

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWANZIGSTER BAND.



MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1875.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 12.



MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1875.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



INHALT

des zwölften Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(10. Juli 1875.)

	Seite
Dr. Johann Gottlieb: Ueber die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure.....	1
August Freund: Ueber vermeintliches Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Produkten der alkoholischen Gährung und eine vortheilhafte Darstellung dieses Alkohols.....	25
Ernst von Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte, und über Silberchlorür.....	39
Dr. F. G. Reichel: Untersuchungen über die Schwefelverbindungen des Magnesiums und Aluminiums.....	55
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XIX. Ueber Blei und Thallium.....	85
Ed. Schaer: Ueber die Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure und einige andere antiseptische Mittel.....	123
Dr. Ernst von Meyer und Dr. H. Kolbe: Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren.....	133

	Seite
H. Kolbe: Ueber die chemische Natur der Salicylsäure	151
Dr. H. Weiske: Verwendung der Salicylsäure beim Titriren.....	157
Dr. H. Ost: Einwirkung von Natronhydrat auf Tyrosin	159
E. W. Prevost: Vortheilhafte Darstellung des Epichlorhydrins.....	160

Viertes Heft.

(1. August 1875.)

H. Kolbe: Abweisung nicht begründeter Urtheile von Halbchemikern über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure.....	161
Ernst von Meyer und H. Kolbe: Ueber die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure und Benzoësäure in Bierwürze und Harn.....	178
O. Hartmann: Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlordraoylsäure.....	204
A. Groll: Ueber Orthoamidophenetol (vorl. Mittheilung)	207

Fünftes, sechstes, siebentes und achtes Heft.

(15. November 1875.)

Heinrich Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des didymfreien Cers.....	209
Dr. Heinrich Lindenberg: Ueber Methylamidopropionsäure und die Bildung von Homokreatin.....	244
Dr. Hermann Endemann: Paracressylsäure, Carbolsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel.....	260
W. Ostwald: Ueber die chemische Massenwirkung des Wassers.....	264
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XX. Ueber Kupfer und Silber.....	271
Dr. L. F. Nilson: Ueber die Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen. (Fortsetzung folgt.).....	295
C. Neubauer: Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure. (Dritte Abhandlung.).....	331
H. Laspeyres: Ueber die quantitative Bestimmung des Wassers.....	347

Neuntes Heft.

(25. November 1875.)

	Seite
Theodor Morawski: Ueber die Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium.....	369
Derselbe: Mesaconsaures Natrium und Chlor.....	392
R. Fresenius: Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt am Main.....	400

Zehntes Heft.

(31. December 1875.)

Dr. E. Drechsel: Ueber die Oxydation von Glycöcoll, Leucin und Tyrosin, sowie über das Vorkommen der Carbaminsäure im Blute.....	417
H. Kolbe: Zur Verständigung.....	426
A. Weddige: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Oxalsäuremethylether.....	434
H. Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1875....	436
Th. Morawski: Zur Erinnerung an Johann Gottlieb...	436
Schneider: Zur Erinnerung an Anton Schrötter.....	449
Hermann Kämmerer: Zur Erinnerung an Ludwig Carius.....	455
Clemens Winkler: Zur Erinnerung an Theodor Scheerer	459
Habermann: Zur Erinnerung an Heinrich Hasiwetz...	463
Nachträgliche Mittheilung des Ablebens von Emil Kopp	467
Register.....	469





Ueber die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure;

von

Dr. Johann Gottlieb¹⁾.

Vor nahezu anderthalb Jahren habe ich eine vorläufige Mittheilung über die oben genannte Säure veröffentlicht (dies. Journ. [2] 8, 87), und theile nun Näheres bezüglich dieser Verbindung mit, indem ich zunächst die Darstellung derselben bespreche, welche, wie ich schon früher erwähnte, wegen der grossen Zerleglichkeit der Säure eine ziemlich umständliche ist. Die bei der Bereitung von Monochlorcitramalsäure mittelst Einwirkung von Chlor auf gelöstes citraconsaures Natrium schliesslich auftretende, öltartige Substanz vermehrt sich namhaft, wenn man die Zuleitung des Chlors längere Zeit fortsetzt, nachdem sich in der bis dahin klaren Flüssigkeit eine Trübung zeigte. Im weiteren Verlaufe der Reaction scheidet sich dann ein schweres, gelblichgrünes öltartiges Product ab, dessen Menge sich nicht mehr steigert, sobald die Flüssigkeit wieder klar geworden ist und durch freies Chlor selbst nach mehrstündigem Stehen deutlich gefärbt erscheint. Um den erwähnten Sättigungspunkt zu erreichen, ist eine mehrtägige Einwirkung von Chlor auf das citraconsaure Natrium erforderlich, welches ich stets in einer Lösung

1) Nach des Verfassers Tode aus dem 71. Bande der Sitzungsberichte d. k. k. Akademie d. Wissenschaften in Wien von Herrn Morawski zur Veröffentlichung mitgetheilt. (D. Red.)

von 1,16 Dichte anwendete, da diese schon hinreichend concentrirt ist, um eine genügende Ausbeute zu liefern, andererseits bei der Reaction keine Krystalle von saurem, citraconsaurem Natrium abscheidet, was bei concentrirteren Lösungen leicht eintritt und störend auf den weiteren Verlauf der Reaction wirkt.

Wie ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung andeutete, ist das ölige Product der Hauptsache nach ein Gemenge von Trichlorbuttersäure und einem indifferenten, merklich flüchtigeren, sehr scharf riechenden ölarartigen Körper, über welchen ich mir vorbehalte, später ausführlicher zu berichten. Diese beiden Substanzen sind übrigens in der Flüssigkeit, welche stark sauer ist, auch reichlich gelöst, und um sie möglichst vollständig zu gewinnen, wird die von dem Oele mittelst eines Scheidetrichters getrennte wässrige Flüssigkeit mit etwas Salzsäure versetzt, wobei sich eine reichliche Trübung einstellt, und hierauf in einer Retorte so lange auf 100° erwärmt, als noch mit dem Wasser ein ölarartiges Product übergeht, von welchem sich auch ein bedeutender Antheil in dem condensirten Wasser löst. Dabei scheidet sich auch eine geringe Menge von einem schwerer flüchtigen Oele, welches hauptsächlich aus Trichlorbuttersäure besteht, am Boden der Retorte ab.

Von dieser enthält übrigens die wässrige Flüssigkeit auch noch merkliche Quantitäten gelöst, welche nicht gewonnen werden können, dagegen sich, nachdem man die Monochlorcitramalsäure mittelst Baryumsalz grösstentheils daraus abgeschieden hat, zur Darstellung von Dichlorcrotonsäure benutzen lassen, worüber ich unten noch Näheres mittheilen werde. Die Hauptmenge der Trichlorbuttersäure, welche sich in dem schon vor dem Abdestilliren des flüchtigen Productes im Wasserbade abgetrennten öligen Körper findet, wird nun mit dem während des Erwärmens abgeschiedenen Theile in einem Kolben vereinigt und etwa mit ihrem halben Volum Wasser bedeckt, wozu man unter Vermeidung jeglicher Erwärmung allmählig verwittrte reine Soda in kleinen Portionen zusetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction ange-

entstehende Trichlorbuttersäure.

nommen hat, wobei die Trichlorbuttersäure gebunden, das indifferentere Oel aber theilweise abgeschieden, theilweise in die wässrige Lösung geführt wird. Durch wiederholte Ausschütteln mit Aether lässt sich selbes nun leicht gänzlich fortschaffen und durch Abdestilliren des Aethers gewinnen. Die Lösung des trichlorbuttersauren Natriums, welche meistens bräunlich gefärbt ist, scheidet nun auf Zusatz von Salzsäure das Säurehydrat ab als eine gelbe, schwere Flüssigkeit, welche durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. zunächst als ein gefärbtes Oel gewonnen werden kann. Es enthält immer eine unbedeutende Quantität eines dunklen Körpers von zäher Consistenz, von welcher es durch eine sehr vorsichtig durchgeführte Destillation getrennt werden kann.

Wie ich unten noch näher angeben werde, lässt sich die Trichlorbuttersäure nicht ohne Zersetzung destilliren, doch gelingt es, sie bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur unverändert zu verflüchtigen, wenn sie abhaltend in einer Retorte unter Anwendung eines Luft- oder Kochsalzbades erwärmt wird. Bei der oben angeführten Darstellung des rohen Productes enthält dieses noch merkliche Mengen von Wasser, mit dessen Dämpfen sie besonders leicht in die Vorlage übergeht und sich dort als ein farbloses Oel ansammelt. Sobald das Wasser grösstentheils entfernt ist, geht die Verdunstung viel träger vor sich, doch kann man allmähig den allergrössten Theil der Säure unzersetzt in die Vorlage herüberschaffen, und wenn dabei die Luft sehr trocken, sowie ihre Temperatur niedrig ist, so gelingt es oft, nachdem das Wasser schon vollständig beseitigt worden, einen Theil der Säure im krystallisirten Zustande im Halse der Retorte und der Vorlage zu verdichten. Die ölartig übergegangene Säure lässt sich in Krystalle derselben umwandeln, wenn man sie von dem etwa noch sichtlich beigemengten Wasser mechanisch trennt, indem man sie im Exsiccator über Schwefelsäure so lange verweilen lässt, bis sie eine bedeutende Dickflüssigkeit erlangte, wonach auf Zusatz einer ganz geringen Menge der bereits krystallisirten Säure

binnen wenigen Stunden das Ganze in farblose Krystalle umgewandelt ist, welche über Schwefelsäure die letzten Spuren des etwa noch anhängenden Wassers verlieren und dann auch ziemlich spröde werden, während sie bis dahin eine gewisse Zähigkeit erkennen liessen.

Die so gewonnene krystallisirte Trichlorbuttersäure besteht aus dicht an einander gelagerten, häufig drüsenartig gruppirten, kleinen, atlasglänzenden Prismen. Ihr Geruch ist schwach, entfernt an Buttersäure erinnernd doch etwas scharf.

Bei 50° schmilzt sie zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit, welche meistens erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Schon bei ihrer Schmelztemperatur beginnt die Säure sich zu verflüchtigen und sie kann in passenden Vorrichtungen in relativ sehr niedrigen Temperaturen unverändert sublimirt werden, wenn man jede Feuchtigkeit ferne hält. Sie condensirt sich dann grösstentheils zu krystallinischen Krusten, theilweise auch in feinen, glänzenden, langen Nadeln. Wird sie über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so färbt sie sich bei etwa 140° gelblich, bei 146° sieht man in der Flüssigkeit träge Bläschen aufsteigen, ohne dass ein eigentliches Sieden eintritt; bei steigender Temperatur entwickeln sich zwar Dämpfe, aber gleichzeitig entweicht reichlich Salzsäuregas, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, bleibt nach dem Erkalten viele Stunden flüssig und erstarrt später zu einer braunen, krystallinischen Masse. Einer näheren Untersuchung habe ich die dabei auftretenden Producte nicht unterzogen. Wird die Säure mit Wasser in Berührung gebracht, so verwandelt sie sich sehr bald in die schon oben mehrfach erwähnte ölartige Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt und sich in grösseren Mengen desselben löst, welche Lösung stark sauer reagirt und schmeckt.

Die Analyse¹⁾ der freien Säure führte zu der Formel $C_4H_5Cl_3O_2$, wonach sie als Trichlorbuttersäure zu be-

¹⁾ Sämmtliche in dieser Abhandlung erwähnten Elementaranalysen wurden mit Bleichromat in einem Sauerstoffstrome durchgeführt.

zeichnen ist. Die Säure wurde behufs der unten angeführten Bestimmungen zu einem groben Pulver zerdrückt, durch mehrere Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen.

0,3059 Grm. gaben 0,2805 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O .
 0,3388 Grm. gaben 0,7545 Grm. AgCl und 0,0077 Grm. Ag .

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet nach $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$ in 100 Theilen		Gefunden
Kohlenstoff	25,06	25,01
Wasserstoff	2,61	2,76
Chlor	55,61	55,84
Sauerstoff	16,72	—
	100,00	

Die Salze der Trichlorbuttersäure sind im Allgemeinen schwierig zu bereiten, da die Säure in Verbindung mit Metallen sich sehr leicht verändert, wenn nicht eine selbst nur mässig erhöhte Temperatur sorgfältigst vermieden und die Lösung der Salze nur durch thunlichst kurze Zeit der Verdunstung überlassen wird. Diese Zerleglichkeit tritt bei den Salzen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, sowie des Silbers besonders entschieden hervor, so dass ich mich bei der Darstellung der Salze auf wenige Metalle beschränkt sah, von denen sich das Blei als das geeignetste erwies. Alle Salze, deren Darstellung ich vornahm, selbst die Bleiverbindung, sind in Aether löslich und krystallisiren daraus beim Verdunsten des Aethers. Mit Silber lässt sich kein Salz hervorbringen, da selbst das Hydrat mit salpetersaurem Silber nach kurzer Zeit die Bildung von Chlorsilber veranlasst.

Trichlorbuttersaures Ammon. Wenn ein Tropfen feuchter, somit flüssiger Trichlorbuttersäure längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, so bedeckt er sich nach einigen Tagen zunächst mit sehr feinen, wollig durch einander gewirten, farblosen Nadeln von Ammoniumsalz, dessen Menge sich allmählig steigert, so dass der Tropfen endlich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Grössere Mengen der Säure verwandeln sich unter einer Glocke neben Am-

Gottlieb: Ueber die aus Citraconsäure

Amiakflüssigkeit gestellt, sehr bald in Krystalle, welche jedoch stets noch etwas freie Säure eingeschlossen enthalten. Ich bereitete das reine Ammoniumsalz durch Uebersättigen der Säure mit reiner chlorfreier Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der klaren Lösung bei $+12-15^{\circ}$. Man erhält hierbei zunächst an den Wänden der Schale stärkere, weisse, krystallinische Krusten und Drusen, während sich später aus der nun concentrirteren Flüssigkeit deutlicher ausgebildete, obwohl kleine Krystalle abscheiden. Werden diese für sich in Wasser gelöst und wieder verdunsten gelassen, so wiederholt sich die Bildung der Krusten und deutlicheren Krystalle, und die Lösung der ersteren bietet denselben Erfolg, so dass augenscheinlich nicht eine Verschiedenheit der Substanz, sondern nur der Grad der Concentration der Lösung den Grund für diesen Wechsel in den äusseren Eigenschaften des Salzes bedingte. Herr Professor V. v. Lang hat die krystallographische Untersuchung der Krystalle dieses Salzes ausgeführt (s. Wien. Akad. Ber. 70, 2. Abtheilung Juliheft).

Das Salz wurde im gröblich gepulverten Zustande über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und dann damit die Bestimmung des Chlors und Ammoniums vorgenommen.

0,5452 Grm. gaben 0,248 Grm. Platin.

0,4799 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,9788 Grm. AgCl und 0,004 Grm. Ag.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_4Cl_3O_2NH_4$, welche in 100 Gewichtstheilen verlangt:

51,07 % Chlor und 8,83 % Ammonium,
während gefunden wurden 50,75 % „ „ 8,30 % „

Trichlorbuttersaures Kalium. Bringt man in mit wenig Wasser überschichtete, also ölartige Trichlorbuttersäure in kleinen Portionen kohlenaures Kalium, so bildet sich unter lebhaftem Aufbrausen ein breiartiges Haufwerk von nadelförmigen Krystallen des Kaliumsalzes, welches in Wasser merklich schwerer löslich ist als die Ammoniumverbindung. Um ein zuverlässig neutrales Salz

zu gewinnen, übersättigte ich die Säure schwach mit Kaliumcarbonat, welches ganz frei von Chlor war und liess die Lösung allmählig verdunsten. Die so gewonnene krystallinische Masse wurde hierauf mit absolutem Weingeist behandelt, dieser von dem zurückgebliebenen Kaliumcarbonat abfiltrirt und verdunsten gelassen. Die Krystalle, welche ich dabei erhielt, waren ziemlich gross, aber undeutlich, und wurden über Schwefelsäure getrocknet.

0,2834 Grm. gaben 0,105 Grm. K_2SO_4 , entsprechend 18,63 % Kalium, während die Formel $C_4H_4Cl_3O_2K$ 17,03 % Kalium verlangt.

Trichlorbuttersaures Baryum bereitete ich durch Sättigen von mit Wasser gemengter Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte und Verdunsten der filtrirten Lösung. Sobald diese etwas concentrirt war, schieden sich daraus kleine, octaedrische Krystalle ab, bald wurde aber beim weiteren Verdunsten die Flüssigkeit syrupdick, und schliesslich erstarrte sie zu einer grösstentheils gummiartigen spröden Masse. Diese wurde zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet.

0,3958 Grm. gaben 0,1745 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 25,92 % Baryum. Die Formel $Ba_2(C_4H_4Cl_3O_2)$ verlangt 26,44 % Baryum.

Trichlorbuttersaures Blei. Dieses Salz stellte ich theils durch Verdunsten einer Lösung von salpetersaurem Blei mit gelöstem, trichlorbuttersaurem Ammon, theils durch Behandlung von reinem Bleiweiss mit dem Säurehydrat dar. Es scheidet sich allmählig aus der Flüssigkeit in aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Drusen ab, welche, wie alle oben beschriebenen Salze, kein Krystallwasser enthalten und behufs der Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

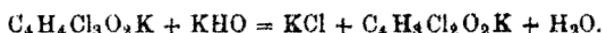
0,5156 Grm. Substanz gaben 0,3059 Grm. CO_2 und 0,0742 Grm. H_2O .

Ferner gaben 0,4623 Grm. an $PbSO_4$ 0,2387 Grm. und endlich 0,880 Grm. mit Kalk geglüht, 0,5859 Grm. $AgCl$ und 0,0121 Grm. Ag .

Berechnet nach der Formel 2(C ₄ H ₄ Cl ₃ O ₂)Pb in 100 Theilen		Gefunden
Kohlenstoff	16,32	16,18
Wasserstoff	1,36	1,59
Chlor	36,23	35,92
Blei	35,20	35,27
Sauerstoff	10,89	—
100,00		

Dichlorcrotonsäure.

Wie schon in meiner oben citirten vorläufigen Mittheilung erwähnt wurde, zerfällt die Trichlorbuttersäure durch die Behandlung mit überschüssigen stärkeren Basen und Wasser bei 100° in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Salz:



Ich habe der so entstandenen Säure vorläufig den Namen Dichlorcrotonsäure gegeben, welcher, sobald uns in die Constitution der bisher bekannten oder etwa noch zu entdeckenden chlorfreien Crotonsäuren, wie die Quartenyl- und Tetracrylsäure Geuther's im Zusammenhange mit den Chlorderivaten derselben, ein zuverlässigerer Einblick wie bisher gestattet sein wird, in einen geeigneteren umgewandelt werden soll.

Wenn man bei der Umwandlung der Trichlorbuttersäure in Dichlorcrotonsäure erstere in ganz reinem Zustande anwendet, so erhält man nach ein- bis zweistündigem Kochen der Lösung, und im Falle diese ziemlich stark verdünnt war, nach dem Eindampfen derselben zu einer stärkeren Concentration auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure aus der noch heissen Lösung eine ölartige Abscheidung, welche sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, während beim Auskühlen sich noch reichlich lange, glänzende Nadeln bilden. Findet die Zerlegung des Salzes in der Kälte statt, so erscheint die Säure zunächst nahezu gallertartig, verwandelt sich aber bald in ein Haufwerk von feinen Nadeln. In beiden Fällen sind die Säuren und die Flüssigkeit völlig farblos.

Ich habe mir übrigens die Dichlorcrotonsäure in verhältnissmässig bedeutenden Quantitäten aus den Flüssigkeiten dargestellt, welche man bei der Bereitung der Monochlorcitramalsäure durch Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium erhält, sobald das monochlorcitramalsäure Baryum ausgeschieden und abfiltrirt ist, indem sich, wie schon oben bemerkt wurde, darin eine merkliche Menge von Trichlorbuttersäure gelöst findet, allerdings gemengt mit anderen Reactionsproducten, welche ich vorläufig noch nicht näher kenne, die aber verhindern, dass sofort reine Dichlorcrotonsäure gewonnen werden kann.

