcomplexe hat seine bestimmte Deutung erhalten in dem charakteristischen Verhalten des fossilen Elfenbeins in höherer Temperatur. Die Annahme einer analogen chemischen Constitution von Elfenbein und Knochen wird von Wibel mit Heftigkeit bestritten, ich halte diese Analogie vollständig aufrecht, indem ich mich einestheils auf die gleiche Zusammensetzung der beiden Phosphate in der Asche, vor

Allem aber auf die Gleichartigkeit der Metamorphose von Elfenbein und Knochen berufe. Wo Fluor in grössern Mengen in fossiles Elfenbein eintritt, wird jene Kohlensäure eliminiert, welche einen Theil des Glühverlustes bezeichnet; eine Analogie, welche, bei gleicher Zusammensetzung der beiden Phosphate nach dem Glühen, auf gleiche Affinitätsverhältnisse der näheren Bestandtheile im Atomcomplex zurückschliessen lässt.

Der Versuch hat gelehrt, dass fossiles Elfenbein, frei von organischen Substanzen, von Gyps und dergl. in sein gepulvertem Zustand über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet, beim Erhitzen auf 200° Krystallwasser abgiebt, höher erhitzt aufs Neue Wasser und zugleich Kohlensäure entbindet und endlich bei 450° sich derart entmischt, dass wirkliches Glühen, selbstverständlich bei nachfolgender Behandlung mit kohlensaurem Ammon, keinen weitern Gewichtsverlust mehr angiebt. Die innerhalb der angegebenen Temperatur entweichende Kohlensäure wird durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon nur langsam und unvollständig, nach kurzem Ausglühen der Masse aber gar nicht mehr restituirt. Indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, sowohl von frischem als von fossilem Elfenbein, nur der halben Sättigungscapacität des überschüssigen Kalkes entspricht, so muss das Auftreten von Wasser bei einer 200° übersteigenden Temperatur auf einen Gehalt an basischem Wasser zurückbezogen werden, der sich nicht nur im fossilen, sondern auch im recenten Elfenbein wiederfindet.

Frischem sowohl als fossilem Elfenbein liegt demnach ein Atomcomplex zu Grunde, der neben den Elementen des Orthophosphates die Elemente des Kalkhydrats und Kalkcarbonats enthält. In der gleichen Zusammensetzung beider liegt ein Beweis, dass sich dieser Atomcomplex auch im Laufe der Jahrtausende der Einwirkung der Kohlensäure entzieht, und jene Ansicht, welche die Zusammensetzung des fossilen Elfenbeins auf eine Umwandlung des Tricalciumphosphates im Boden zurückzuführen sucht, fin-

det in der gleichen Zusammensetzung des fossilen und recenten Materials, so lange nicht Fluor für Kohlensäure substituiren eingetreten ist, ihre einfache Widerlegung.

Ueber die Erklärung dieser Entmischung des fossilen Elfenbeins kann nur eine Ansicht herrschen, sobald man die Grundlagen prüft, auf welchen sich der Widerspruch bewegt. Die Existenz eines mehr basischen Phosphates im frischen Elfenbein ist demnach definitiv erwiesen.

Prüfen wir nun die Gründe, welche Wibel zu Gunsten seiner Annahme bei den Knochen ins Feld führt.

Den ersten schwachen Punkt hat Wibel selbst berührt; er betrifft die Ausnahmestellung, welche der Zahnschmelz als Orthophosphat einnimmt. Man könnte als weitern Grund den Umstand zur Geltung bringen, dass die Zusammensetzung des Phosphates in der Asche ganz ausser Beziehung steht zum Gehalt der letztern an kohlensaurem Kalk, indem beispielsweise die menschlichen Knochen constant den Ueberschuss von nur 4 Theilen Kalk auf je 85 Theile Orthophosphat zeigen, während derselbe bei den Rinderknochen, mit dem weit geringern Gehalt an Carbonaten, auf 5 Theile Kalk ansteigt. Man könnte ferner auf die Thatsache hinweisen, dass die Knochenkohle den gleichen Ausfall an Kohlensäure zeigt wie die entsprechende Knochenasche, und dass, sogar bei fossilen Knochen, mit einem sehr geringen Rest von organischen Substanzen, ein leichtes vorübergehendes Aufglühen genügt, die nämliche Veränderung hervorzubringen.