Wenn man das erwähnte Filtrat mit Kalkmilch schwach übersättigt und dann zum Sieden erwärmt, so verschwindet bald die alkalische Reaction, wonach wieder Kalkhydrat zuzufügen und das Sieden fortzusetzen und dies, falls die alkalische Beschaffenheit der Flüssigkeit wieder aufhört, zu wiederholen und dann die Flüssigkeit noch zwei bis drei Stunden im Sieden zu erhalten ist, wobei immer ein ziemlich starker, eigenthümlicher aromatischer Geruch auftritt. Dadurch ist das im Ueberschuss zugesetzte Kalkhydrat grösstentheils unlöslich und die Lösung braun geworden. Man filtrirt dann von dem Niederschlage ab und dampft die Flüssigkeit so weit ein, dass sich ein guter Theil des Kochsalzes, gemengt mit dem früher zugesetzten Baryumsalze, krystallinisch abscheiden. Nach dem völligen Erkalten wird abfiltrirt. Die Flüssigkeit giebt nun häufig ohne weiteres Concentriren auf Zusatz von Salzsäure in geringem Ueberschusse eine Abscheidung von unreiner Dichlorcrotonsäure, und falls dies nicht an einer Probe derselben wahrgenommen wird, ist die Lösung noch weiter einzudampfen. Die Säure, die so gewonnen wurde, ist dunkelgelb bis braun gefärbt und enthält stets eine braune, ölartige Substanz beigemengt, welche, wenn man das Filter, auf welchem die Säure gesammelt wurde, über mehrere Lagen Fliesspapier breitet und wohl bedeckt, trocken werden lässt, von dem Papier zum Theil aufgesaugt wird. Uebrigens enthält die so abgeschiedene Säure häufig auch Kochsalz- und Chlorbaryum-

krystalle in merklicher Menge. Das saure Filtrat enthält noch namhafte Quantitäten von Dichlorcrotonsäure, welche man leicht gewinnt, indem man es der Destillation unterwirft, welche aber von Zeit zu Zeit, sobald sich reichlich Kochsalz abgeschieden hat, unterbrochen und nach Beseitigen der Krystalle fortgesetzt werden muss. Das Destillat wird mit Kalkhydrat neutralisirt, eingedampft und mit Salzsäure daraus wieder rohe Dichlorcrotonsäure gewonnen. Ich habe auf diesem Wege bei meinen ersten Versuchen, die neben der Monochlorcitramalsäure durch Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium entstehenden Producte kennen zu lernen, wobei die Behandlung mit Chlor unterbrochen wurde, sobald sich die ersten Spuren von öligen Abscheidungen zeigten, namhafte Quantitäten von Dichlorcrotonsäure erhalten, bevor ich die Trichlorbutter-säure, aus welcher sie entsteht, entdeckte.

Aus der in angegebener Weise bereiteten unreinen Säure kann man ohne Schwierigkeit eine reine Substanz durch vorsichtige Sublimation gewinnen, welche sich bei einer weit unter dem Siedepunkt der Säure liegenden Temperatur durchführen lässt und wobei die erwähnte braune Beimengung als eine dunkle, harzartige Substanz, nebst dem etwa vorhandenen Salze zurückbleibt. Der sublimirten Säure haftet aber noch immer eine ziemlich stark aromatisch riechende Substanz an, welche bei wiederholtem Sublimiren oder Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig beseitigt werden kann.

Die so gereinigte Säure zeigt einen sehr schwachen Geruch. Sie ist völlig farblos und schmilzt bei einer Temperatur von 64° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche einen schwachen, aber ziemlich scharfen Geruch zeigt. Ihr Siedepunkt liegt bei $215,5^{\circ}$ (uncorrigirt) und die Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einem Oele, welches sehr rasch wieder zu einer ganz weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Säure wirkt sehr heftig auf die Epidermis, so dass schon sehr kleine Stäubchen derselben auf der Haut sehr heftiges Brennen hervorrufen. Eigenthüm-

lich ist auch die energische Einwirkung der Säure auf vulkanisirten Kautschuk. Wenn man eine verdünnte wässrige Lösung der unreinen Säure behufs ihrer Gewinnung in der oben angedeuteten Weise aus einer Retorte destillirt, deren Tubulus mittelst eines Kautschukpfropfens geschlossen ist, so erscheint dieser schon nach kurzer Zeit ganz verzerrt und zusammengeschrumpft und wird sehr bald völlig unbrauchbar.

Aus heissem Wasser scheidet sich die Säure beim Abkühlen in langen, feinen, glänzenden Prismen ab, deren Krystallgestalt sich aber nicht bestimmen lässt. Kalte Lösungen davon liefern beim Verdunsten sehr lange Nadeln. Bei langsamem Sublimiren erhält man die Säure anfangs in freien, flachen, glänzenden, wollig durch einander gewirten Nadeln, während sie später sich auch reichlich in krystallinischen Krusten an den Glaswänden des Sublimationsgefässes verdichtet, sobald diese schon etwas wärmer geworden sind. Trotz ihres hohen Siedepunktes verflüchtigt sich die Säure an der Luft schon bei niedriger Temperatur leicht und kleine Partien davon verschwinden bald vollständig.

Behufs der Analyse wurde die Säure geschmolzen und dann gröblich gepulvert einige Tage über Schwefelsäure stehen gelassen.

- I. 0,4816 Grm. mit Kalk geglühte Substanz gaben 0,7935 Grm. AgCl und 0,084 Grm. Ag.
- II. 0,4784 Grm. gaben mit Natriumamalgam¹⁾ entchlort 0,8856 Grm. AgCl und 0,0017 Grm. Ag.
- III. 0,2763 Grm. gaben 0,0655 Grm. H₂O; die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.
- IV. 0,2907 Grm. gaben 0,8305 Grm. CO₂ und 0,070 Grm. H₂O.

¹⁾ Zu dieser Bestimmung muss ich bemerken, dass die Anwendung des Natriumamalgams nur dann zum Ziele führt, wenn selbe sehr lange fortgesetzt wird und zudem von dem unangenehmen Umstände begleitet ist, dass sich braune Zersetzungsproducte bilden, welche, im Natronhydrat gelöst, beim Ausfällen des Chlorsilber zum Theil begleiten und diesem eine gelbliche Färbung ertheilen.

12 Gottlieb: Ueber die aus Citraconsäure

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_4Cl_2O_2$:

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	30,96	—	—	31,00
Wasserstoff	2,58	—	2,63	2,67
Chlor	45,82	45,74	45,91	—
Sauerstoff	20,64	—	—	—
	100,00			

Salze der Dichlorcrotonsäure.

Von diesen habe ich mehrere dargestellt und dabei beobachtet, dass jene der positiveren Metalle, welche sämmtlich Krystallwasser enthalten, in Wasser leicht löslich sind und behufs des Trocknens nicht auf 100° erwärmt werden dürfen, da sie sich dabei mehr oder weniger stark braun färben und beständig an Gewicht verlieren. Die so veränderten Salze scheiden auf Zusatz von Salzsäure eine braune Säure ab, welche nur zum Theil krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Feststellung der Zusammensetzung der Säure benutzte ich vor Allem:

Dichlorcrotonsäures Silber. Dieses wurde durch Fällen einer ziemlich concentrirten Lösung des Kalksalzes (s. u.) mit Silbernitrat als ein schwer löslicher Niederschlag erhalten, dann in siedendem Wasser gelöst, wobei nur eine geringe Reduction eintrat, und aus dem Filtrat beim Abkühlen in ziemlich langen, glänzenden Nadeln gewonnen, welche gegen Licht nicht sehr empfindlich sind.

Behufs der Analyse trocknete ich sie über Schwefelsäure, wobei das Salz nur sehr wenig an Gewicht verlor.

Es gaben dann 0,3445 Grm. Substanz 0,189 Grm. $AgCl$.

Ferner gaben 0,4885 Grm. des Salzes 0,3293 Grm. CO_2 und 0,055 Grm. H_2O .

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_3Cl_2O_2 Ag$.

In 100 Theilen :

Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	18,32	18,89
Wasserstoff	1,15	1,25
Chlor	27,10	—
Sauerstoff	12,21	—
Silber	41,22	41,29

Dichlorcrotonsaures Blei bereite ich durch Erwärmen des in Wasser gelösten Hydrats mit reinem Bleiweiss. Das Filtrat gab beim Verdunsten farblose glänzende Nadeln, welche Wasser enthalten. Dieses entweicht nur sehr träge über Schwefelsäure und wird auch durch mehrstündiges Erwärmen auf 30 bis 40° nicht ausgetrieben. Bei 100° kann es aber leicht vollständig entwässert werden, wobei das Salz zu grösseren zähen Tropfen zusammenschmilzt, welche beim Erkalten zu einer völlig unkrystallinischen, gummiartigen, schwach gelblichen Masse erstarren.

0,731 Grm. verloren allmählig, durch schliesslich bei 100° erfolgtes Trocknen 0,027 Grm. H₂O, entsprechend 3,69 %.

0,4883 Grm. durch 6 Stunden bei 30—40° getrocknet, gaben 0,277 Grm. PbSO₄, entsprechend 38,76 % Blei.

0,389 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,2212 Grm. PbSO₄, entsprechend 38,88 % Blei.

Die Formel 2(C₄H₃Cl₂O₂)Pb + H₂O verlangt 3,37 % Wasser und 38,83 % Blei.

- I. 0,7582 Grm., zuerst durch 3 Monate über Schwefelsäure im Vacuum, dann 2 Tage bei 45° getrocknet, wobei kein Verlust mehr eintrat, gaben 0,4484 Grm. PbSO₄.
- II. 0,4376 Grm. bei 100° getrocknet, mit Kalk geglüht, gaben 0,485 Grm. AgCl und 0,0025 Grm. Ag.
- III. 0,457 Grm., bei 100° getrockneter Substanz, gaben 0,309 Grm. CO₂ und 0,058 Grm. H₂O.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel 2(C₄H₃Cl₂O₂)Pb für das entwässerte Salz.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	18,64	—	—	18,44
Wasserstoff	1,17	—	—	1,31
Chlor	27,57	—	27,63	—
Sauerstoff	13,43	—	—	—
Blei	40,19	40,40	—	—
	100,00			

Dichlorcrotonsäures Calcium, durch Kochen von in Wasser gelöster Säure mit gepulvertem Marmor bereitet, ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches aus der concentrirten Flüssigkeit in büschelförmig vereinigten, glänzenden Nadeln krystallisirt, welches Wasser enthält und sich bei 100° besonders leicht, unter anhaltendem Gewichtsverlust und Braunfärbung, zersetzt, so dass man im Verlaufe von vierzehn Tagen eine Verminderung des Gewichtes bis zu 30 Procenten erreichen kann, wonach sich das Salz nur mehr unter starker Trübung im Wasser löst und auf Zusatz von Salzsäure eine braune ölarartige Substanz abscheidet, welche allmähig erstarrt, während später auch lichtere Nadeln von unveränderter Dichlorcrotonsäure zum Vorschein kommen.

Bei etwa 88° kann das Salz vollständig getrocknet werden, ohne dass es sein Krystallwasser verliert. Ich beschränkte mich darauf, den Calciumgehalt des lufttrocknen Salzes zu bestimmen.

- I. 0,7252 Grm. gaben mit Schwefelsäure und Weingeist gefällt 0,2536 Grm. CaSO_4 , somit 10,28 % Calcium.
- II. 0,365 Grm. gaben 0,1292 Grm. CaSO_4 , entsprechend 10,41 % Calcium.
- III. 0,412 Grm. gaben 0,1442 Grm. CaSO_4 , entsprechend 10,29 % Calcium.

Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 10,41 % Calcium.

Dichlorcrotonsäures Natrium stellte ich durch Sättigen der Säure mit zweifach kohlenurem Natrium, Verdunsten der Lösung bis zur Trockne und Behandlung

des Rückstandes mit starkem Weingeist dar, worin er sich bis auf eine geringe Menge von überschüssig zugesetztem kohlensaurem Salz löste. Beim Verdunsten erhielt ich nadelförmige Krystalle, welche Wasser enthielten. Behufs der Bestimmung des Krystallwassers wurde das Salz über Schwefelsäure im Vacuum so lange stehen gelassen, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Andererseits bestimmte ich den Natriumgehalt des wasserhaltigen Salzes.

0,7895 Grm. nahmen über Schwefelsäure im Vacuum um 0,070 Grm. ab, entsprechend 8,87 % Wasser.

0,557 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,195 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 11,76 % Natrium.

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 9,23 % Wasser und 11,79 % Natrium.

Mit einem Salze zweiter Bereitung, welches über Schwefelsäure vollkommen entwässert wurde, führte ich Bestimmungen des Chlors und des Natriums aus.

0,5228 Grm. gaben dann 0,2142 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 18,09 % Natrium, und

0,6439 Grm. gaben 1,0289 Grm. AgCl , und 0,0053 Grm. Ag , entsprechend 39,80 % Chlor.

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Na}$ verlangt 13,00 % Natrium und 40,11 % Chlor.

Einwirkung von Wasserstoff auf Dichlorcrotonsäure.

Es lag nahe, aus der Dichlorcrotonsäure die zugehörige Monochlorcrotonsäure und weiter, wo möglich auch die betreffende Crotonsäure darzustellen, um diese Producte mit den bereits bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung zu vergleichen. Vorläufig ist mir dies aber nicht gelungen, indem die betreffenden Versuche bisher nur zweifelhafte Andeutungen der Möglichkeit gaben, in der Dichlorcrotonsäure ein Atom Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, während die weitergehende Einwirkung des Wasserstoffs nicht zu einer Crotonsäure, sondern zu Iso-

buttersäure führte, welche Fr. Geromont bereits aus Kekulé's Monobromcrotonsäure auf ähnlichem Wege erhalten hatte (Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 492). Schon die Trägheit, welche sich bei der Reduction der Dichlorcrotonsäure behufs der Chlorbestimmung mit Natriumamalgam zeigte, liess, da ich diesen Vorgang zweimal selbst bei ziemlich lange andauernder Einwirkung des Amalgams mit ungenügendem Erfolge einleitete und auf diesem Wege erst dann zum Ziele gelangte, als ich die Dauer der Reduction auf mehrere Wochen ausdehnte und so das oben, bei der die Säure betreffenden Bestimmungen, unter Nr. II verzeichnete Resultat erhielt, erkennen, dass die Entziehung des Chlors sehr schwierig zu bewerkstelligen ist, wie dies auch von Sarnow bei der von ihm näher untersuchten, aus der Trichlorcrotonsäure abgeleiteten Monochlorcrotonsäure beobachtet wurde (Ann. Chem. Pharm. 164, 96). Da meine Versuche zunächst dahin gerichtet waren, womöglich eine Monochlorcrotonsäure zu erhalten, so benutzte ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure, indem ich dabei Zinkblech anwendete und durch etwa 14 Tage die Reaction fortsetzte. Die saure Flüssigkeit wurde hierauf in einem Falle mit Kalkhydrat, bei einem späteren Versuche mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, aufgeköcht, filtrirt und dann durch Eindampfen ein Salz erhalten, aus welchem Salzsäure eine krystallisirbare Säure abschied, welche einen deutlichen, eigenthümlich an Buttersäure erinnernden Geruch besass und bei $60,5^{\circ}$ schmolz. Ich unterwarf sie nun einer bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführten Sublimation, wobei der erwähnte Geruch verschwand und das Sublimat sich sofort als reine Dichlorcrotonsäure erkennen liess. Die oben bei Dichlorcrotonsäure unter Nr. I aufgeführte Chlorbestimmung wurde mit der in eben erwähneter Weise behandelten Dichlorcrotonsäure durchgeführt und es lässt sich wohl mit Recht annehmen, dass die geringe Menge der beigemischten Substanz, welche den Schmelzpunkt etwas herabstimmte und den erwähnten Geruch hervorrief, nichts anderes als Isobuttersäure war.

Bei einem folgenden, noch länger fortgesetzten, ähnlichen Versuche gewann ich ein Säuregemenge, welches nach der Abscheidung mit Salzsäure anfangs ölarartig war, dann aber krystallinisch erstarrte. Dieses Product schmolz theilweise schon bei sehr mässiger Wärme, während der Rest noch bei $60-63^{\circ}$ starr blieb. Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle ein Gemenge von Dichlorcrotonsäure, Monochlorcrotonsäure und Isobuttersäure gebildet hatte und werde diesen Vorgang nochmals genauer verfolgen, um festzustellen, ob die dabei etwa entstandene Monochlorcrotonsäure mit jener identisch ist, von welcher noch unten die Rede sein wird, oder nicht. Nachdem mir aber die oben erwähnte Chlorbestimmung mittelst Natriumamalgam bewiesen hatte, dass auf diesem Wege eine vollständige Chlorentziehung zu Stande gebracht werden kann, so habe ich grössere Quantitäten der Dichlorcrotonsäure dieser Einwirkung durch lange Zeit unterzogen, das so gewonnene Natriumsalz mittelst Salzsäure zerlegt, wobei sich eine ölige Säure abschied, welche mit Aether ausgeschüttet wurde und nach dem Abdampfen desselben ganz farblos zurückblieb. Die Vermuthung, dass diese Säure eine flüssige Crotonsäure, etwa die Quartenylsäure Geuther's sei, bestätigte sich nicht, denn sie erwies sich als Isobuttersäure. Ich stellte zunächst das besonders charakteristische Calciumsalz durch Sättigen mit Marmor dar und fand es hinsichtlich seiner Eigenschaften mit jenem von Markownikoff (Ann. Chem. Pharm. 138, 369) mitgetheilten, völlig übereinstimmend, besonders was den Gehalt an Krystallwasser betrifft, welcher dieses Salz von dem normalbuttersauren so wesentlich unterscheidet.

Ich stellte das Calciumsalz der Isobuttersäure durch Erwärmen der gelösten Säure mit gepulvertem reinem Marmor dar. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen im Wasserbad bis zu ziemlich starker Concentration ziemlich grosse, strahlig vereinigte, glänzende Nadeln, welche an der Luft leicht verwittern und ihren Wassergehalt bei 100° bald abgaben. Das so getrocknete Salz wurde auf

seinen Calciumgehalt durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssigem Weingeist untersucht.

0,348 Grm. gaben hierbei 0,2205 Grm. CaSO_4 , entsprechend 18,64% Calcium.

Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ca}$ verlangt 18,69% Calcium. Behufs Feststellung des für das isobuttersaure Calcium so charakteristischen Krystallwassergehaltes wurden die Krystalle noch feucht in einem offenen Uhrsälchen der Luft ausgesetzt und von Stunde zu Stunde gewogen, bis die anfangs sehr bedeutende Gewichtsabnahme zum Stillstand kam, worauf nach wenigen Stunden bei 100° das Salz seinen Krystallwassergehalt vollständig abgab.

Dabei verloren 0,525 Grm. des lufttrocknen Salzes 0,1545 Grm. Wasser, was 29,43% entspricht, während die von Markownikoff für das krystallisirte isobuttersaure Calcium aufgestellte Formel: $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ 29,60% Wasser verlangt. Andererseits zeigte die gesättigte Lösung des Calciumsalzes beim Erhitzen auf 100° nicht die geringste Spur des für die Lösungen des normalen buttersauren Calciums unter gleichen Umständen so charakteristischen krystallinischen Gerinnens.

Isobuttersaures Silber stellte ich behufs der Feststellung der Zusammensetzung meiner Säure durch Doppelzersetzung mit dem Calciumsalze mit salpetersaurem Silber als einen weissen krystallinischen Niederschlag dar, welcher aus heisser, wässriger Lösung mit ziemlich grossen, glänzenden, gegen das Licht wenig empfindlichen Blättchen krystallisirt erhalten wurde. Behufs der Analyse trocknete ich das Salz über Schwefelsäure.

0,2777 Grm. gaben 0,1534 Grm. Silber.