Trotz der grossen Unwahrscheinlichkeit, welche eine Aufzählung der Fälle für die Behauptung Wibels bietet, gehe ich mit letzterem doch vollständig einig in der Ansicht, dass der vollgültige Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht auf diesem Wege nicht gewonnen werden könne — aber hier tritt die Metamorphose ins Mittel, welche klar und bestimmt die Frage entscheidet und jeden Zweifel über die Praeexistenz des basischen Phosphates im Knochen beseitigt. Auf die Metamorphose der Knochen und nicht blos auf analytische Daten ist meine

Behauptung gegründet, welche ich in folgenden Worten zusammenfasse:

„Elfenbein und Knochen liegt ein basisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen lässt. Das erstere enthält die Elemente des Orthophosphates, des Kalkhydrates und Kalkcarbonates, das letztere diejenigen des Orthophosphates und Kalkcarbonates. Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen mit weit geringern Affinitäten an Kalk gebunden als wie in der Kreide; die Affinität der Kohlensäure zum Kalk erscheint demnach zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor in Verbindungen aufzunehmen, lässt sich auf die Neigung des Atomcomplexes zurückführen, die locker gebundene Kohlensäure auszutauschen, um einen festen Atomecomplex zu bilden. Die Verschiedenheit in der Constitution von Orthophosphat (Schmelz) und Knochenphosphat ist durch die ganz verschiedenen Affinitätswirkungen beider Atomcomplexe dargethan.“

Ich halte diese Sätze mit allen ihren Schlussfolgerungen vollständig aufrecht, indem der Angriff, der dieselben bedroht, die zu Grunde liegenden Thatsachen unangetastet lässt.

Vor einiger Zeit wurde von Warington¹⁾ der Beweis geliefert, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat beim blossen Kochen mit Wasser sich umsetzt in ein mehr basisches Salz und in ein saures Phosphat, das in Lösung tritt; und die Zusammensetzung des ersten lässt unschwer erkennen, dass hier sowohl als bei Elfenbein und Knochen ein Salz von derselben chemischen Constitution zu Grunde liegt. In der neuesten Zeit glaubt nun Wiebel durch die nachgewiesene Bildung basischer Phosphate auf trockenem Wege meine Ansicht über die Constitution des Knochenphosphates vollständig widerlegt zu haben; in Wirklichkeit aber hat derselbe nur einen weitern Beweis gebracht für die grosse Neigung des Tri-

¹⁾ Ber. Berl. Ges. 6, 827 Nr. 12.

calciumphosphates, basisches Salz zu bilden, und es wäre ein grosser Irrthum, die Synthese in seinem Sinne verallgemeinern zu wollen.

Der Nachweis eines basischen Phosphates in den Knochen bedarf nicht der Krücken und Hypothesen um sich zu halten, wie Herr Wiebel behauptet; und während diese neue Anschauung Fragen, wie z. B. nach dem Grunde der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Knochen im todten und lebenden Zustand, oder nach dem Grunde der Unveränderlichkeit der organischen Knochensubstanz unter Wasser, in einfacher Weise löst, steht die alte Lehre vom Orthophosphat rathlos, oder verwickelt sich beim Versuch, eine Erklärung zu geben, in einen Knäuel von Widersprüchen.

Es ist daher vor Allem geboten, die Grundlagen einer Anschauung zu prüfen, bevor man ihre Schlussfolgerungen verwirft.

Untersuchungen über Glycerinderivate;

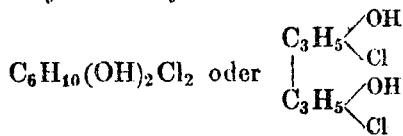
von

L. Henry¹⁾

Diallylverbindungen.

Ueber Diallyl-Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.

Ich habe früher²⁾ gezeigt, dass die Allylverbindungen C_3H_5X sich im Allgemeinen leicht mit unterchloriger Säure $(HO)Cl$ vereinigen und mit derselben Glycerinderivate $C_3H_5X(OH)Cl$ bilden. Unter diesen Umständen muss das Diallyl, C_6H_{10} , welches, wie ich schon gezeigt habe, zweifach die Eigenschaften der Allylverbindungen besitzt, ein doppeltes Molekül unterchlorige Säure binden unter Bildung eines Diallyldichlorhydrins



¹⁾ Vom Verfasser mitgetheilt aus dem Bull. de l'acad. de Belg. [2] 37, Nr. 3).

²⁾ Vergl. meine vorläufigen Notizen: Compt. rend. 18. April 1870 und Ber. Berl. Chem. Ges. 3, 351 und 5, 449. Demnächst werde ich eine, soweit möglich, vollständige Arbeit über diesen Gegenstand veröffentlichen.