0,2719 „ „ 0,2442 „ CO_2 und 0,0925 Grm. H_2O .

Daraus ergibt sich die Formel: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	24,61	24,50
Wasserstoff	3,59	3,77
Sauerstoff	16,42	—
Silber	55,38	55,24
	100,00	

Isobuttersaures Baryum bereitete ich durch Sättigen der Säure mit kohlen saurem Baryum. Die Lösung gab beim Eindampfen bis zur Syrupdicke anfangs kleine undeutliche Krystalle und erstarrte später zu einer krystallinischen Masse. Behufs der Baryumbestimmung wurde das lufttrockne Salz bei 100° getrocknet, wobei es nur einen ganz geringen Gewichtsverlust erlitt.

0,3751 Grm. gaben 0,2356 Grm. BaCO_3 , entsprechend 43,68 %
Baryum. Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ba}$ verlangt 44,05 %
Baryum.

Einwirkung von Zinkstaub auf Trichlorbuttersäure.

Als ich versuchte, Zinkstaub bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure auf Trichlorbuttersäure wirken zu lassen, um womöglich auch auf diesem Wege zur Isobuttersäure zu gelangen, beobachtete ich sofort eine sehr heftige, von bedeutender Temperaturerhöhung begleitete Einwirkung, welche einen sehr raschen Verlauf nahm und zunächst mit der Bildung einer neuen Säure abschloss, die sich während des Abkühlens zum Theile in grossen nadel förmigen Krystallen abschied, zum Theile aber unter Wasserstoffentwicklung mit Zink zu einem leicht löslichen Salze verband. Durch Zusatz von kohlen saurem Natrium im geringen Ueberschusse wurde das entstandene Zinksalz zerlegt, nach dem Aufkochen von dem Zink und kohlen saurem Zink abfiltrirt und die klare Flüssigkeit im Wasserbad concentrirt. Durch Zerlegung des Natriumsalzes mit Salzsäure erhielt ich nun eine sehr reichliche Abscheidung der neuen Säure in feinen Nadeln, welche beim Erwärmen leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmolz, zum Theile sich auch löste und beim Erkalten erstarrte, zugleich theilweise in grossen Nadeln auskrystallisirte. Nach dem Filtriren und Trocknen konnte das Product durch vorsichtige Sublimation von dem anhängenden Salze leicht vollständig befreit werden. Aus dem oben erwähnten Filtrate gelang es übrigens, noch eine reichliche Menge

der Säure durch vorsichtiges Destilliren in wässriger Lösung zu gewinnen und durch Rectification über etwas Bleiweiss von der noch heigemengten Salzsäure zu befreien. Die unten angegebenen analytischen Daten lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass diese Säure nach der Formel $C_4H_5ClO_2$ zusammengesetzt ist und daher vorläufig als eine Monochlorcrotonsäure bezeichnet werden kann, deren Untersuchung ich aber noch nicht so weit abgeschlossen habe, um mir über ihre Beziehungen zu den übrigen bereits bekannten Säuren von gleicher Zusammensetzung ein begründetes Urtheil bilden und einen entsprechenden Namen für sie vorschlagen zu können.

Die in obiger Weise dargestellte und gereinigte Säure bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt schöne, glänzende, lange, farblose Nadeln. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht und reichlich. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 59° liegend, den Erstarrungspunkt bei 55° . Die geschmolzene Säure ist ölartig, sinkt in Wasser unter und erstarrt zu einer deutlich strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Sie besitzt einen nicht sehr starken, aber deutlich aromatischen Geruch. Diese Eigenschaften legen die Vermuthung sehr nahe, dass die Säure mit jener Monochlorcrotonsäure identisch sei, welche Geuther als eine der beiden isomeren aus Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehenden Säuren mit dem Namen Monochlorquartenylsäure bezeichnete und die von O. Frölich als Monochlorcrotonsäure ausführlicher untersucht wurde (Zeitschr. Chem., neue Folge 5, 270).

O. Frölich fand den Schmelzpunkt der Säure bei $59,5^\circ$, deren Erstarrungspunkt bei $55,5^\circ$. Er hebt ihre grosse Flüchtigkeit hervor, welche mir auch bei meiner Säure auffiel und beschreibt eine Reihe von Salzen derselben.

Nachdem ich mir durch einige Versuche über die Zusammensetzung der Säure Gewissheit verschafft hatte, trachtete ich zunächst durch Darstellung einiger charakteristischen Salze festzustellen, mit welcher von den bereits bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung die von

mir gewonnene Säure etwa identisch ist und nahm selbstverständlich dabei vor Allem auf die von Frölich untersuchte Monochlorquartenylsäure Rücksicht.

Ich bemerkte zunächst die Fähigkeit meiner Säure, mit Baryum ein leicht lösliches und deutlich krystallisirbares Salz zu bilden, welches ich wiederholt darstellte, indem ich die Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erwärmte und das Filtrat im Wasserbade stark concentrirte. Aus der Lösung scheiden sich allmählich farblose, ziemlich lange, zum Theil wohl ausgebildete Prismen des Salzes ab, welche aber, kaum lufttrocken geworden, sehr rasch verwittern. Herr Professor V. v. Lang hat die Krystalle des Salzes einer krystallographischen Untersuchung unterzogen (Wien. Akad. Ber. 70, 2. Abth., Juliheft), welche aber in Folge des raschen Verwitterns zu genauen Resultaten nicht führen konnte. Ich bestimmte mit aller Vorsicht den Wassergehalt des Salzes und fand, dass 0,509 Grm. nach mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum anfangs rasch, später träge 0,0825 Grm. Wasser verloren, was 16,20 % entspricht. Die Formel $2(C_4H_4ClO_2)Ba + 4H_2O$ verlangt 16,07 % Wasser. Die mit dem getrockneten Rückstande durchgeführte Baryumbestimmung ergab für 0,4228 Grm. Substanz 0,2628 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 36,55 % Baryum, während die Formel des wasserfreien Salzes 36,41 % verlangt.

Das Salz unterscheidet sich demnach wesentlich von jenem, welches Frölich mit der Monochlorquartenylsäure Geuther's darstellte, denn nach seinen Mittheilungen verwittert diese Verbindung selbst über Schwefelsäure nicht und enthält nur ein Molekül Krystallwasser.

Die zweite Säure von derselben Zusammensetzung, welche Geuther entdeckte, untersuchte dieser Chemiker selbst eingehend. Er nannte sie Monochlortetracrylsäure und beschreibt deren Baryumsalz als eine in farblosen Octaedern krystallisirende, leicht lösliche Verbindung, welche kein Krystallwasser enthält (dies Journ. [2] 3, 437).

Ferner haben Krämer und Pinner durch Oxydation des Crotonchlorals mit Salpetersäure eine Trichlorcrotonsäure erhalten, aus welcher sie mittelst Zink und Salzsäure eine Monochlorcrotonsäure darstellten, welche später von Sarnow ausführlicher untersucht wurde (Ann. Chem. Pharm. 164, 93). Sarnow beschreibt das Baryumsalz dieser Säure (l. c. Seite 101) als eine in dünnen fettglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, welche er von gleicher Beschaffenheit erhielt, wenn er es durch Mischen concentrirter Lösungen des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum oder durch Behandeln von kohlensaurem Baryt mit dem Säurehydrat bereitete. Auch dieses Salz enthält kein Krystallwasser. Obwohl die von Sarnow untersuchte Säure hinsichtlich ihres Schmelz- und Siedepunktes mit Geuther's Monochlortetraacrylsäure übereinstimmt, führt Sarnow mehrere triftige Gründe an, welche für eine wesentliche Verschiedenheit beider Säuren sprechen.

Endlich wäre hier noch jener Monochlorcrotonsäure Erwähnung zu thun, welche Swarts durch Behandlung von Citradichlorpyroweinsäure auf ähnlichem Wege, wie früher Kekulé die Monobromcrotonsäure aus der Citrabibrombrenzweinsäure erhielt (Bulletins d. l'Acad. roy. d. Sciences etc. de Belg. 2. Serie 33, 37).

Swarts giebt über ihre Eigenschaften nur wenige Andeutungen. Herr Morawski stellte unlängst eine kleine Quantität derselben den Angaben ihres Entdeckers entsprechend dar und fand den Schmelzpunkt der Säure bei 59—60°, deren Erstarrungspunkt bei 52°, welche Zahlen den von mir für die aus Trichlorbuttersäure gewonnene Monochlorcrotonsäure bestimmten sehr nahe liegen. Das mit der Säure aus Citradichlorbrenzweinsäure dargestellte Baryumsalz stimmt jedoch nach den bisherigen Beobachtungen mit dem oben beschriebenen nicht völlig überein, und es muss durch eingehendere Versuche, welche baldigst in Angriff genommen werden sollen, entschieden werden, ob meine Säure mit jener Swarts' identisch ist oder nicht. Vorläufig jedoch begnüge ich mich an dieser Stelle noch einige weitere analytische Daten mitzutheilen,

welche die oben für die Säure gegebene Formel bestätigen.

Neben dem bereits beschriebenen Baryumsalze stellte ich auch das Bleisalz und die Silberverbindung dar.

Das Bleisalz bereitete ich durch Mengen von ziemlich concentrirten Lösungen des Baryumsalzes mit überschüssigem, essigsauerm Blei. Es entstand sofort ein weisser amorpher Niederschlag, welcher sich jedoch nach 24 Stunden in kleine, undeutliche, glänzende Krystalle umwandelte.

Von diesen wurden im lufttrocknen Zustande 0,742 Grm. über Schwefelsäure gestellt, wobei sie nach 2 Tagen 0,030 Grm. Gewichtsverlust erlitten, welcher sich bei weiterem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum nicht steigerte. Dieser Verlust entspricht 4,04 % Wasser, während die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ 3,87 % verlangt. Das trockne Salz wurde weiter zu einer Blei- und Chlorbestimmung benutzt.

0,2167 Grm. gaben 0,1479 Grm. PbSO_4 , entsprechend 46,62 % Blei; ferner gaben 0,2718 Grm. 0,1729 Grm. AgCl und 0,0028 Grm. Ag , entsprechend 16,07 % Chlor.

Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)\text{Pb}$ verlangt 46,36 % Blei und 15,91 % Chlor.

Das Silbersalz wurde durch Mengen des gelösten Baryumsalzes mit salpetersauerm Silber zunächst als ein weisser Niederschlag erhalten, welcher in siedendem Wasser gelöst, dabei eine ziemlich starke Reduction erlitt, beim Erkalten des völlig farblosen Filtrates aber daraus in weissen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisirte.

Behufs der Analyse wurde das Salz im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sein Aussehen durchaus nicht veränderte.

0,2850 Grm. gaben 0,1790 Grm. AgCl .
0,2895 „ „ 0,2270 „ CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O .

Aus diesen Daten ergibt sich die Formel: $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2\text{Ag}$.

24 Gottlieb: Die aus Citracons. entsteh. Trichlorbutters.

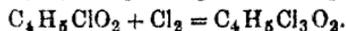
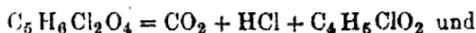
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	21,09	21,38
Wasserstoff	1,75	2,09
Chlor	15,61	--
Sauerstoff	14,08	--
Silber	47,47	47,27
	100,00	

Ueber die Entstehung der oben beschriebenen Trichlorbuttersäure wird sich wohl erst dann eine begründete Vorstellung bilden lassen, wenn der gleichzeitig neben derselben so reichlich entstehende oben erwähnte ölartige Körper eine genauere Untersuchung erfahren haben wird, welche ich mit den mir davon zu Gebote stehenden grösseren Mengen demnächst vorzunehmen beabsichtige. Es lässt sich allerdings leicht ein Schema aufstellen, welches die Bildung der Säure aus der bei der Einwirkung des Chlors auf Citraconsäure entstehenden, wenn auch im isolirten Zustand noch nicht bekannten Citradichlorbrenzweinsäure erläutert. Die etwa dabei durch weitere Einwirkung von Chlor entstehende Citratrichlorbrenzweinsäure könnte leicht in Kohlensäure und Trichlorbuttersäure zerfallen:



Auch liegt die Annahme nahe, dass sich aus der oben erwähnten Citradichlorbrenzweinsäure zunächst Monochlorcrotonsäure bildet, welche sich hierauf durch Aufnahme von Chlor in Trichlorbuttersäure verwandelt.



Doch habe ich bei der von mir so häufig vorgenommenen Sättigung von Citraconsäurehydrat mit Chlor behufs Darstellung der Monochlorcitramalsäure niemals die geringste Trübung der Flüssigkeit nach eingetretener Sättigung mit Chlor wahrgenommen. Die von mir angestellten Versuche in der Lösung nach Abscheidung der Monochlorcitramalsäure als Baryumsalz durch das oben

Freund: Vermeintl. Vorkommen v. Trimethylcarbinol. 25

beschriebene Verfahren die etwa vorhandene Trichlorbuttersäure in Dichlorcrotonsäure überzuführen, welche sich leicht erkennen lässt, führten auch nur zu undeutlichen Resultaten, indem allerdings schliesslich eine flüchtige, krystallisirte Säure erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei 55° lag, doch in so höchst geringer Menge, dass weitere Versuche damit nicht ausgeführt werden konnten. Wenn ich es auch für möglich halte, dass dieses Product unreine Dichlorcrotonsäure war, so ist die Menge derselben und somit auch jene der Trichlorbuttersäure, aus welcher sie etwa entstanden ist, als höchst gering zu bezeichnen, während die Einwirkung des Chlors auf das citraconsaure Natron reichliche Quantitäten der sich dabei abscheidenden Trichlorbuttersäure liefert, welche jedoch, wie ich schon oben bemerkte, von einem zweiten ölartigen, aber indifferenten Körper begleitet ist, der sich, wie ich an dieser Stelle besonders hervorheben muss, stets in merklich grösserer Quantität bildet als die Trichlorbuttersäure selbst, und somit wohl kaum als ein zufälliges Nebenproduct betrachtet werden kann.

Ueber vermeintliches Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Producten der alkoholischen Gährung und eine vortheilhafte Darstellungsweise dieses Alkohols;

von

August Freund. ¹⁾

Vor längerer Zeit ²⁾ bekam ich aus einer hiesigen Spiritus-Raffinerie ein Fuselöl, welches merkwürdigerweise

¹⁾ Aus dem 71. Bande der Sitzungsberichte der k. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien vom Verfasser zur Veröffentlichung mitgetheilt. (D. Red.)

²⁾ Etwa 5 Jahren.

nur äusserst wenig Amylalkohol enthielt und das bei der ersten Fractionirung grösstentheils bei 100° überdestillirte.¹⁾

Nachdem dasselbe durch 48stündiges Erhitzen mit Kalihydrat von etwa beigemengtem Estern befreit und über Aetzkalk entwässert worden war, wurde es einer sorgfältigen Fractionirung unterworfen, wobei das, was zwischen 107—110° überdestillirte, immer gesondert aufgefangen wurde. Ich erhielt so, ausser einer verhältnissmässig geringen Menge einer unterhalb 107° siedenden und vorwiegend aus Aethylalkohol mit wenig Propyl- und Butylalkohol bestehenden Fraction, eine nicht unbedeutende Quantität nahezu reinen Isobutylalkohols, und dies veranlasste mich, einige Derivate dieses Alkohols darzustellen. Unter anderen wurde eine grössere Quantität meines Alkohols auf Butylchlorür verarbeitet, welches als Ausgangsproduct für anderweitige reine Butylverbindungen dienen sollte.

Das Chlorür wurde durch Erhitzen des mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols mit der doppelten Menge roher rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren²⁾ im Wasserbade dargestellt, da ich mich überzeugt habe, dass nach der durch Linnemann³⁾ angegebenen Methode nur etwa 53 Proc. rohen Chlorürs erhalten wird, während der Theorie nach 125 Proc. erhalten werden sollten.⁴⁾ Die Dauer des Erhitzens war 3 Tage, da bis zu dieser Zeit die Menge des entstehenden Chlorürs zunimmt. Es entging jedoch auch unter diesen Umständen

¹⁾ Ich erfuhr nachträglich, dass dies ein aus einer grösseren Partie rohen Fuselöls im Colonnen-Apparate abdestillirtes Product war, was die nahezu gänzliche Abwesenheit von Amylalkohol erklärlich machte.

²⁾ Ich verwendete 80 Cm. lange und 2 Mm. im Lichten breite Kaliglasröhren, welche zu $\frac{3}{4}$ mit der Mischung gefüllt wurden.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 16.

⁴⁾ Es ist übrigens leicht erklärlich, da 100 Theile trocknen Butylalkohols etwa 30 Theile Chlorwasserstoff zu absorbiren vermögen, welcher Menge 76 Theile Butylchlorür entsprechen würden.

ein ansehnlicher Theil des Alkohols der Umwandlung in Chlorür, und habe ich deshalb die vom rohen Chlorür getrennte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt und neuerdings erhitzt; die nach dem wiederholten Erhitzen vom rohen Chlorür getrennte Flüssigkeit aber nach vollständigem Sättigen mit Chlorwasserstoff, bei wiederholter Darstellung, statt roher, rauchender Salzsäure in Verwendung gebracht und so eine der Theorie nahezu gleichkommende Ausbeute an Chlorür erzielt, nämlich 1130 Gr. rohen Chlorürs aus 1 K. Alkohol.

Das rohe Chlorür wurde durch Schütteln mit rauchender Salzsäure von einem geringen Rückhalt an Alkohol befreit, hierauf in üblicher Weise gewaschen, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einer sehr oft wiederholten Fractionirung unterworfen. Dabei wurde nun ausser der Hauptmenge eines zwischen 66,5—69° siedenden Isobutylchlorürs und geringer Mengen theils unterhalb 66,5°, theils oberhalb 69° aufgefangener Antheile, etwa 120 Grm. eines zwischen 50—53° siedenden Chlorürs gewonnen.

Wiewohl zur Darstellung meines Chlorürs ein zwischen 107—110° siedender Alkohol verwendet wurde, so konnte doch dieses Product aus Propylchlorür (von einem Rückhalt an Propylalkohol) oder aus dem tertiären Butylchlorür (von einem Gehalt an Trimethylcarbinol herührend) bestehen; dies letztere um so eher, als bereits Buttlerow¹⁾ in einem aus käuflichem Butylalkohol erhaltenen Chlorür, jenes des Trimethylcarbinols nachgewiesen und in Folge dessen auf das Vorkommen dieses Alkohols unter den Producten der alkoholischen Gährung geschlossen hat.

Um über die Natur dieses unter 53° siedenden Chlorürs Aufschluss zu erhalten, wurde ein Theil davon mit der vierfachen Menge Wassers in zugeschmolzenen Röhren etwa 10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Chlorür bis auf einen kleinen Rest gelöst.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 34.

Als hierauf die wässrige Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, konnte aus dem Destillate durch Potasche eine alkoholische Flüssigkeit abgeschieden werden, welche schon nach dem Entwässern mittelst geschmolzener Potasche in einer Kältemischung aus Schnee und Salz erstarrte, nach einmaligem Destilliren über Baryumoxyd aber auch bei gewöhnlicher Temperatur fest wurde, einen Siedepunkt von 82—85° zeigte und nach allen Verhältnissen in Wasser löslich war; mithin als Trimethylcarbinol sich erwies.

Da die Spiritus-Raffinerie, aus welcher mein Butylalkohol stammte, fast ausschliesslich Kartoffelbranntwein verarbeitet, so glaubte ich einen Beweis mehr für das Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Producten der weingeistigen Gährung gefunden zu haben.

Berücksichtigt man, dass nach oft wiederholten Fractionirungen, wobei ein nicht unbedeutender Theil einer so niedrig siedenden Flüssigkeit durch Verdunsten verloren gehen musste, immer noch circa 10 Proc. des nahezu reinen tertiären Chlorürs gewonnen wurden, andererseits die Zwischenfractionen auch noch davon enthielten, so musste der Schluss gezogen werden, dass der für das Chlorür verwendete Alkohol über 10 Proc. an Trimethylcarbinol enthalten müsse, und die niedriger siedenden Fractionen meines Butylalkohols weit reichhaltiger seien.