Der Versuch hat diese Voraussetzung in der That bestätigt. Das Diallyl vereinigt sich lebhaft mit unterchloriger Säure, man schüttelt dasselbe mit einer nicht sehr concentrirten Lösung der Säure. Die Reaction vollzieht sich mit einer merklichen Temperaturerhöhung, so dass man wiederholt das Gefäss durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlen muss. Das zuerst obenauf schwimmende Diallyl sinkt bald zu Boden, indem es in eine ölige, ziemlich dicke Flüssigkeit übergeht.

Nach beendigter Einwirkung fällt man das gelöste Quecksilber¹⁾ durch Schwefelwasserstoff. Man hört auf, einzuleiten, sobald der anfangs gelbe Niederschlag vom basischen Schwefelquecksilber schwarz geworden ist. Auf die Weise vermeidet man die Bildung von geschwefelten Diallylverbindungen, welche leicht entstehen, wie ich bei einem Versuche constatirte, bei welchem Schwefelwasserstoff zu lange eingeleitet wurde. Man schüttelt sodann die Flüssigkeit mit überschüssigem Aether, welcher das entstandene Dichlorhydrin auflöst. Nachdem der Aether im Wasserbad abdestillirt ist, lässt man die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Nach einigen Wochen ist das Product vollkommen trocken.

Das so dargestellte, gereinigte Diallyl-Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ ist eine farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, ausserordentlich dicke und zähe Flüssigkeit. Sie besitzt, wie das Dichlorhydrin des Glycerins einen frischen, angenehmen, jedoch schwächeren Geruch und schmeckt bitter und ätzend.

Der Körper besitzt bei 7° eine Dichte von 1,4, ist in Wasser wenig, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Er erstarrt noch nicht bei 20° in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz. Bei gewöhnlichem Druck lässt er sich nicht ohne Zersetzung destilliren, stösst beim Erhitzen Salzsäuredämpfe aus und verkohlt vollständig.

Das Diallyl-Dichlorhydrin besteht aus zwei zusammen hängenden Resten des Glycerin-Dichlorhydrins und besitzt in zweifacher Weise die Eigenschaften des letzteren. Jenes verhält sich in der That, wie dieses, gegen die negativen Chlorüre und Bromüre, PCl_5 , PBr_5 , $(C_2H_5O)Cl$ etc.,

¹⁾ Bei der Darstellung der unterchlorigen Säure folgte ich der gewöhnlichen, von Balard angegebenen Methode, Einwirkung gasförmigen Chlors auf feuchtes Quecksilberoxyd. Die filtrirte Lösung der Säure ist unrein; sie enthält in grösserer oder geringerer Menge Quecksilbersalze (Chlorid, Chlorür, chlorsaures Salz). Die Fällung durch Schwefelwasserstoff ist unabdingt nöthig, wenn das Reactionsproduct, wie in diesem Falle, fest ist.

gegen die kaustischen Alkalien, gegen Salpetersäure etc. Ich beschränke mich auf diese allgemeine Behauptung; da ich später ausführlicher auf diese verschiedenen Reaktionen zurückzukommen gedenke.

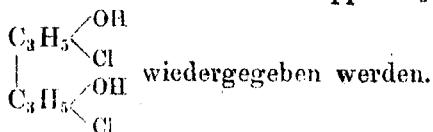
Das Produkt kann, wie man sieht, zum Ausgangspunkt einer langen Reihe von 4atomigen Diallylderivaten dienen, welche in ihrer Zusammensetzung und Funktion sehr verschieden sind. Jetzt beschränkt sich die Zahl derselben auf zwei, nämlich $C_6H_{10}Br_4$ und $C_6H_{10}J_4$; ich hoffe namentlich, dass mir die Darstellung des Diallylerythrits $C_6H_{10}(OH)_4$ gelingen werde.

Die Analyse des obigen Körpers wurde von Herrn Bisschopinek ausgeführt; sie ergab folgende Resultate:

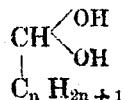
I 0,5826 Grm. lieferten 0,8818 AgCl (nach Carius' Methode.)
II 0,5136 " " 0,7864 AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
$C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$	p.C.	—	—
C_6	72	—	—
H_{12}	12	—	—
Cl_2	71	37,96	37,44 37,87
O_2	32	—	—

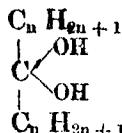
Jetzt schon diesem Product eine sichere rationelle Formel beizulegen, ist nicht möglich, da die Structur des Diallyls selbst noch zweifelhaft ist. Wie dem auch sei: da Diallyl sicher aus zwei vereinigten Gruppen C_3H_5 besteht, kann das Diallyl-Dichlorhydrin, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$, wie auch die Structur der Gruppen C_3H_5 sei, durch die Formel



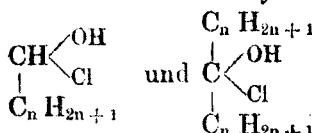
Weiter beweist die Existenz dieses Körpers $C_6H_{10} + 2[(OH)Cl]$, dass die Radicale (OH) und Cl an 4 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. In der That ist es unmöglich, an dasselbe Kohlenstoffatom zwei Gruppen Hydroxyl, ebensowenig gleichzeitig die Radicale (OH) und Cl zu binden. Diese Thatsache wird bestätigt durch die Nichtexistenz der Aldehyd-Glycole



und Acetonglycole



und der entsprechenden Monochlorhydrine



Man muss demnach annehmen, dass unter den 6 Kohlenstoffatomen des Diallyls (oder 2 . 3, da dieser Kohlenwasserstoff aus zwei symmetrischen Hälften besteht) 4 (oder 2 . 2) nicht gesättigt sind, d. h. mit dem Nachbaratom doppelt gebunden sind.

Es sei mir gestattet, bei Gelegenheit des Diallylerythrits kurz bei einer andern, ebenfalls alkoholischen Diallylverbindung zu verweilen, welche, obwohl schon länger bekannt, noch nicht die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt zu haben scheint und sich der Classificationen entzogen hat. Ich meine das Acrylpinakon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

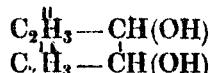
Dieser Körper wurde zuerst vor ungefähr 10 Jahren von Ed. Linnemann¹⁾ entdeckt. Ich glaube nicht, dass man sich seit jener Zeit mit demselben beschäftigt hat. Er entsteht gleichzeitig neben Allyl- und Propylalkohol durch Einwirkung nasirenden Wasserstoffis (aus Zink und Salzsäure) auf Acrolein und ist Hauptproduct dieser Reaction. Das Acrylpinakon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, bildet sich durch Vereinigung eines Moleküls Wasserstoff mit 2 Molekülen Acrolein: $2\text{C}_3\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Die jetzigen Erfahrungen über Körper, welche unter gleichen Umständen aus Aldehyden oder Acetonen entstehen, berechtigen mich, das Acrylpinakon, als ein bissecundäres ungesättigtes und vierwertiges Glycol aufzufassen.

Das Acrolein enthält, als Aldehyd, sicher die Gruppe CHO und seine Constitution kann durch die Formel $\text{C}_2\text{H}_3 - \text{CHO}$ ausgedrückt werden, welche nichts über die Gruppe C_2H_3 ausspricht.

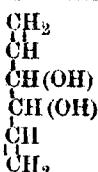
Das Acrylpinakon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2$ kann folglich durch die folgende Formel dargestellt werden, welche seinen doppelten Charakter eines secundären Glycols und einer 4wertigen Verbindung ausdrückt:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 257.



Wenn man ferner dem Acrolein die den Allylderivaten zugehörende Formel $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ beilegt, welche mit der CH_2

Entwicklung unserer Kenntnisse über die Structur der ungesättigten Verbindungen mit 3 Kohlenstoffatomen immer mehr an Sicherheit gewinnt, so findet die Constitution des Acrylpinakons ihren Ausdruck in folgender Weise:



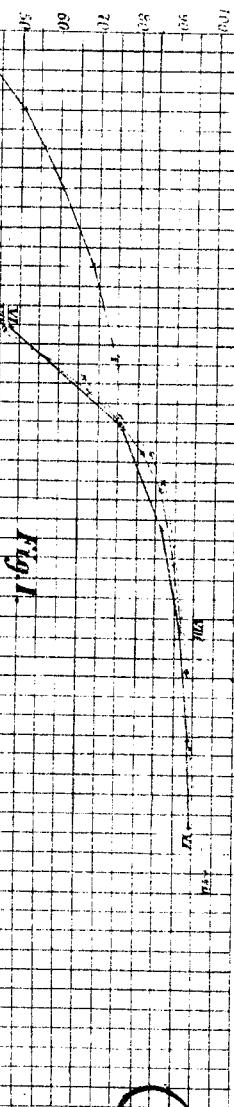
Meines Erachtens ist das Acrylpinakon das erste bekannte, ungesättigte Glycol. Man weiss, dass von Henninger¹⁾ neuerdings unter den Producten der Reduction des Erythrins durch Ameisensäure ein Körper dieser Art, jedoch nur zweiatomig, das Crotonglycol $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_2$ entdeckt worden ist.