Um über die Gesamtmenge des in meinem Butylalkohol muthmaasslich enthaltenen Trimethylcarbinols, wenigstens annäherungsweise Aufschluss zu erhalten, und auch anders woher stammenden Butylalkohol auf einen etwaigen Gehalt an Trimethylcarbinol zu prüfen, wurden mehrere Proben nach bereits erwähnter Art möglichst vollständig in Chlorüre überführt, und diese letzteren nach Entfernung von anhängender Salzsäure ohne Weiteres mit der vierfachen Menge Wassers erhitzt, darauf die gebildete Salzsäure durch Titiren der Menge nach bestimmt.

Es stellte sich hierbei heraus, dass die der gefundenen Salzsäure entsprechende Menge in Lösung gegangenen Chlorürs bei den meisten Proben circa 15—16 Proc. aus-

unter den Producten der alkoholischen Gährung etc. 29

machte, von einem Chlorür aber, welches aus einem zwischen 80—100° überdestillirten Antheile meines Butylalkohols dargestellt worden war (der also reichhaltiger an Trimethylcarbinol hätte sein sollen), nicht nur nicht mehr, aber eher weniger als 15 Proc. in Lösung ging.¹⁾

Dieser Umstand im Zusammenhange mit der geringen Wahrscheinlichkeit, dass in einem, so oft und mit solcher Sorgfalt fractionirten Alkohol, wie der im Eingange erwähnte, immer noch etwa 12 Proc. eines um 25° niedriger siedenden Productes enthalten sein sollte, liess vermuthen, dass in den verwendeten Alkoholen möglicherweise gar kein Trimethylcarbinol vorhanden sei, und dessen Chlorür aus dem Isobutylalkohol selbst, unter dem Einflusse der Salzsäure, gebildet werde.

Um nun hierüber Gewissheit zu erhalten, war es von Nöthen, einen Isobutylalkohol zu beschaffen, welcher für gänzliche Abwesenheit von Trimethylcarbinol hinlängliche Garantie bot. Da nun das Isobutylchlorür durch wiederholtes Erhitzen mit erneuten Mengen Wassers absolut frei von tertiärem Chlorür zu erhalten ist, so müsste auch aus demselben, nach Ueberführung in einen Ester und Verseifung dieses letzteren, ein völlig reiner Isobutylalkohol gewonnen werden.

Die grosse Schwierigkeit jedoch, womit das Isobutylchlorür sein Isobutyl auszutauschen vermag, liess mich gar bald die Ueberzeugung gewinnen, dass ich auf diesem Wege die nöthige Menge Alkohols mir nicht werde verschaffen können.²⁾ Die Methode von Wurtz³⁾ wollte ich

1) Ich führe keine näheren Details der diesbezüglichen Versuche an, weil dieselben, später gemachten Erfahrungen gegenüber, werthlos geworden sind.

2) Es wurde das Chlorür mit Silberacetat und Eisessig, Bleiacetat und Eisessig, Bleiacetat und Aethylalkohol, Kaliacetat und Alkohol, ausserdem mit Silber-, Blei- und Kalibenzoat, theils trocken, theils bei Gegenwart von Alkohol zusammengebracht, allein selbst nach tagelangem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bildeten sich nur sehr geringe Mengen Esters. Am besten noch schien essigsäures Kali in alkoholischer Lösung einzuwirken.

3) Ann. Chem. Pharm. 93, 108.

30 Freund: Vermeintl. Vorkommen v. Trimethylcarbinol

aus dem Grunde nicht anwenden, weil ich mich überzeugt habe, dass ein Isobutylchlorür, welches nach sehr oft wiederholter Fractionirung, als zwischen 66,5—69° siedend erhalten worden war, immer noch tertiäres Chlorür enthielt, ich demnach auch nicht erwarten durfte,¹⁾ durch fractionirte Destillation ein völlig reines Isobutyljodür zu erhalten.

Da es übrigens für meinen Zweck nur darum zu thun war, einen von Trimethylcarbinol freien Isobutylalkohol zu erhalten, eine geringe Verunreinigung mit Amylalkohol aber von keinem Einflusse sein konnte, so nahm ich zur fractionirten Waschung, welche mir schon einmal²⁾ gute Dienste geleistet hatte, meine Zuflucht. Je 200 Grm. zwischen 107—110° siedenden Butylalkohols wurden zunächst mit so viel Wasser versetzt, bis eine schwache aber bleibende Trübung sich bemerkbar machte (was nach Zusatz von 41 Grm. Wasser auf 200 Grm. Alkohol der Fall war). Hierauf wurden je 100 Grm. Wasser zugesetzt, tüchtig durchgeschüttelt und zur Ruhe hingestellt. Nach dem Klären wurde die wässrige Schichte herausgehoben, eine der vorigen gleiche Menge Wassers zugesetzt, und die erwähnte Operation zehnmal wiederholt.

Schon der Umstand, dass von Anfang bis zu Ende nahezu gleiche Mengen Alkohols in Lösung gingen (zwischen 11—12,5 Grm. in 100 Grm. Wasser), sprach für die Abwesenheit des nach allen Verhältnissen in Wasser löslichen Trimethylcarbinols; auf jeden Fall durfte aber angenommen werden, dass in dem rückständigen Alkohol kein Trimethylcarbinol mehr enthalten sein könne. Dieser Rückstand wurde anfänglich mit Potasche, dann mit Aetzkalk entwässert, und davon derjenige Antheil, welcher unter 110° (grösstentheils bei 108—110°) überdestillirte für die nachstehenden Versuche verwendet. (I.)

Anderseits wurde aus den Waschwässern der Alkohol

1) Ein später anzuführender Versuch bestätigte die oben ausgesprochene Befürchtung vollkommen.

2) Dics. Journ. [2] 8, 228 (1871).

unter den Producten der alkoholischen Gährung etc. 31
abdestillirt und nach dem Entwässern ebenfalls derjenige
Antheil verwendet, welcher innerhalb derselben Tempe-
raturgrenzen, wie der vorige, siedete. (II.)

Von beiden Antheilen wurden je 100 Grm. mit Salz-
suregas gesättigt, in Glasröhren eingeschmolzen und er-
hitzt. Von I. wurden 49 Grm., von II. 52 Grm. rohen
Chlorürs erhalten. Nach dem Befreien von anhängender
Salzsäure wurden beide Chlorüre mit der vierfachen Menge
Wassers erhitzt und die nach etwa zwölfstündigem Er-
hitzen gebildete Salzsäure titirt. Die gefundenen Werthe
waren für beide Chlorüre nahezu dieselben, und die der
Salzsäure entsprechende Menge in Lösung gegangenen
Chlorürs betrug für I. 4,1 Proc., für II. 3,8 Proc.

Da von reinem Isobutylchlorür unter gleichen Um-
ständen etwa 1 Proc. in Lösung geht, so musste demnach
in beiden Chlorüren etwa 3 Proc. tertiären Chlorürs ent-
halten gewesen sein.

Lässt man die Meinung gelten, dass der Alkohol I.
frei von Trimethylcarbinol war¹⁾, so muss dasselbe nun
auch für den Antheil II. zugestanden werden, und das
gefundene tertiäre Chlorür kann somit nur aus dem pri-
maren Isobutylalkohol entstanden sein. Da bei dem Er-
hitzen des mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols etwa
60 Proc. der Umwandlung in Chlorür entgangen waren,
so wurden, um eine möglichst vollständige Ueberführung
in Chlorür zu bezwecken, die rückständigen sauren Flu-
sigkeiten nach völligem Sättigen mit Salzsäure ein zweites
Mal erhitzt.

Aus I. wurden so noch weitere 19 Grm., aus II.
23 Grm. Chlorür gewonnen, das jedoch schon reichhaltiger
an tertiärem Chlorür sich erwies, denn I. enthielt davon
8 Proc., II. 8,2 Proc.

Die nach wiederholtem Erhitzen von Chlorür getrenn-
ten Flüssigkeiten wurden noch ein drittes und viertes Mal
mit Salzsäure gesättigt und erhitzt.

¹⁾ Das später zu erwähnende Verhalten dieses Alkohols gegen Jod-
wasserstoff liefert den Beweis für die Richtigkeit der obigen Meinung.

32 Freund: Vermeintl. Vorkommen v. Trimethylcarbinol

Nach dem Erhitzen zum dritten Mal gab I. 18 Grm., II. 15 Grm. Chlorür mit einem Gehalt von etwa 14 Proc. tertiären Chlorürs.

Nach dem letzten Erhitzen wurde von I. 10 Grm., von II. 13 Grm. Chlorür gewonnen, welches etwa 21 Proc. tertiären Chlorürs enthielt.

Die angeführten Versuche lassen ersehen, dass in dem Maasse, als die Menge des Chlorwasserstoffs im Verhältniss zum Blutylalkohol zunimmt, auch die Quantität des entstehenden tertiären Chlorürs grösser wird. Um zu erfahren, welches Verhältniss wohl das geeignetste wäre zur Erzielung der grösstmöglichen Ausbeute an tertiärem Chlorür, wurden noch folgende Versuche angestellt:

- a. 25 Grm. des mehrfach erwähnten, zwischen 107—110° siedenden Alkohols wurden mit 150 Grm. roher rauchender Salzsäure vermischt.
- b. 25 Grm. desselben Alkohols wurden mit Chlorwasserstoff gesättigt und mit 170 Grm. stärkster reiner Salzsäure vermischt.
- c. 25 Grm. reinen Isobutylalkohols von Kahlbaum in Berlin wurden mit 150 Grm. roher rauchender Salzsäure vermischt.
- d. 25 Grm. desselben Alkohols mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 150 Grm. r. r. Salzsäure vermischt.
- e. 25 Grm. desselben Alkohols mit Salzsäure gesättigt und mit 200 Grm. r. r. Salzsäure vermischt.
- f. 25 Grm. desselben Alkohols mit Salzsäure gesättigt und mit 250 Grm. r. r. Salzsäure vermischt.

Nach eintägigem Erhitzen im Wasserbade wurden erhalten an rohem Chlorür:

von a.	20	Grm.	enthaltend	29	Proc.	tertiären	Chlorürs.
„ b.	29	„	„	35,6	„	„	„
„ c.	20	„	„	29	„	„	„
„ d.	25,5	„	„	32,5	„	„	„
„ e.	27	„	„	35	„	„	„
„ f.	27,5	„	„	36	„	„	„

Diesen Versuchen nach gab das Gemisch f. die grösste Ausbeute an tertiärem Chlorür; berücksichtigt man jedoch, dass zwischen b. und f. der Unterschied im Gehalt an tertiärem Chlorür nur unbedeutend, bei b. aber die Menge des rohen Chlorürs grösser ist, so muss das sub b. ein-

unter den Producten der alkoholischen Gährung etc. 33 gehaltene Verhältniss als das vortheilhafteste angesehen werden.

Nachdem ich die Bildung des tertiären Butylchlorurs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isobutylalkohol constatirt hatte, schien es mir nicht ohne Interesse, zu erfahren, wie sich Isobutylalkohol gegenüber Brom- resp. Jodwasserstoff verhält. Es wurden zu diesem Zwecke 50 Grm. reinen Isobutylalkohols von Kahlbaum mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt (wozu 35,5 Grm. erforderlich waren). Die eine Hälfte a. dieses mit Bromwasserstoff gesättigten Alkohols wurde ohne Weiteres in ein Glasrohr eingeschmolzen und einen Tag lang im Wasserbade erhitzt, die andere hingegen b. wurde zuvor mit 100 Grm. stärkster (rauchender) wässriger Bromwasserstoffsäure vermischt.

- a. Gab 27 Grm. rohen Bromürs, wovon beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Wassers circa 5 Proc. in Lösung gingen.
- b. Hingegen gab 45 Grm. rohen Bromürs, von welchem unter gleichen Umständen circa 28 Proc. in Lösung gingen.

Andererseits wurden 50 Grm. desselben Alkohols mit gasförmigem Jodwasserstoff gesättigt (wozu 60 Grm. Jodwasserstoff erforderlich waren). Die eine Hälfte hiervon c. wurde ohne Weiteres wie oben erhitzt, die andere Hälfte d. wurde vor dem Erhitzen mit 200 Grm. rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure vermischt. Zudem wurden noch 25 Grm. von meinem Butylalkohol mit Jodwasserstoff gesättigt und erhitzt. e.

- c. Gab 47 Grm. rohen Jodürs, von welchem beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Wassers circa 2 Proc. in Lösung gingen.
- d. Gab 61 Grm. rohen Jodürs, enthaltend circa 12 Proc. unter gleichen Umständen in Lösung gehenden Jodürs.
- e. Gab 53 Grm.¹⁾ rohen Jodürs, von welchem circa 2 Proc. in Lösung gingen.

1) Die grössere Ausbeute an Jodür bei c. im Verhältniss zu e. rührt daher, dass der Alkohol bei c. nur mit Potasche entwässert war und etwas mehr HJ in Folge dessen absorbirt hatte.

Den angeführten Versuchen zu Folge wirken demnach Brom- und Jodwasserstoff in ähnlicher Weise auf Isobutylalkohol, wie der Chlorwasserstoff, das heisst, im Ueberschuss angewendet, geben sie zur Bildung von tertiärem Brom- resp. Jodbutyl Veranlassung.

Die sub c. und e. erhaltenen Resultate im Zusammenhange mit der Thatsache, dass von reinem, das ist wiederholt mit Wasser erhitztem Isobutyljodür unter gleichen Umständen ebenfalls circa 2 Proc. in Lösung gehen, beweisen einestheils, dass bei Anwendung einer zur vollständigen Umwandlung des Alkohols in Jodür nicht hinreichenden Menge Jodwasserstoffs kein tertiäres Butyljodür entsteht, andererseits: dass weder in meinem noch in dem von Kahlbaum bezogenen Isobutylalkohol tertiärer Butylalkohol vorhanden war.

Das Entstehen von Derivaten des tertiären Butylalkohols aus primärem Isobutylalkohol kann wohl in den obigen Fällen leicht dahin gedeutet werden, dass unter dem Einflusse der Halogenwasserstoffsäure ein Theil des Isobutylalkohols in Wasser und Butylen zerfällt, welches letzteres dann mit dem Halogenwasserstoff sich direct verbindet; ich muss jedoch noch eines Falles Erwähnung thun, in welchem die stattgefundene Isomerirung wohl nur durch Wasserstoffverschiebung erklärt werden kann.

Als es mir darum zu thun war, vom Isobutylchlorür zurück zum Alkohol zu gelangen, und meine Versuche zur Ueberführung des Chlorürs in einen Ester nicht das gewünschte Resultat ergaben, wollte ich auf einem Umwege zum Ziel gelangen, nämlich mein Chlorür in Jodür umwandeln und dieses dann estrificiren. Ich habe zu diesem Zwecke nach der Methode von Lieben¹⁾ Isobutylchlorür mit der vierfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure (1,99 sp. Gew.) erhitzt und dabei die Erfahrung gemacht, dass schon bei 100° eine merkliche Umwandlung in Jodür stattfindet, eine vollständige Ueberführung in Jodür jedoch auch bei der durch Lieben angegebenen

¹⁾ Dies Journ. 104, 59.

unter den Producten der alkoholischen Gährung etc. 35

Temperatur nicht zu bewirken ist. Es wurde daher später nur bei 100° erhitzt (wodurch es möglich war, grössere Quantitäten auf einmal zur Einwirkung zu bringen), das Rohproduct (Chlor- und Jodbutyl) der Destillation unterworfen, und das unterhalb 105° Ueberdestillirte neuerdings mit Jodwasserstoff erhitzt.

Nachdem eine grössere Menge über 105° siedenden Productes erhalten worden war, wurde fractionirt und nach mehreren Fractionirungen folgende Antheile gewonnen:

- I. 105—116° — 46 Grm.
- II. 116—122° — 170 „
- III. 122—126° — 57 „

Von der Fraction I. gingen beim Erhitzen mit Wasser 23 Grm., das ist 50 Proc. in Lösung

- von II. 28,3 Grm., das ist 16,6 Proc.
- „ III. 2,8 „ „ „ 4,8 „

Sämmtliche Antheile enthielten demnach tertiäres Butyljodür beigemengt. Da jedoch das zur Umwandlung in Jodür verwendete Isobutylchlorür nicht absolut frei von tertiärem Chlorür war¹⁾, so konnte immerhin das tertiäre Jodür aus diesem letzteren entstanden sein, wenn gleich die gefundene Menge dafür sprach, dass nicht alles daher rühren konnte, sondern vielmehr ein Theil wenigstens aus dem Isobutylchlorür gebildet worden sein musste.

Um in dieser Hinsicht jeglichen Zweifel beseitigen zu können, wurden 15 Grm. absolut reinen Isobutylchlorürs mit 60 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohre einen Tag lang erhitzt. Nach dieser Zeit waren 21 Grm. rohen Jodürs gebildet worden, welche mit schwacher Natronlauge gewaschen und hierauf mit der vierfachen Menge Wassers erhitzt wurden. Beim Titriren der hierbei gebildeten Säure waren 9,8 Cc. Normalnatronlauge verbraucht worden, welche, wenn die gebildete Säure

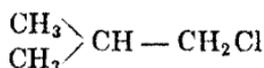
¹⁾ Es war nur durch oft wiederholte Fractionirung aus rohem, zuvor mit Wasser nicht erhitztem Chlorür gewonnen, und hatte einen Siedepunkt 66,5 — 69°.

36 Freund: Vermeintl. Vorkommen v. Trimethylcarbinol

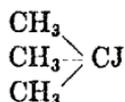
reine Jodwasserstoffsäure gewesen wäre, 1,245 Grm. HJ = 1,803 Grm. C₄H₉J, das ist 8,5 Proc. entsprechen.

In Wirklichkeit war zwar dem Jodwasserstoff Chlorwasserstoff beigemischt, und das Verhältniss beider konnte, einem Versehen zu Folge, nicht ermittelt werden; demungeachtet kann kein Zweifel obwalten, dass beim Erhitzen von Isobutylchlorür mit Jodwasserstoff eine theilweise Isomerirung stattfindet, da beliebig, ob die entstandene Säure Jod- oder Chlorwasserstoff gewesen wäre, die zu ihrer Titrirung verwendete Natronmenge 0,725 Grm. entstandenen Alkohols entspricht, während aus 15 Grm. reinen Isobutylchlorürs nur 0,12 Grm. Butylalkohols (beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Wassers in gleicher Zeit) entstehen können, der entstandene Alkohol zudem als Trimethylcarbinol erkannt wurde.

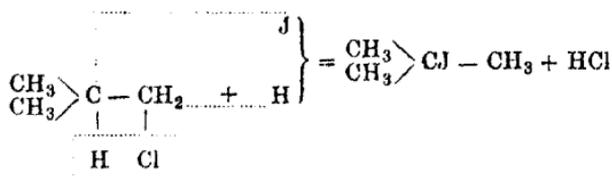
Da nun dem Isobutylchlorür die Strukturformel:



dem Trimethylcarbinoljodür aber die Formel:



zuerkannt wird, so muss bei der Umwandlung des ersteren in das letztere entweder eine Wasserstoffverschiebung stattgefunden haben, oder aber die Reaction in nachbezeichneter Weise vor sich gegangen sein:



Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher das tertiäre Butylchlorür durch Wasser¹⁾ in der Weise zerlegt wird, dass Chlorwasserstoff und Trimethylcarbinol entstehen²⁾, bietet das Verhalten von Salzsäure gegenüber dem Isobutylalkohol ein Mittel zu einer einfachen und vortheilhaften Darstellungsweise von Trimethylcarbinol.

Die zu befolgende Methode würde kurz gefasst dahin lauten: Isobutylalkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt und von der so erhaltenen ölförmigen, stark rauchenden Flüssigkeit 1 Theil mit 5 Theilen möglichst concentrirter, wässriger Salzsäure vermischt.³⁾ Mit diesem Gemenge werden etwa 80 Cm. lange und 1,5 Cm. breite Röhren aus Kaliglas derart gefüllt, dass die Flüssigkeitssäule etwa 58—60 Cm. betrage.

Nachdem man noch den über der Flüssigkeit befindlichen Theil erwärmt und so eine Verdünnung der im Rohr enthaltenen Luft bewirkt hat, werden die Röhren zugeschmolzen und einen Tag lang im Wasserbade erwärmt.

Nach dieser Zeit wird das rohe Chlorür von der unteren wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit etwas rauchender Salzsäure durchschüttelt, um geringe Mengen unveränderten Butylalkohols zu entfernen, und nun mit der dreibis vierfachen Menge Wasser in zu $\frac{3}{4}$ gefüllten, zugeschmolzenen Röhren⁴⁾ etwa 10 Stunden erhitzt. Hierauf wird die wässrige Flüssigkeit vom unverändert gebliebenen Chlorür getrennt und so lange destillirt, bis das Ueberdestillirende auf Zusatz von Potasche keinen Alkohol mehr abscheidet. Schliesslich wird das gesammte Destillat mit Potasche gesättigt, der abgeschiedene Alkohol anfänglich

1) Schon bei gewöhnlicher Temperatur in bemerkbarer Weise.

2) Eine verhältnissmässig geringe Menge des Chlorürs zerfällt hierbei geradezu in Butylen und Chlorwasserstoff.

3) Handelt es sich nicht um die grösstmögliche Ausbeute, so kann man sich die Arbeit dahin erleichtern, dass man geradezu 1 Theil Butylalkohol mit 6 Theilen stärkster Salzsäure vermischt.

4) Ich habe mitunter auch starkwandige Flaschen verwendet, und selbe mit Kautschukstopfen verschlossen.

38 Freund: Vermeintl. Vorkommen v. Trimethylcarbinol.

mit geschmolzener Potasche, dann mit Baryumoxyd entwässert und destillirt.

Fast aller so gewonnene Alkohol destillirt zwischen $82-90^{\circ}$ über und nur ein geringer Theil über 90° .¹⁾ War der Alkohol hinlänglich entwässert worden, so erstarrt derselbe schon im Kühlrohre, so dass es nöthig wird, dasselbe lauwarm zu halten. Beim Erkalten erstarrt das Destillat zu einer aus Nadeln oder dünnen, je nach der Menge mehrere Centimeter langen Säulen, welche, wenn sie geschüttelt oder mittelst eines Glasstabes zerbrochen werden, nach einiger Zeit in derbe, durchsichtige, allem Anscheine nach rhombische Prismen sich umwandeln und dann leicht der noch flüssig gebliebene Theil abgegossen werden kann.

Ich fand den Schmelzpunkt solchen auskrystallisirten Alkohols (in der Weise, dass in eine grössere Menge im Schmelzen begriffenen Alkohols das Thermometer eingesenkt wurde) bei 29° , den Erstarrungspunkt aber bei 24° .

Der Siedepunkt wurde zwischen $83-84^{\circ}$ (Quecksilberfaden im Dampfe) gefunden.

Zum Schlusse will ich nur noch erwähnen, dass beim Entwässern mit Baryt ein ziemlich grosser Theil in dem gebildeten Barythydrat zurückgehalten wird²⁾, und dieser selbst, durch Erhitzen desselben im Parafinbade, um viele Grade über den Siedepunkt des Isobutylalkohols nicht gewonnen werden kann. Es verlohnt sich daher, das zurückgebliebene Barythydrat mit Wasser der Destillation zu unterwerfen und in dieser Weise den Alkohol zu gewinnen.

¹⁾ Aus den höher siedenden Antheilen kann der darin enthaltene Isobutylalkohol durch Wasser abgeschieden und aus der wässrigen Lösung das Trimethylcarbinol gewonnen werden.

²⁾ Möglicherweise als Baryumalkoholat.

Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte, und über Silberchlorür;

von

Ernst Freiherrn von Bibra, Dr. phil. u. med.

Während einer grösseren, archäologisch-chemischen Arbeit: „Ueber alte Eisen- und Silberfunde“ wurde theilweise meine Aufmerksamkeit auf die Zersetzungen geleitet, welche das Silber und seine Legirungen durch längeres Liegen unter der Erde erleiden, und so entstand nachträglich eine Reihe von Versuchen, welche ich hier folgen lasse.

Fast unerlässlich erscheint es, eine kurze Zusammenstellung der Arbeiten und Ansichten der Chemiker voranzuschicken, welche sich bereits mit den Chlorverbindungen des Silbers beschäftigten; da aber die Angaben nicht wohl in chronologischer Reihenfolge zu geben waren, so versuchte ich, dieselben auf die nachstehende Weise zusammen zu stellen, welche, wie ich glaube, wenigstens einigermaassen die Uebersicht erleichtert, waren hier und da auch Wiederholungen kaum zu vermeiden.

I. Schwärzung des Chlorsilbers überhaupt.

a. Berzelius spricht von Silbersubchlorür. Dasselbe ist von den Chemikern längst beobachtet worden, indessen ist seine Natur wenig bekannt. Scheele zeigte, dass bei Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte Reduction stattfindet, Salzsäure wird frei, und bei Behandlung des schwarzen Chlorsilbers mit Ammoniak bleiben schwarze Flocken zurück, die er für metallisches Silber erkannte. Man schloss aus diesen Beobachtungen, dass nur Licht und Feuchtigkeit gleichzeitig einwirkend schwärzen; dem aber ist nicht so, denn vollkommen trocken, und selbst in eine Glasröhre eingeschlossen, schwärzt es sich. (Berzelius Lehrbuch d. Chemie, 4. Aufl. 4, 626; 1836.)

40 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

b. Neutrales salzsaures Silberoxyd (Chlorsilber) wird zersetzt durch die Einwirkung des Lichts, wodurch es zuerst violett und dann schwarzgrau wird. Chlor entweicht, metallisches Silber bleibt zurück. (Meissner, Handwörterbuch der allgem. und technischen Chemie. 4, 897; 1829.)

c. Das Wasser, unter welchem die Schwärzung von Chlorsilber vor sich geht, zeigt Spuren von Salzsäure, es muss deshalb ein Theil des Silbers sein Chlor abgegeben haben. (Scholz, Lehrbuch d. Chemie 1, 715; 1829.)

d. Schwarzes Chlorsilber entsteht sowohl vollkommen getrocknet und in Glasröhren eingeschlossen, als auch feucht, und eben so gänzlich von Wasser bedeckt. (Mitscherlich, Lehrbuch d. Chemie 2, 275; 1840.)

e. Chlorsilber schwärzt sich im Lichte und verliert eine Spur Chlor, die aber so gering ist, dass sie durch Wägung kaum zu bemerken. (Handwörterbuch d. Chemie 7, 909; 1859.)

Chlorsilber wird im Lichte zerlegt, Chlor entweicht, Chlorür bleibt zurück. Salpetersäure löst dieses Chlorür nicht, Ammoniak aber zerlegt es in lösliches Chlorsilber und graues metallisches Silber, welches jetzt leicht in Salpetersäure löslich ist. (A. a. O. S. 926.)

Salpetersäure stellt die weisse Farbe nicht wieder her. Die schwarze Färbung entsteht daher nicht durch metallisches Silber, sondern durch Chlorür, welches durch Ammoniak in Chlorid und metallisches Silber zerfällt. (A. a. O. S. 937.)

f. Bringt man in eine Glasröhre von etwa 0,5 Met. Länge und 3 Centim. Durchmesser eine mit Silberlösung gefüllte, geschlossene Glaskugel, nebst einer anderen, welche die äquivalente Menge von Chlorkaliumlösung enthält, füllt man die Röhre möglichst mit Chlorwasser, und setzt sie nun zugeschmolzen, und nachdem durch Schütteln die Glaskugeln zertrümmert worden sind, dem direkten Sonnenlichte aus; so bleibt das gebildete Chlorsilber weiss, so lange noch freies Chlor vorhanden ist, färbt sich aber langsam durch seine ganze Masse roth-

braun, wenn das Chlor in Salzsäure übergegangen, und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die braune Farbe verschwindet im Dunkeln, und selbst im diffusen Tageslichte nach einiger Zeit vollkommen, kehrt aber im directen Sonnenlichte wieder und lässt sich beliebig oft hervorrufen und vernichten. (Morren, Jahresbericht 1867, S. 110.)

g. Bei der Schwärzung des Chlorsilbers wird nur Salzsäure, ohne alles Sauerstoffgas frei. (Buchholz, Berthelot, Guthrie, H. Vogel.)

h. Die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte beruht auf Reduction zu passivem, in Salpetersäure nicht löslichem Silber. (Guthrie, Draper.)

i. Chlorsilber färbt sich trocken, und eben so unter Wasser, unter Chlorentwicklung violett, grauschwarz, schwarz. (H. Vogel.)

k. Chlorsilber wird blaviolett in zwei Tagen unter Salpetersäure von 1,23. Im Sonnenlichte, unter derselben Säure, in einer Stunde: dunkelviolett. Unter Salpetersäure von 1,4 im Tageslichte: weiss, im directen Sonnenlichte in einer Stunde: blaviolett, welche Färbung in vier Stunden nicht zunimmt. (Wittstein, Repertor. 63, S. 226.)

l. Weisses Chlorsilber wird im Dunkeln unter reinem Wasser, bei + 20--22°, noch mehr aber bei + 75, grau. In der Flüssigkeit ist Chlor. (Mulder, Silberprobir-methode, Leipzig 1859, S. 62.)

m. Chlorsilber bis auf + 30° und darüber erwärmt, schwärzt sich nicht. (Pl. Heinrich und Link, als Citat in einer Abhandlung von Dulk. (Dies Journ. 3; 233; 1834.)

II. Substanzen und Momente, welche hindernd auf die Schwärzung des Chlorsilbers einwirken.

a. Chlorsilber bei + 60--80° gefällt, und bei dieser Temperatur in der Flüssigkeit gelassen, schwärzt sich in mehreren Tagen nicht. Dunkel gefärbtes wird etwas

42 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

heller beim Erwärmen, doch nie ganz weiss. Ist das Chlorsilber in Berührung mit organischen Substanzen gefärbt, so wird es nicht heller durch Erwärmen. (Pohl, Berichte d. Wiener Akad. 6, 574.)

b. Eine Spur Calomel dem Chlorsilber beigemischt, verhindert die Schwärzung im Lichte. (H. Rose.)

c. Die Schwärzung erfolgt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, daher nicht im Vacuum, über Schwefelsäure, und auch Weingeist schützt längere Zeit. (Seebeck, Pogg. Ann. 9, 172.)

d. Die Schwärzung tritt ein, gleichgültig ob als Chlorsilber mit überschüssigem Silbersalz, oder mit überschüssigem Chlormetall bereitet wurde. Sie wird verlangsamt durch concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure und durch Eisenoxydulsalze, aufgehoben durch rauchende Schwefelsäure und Quecksilberchlorid. (H. Vogel, Pogg. Ann. 119, 497.)

e. Chlorsilber schwärzt sich nicht unter Salpetersäure und Salzsäure. (Scheele.)

f. Es schwärzt sich unter verdünnter und rauchender Salpetersäure, und das reducirte Silber wird passiv. (Guthrie.)

g. Chlorsilber schwärzt sich nicht unter Chlorwasser und unter schwefelsaurem Eisenoxydul. (Wetzlar, Pogg. Ann. 9, 172.)

III. Zersetzungen des schwarzen Chlorsilbers.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Geschwärztes Chlorsilber wird in Salpetersäure nicht angegriffen. (Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4, 626; 1836.)

b. Chlorsilber, in einer verschlossenen Flasche unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, theilt dem Wasser starken Chlorgeruch mit. Lässt man das Wasser verdunsten, so nimmt das Wasser wieder neues Chlor auf, dieses dauert mehrere Monate, bis endlich im Wasser nur Salzsäure enthalten ist. Das innere Chlorsilber bleibt unverändert. (Wetzlar, Schweig. 52, 466.)

c. Chlorsilber, wie bei b. angegeben, in einer verschlossenen Flasche dem Lichte ausgesetzt, verlor 1,473 Milligrm. für 1 Grm. Chlorsilber. (Tennant, Fischer.)

d. Ammoniak löst geschwärztes Chlorsilber, metallisches Silber bleibt zurück. (Mitscherlich, Lehrbuch d. Chemie 2, 275, 1840.)

e. Aus schwarzem Chlorsilber, bereitet aus Blatt-silber und Kupferchlorid, nimmt erwärmte Salpetersäure etwas Silber auf und hinterlässt in Ammoniak fast gänzlich löslichen Rückstand. (Dulk, dies Journ. 3, 233; 1834.)

f. Unter wässrigem Chlor, Eisen- und Kupferchlorid wird geschwärztes Chlorsilber in weisses umgeändert, und Eisen- oder Kupferchlorür entsteht. (Wetzlar.)

g. Kochende Salpetersäure löst aus Silberchlorür kein Silber, ein Beweis, dass kein freies Silber vorhanden. (Wetzlar.)

h. Ammoniak zieht Chlorsilber aus, und hinterlässt schwarzes, metallisches Silber. (Scheele, Dulk. Wetzlar, Wöhler.)

i. Unter Salpetersäure behält Chlorsilber seine schwarze Farbe. (A. Vogel, Gilb. 72, 286.)

k. Schwarzes Chlorsilber löst sich vollständig in Ammoniak. (Berthelot.)

IV. Darstellung von schwarzem Chlorsilber, beziehungsweise Silberchlorür.

a. Ueberschüssiges Chlor in ammoniakalische Chlor-silberlösung geleitet, giebt schwarzes Chlorsilber. (Cavillier, Journ. d. Pharm. 1830, Sept. S. 552.)

b. Durch Einwirkung von Eisen- und Kupferchlorür entsteht schwarzes Chlorsilber. (Wetzlar, Schweigg.-Seidel, Jahresb. 1828, 2, 466.)

c. Fein zertheiltes Silber wirkt nicht auf Eisenchloridlösung. (Schafhäutl, Ann. Chem. Pharm. 44, 27.)

d. Aus Silberoxydul und seinen Salzen, besonders aus dem citronensauren Silberoxydul, ist schwarzes Chlorsilber

44 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers durch Salzsäure darstellbar. (Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 30, 3.)

e. Silberchlorür wird dargestellt, durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure, als eine graue, käsige Masse. Die Schwärzung, welche das Silberchlorid durch Licht erleidet, rührt von Bildung des Chlorürs her, und eben so die Schwärzung der Silberblättchen, durch Kupferchlorid. (Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie 2, Abtheil. III, S. 728.)

f. Salmiaklösung auf metallischem Silber eingetrocknet, giebt, unter Verflüchtigung von Ammoniak, Chlor Silberammonium, das Chlorsilber wird durch das Metall zu Subchlorür. Wird das Salz abgespült, so bleibt ein schwarzer Fleck. (H. Rose.)

Zusammenstellung meiner eigenen Beobachtungen über geschwärztes Chlorsilber.

Was zuerst die Substanzen betrifft, welche die Schwärzung des weissen Chlorsilbers verhindern, so fand ich die von allen Chemikern gemachte Erfahrung vollständig bestätigt, dass nämlich unter Kupferchlorid und eben so unter Eisenchlorid die Schwärzung nicht eintritt.

Nicht allzu fern lag der Gedanke, dass die gelbe Farbe der Eisenchloridlösung, theilweise wenigstens, diese Nichtfärbung bedinge, es ist aber das nicht der Fall, denn unter Curcumaalösung, welche in der Färbung jener des angewendeten Eisenchlorids vollständig gleich gestellt ist, tritt rasch die Färbung ein.

Wie die Lösungen der genannten Chloride, verhindert auch eine nur geringe, dem Chlorsilber zugesetzte Menge von Calomel, die Schwärzung vollständig.

Unter Salpetersalzsäure erhielt ich nur geringe Spuren einer bräunlichen Färbung.

Auch unter Schwefelsäure erhielt ich Schwärzung, doch geht der ganze Process bedeutend verlangsamt vor sich. Theilweise stimmt dies mit der Beobachtung von H. Vogel, II, d doch nicht gänzlich, denn ich erhielt auch unter

rauchender Schwefelsäure dieselbe verlangsamte Schwärzung.

Unter Salpetersäure, sowohl unter verdünnter, als auch unter rauchender, erhielt ich rasche und vollständige Färbung, was theilweise den Erfahrungen Wittstein's I, k und vollständig jenen von Scheele I, e widerspricht.

Bezüglich der Angaben Mulder's I, l, der von Heinrich und Link I, m, und endlich jener von Pohl II, a fand ich Folgendes:

I, l. Weisses Chlorsilber, bei vollkommenem Lichtabschlusse, unter Wasser erwärmt bis zu $+20-22^{\circ}$ und endlich auf 75° , färbte sich bei fast achttägiger Behandlung, nicht im mindesten dunkler. Auf blauem Lakmuspapier zeigte das Wasser nicht die mindeste Einwirkung, sehr geringe Spuren von aufgelöstem Chlorsilber waren indessen in der Flüssigkeit nachzuweisen.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass Chlorsilber in heissem Wasser nicht ganz unbedeutend löslich ist. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salpetersäure hat Dr. Thorpe nachgewiesen.¹⁾ Sorgfältige Versuche ergaben ihm, dass in 100,000 Theilen der Säure etwa 2 Theile Chlorid sich lösen, und dass die Gegenwart von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes auf dieses Löslichkeitsverhältniss ohne Einfluss ist. Ganz besonders interessant war mir aber die Beobachtung Thorpe's, dass durch Licht geschwärztes Chlorid weniger löslich ist. Es wurden auf 100,000 Theile Säure nur 0,8 des geschwärzten Chlorides gefunden.

Concentrirte Chlornatriumlösung nimmt ebenfalls nicht unbedeutende Mengen Chlorsilber auf, und es ist dasselbe durch öftere Erneuerung des Chlornatriums endlich vollständig zu lösen.

II, m. Vollkommen trocknes, weisses Chlorsilber, vollständig gegen das Licht geschützt und im Sandbade erwärmt, bis ein mit dem Sande leicht bedeckter Papier-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 393.

streifen eine schwache gelbliche Färbung zu zeigen begann, färbte sich in Zeit von fünf Minuten hell grau violett, bei zerstreutem Tageslichte (bedeckter Himmel) bei gleicher Temperatur und Zeit etwas, doch sehr wenig dunkler, ohne Erwärmung aber fand im Tageslichte bei gleicher Zeit keine bemerkbare Färbung statt.

Bei einer $+100^{\circ}$ übersteigenden Temperatur wird also trocknes Chlorsilber im Dunkeln und eben so im Lichte in kurzer Zeit deutlich gefärbt.

II, a. Die meisten während meiner zahlreichen Versuche gefällten Chlorsilberniederschläge wurden bis zu $+60-70^{\circ}$ erwärmt, vor dem Filtriren aber stets wieder vollständig erkalten gelassen. Meinen Erfahrungen nach färbten sich dieselben indessen eben so leicht und in derselben Zeit als nicht erwärmte Niederschläge, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wurden.

Vollständig bestätigt fand ich aber die Angabe von H. Vogel, II, d bezüglich des gleichen Verhaltens des mit überschüssigem Silbersalze oder überschüssigem Chlormetall dargestellten Chlorsilbers.

Ich stellte zu allen Versuchen über dasselbe eigene Quantitäten der Verbindung nach beiden Richtungen hin dar und richtete speciell mein Augenmerk auf etwaige Verschiedenheit in ihrem Verhalten, da ich glaubte, vielleicht manche sich widersprechende Angaben hierdurch erklären zu können; indessen verhielten sich beide stets vollständig gleich.

Bezüglich der Erscheinungen, welche beim Belichten des Chlorsilbers unter Wasser vorkommen, stimmen alle Chemiker darin überein, dass Chlor (Salzsäure) frei wird, während sich das Chlorsilber schwärzt.