Wie dem auch sei, ich bin der Meinung, dass das Acrylpinakon einer gründlichen Untersuchung unterzogen zu werden verdient. Ich glaube in der That, dass dies Product höchst interessante Reactionen und Umwandlungen zeigen, sowie bemerkenswerthe Derivate liefern wird.

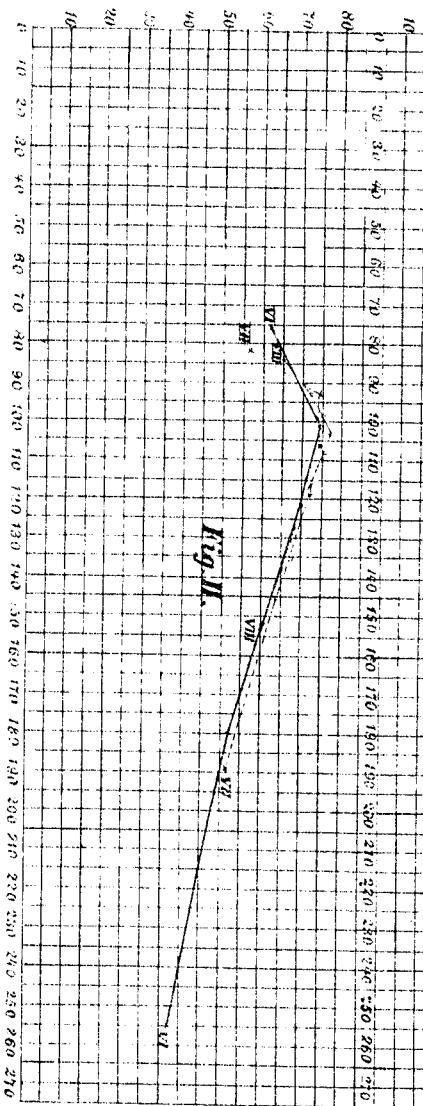
Wenn die oben angegebene Formel richtig ist, so darf man hoffen, dass man das Pinakon in einen achtatomigen Kohlenwasserstoff C_6H_6 überführen kann, welcher von dem neuerdings von mir entdeckten Dipropargyl verschieden ist. Ferner müssen die Additionsproducte $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2\text{X}_4$ mit den Halogenen mit den Derivaten des normalen sechsatomigen Alkohols $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ identisch sein, welcher wahrscheinlich Mannit ist. Man erkennt daraus, dass man vielleicht aus jenem Product die vollständige Synthese des Mannits ausführen kann.

Zu bedauern ist, dass Acrylpinakon schwierig darzustellen ist. Dennoch gedenke ich daselbe in den Rahmen der mit Herrn Bisschopinek unternommenen Versuche über das Acrolein zu ziehen.

Journal für Praktische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, Taf. I.



Kig I.



Kig II.

B. U.
ORSAY



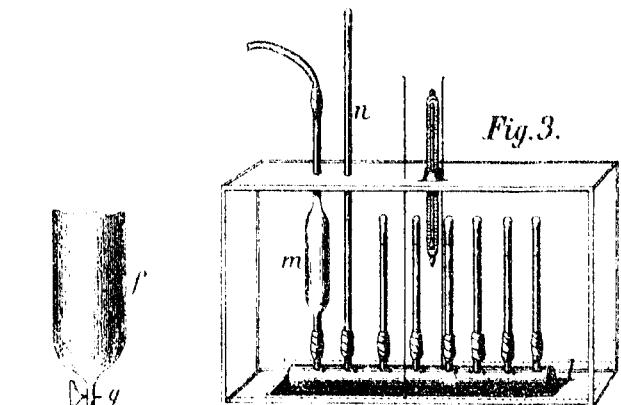


Fig. 1.

Fig. 2.

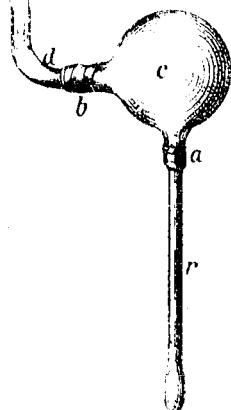


Fig. 3.

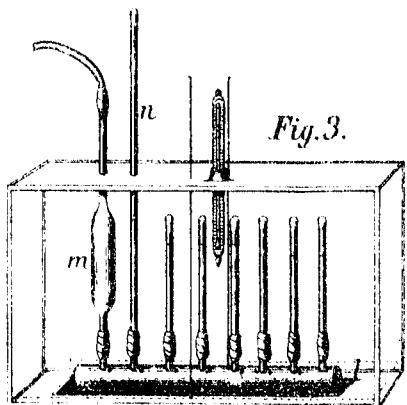


Fig. 4.