Ich beobachtete genau dasselbe. Trocknes Chlorsilber wurde unter Wasser gebracht und dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Es zeigten sich sofort aufsteigende kleine Gasbläschen, aber diese sind atmosphärische, dem Chlorsilber mechanisch anhängende Luft. Bald indessen zeigt sich Chlorgeruch, ein über und eben so ein in die Flüssigkeit gebrachter Streifen Lakmuspapier wird gebleicht,

nicht roth gefärbt, das Chlorsilber schwärzt sich, und bei intensivem und ziemlich warmem Sonnenlichte ist in einigen Stunden eine grünliche Färbung des Wassers zu bemerken.

Die gleichen Vorgänge, selbstverständlich nur langsamer, finden statt bei geschmolzenem Chlorsilber und eben so bei natürlich in derben Stücken vorkommendem, welches ich aus Chile mitbrachte.

Wird dieses geschwärzte Chlorsilber mit Salpetersäure behandelt, so wird es weder entfärbt, noch zeigt die Säure Spuren von aufgelöstem Silber; behandelt man aber geschwärztes Chlorsilber mit Ammoniak, so löst sich rasch der grösste Theil desselben, und nun bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher sich vollkommen in Salpetersäure löst.

Der Ausdruck I, e: „Ammoniak zerlegt es in lösliches Chlorsilber und graues metallisches Silber“ ist, in Ermangelung eines anderen, ganz gut, aber er bringt keine Klarheit in die Vorgänge, unter welchen diese Zerlegung vor sich geht. Hierzu kommen aber noch andere ganz sonderbare Dinge.

In der überwiegenden Mehrzahl von Fällen freilich löst sich das geschwärzte Chlorsilber, mit Hinterlassung eines in Salpetersäure löslichen Rückstandes.

Aber ich habe, ohne irgendwie einen Grund der Erscheinung angeben zu können, unter scheinbar ganz gleichen Umständen, geschwärztes Chlorsilber gänzlich und ohne allen Rückstand in Ammoniak löslich gefunden. Aber nur ein einziger Gewährsmann, Berthollet, III k, (dies Journ. 3, 233) steht mir zur Seite.

Nicht minder eigenthümlich ist eine zweite Thatsache. Dass Chlor entweicht, wenn weisses Chlorsilber unter Wasser dem Lichte ausgesetzt wird, ergiebt der Augenschein, aber durch Wägung erhält man keinen Gewichtsverlust. Einzig meines Wissens, Fischer fand 1,473 Mgrm. Verlust für 1 Grm. Chlorsilber.

Mannichfache Schwierigkeiten bieten sich freilich dar bei genauer Wägung des vorher mit Wasser behandelten Chlorsilbers, aber diese Schwierigkeiten bedingen eher

48 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

einen scheinbaren Verlust als Zunahme, oder ein gleiches Gewicht.

Was mich selbst betrifft, so habe ich nicht versucht, unter irgend einer Flüssigkeit belichtetes Chlorsilber später zu wägen, aber ich habe mehrfache Proben mit dem trocknen Präparate nach dieser Richtung hin angestellt.

Kleine Glasschalen, gefüllt mit über Chlorcalcium getrocknetem, vollkommen weissem und reinem Chlorsilber, und mit einem als Pistill dienenden kurzem Glasstäbchen versehen, wurden sorgfältig gewogen und hierauf unter weissen Glasglocken belichtet. Mittelst des erwähnten Pistilles wurde die Oberfläche fast täglich erneut, aber nach einer Belichtung von fünf Wochen, während welcher Zeit sich sämmtliche Proben tief dunkelgrau gefärbt hatten, konnte ich nicht die geringste Gewichtsabnahme finden.

Das so belichtete Chlorsilber verhielt sich übrigens ganz normal, das heisst, es gab an Salpetersäure keine Spur von Silber ab, löste sich in Ammoniak und hinterliess den bewussten schwarzen, jetzt in Salpetersäure löslichen Rückstand.

Ich versäumte diesen verhängnissvollen Rückstand in grösseren Mengen darzustellen, ihn gewichtlich zu bestimmen und näher zu untersuchen, werde aber bei einer zweiten Reihe von Untersuchungen über Silberverbindungen dies nachzuholen suchen.

Vorläufig kam es mir vorzugsweise darauf an, zu erfahren, ob dieses geschwärzte Chlorsilber Silberchlorür sei, und ich glaube mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass dies nicht der Fall ist.

Wie man weiter unten sehen wird, löst Salpetersäure von reinem Silberchlorür mit Leichtigkeit etwa 20 Proc., von geschwärztem Chlorsilber aber keine Spur, und diese einzige Thatsache ist sicher schon entscheidend.

Die Frage indessen, was geschwärztes Chlorsilber eigentlich sei, liegt, wie es scheinen will, stets noch einigermaassen im Argen. Die „Zerlegung“ durch Ammoniak ist keineswegs hinlänglich erklärt, und eben so eigenthümlich

erscheint es, dass, wenn gleich nur in wenigen Fällen, die Substanz in Ammoniak vollständig und ohne den schwarzen Rückstand zu hinterlassen, löslich ist. Nicht minder auffällig ist endlich die zweifelhafte Gewichtsabnahme, trotz dem nicht zu leugnenden Entweichen von Chlor.

Cavallier, auf dessen Versuche ich unten zurückkomme, hat (Journ. d. pharm. 1830, Sept., S. 552) die Meinung ausgesprochen, dass geschwärztes Chlorsilber von dem weissen nur in Hinsicht der „Cohäsion“ abweiche, in chemischer Beziehung aber ganz mit demselben übereinstimme. Dies würde ziemlich gleichbedeutend sein mit einer „veränderten Lage der Atome“ oder einem „veränderten Molekularzustande“, und vielleicht mag diese Meinung der Wahrheit näher kommen, als die Ansicht, dass geschwärztes Chlorsilber Chlorür sei.

Silberchlorür.

IV, a. Die Angabe Cavallier's, dass überschüssiges Chlorgas durch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung geleitet, schwarzes Chlorsilber gebe, wurde geprüft.

Ein Strom gut getrockneten Chlors wurde, bei Lichtabschluss, durch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung geleitet. Nach längerer Zeit trübte sich die Flüssigkeit, und endlich setzte sich ein schwarzer, scheinbar körniger Niederschlag ab, welcher schwer zu Boden fiel, während sich die Flüssigkeit klärte, und durch fortgesetztes Hindurchleiten von Chlor auch nicht wieder trübte.

Es fand sich indessen, als jetzt die Einwirkung des Gases unterbrochen wurde, in der Flüssigkeit noch Silber, fällbar durch Säure. Da das Chlor nicht weiter zu fallen schien, wurde der schwarze Niederschlag abfiltrirt, über Chlorcalcium getrocknet und untersucht.

War derselbe geschwärztes Chlorsilber, so durfte Salpetersäure auf ihn nicht einwirken, war er Silberchlorür, so musste ein Theil desselben in der Säure löslich sein, während ein anderer, grösserer Theil (siehe weiter unten)

50 v. Bibra: Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers

mit schwarzer Farbe ungelöst zurück bleiben, und nun in Ammoniak vollständig löslich sein musste.

Es löste sich in der That ein Theil der Substanz in der Säure, aber der Rückstand bestand aus rein weissem Chlorsilber, welches abfiltrirt gewaschen und geschmolzen 76 Proc. Chlorsilber ergab.

Bei einer zweiten Probe derselben Darstellung wurde zuerst mit Ammoniak behandelt und 84 Proc. Chlorsilber ausgezogen, während der nun schwarze Rückstand in Salpetersäure vollständig löslich war.

Andere Versuche mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung von derselben Concentration ergaben ähnliche Resultate, aber stets verschiedene Mengen des restirenden weissen, so wie des zuerst mit Ammoniak ausgezogenen Chlorsilbers.

Ich habe hieraus den Schluss gezogen, dass der Körper, welchen man nach Cavallier's Methode erhält, geschwärztes Chlorsilber nicht ist, sondern wirklich Silberchlorür, indessen bei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Mengen noch unzersetzten Chlorsilbers, weshalb dieses Verfahren zur Darstellung von Silberchlorür sich nicht eignet.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass von einer Entstehung „des geschwärzten Chlorsilbers“ nicht die Rede sein kann, indem der Apparat vollständig gegen das Licht geschützt und die Temperatur eine solche war, bei welcher Chlorsilber sich nicht schwärzt.

Aehnliche Resultate hat Dulk erhalten (dies Journ. 3, 237), nur war das von ihm dargestellte Präparat etwas heller in der Farbe als die meinigen, und er sagt nach Angabe seiner Versuche:

„Hieraus geht nun hervor, dass das von Cavallier untersuchte schwarze Chlorsilber, in Rücksicht des Cohäsionszustandes verschieden, hinsichtlich seiner chemischen Beschaffenheit aber nicht verändert gewesen (?), dass es aber ganz etwas anderes, als das vom Sonnenlichte geschwärzte Chlorsilber sei.“

IV, b. Nach Wetzlar (a. a. O.) wird Silbersubchlorür

(Silberchlorür) gebildet, wenn man Kupfer- oder Eisenchlorid auf Blattsilber einwirken lässt.

Ich stellte diesen Versuch auf folgende Weise an.

Gewogene Mengen von Blattsilber wurden mit überschüssiger Kupferchloridlösung und eben so weitere Mengen mit Eisenchlorid, unter stetem Umrühren, bei gewöhnlicher Temperatur fünf Minuten lang behandelt, rasch filtrirt, gewaschen, bis das Waschwasser keine Spur der Chloride mehr zeigte, und hierauf über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Behandlung mit den Chloriden zerfielen die Silberblätter rasch und stellten kleine schwarze Partikel dar. Nach dem Trocknen zeigte die mit Kupferchlorid behandelte Silbermenge eine Gewichtszunahme von 11,09 Proc., jene mit Eisenchlorid 9,20 Proc.

Unter dem Mikroskope zeigten sich bei beiden Präparaten deutlich kleine Blättchen, und wurden die Proben vorher stark mit Wasser geschüttelt, so nahmen mehrere derselben Silberglanz an.

Bei beiden Präparaten wurde durch kalte Salpetersäure nichts gelöst, mithin war keine Spur von Silberchlorür vorhanden, Ammoniak aber löste rasch und reichlich Chlorsilber, fällbar durch Säuren, der Rückstand aber bestand aus Silberblättchen, welche sich leicht in Salpetersäure lösten.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass auf der Oberfläche des Silbers sich Chlorsilber bildete, welches die Einwirkung der Salpetersäure verhinderte, dass dieses Chlorsilber durch Ammoniak entfernt und der aus Silber bestehende Rückstand hierdurch in Salpetersäure löslich wurde, und ferner endlich, dass durch diese Methode zuverlässig kein Silberchlorür gebildet wird.

Auch Dulk hat gleiche Resultate erhalten und eben so dieselben Schlüsse gezogen wie ich. — —

Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure Silberchlorür, welches sich bei öfters wiederholten Darstellungen stets gleich verhält.

Citronensaures Silberoxyd.

Ich stellte das citronensaure Silberoxyd dar durch Fällung von säurefreiem salpetersaurem Silber mittelst citronensaurem Natron, und bemerke zugleich, dass das erhaltene Salz sich gleich verhielt, sowohl bei Anwendung von überschüssigem Silber, als auch bei überschüssig zugesetztem citronensaurem Natron.

Das so erhaltene Salz stellt ein blendend weisses Pulver dar, setzt sich rasch zu Boden und wurde zuerst durch Decantiren und hierauf auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen.

Es schwärzt sich ziemlich rasch am Lichte, verliert schon zwischen $+ 60$ und 70° sein Wasser, verändert hierauf über Chlorcalcium sein Gewicht nicht mehr und nimmt auch an der Luft kein Wasser mehr auf. Mit kaltem Wasser behandelt nehmen 1000 Wasser 6 Theile des Salzes auf.

Wird es über der Weingeistflamme erwärmt, so entsteht eine leichte Detonation, das Salz wird theilweise aus der Schale geschleudert und der verbleibende Rückstand ist Silber mit Kohle gemengt. Das citronensaure Silberoxyd ist in Ammoniak leicht löslich und aus der Auflösung fällt Salzsäure Chlorsilber.

Citronensaures Silberoxydul.

Das Salz wurde dargestellt durch Behandlung des Oxydes mittelst gewaschenen und wieder getrockneten Wasserstoffs, während das Oxyd ständig bis auf nahezu $+ 100^{\circ}$ erwärmt wurde.

Schon nach einer Viertelstunde färbt sich das weisse Salz bräunlich, aber es ist nöthig, dasselbe möglichst fein gerieben in das Kölbchen zu bringen, in welchem es dem Gasstrome ausgesetzt wird, um durch öfteres Umschütteln die Oberfläche stets zu erneuern.

Ich behandelte auf diese Weise das citronensaure Silberoxyd so lange, bis dasselbe, nach wiederholter Wägung,

keinen Gewichtsverlust mehr zeigte und endlich eine fast vollständig schwarze Farbe angenommen hatte. Meist war hierzu eine Dauer von 7—8 Stunden nöthig, und vorkommende Zeitunterschiede werden ohne Zweifel durch die Menge des angewendeten Oxydes und eben so durch den nicht stets gleichmässigen Gasstrom bedingt.

Der so erhaltene Körper ist citronensaures Silberoxydul, welchem aber stets noch eine gewisse Menge freier Citronensäure anhängt.

Das Salz wurde deshalb auf ein Filter gegeben und mit kaltem Wasser gewaschen, bis weinrothe Färbung des Wassers eintrat und die saure Reaction desselben nahezu oder gänzlich verschwunden war, hierauf vierundzwanzig Stunden lang mit Salzsäure behandelt, und das sich ziemlich leicht zu Boden setzende Chlorür zuerst durch Decantiren und dann auf dem Filter gewaschen. Die zuerst beim Decantiren erhaltene und aus Salzsäure bestehende Flüssigkeit zeigte beim Verdünnen mit Wasser Spuren von Chlorsilber, welche wohl von Resten des nicht vollständig durch Wasserstoff zersetzten citronensauren Silberoxydes herrührten, da dieses Salz, mit Salzsäure behandelt, sich in Chlorsilber verwandelt.

Die hierauf mit Wasser gut gewaschene Substanz wurde endlich über Chlorcalcium getrocknet, und man kann annehmen, dass man für 1,000 angewandtes citronensaures Silberoxyd 74—76 Proc. Silberchlorür erhält.

Ich habe das so erhaltene Silberchlorür für rein angesehen, wenn die quantitative Analyse desselben gut stimmende Resultate ergab, was fast immer der Fall war, wenn das angewendete Oxyd, nach längerer Behandlung mit Wasserstoff, keinen Gewichtsverlust mehr erlitt und schliesslich hinreichend gewaschen wurde.

Das auf solche Weise erhaltene Silberchlorür ist ein schwarzes Pulver, welches über Chlorcalcium getrocknet kein Wasser aus der Luft mehr anzieht.

Beim Glühen sintert es zusammen, erleidet aber keinen Gewichtsverlust.

Es ist in Ammoniak zum grösseren Theile löslich,

54 v. Bibra: Die Schwärzung d. Chlorsilbers am Lichte.
und der etwa 20 Proc. betragende Rückstand wird von Salpetersäure gelöst.

Eben so löst Salpetersäure, und der unlösliche Rückstand wird nun wieder von Ammoniak aufgenommen.

Cyankalium löst ebenfalls, und bei öfterer Erneuerung des Lösungsmittels scheint dasselbe grössere Mengen aufzunehmen als Ammoniak. Allein Cyankalium löst auch bei längerer, mehrere Monate dauernder Einwirkung gewisse Mengen von metallischem Silber, wie mir Versuche ergaben, welche ich mit reinem, vorher mit Ammoniak und dann mit Wasser behandelten Silberpulver anstellte.

Schwefelsäure löst etwa 2 Proc. des Chlorürs.

Essigsäure und Kali sind ohne Einwirkung.

Weitere Versuche, welche ich mit dem auf oben angegebene Weise bereiteten Silberchlorür anstellte, übergehe ich und schliesse mit der quantitativen Analyse desselben.

Im Mittel von 15 gut stimmenden Versuchen erhielt ich, gleichviel ob zuerst mit Ammoniak oder mit Salpetersäure behandelt wurde:

	Gefunden.	Berechnet.
AgCl	80,22	79,95
Ag	19,78	20,05

was ungezwungen zu der Formel Ag_4Cl_3 führt.

Ich glaube, durch die vorstehenden Untersuchungen nachgewiesen zu haben:

dass ich durch das angegebene Verfahren wirklich Silberchlorür erhielt,

dass die von mir gefundene Zusammensetzung und die aus derselben entwickelte Formel die richtige ist, und endlich:

dass das durch Einwirkung des Lichts geschwärzte Chlorsilber nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf.

Untersuchungen über die Schwefelverbindungen des Magnesiums und Aluminiums;

von

Dr. Friedrich Gustav Reichel.

Zur Ausführung der Versuche, welche der vorliegenden Abhandlung, betreffend die Schwefelverbindungen des Aluminiums und Magnesiums, zu Grunde liegen, gaben mehrfache Erwägungen und Wünsche Anlass. — Zunächst waren es die vielfachen Abweichungen und Widersprüche, welche sich in der chemischen Literatur gerade hinsichtlich der Sulfide des Magnesiums und Aluminiums finden, und deren Klärlegung um so wünschenswerther erscheinen musste, da gedachte Elemente insofern hohe Wichtigkeit haben, als sie zu den wesentlichsten Bestandtheilen des Erdkörpers zählen; sodann schien es aber auch, als ob das über jene Schwefelmetalle bis jetzt Bekannte in vieler Beziehung lückenhaft sei, sowohl bezüglich ihrer Entstehung aus den entsprechenden Metallen und Oxyden, als bezüglich ihrer Umsetzung mit anderen Verbindungen.

Diese Lücken nach Möglichkeit zu ergänzen, war nicht minder mein lebhaftes Bestreben.

Endlich aber verfolgte ich, bei Durchführung der vorliegenden Arbeit auch noch einen praktischen Zweck, indem ich, auf die offenbar geringe Affinität des Magnesiums und Aluminiums zum Schwefel bauend, die Isolirung dieser Metalle aus ihren Sulfiden zu erreichen, oder doch wenigstens die Möglichkeit dieser Isolirung darzuthun suchte.

Führten diese Bestrebungen nun auch nicht in dem Maasse, wie ich es wünschte, zum Ziele, so darf ich doch hoffen, dass meine Untersuchungen über manche Unklarheit Licht verbreitet und manche neue Thatsache zu Tage gefördert haben.

I. Verhalten des Schwefels gegen metallisches Magnesium und Aluminium.

Um festzustellen, ob schon bei mässig hoher Temperatur eine Vereinigung von Magnesium mit Schwefel stattfindet, erhitzte ich ein Gemisch von Magnesiumfeilspähnen und Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Auf diese Weise konnte jedoch keine Vereinigung beider Elemente bewirkt werden. Der Schwefel verdampfte einfach, ohne auf das Magnesium eine Einwirkung auszuüben. Ein anderes Verhalten zeigte dagegen erhitztes Magnesium.

Als das Magnesium zum Glühen erhitzt und hierauf mit Schwefel überschüttet wurde, trat sofort eine heftige Reaction ein. Unter glänzender Feuererscheinung verbanden sich beide Elemente, ja die Reaction nahm häufig einen so stürmischen Verlauf, dass eine Zertrümmerung des Tiegels erfolgte.

Dem auf diese Weise erhaltenen Schwefelmagnesium waren natürlich, in Folge partieller Verbrennung, grössere oder geringere Mengen Magnesiumoxyd beigemischt. Es erschien dasselbe in der Regel schlackig, halb geschmolzen, amorph und besass graue Farbe; ein einziges Mal nur wurde vollkommene Schmelzung erreicht und in diesem Falle erschien das Schwefelmagnesium rothbraun, und unter dem Mikroskop liessen sich daran deutlich glänzende Krystallflächen erkennen.

Der chemischen Eigenschaften thue ich später Erwähnung, da dieselben mit denen des auf anderem Wege dargestellten Schwefelmagnesiums ganz übereinstimmen.

Der Bildung des Magnesiumsulfids ist diejenige des Aluminiumsulfids analog. Auch das Aluminium verbindet sich erst bei höherer Temperatur direct mit dem Schwefel, während die gleichzeitige Erhitzung beider Elemente keine Bildung von Sulfid, sondern nur das Verdampfen des Schwefels zur Folge hat. Erhitzt man Aluminium zum Glühen und bringt den Schwefel darauf, oder trägt man ein Gemenge von Aluminiumfeilspähnen und Schwefel in

einen glühenden Tiegel ein; so erfolgt die Vereinigung unter lebhaftem Funkensprühen. Man erhält eine graue, wenig zusammengebackene Masse, die, ausser Aluminiumsulfid und Aluminiumoxyd, stets metallisches Aluminium enthält.

Parkinson¹⁾ giebt ein Verfahren an, das Schwefelmagnesium und Schwefelaluminium aus Magnesium, resp. Aluminium und Schwefel, darzustellen. Er erhitzt ein Gemenge dieser Metalle mit Schwefel im Schwefeldampf zum Glühen, da jedoch das Magnesium mit Schwefel, den vorigen Versuchen zu Folge, ohne allen Zweck ist, weil der Schwefel längst verdampft ist, ehe das Magnesium und Aluminium die zur Vereinigung mit demselben nöthige Temperatur erlangt haben, so liess ich den Zusatz fort und schlug behufs Darstellung der reinen Sulfide, in sauerstofffreier Atmosphäre, den nachbeschriebenen Weg ein.

In ein Porcellanrohr wurden zwei Porcellanschiffchen eingeschoben, von denen das eine mit Schwefel, das andere mit Magnesiumfeilspähnen beschiekt war. Durch das Rohr selbst wurde in regelmässigem Strom reines, trocknes Kohlensäuregas geleitet und hierauf zunächst die Stelle zum Glühen erhitzt, an welcher sich das Magnesium befand. Nun schritt man mit der Erhitzung des Rohres so weit vor, dass der im zweiten Schiffchen befindliche Schwefel zur Verdampfung gelangte und durch den Kohlensäurestrom dem glühenden Magnesium zugeführt wurde. Nach einviertelstündigem Glühen ward die Erhitzung unterbrochen und der Apparat der Erkaltung überlassen, während die Zuleitung von Kohlensäuregas fort dauerte. Beim Herausnehmen des mit Magnesium beschiekt gewesenen Schiffchens zeigte es sich, dass dasselbe eine lockere, schwarze Masse enthielt, welche aus Magnesia und Kohle bestand. Es hatte also eine Zersetzung der Kohlensäure stattgefunden, wahrscheinlich aber durch das Magnesium

¹⁾ Parkinson, Chem. Soc. Journ. [2] 5, 125, 309; Zeitschr. Chem. 1867, 241, 447; Chem. Centr. 1867, 979; Jahresber. f. 1867, 194.

selbst und bevor der Schwefel auf dieses einzuwirken vermochte. Dieser Zersetzung der Kohlensäure durch Magnesium thut Parkinson¹⁾ ebenfalls Erwähnung.

Bei Wiederholung des Versuches wendete ich deshalb statt des Kohlensäurestromes einen Wasserstoffstrom an.

Ausser dem Magnesium wurde, des Vergleichs halber, ein Schiffchen mit Aluminium und eins mit Zink eingesetzt. Wiederum erfolgte zuerst die Erhitzung der Metalle zum Glühen, ich leitete dann mit verdampftem Schwefel beladenes Wasserstoffgas so lange darüber, bis die Verbindung erfolgt und der Schwefelüberschuss abdestillirt war und liess im Wasserstoffstrom erkalten.

Das Zink war vollständig in Schwefelzink verwandelt worden, während Magnesium und Aluminium noch durch das Auge erkennbare Metalltheile enthielten.

Das Magnesiumsulfid ähnelte dem von Parkinson auf die gleiche Weise dargestellten²⁾ nicht. Es stellte eine lockere Masse von gelbgrauer Farbe dar, während das Schwefelaluminium völlig geschmolzen war, und aus zwei Schichten bestand. Die obere Schicht besass hellstrohgelbe Farbe und krystallinischen Bruch,³⁾ während die untere Schicht schwarzgrau erschien und viel metallische Theilchen enthielt; dieser Einmischung von metallischem Aluminium verdankte sie auch ihre dunkle Farbe.

Da die Vereinigung von Schwefel mit Magnesium und Aluminium bei Luftzutritt von glänzender Lichtentwicklung begleitet ist, diese aber ihren Grund möglicherweise in einer theilweisen Verbrennung der Metalle haben konnte, so suchte ich mich zu überzeugen, ob die Sulfidbildung im Wasserstoffstrom, also bei vollkommenem Ausschluss von

¹⁾ Parkinson, Jahresber. f. 1867, 195.

²⁾ Parkinson, Jahresber. f. 1867, 195. Parkinson sagt, man erhalte durch Erhitzen von Magnesium mit Schwefel im Schwefeldampf eine schwer schmelzbare, schwarzbraune, schlackige Masse.

³⁾ Stein, Dies. Journ. [2] 8, 38, erhielt durch directe Vereinigung von Aluminium mit Schwefel ein Schwefelaluminium von gelber Farbe und blättrig krystallinischem Bruch.

Sauerstoff, mit derselben Energie verlaufe. Zu dem Zweck ward an Stelle des Porcellanrohres ein Glasrohr in Anwendung gebracht, im Uebrigen aber ganz so verfahren, wie es bereits beschrieben worden ist. Sobald die zu schwefelnden Metalle in der Wasserstoffatmosphäre zum vollen Glühen gelangt waren, erhitze ich den Schwefel zum Sieden und gleich darauf konnte ich ein bedeutend lebhafteres Erglühen sowohl des Magnesiums, als des Aluminiums, wahrnehmen, ohne dass eine eigentlich glänzende Lichterscheinung eingetreten wäre. Sobald das Aufglühen geendet, zeigten sich auch an der Ausmündungsstelle des Rohres Schwefeldämpfe, ein Zeichen, dass die Reaction vorüber war. Weder Schwefelmagnesium, noch Schwefelaluminium waren geschmolzen; ersteres besass gelbgraue, letzteres gelbe Farbe.

Die Gewichtszunahme des Magnesiums betrug nur 47,85 Proc., während dem reinen Magnesiumsulfid, MgS , ein Schwefelgehalt von 57,14 Proc. zukommt. Es ist das ein Beweis, dass eine vollständige Schwefelung nicht erreicht worden war, dass vielmehr dem erhaltenen Schwefelmagnesium noch Metall beigemischt sein musste.

Auch das Schwefelaluminium enthielt noch metallisches Aluminium eingeschlossen, doch hatte sich dasselbe zu kleinen Kugeln vereinigt und liess sich leicht entfernen. Im Uebrigen entsprach die Zusammensetzung des Products genau der Formel Al_2S_3 .

Weder das Schwefelmagnesium, noch das Schwefelaluminium konnte durch nochmaliges Erhitzen im Wasserstoffstrome zum Schmelzen gebracht werden, und obgleich hierbei die Hitze zum Schmelzen des Silbers ausreichend war, so hatten die beiden Sulfide ihr Aussehen nicht verändert.

So oft ich auf die angegebene Weise auch versuchte, ein geschmolzenes Magnesium- oder Aluminiumsulfid zu erhalten, glückte es doch nicht. Dass die beiden Sulfide dennoch Schmelzbarkeit besitzen, scheint daraus hervorzugehen, dass man beim Eintragen von Magnesium- oder Aluminiumfeilspähen mit Schwefel in einen glühenden

Tiegel halbgeschmolzene Massen erhält, und es ist wohl möglich, dass die Ursache hiervon in einer bedeutend gesteigerten Wärmeentwicklung, in Folge des plötzlichen Aufeinanderwirkens der Elemente, zu suchen ist. Nur einmal, und zwar in dem oben erwähnten Falle, wurde auch beim Ueberleiten von Schwefeldampf über in einer Wasserstoffatmosphäre glühendes Aluminium, geschmolzenes Schwefelaluminium erhalten. Wodurch dasselbe dieses eine Mal zum Schmelzen kam, bleibt unerklärt, da die Temperatur anscheinend nicht höher war als bei den späteren Versuchen.

II. Eigenschaften des Schwefelmagnesiums und des Schwefelaluminiums.

Das Schwefelaluminium erscheint gelb, wenigstens zeigt das aus Metall und Schwefel, unter Ausschluss von Sauerstoff, dargestellte Schwefelaluminium stets diese Farbe. Nur beim Erhitzen von Aluminium und Schwefel unter Luftzutritt erhält man ein Produkt von dunklerer Farbe.

Die Farbe des aus metallischem Magnesium und Schwefel erhaltenen Magnesiumsulfides ist gelbgrau, während das auf die später beschriebene Methode dargestellte eine hellröthliche Farbe besitzt.

In ihren chemischen Eigenschaften ähneln sich die beiden Schwefelmetalle in mancher Hinsicht, zeigen aber auch bedeutende Abweichung von einander.

An feuchter Luft entwickelt das Schwefelmagnesium sowohl, wie das Schwefelaluminium Schwefelwasserstoff.

Bringt man das Aluminiumsulfid mit Wasser zusammen, so entweicht schon in der Kälte Schwefelwasserstoff unter lebhaftem Aufbrausen, und Aluminiumoxydhydrat scheidet sich ab. Etwas beständiger ist das Magnesiumsulfid. Dasselbe entwickelt zwar auch schon mit kaltem Wasser Schwefelwasserstoff,¹⁾ jedoch weit langsamer als

¹⁾ Vgl. Fremy, Compt. rend. 35, 27. — Journ. pharm. [3] 22, 241. — Dies. Journ. 57, 106.

das Schwefelaluminium, auch findet beim Schwefelmagnesium keine völlige Zersetzung statt, sondern man erhält eine Lösung von Magnesiumhydrosulfid. Wird diese Lösung zum Kochen erhitzt, so entweicht Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen, während Magnesiumoxydhydrat ausgeschieden wird.

Leitet man in Wasser, welches Magnesiumoxyd vertheilt enthält, Schwefelwasserstoff, so erhält man ebenfalls Magnesiumhydrosulfid. Beim Einkochen dieser Lösung bilden sich stets geringe Mengen von unterschwefligsaurer Magnesia, welche sich, nach dem Trocknen des Rückstandes, durch Wasser von der Magnesia, die sich, wie schon oben erwähnt, ausscheidet, trennen lassen.¹⁾

Dass in dem Magnesiumhydrosulfid auf ein Atom Magnesium wirklich zwei Atome Schwefel enthalten sind, bestätigte die Analyse.

In 25 Cc. der Lösung waren enthalten: 0,1123 Grm. Magnesium.
 " " " " " " " " 0,2982 " Schwefel.

		Berechnet.	Gefunden.
Mg	24	27,27	27,84
2S	64	72,73	72,66
	88	100,00	100,00

Die wirkliche Zusammensetzung ist also wohl:

Mg	24	26,66
2H	2	2,22
2S	64	71,12
	90	100,00

und seine Formel demnach $\text{Mg} \begin{matrix} | \text{SH} \\ | \text{SH} \end{matrix}$.

Das Magnesiumhydrosulfid löst gleich den anderen Hydrosulfiden Schwefelmetalle und bildet mit denselben Sulfosalze. Es ist jedoch nicht möglich, diese Verbindungen in festem Zustande zu erhalten, da sich die Lösungen rasch zersetzen. So löst das Magnesiumhydrosulfid

¹⁾ Pelouze, Jahresber. prakt. Pharm. **26**, 159: Die Lösung von MgH_2S_2 , erhalten durch Einleiten von H_2S in Wasser, in dem MgH_2O_2 vertheilt ist, liefert beim Einkochen MgO , frei von Schwefel.

Schwefelantimon ziemlich reichlich. Nach dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure blieb eine gelbe Masse zurück, in der man deutlich die einzelnen, ausgeschiedenen Schwefelantimonpartikelchen wahrnehmen konnte. Völlig zersetzt war die Verbindung trotzdem noch nicht, denn mit Wasser behandelt wurde eine gelbe Lösung erhalten, die auf Zusatz einer Säure noch ziemlich viel Schwefelantimon niederfallen liess.

Auch Schwefelquecksilber wird in geringer Menge von Magnesiumhydrosulfid gelöst. Dies ist auffallend, da das Schwefelquecksilber aus seiner Lösung in Schwefelkalium durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt wird. Die Verbindung des Schwefelquecksilbers mit Magnesiumhydrosulfid ist höchst unbeständig. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die der Luft dargebotene Lösung dunkler und Schwefelquecksilber scheidet sich ab.

Die Aehnlichkeit, welche das Magnesium betrifft der Bildung von Hydrosulfid mit dem Calcium zeigt, brachte mich auf die Vermuthung, dass das Magnesium vielleicht auch höhere, dem Calcium analoge Schwefelungsstufen besitze.

Durch Erhitzen des Schwefelmagnesiums mit Schwefel im Wasserstoffstrom konnte diese Vermuthung nicht bestätigt werden. Der Schwefel verdampfte, ohne von dem Schwefelmagnesium aufgenommen zu werden. Ebenso erfolglos war die Anwendung von Schwefelwasserstoffgas. Schwefelmagnesium wurde in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt, in dem Gas erkalten gelassen und gewogen. Es hatte nicht die geringste Zunahme stattgefunden, ein Beweis, dass Schwefelwasserstoffgas in der Hitze nicht auf das Schwefelmagnesium einwirkt.

Anders dagegen verhielt es sich, als zur Darstellung eines mehrfach-Schwefelmagnesiums der nasse Weg eingeschlagen wurde. Kochen von Magnesia und Schwefel mit Wasser führt nicht zum gewünschten Ziele, wendet man dagegen an Stelle des Magnesiumoxydes das Magnesiumsulfid an, so erhält man eine dunkelgelbe Lösung, bei

der schon der Augenschein zeigt, dass sie ein mehrfach-Schwefelmagnesium enthalten müsse.

Wird Schwefelmagnesium mit Schwefel gemengt und darauf mit Wasser erhitzt, so entweicht kein Schwefelwasserstoff, sofern man die Temperatur nicht bis zur Kochhitze steigert.

Da reines Schwefelmagnesium, ohne einen Zusatz von Schwefel, mit heissem Wasser sehr lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelt, so ist das oben angeführte abweichende Verhalten schon ein Beweis, dass sich bei diesem Versuch eine höhere und beständigere Verbindung des Magnesiums mit Schwefel bildet. Durch den Zusatz von Schwefel wird die Zersetzung des Schwefelmagnesiums in Hydrosulfid und Oxydhydrat verhindert.

Die auf diese Weise erhaltene Lösung besitzt eine dunkelgelbe Farbe und nur schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. An der Luft zeigt sie grössere Beständigkeit als die Lösung des Magnesiumhydrosulfides, zersetzt sich aber auch allmählich in entweichenden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Magnesiumoxydhydrat und geringe Mengen von unterschwefligsaurer Magnesia.

Kocht man die Lösung des mehrfach Schwefelmagnesiums, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, während Magnesiumoxydhydrat und Schwefel abgeschieden werden. Dieselbe löst ferner Schwefelantimon und Schwefelarsen, nicht aber Schwefelquecksilber.

Krystallisirte Salze konnten aus diesen Lösungen nicht erhalten werden, weil sich dieselben beim Eindampfen oder beim Concentriren über Schwefelsäure zersetzten.

Um zu erfahren, mit wie viel Atomen Schwefel das Magnesium in dieser Lösung verbunden ist, wurden 25 Cc. derselben der Analyse unterworfen.

Die Oxydation wurde, nachdem reine Kalilauge zugesetzt worden war, durch Bromwasser bewerkstelligt und die gebildete Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise, mittelst Chlorbaryums, bestimmt.

64 Reichel: Untersuch. über die Schwefelverbindungen

Es wurden gefunden 0,0248 Grm. Magnesium und 0,132 Grm. Schwefel.

		Berechnet.	Gefunden.
Mg	24	13,043	15,816
5S	160	86,957	84,184
	184	100,00	100,00

Da diese Zusammensetzung der Formel MgS_5 nicht ganz entspricht, so wiederholte ich die Analyse. Die zur ersten Analyse verwendete Lösung hatte sich inzwischen zersetzt und es musste also eine frische bereitet werden, was ja an dem Resultate nichts ändern konnte. Um durch die Geringfügigkeit der Menge des in der Lösung enthaltenen mehrfach-Schwefelmagnesiums nicht Anlass zu Fehlern zu geben, wendete ich 50 Cc. der Lösung an, oxydirte wieder mit Bromwasser, bestimmte die Schwefelsäure und, nach Entfernung des Chlorbaryumüberschusses, im Filtrat das Magnesium.

Der aus dem schwefelsauren Baryt berechnete Schwefel betrug: 0,2534 Grm., das aus der pyrophosphorsauren Magnesia berechnete Magnesium 0,0681 Grm.

		Berechnet.	Gefunden.
Mg	24	20,00	21,18
3S	96	80,00	78,82
	120	100,00	100,00

Die grosse Differenz mit dem oben erhaltenen Resultat veranlasste mich, die Analyse mit derselben Lösung zu wiederholen.

Das Resultat blieb jedoch dasselbe, indem ich erhielt: 0,0682 Grm. Magnesium und 0,2534 Grm. Schwefel.

In Procenten ist dies: Mg 21,21
 S 78,79
 100,00

Nach diesen Analysen war es erwiesen, dass es mehrere Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel giebt.

Je nachdem das Gemisch von Schwefelmagnesium und Schwefel stärker oder minder stark mit Wasser erhitzt

wird, bilden sich niedere oder höhere Schwefelungsstufen. Es ist das auch erklärlich, da bei stärkerer Erhitzung Schwefelwasserstoff entweicht.

Eine bestimmte Formel lässt sich für das mehrfach-Schwefelmagnesium nicht aufstellen, da bei jedesmaliger Darstellung ein anderes Produkt erhalten wird. So analysirte ich noch drei verschiedene Lösungen des mehrfach-Schwefelmagnesiums und erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Mg	16,01	17,60	16,98
S	83,99	82,40	83,02
	100,00	100,00	100,00

Diese Ergebnisse würden auf die Formel MgS_4 hindeuten, welche erfordert:

Mg	15,79
S	84,21
	100,00

Aus diesen Analysen ist wenigstens zur Genüge ersichtlich, dass sich das Magnesium in den verschiedensten Verhältnissen mit dem Schwefel zu verbinden vermag und sich also in dieser Beziehung den Alkalimetallen sehr ähnlich verhält.

III. Umwandlung verschiedener Sauerstoffverbindungen des Magnesiums und Aluminiums in Sulfide.

Es galt nun, sich zu überzeugen, ob die Bildung des Schwefelmagnesiums und Schwefelaluminiums nicht auf demselben Wege herbeigeführt werden könne, wie diejenige des Kalium-, Natrium- und Baryumsulfides.

Wie man zum Beispiel Kalium durch Schmelzen seines Oxydes mit Schwefel wenigstens partiell mit diesem zu Schwefelkalium vereinigen kann, so war es denkbar, dass auch die Oxyde von Magnesium und Aluminium mit Schwefel geschmolzen, die entsprechenden Schwefelmetalle geben könnten. Bei diesem Versuch zeigte sich

jedoch, dass die Verwandtschaft des Magnesiums und Aluminiums zum Schwefel viel geringer ist, als zum Sauerstoff. Weder aus Thonerde, noch aus Magnesia bildet sich beim Schmelzen mit Schwefel ein Schwefelmetall. Anders dagegen ist es, wenn gleichzeitig mit dem Schwefel ein Reductionsmittel auf Magnesia einwirkt. Wird ein Gemisch von Kohle, Magnesiumoxyd und Schwefel erhitzt, so entsteht Schwefelmagnesium, welches bei dem nachherigen Behandeln mit Wasser als mehrfach Schwefelmagnesium in Lösung geht. Thonerde liefert unter gleichen Verhältnissen kein Schwefelaluminium.

An Stelle der Kohle als Reductionsmittel benutzte ich nun den Wasserstoff, indem ich Magnesiumoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas und Schwefeldampf zum Glühen erhitzte. Auch in diesem Fall hatte sich Schwefelmagnesium gebildet, wenn gleich die Menge desselben nicht erheblich war. Es lag nahe, an Stelle von Schwefeldampf und Wasserstoffgas gleich Schwefelwasserstoffgas zu benutzen.

Als Magnesia in einem Strom gut getrockneten Schwefelwasserstoffgases zum starken Rothglühen erhitzt wurde, hatten sich nach Verlauf einer Stunde nur 5,88 Proc. Schwefelmagnesium gebildet.

Es würde auf diese Weise also sehr schwierig sein, grössere Mengen Schwefelmagnesium darzustellen, dennoch genügt der Versuch, um auch hier die Analogie des Magnesiums mit Calcium und Baryum zu beweisen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Magnesiumoxyd war durch Versetzen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Ammoniak und Erhitzen zum Sieden dargestellt worden, enthielt also nach dem Auswaschen und Glühen keine Spur eines Alkalis und konnte daher die Bildung von Schwefelmetall auch nur von Magnesium herrühren.

Da die schwefelsauren Salze von Kalk und Baryt ohne erhebliche Mühe zu Sulfiden reducirbar sind, so war es sehr wahrscheinlich, dass auch schwefelsaure Magnesia sich

durch geeignete Reductionsmittel in Schwefelmagnesium werde verwandeln lassen.

Das von seinem Wassergehalt befreite schwefelsaure Magnesiumoxyd wurde, mit Kohle gemengt, zum Glühen erhitzt, wobei jedoch keine Reduction zu Schwefelmagnesium stattfand, sondern die schwefelsaure Magnesia unzersetzt blieb.

Nun wurde schwefelsaure Magnesia in einem Schiffchen in ein Rohr eingesetzt und im Wasserstoffstrom zum Glühen erhitzt. Das Wasserstoffgas musste, ehe es in das Rohr gelangte, eine Vorlage mit Schwefelsäure, ein Chlorcalciumrohr und ein Kalirohr passiren und wurde so getrocknet und gereinigt.

Gleich nach Beginn der Erhitzung entwickelte sich Wasserdampf und Schwefelwasserstoffgas, aus dem sich beim Steigen der Temperatur im Rohr Schwefel absetzte.

Nach zweistündigem Glühen wurde die Erhitzung unterbrochen, und sobald das Rohr im Wasserstoffstrom erkaltet war, das Schiffchen auf die Wage gebracht.

Der Inhalt desselben wog vor dem Glühen 0,897 Grm.

Nach der Erhitzung 0,749 „

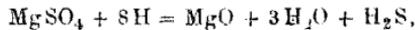
Die Abnahme betrug also 0,148 „ = 16,5 Prc.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass der Rückstand aus nichts anderem, als aus einem Gemenge von unzersetztem schwefelsaurem Magnesiumoxyd und reinem Magnesiumoxyd bestand.

Dieses Resultat war mir so auffallend, dass ich es auf einen Gehalt des Wasserstoffgases an Feuchtigkeit schieben zu müssen glaubte. Ich schaltete daher noch ein Rohr mit Bimsteinstückchen, die mit Schwefelsäure getränkt waren, ein und wiederholte den Versuch. Doch auch dieses Mal wurde die schwefelsaure Magnesia nicht zu Schwefelmagnesium reducirt, sondern es entstand wieder, neben unzersetztem schwefelsaurem Salz, das reine Oxyd.

Da Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen war, so musste die Reaction derart verlaufen, dass sich entweder sofort Magnesiumoxyd, Wasser und Schwefelwasserstoff bildete:

68 Reichel: Untersuch. über die Schwefelverbindungen



oder dass anfangs zwar Schwefelmagnesium entstand, dieses aber durch den Wasserdampf sofort zersetzt wurde.

Bei Anwendung von Schwefelwasserstoffgas an Stelle des reinen Wasserstoffs fand eine viel reichlichere Abscheidung von Schwefel statt. Der Schwefelwasserstoff war gut getrocknet, indem er vier Chlorcalciumrohre passirt hatte, ehe er in das Rohr gelangte, in welchem sich die schwefelsaure Magnesia befand. Nach dem Erkalten wurde das Schiffchen, in dem ich die schwefelsaure Magnesia erhitzt hatte, gewogen.

Vor dem Glühen wog der Inhalt desselben 0,821 Grm.

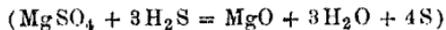
Nach der Erhitzung betrug er 0,283 „

Demnach belief sich die Abnahme auf 0,538 „ = 65,529 Proc.

Bei einer Wiederholung des Versuches waren 0,653 Grm. schwefelsaure Magnesia angewendet worden und nach der Erhitzung ein Rückstand von 0,2535 Grm. geblieben. In diesem Falle hatte ein Verlust von 61,178 Proc. stattgefunden.

Wie das reine Wasserstoffgas zersetzt auch das Schwefelwasserstoffgas die schwefelsaure Magnesia, aber auch beim Erhitzen derselben in diesem Gase ward kein Schwefelmagnesium gebildet, sondern der Rückstand erwies sich ebenfalls als ein Gemenge von Magnesiumoxyd und unzersetzter schwefelsaurer Magnesia.

Dass die Abscheidung von Schwefel in diesem Falle eine weit grössere ist als bei Anwendung von reinem Wasserstoffgas, ist erklärlich, da gleichzeitig mit dem Schwefel der schwefelsauren Magnesia auch der Schwefel des Schwefelwasserstoffgases zur Abscheidung kommt.



An die Erhitzung der schwefelsauren Magnesia im Schwefelwasserstoffstrom schloss ich einen anderen Versuch an. Ich vertauschte nämlich den Schwefelwasserstoff mit Schwefelammoniumdämpfen, indem ich annahm, dass die Wirkung derselben von derjenigen des Schwefelwasserstoffgases abweichen könne.

Das Schwefelammonium (Ammoniumhydrosulfid), welches ich zu diesem Versuche benutzte, war hergestellt

worden durch vollkommene Sättigung einer äusserst concentrirten Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Das schwefelsaure Magnesiumoxyd befand sich in einem Porcellanrohr, dessen eines Ende durch ein längeres Glasrohr mit der Retorte in Verbindung stand, die das Schwefelammonium enthielt, während das andere Ende durch einen Kork verschlossen war, durch dessen Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr führte, welches durch Wasser gesperrt war. Das Porcellanrohr wurde in einem Windofen zum Glühen gebracht und nun die Schwefelammoniumdämpfe durch dasselbe geleitet. Ganz im Anfang der Erhitzung trat schweflige Säure auf, doch bald erfolgte reichliche Abscheidung von Schwefel und es ging nach ungefähr einer halben Stunde unzersetztes Schwefelammonium über. Nach dem Erkalten, welches unter fortgesetztem Ueberleiten von Schwefelammonium erfolgte, wurde das Schiffchen, welches die schwefelsaure Magnesia enthalten hatte, gewogen.

Die angewendete Menge der schwefelsauren Magnesia betrug: 0,701 Grm. und diese hatten 0,464 Grm. an Gewicht verloren, der Rückstand betrug also 0,237 Grm.

Da nun 0,701 Grm. schwefelsaure Magnesia 0,2337 Grm. Magnesiumoxyd entsprechen, das Ergebniss mit der Berechnung also nur um 0,0033 Grm. differirt, so konnte schon daraus geschlossen werden, dass bei der Erhitzung von schwefelsaurer Magnesia in Schwefelammoniumdampf reines Magnesiumoxyd entstehe. Ich untersuchte den Glührückstand auf Schwefel und Schwefelsäure und fand in der That, dass er keine Spur davon enthielt, sondern aus reinem Magnesiumoxyd bestand. Möglich ist es, dass sich momentan Schwefelmagnesium bildete, dasselbe aber, durch die gleichzeitige Bildung von Wasser, sofort zerlegt wurde. Die dabei statthabende Reaction lässt sich nicht wohl durch die Formel ausdrücken, da jedenfalls sehr verschiedene Producte bei dieser Zersetzung auftreten.

Um zu erfahren, ob das Schwefelammonium auf metallisches Magnesium und Aluminium eine Einwirkung ausübe, erhitzte ich diese Metalle ebenfalls in einem Strom

von gasförmigem Schwefelammonium. Nach halbstündigem Glühen liess ich erkalten und fand, dass jene nicht die geringste Veränderung erlitten hatten. Der Versuch, reines Magnesiumoxyd in Schwefelammoniumdampf zu erhitzen, brauchte nicht erst angestellt zu werden, da ja bei der Erhitzung von schwefelsaurer Magnesia in Schwefelammoniumdampf keine Magnesia hätte zurückbleiben können, wenn diese selbst durch Schwefelammonium verändert würde.

Da sich nach Stammer¹⁾ die schwefelsauren Salze von Kalium, Calcium und Baryum durch Kohlenoxydgas zu Sulfiden reduciren lassen, so wollte ich mich überzeugen, ob schwefelsaure Magnesia ein ähnliches Verhalten zeige, wiewohl Stammer das Gegentheil angiebt. Gerade die schwefelsaure Magnesia ist leichter zersetzbar, als die schwefelsauren Salze des Kaliums, Calciums und Baryums, was mir ein Grund mehr schien, an der Richtigkeit von Stammer's Angaben zu zweifeln.

Die angewendete Menge schwefelsaure Magnesia betrug 0,828 Grm. Dieselbe wurde in einem Porcellanschiffchen in ein Glasrohr eingesetzt und dieses in einen Verbrennungsofen eingelegt. Das Kohlenoxydgas, welches durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure bereitet worden war, wurde durch zwei Vorlagen mit Schwefelsäure und ein Chlorcalciumrohr getrocknet und von etwa beigemengter Kohlensäure durch ein Kalirohr befreit. Das aus dem Glasrohr entweichende Gas leitete ich in Barytwasser, welches sich schon beim beginnenden Glühen der Röhre durch Ausscheidung von kohlensaurem Baryt trübte. Nach einstündigem Glühen liess ich das Rohr erkalten und wog das Schiffchen mit seinem Inhalt.

Es hatte eine Gewichtsabnahme von 0,034 Grm. stattgefunden, was 4,106 Proc. entspricht. Der Rückstand war frei von Schwefelmagnesium, es musste sich also der Schwefel, falls sich solcher verflüchtigt hatte, in der vor-

1) Stammer, Pogg. Ann. 82, 135; Ann. Chem. Pharm. 80, 243

geschlagenen Flüssigkeit vorfinden. Dieselbe gab mit Bleilösung auch wirklich einen dunkelfarbigem, starken Niederschlag, enthielt also Schwefelbaryum.

Da sowohl das Kohlenoxydgas, als auch die angewendete schwefelsaure Magnesia völlig trocken waren, so konnte die Bildung von Schwefelbaryum nicht von Schwefelwasserstoff herrühren. Dass ausserdem schon anfänglich viel Kohlensäure entstanden war, bewies der starke Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Es blieb keine andere Annahme übrig, als die, dass sich Kohlenoxysulfid gebildet habe.¹⁾ Demnach musste der Vorgang folgender gewesen sein:



Da dieses Gas im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen noch mehrfach auftrat, so komme ich später auf seine Bildung zurück und wende mich zunächst der Darstellung des Schwefelmagnesiums nach Fremy's Methode zu. Fremy³⁾ empfiehlt zur Darstellung des Schwefelmagnesiums, Magnesiumoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf zu erhitzen.

Das Magnesiumoxyd wurde wieder, um es frei von Alkali zu erhalten, durch Versetzen einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Ammoniumoxyd und Erhitzen zum Sieden hergestellt. Nachdem das

¹⁾ Thau, Zeitschr. Chem. 1868, 54. Baryt und Kalkwasser absorbiren das Kohlenoxysulfid unter Bildung von kohlensauren Salzen und Schwefelmetallen.

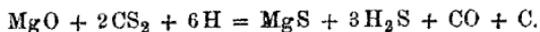
²⁾ Jaquemin, Dingl. polyt. Journ. 149, 275, sagt: „Die schwefelsauren Salze von Kalium, Magnesium und Baryum werden durch Kohlenoxydgas und Wasserdampf in der Hitze, unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas, in die freien Basen verwandelt, in Folge davon, dass sich durch die Einwirkung von Kohlenoxyd erst Schwefelmetalle bilden und diese durch den Wasserdampf wieder zerlegt werden.“

Dieser Annahme nach müssten also bei Anwendung von trockenem Kohlenoxydgas Schwefelmetalle entstehen.

³⁾ Fremy, Jahresber. 1853, 328. Compt. rend. 35, 27. Journ. pharm. [3] 22, 241 und [3] 23, 161.

so erhaltene kohlen saure Salz ausgewaschen und durch Gluhen in Magnesiumoxyd verwandelt worden war, wurde es in ein Porcellanrohr gefüllt, welches in einen Windofen eingelegt werden konnte. Das eine Ende dieses Rohres wurde mit der Retorte verbunden, welche den Schwefelkohlenstoff enthielt. Durch den Tubus dieser Retorte führte ein Sicherheitsrohr, welches dieselbe mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verband. Das der Retorte entgegengesetzte Ende des Rohres war mit einem Kork verschlossen, durch dessen Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Rohr führte, dessen längerer Schenkel in Wasser tauchte. Der Apparat wurde nun mit Wasserstoffgas gefüllt und alsdann mit der Erhitzung begonnen. Sobald das Rohr helle Rothgluth zeigte, wurde auch der Schwefelkohlenstoff erwärmt, und alsbald entwich aus dem Ausmündungsrohr Schwefelwasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis sich in der Vorlage Schwefelkohlenstoff ansammelte, alsdann das Feuer entfernt und bis zum Erkalten Wasserstoffgas durch das Rohr geleitet.

Das erhaltene Schwefelmagnesium zeigte graue Farbe und war nicht geschmolzen, sondern bildete ein lockeres Pulver. An feuchter Luft roch es stark hepatisch, mit Säuren entwickelte es stürmisch Schwefelwasserstoff und löste sich, unter Abscheidung von Kohle, eine Folge der Einwirkung des Wasserstoffgases auf den Schwefelkohlenstoff:



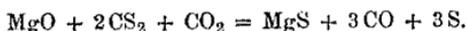
Um nun ein kohlenstoffreies Schwefelmagnesium zu erhalten, verfuhr ich in gleicher Weise, vertauschte aber den Wasserstoff mit Kohlensäure.

Sowie das Rohr stark glühte und der Schwefelkohlenstoff zu verdampfen begann, trat ein eigenthümliches, sehr leicht entzündliches Gas auf, bei dessen Verbrennung sich schwefelige Säure bildete. Je mehr der Kohlensäurestrom verstärkt wurde, um so lebhafter entwickelte sich dieses Gas, dessen Geruch entfernt an denjenigen des Chloroforms erinnerte, zugleich aber auch dem des Schwefel-

wasserstoffs ähnelte. Von Wasser wurde es nur in geringer Menge absorhirt, theilte demselben aber Geruch und Geschmack mit. Letzterer ist eigenthümlich süßlich, hintennach schweflig. Als die wässrige Lösung des Gases in einer verschlossenen Flasche gestanden hatte, entflammte die über der Flüssigkeit befindliche Luftschicht bei Annäherung eines brennenden Spahnes. Nach kurzer Zeit trat Trübung der Flüssigkeit ein, die nun einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoffgas besass.

Dieses Gas, welches ich immer erhielt, wenn ich Magnesiumoxyd in einem Strom von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff glühte, konnte nichts anderes sein, als Kohlenoxysulfid, dessen Bildung leicht denkbar ist.

Than¹⁾ giebt an, das Kohlenoxysulfid bilde sich beim Durchleiten von Kohlenoxydgas und Schwefeldampf durch ein glühendes Rohr. Das Zusammentreffen von Kohlenoxyd und Schwefel ist aber bei dieser Darstellung des Schwefelmagnesiums vorauszusetzen.



Um festzustellen, dass jenes Gas wirklich Kohlenoxysulfid sei, stellte ich verschiedene Versuche mit demselben an.

In eine saure Bleilösung geleitet, bewirkte es keine Fällung, wohl aber entstand ein Niederschlag von Schwefelblei in einer neutralen oder alkalischen Bleilösung. Wässriges Kali und Ammoniak absorbirten das Gas unter Bildung von Schwefelmetallen und kohlensauren Salzen, ebenso verhalten sich Baryt- und Kalkwasser.²⁾

Aus diesen Reactionen geht zweifellos hervor, dass beim Glühen von Magnesiumoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäure wirklich Kohlenoxysulfid in reichlicher Menge gebildet wird.

Eine Abscheidung von Kohle hatte bei der Darstel-

¹⁾ Than, Jahresber. 1867, 155. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 236. Zeitschr. Chem. 1868, 54.

²⁾ Vergl. Than, Jahresber. 1867, 155. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 236.

lung des Schwefelmagnesiums unter Zuhilfenahme von Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäure nicht stattgefunden. Das Schwefelmagnesium besass eine schwach röthliche Farbe, seine chemischen Eigenschaften glichen vollkommen denen des aus Metall und Schwefel dargestellten Produkts.

Fremy¹⁾ sagt, das Schwefelmagnesium sei krystallisirbar; das Produkt, welches ich erhalten hatte, zeigte aber weder eine Spur von Krystallbildung, noch von Schmelzbarkeit.

Da diese Eigenschaften sowohl mit Fremy's, als auch Parkinson's²⁾ Angaben nicht übereinstimmten, so glaubte ich es nicht mit reinem Schwefelmagnesium zu thun zu haben, zumal auch das aus Metall und Schwefel von mir dargestellte Schwefelmagnesium ganz andere äussere Eigenschaften besass, und in der That bestätigte dies die Analyse. Ich oxydirte das Schwefelmagnesium, indem ich es in Kalilauge vertheilte und Chlor einleitete. Nach erfolgter Oxydation ward mit Salzsäure angesäuert, die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausgefällt und, nach Entfernung des Chlorbaryumüberschusses aus dem Filtrat, das in demselben enthaltene Magnesium als phosphorsaures Ammoniumdoppelsalz zur Ausscheidung gebracht. Hierbei gaben:

0,832 Grm. Magnesiumsulfid.	
1,9245 „ $Mg_2P_2O_7$	= 50,01 Proc. Mg.
2,014 „ $BaSO_4$	= 33,25 „ S.

Aus diesem Befunde geht zweifellos hervor, dass eine vollkommene Umwandlung des Magnesiumoxyds in Magnesiumsulfid nicht eingetreten war, und dass das erhaltene Produkt ein Gemenge dieser beiden Verbindungen sein müsse. Geht man von der Voraussetzung aus, dass in dem entstandenen Sulfid Magnesium und Schwefel in dem Atomverhältniss von 1:1 stehen, so würden die gefundenen 33,25 Proc. S 24,94 Proc. Mg erfordern und damit

¹⁾ Fremy, Jahresber. 1852, 341. Compt. rend. 35, 27.

²⁾ Parkinson, Jahresber. 1867, 195.

58,19 Proc. MgS bilden. Die restirenden 25,07 Proc. Mg würden dann mit 16,74 Proc. O zu 41,81 Proc. MgO verbunden sein, und demgemäss hätte das erhaltene Produkt bestanden aus:

MgS	58,19
MgO	41,81
	100,00

Ermittelt man das Molekularverhältniss, in welchem MgS und MgO zu einander stehen, so ergibt sich, dass in dem untersuchten Glühprodukt auf 1 Mol. MgS 1 Mol. MgO kommt, dass man es also mit einer Verbindung von der Formel MgS, MgO zu thun hat:

MgS	56	58,33	58,19
MgO	40	41,67	41,81
	96	100,00	100,00

Da Fremy¹⁾ angiebt, das Schwefelmagnesium enthalte, je nach längerer oder kürzerer Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Magnesia, mehr oder weniger Schwefel, als der Formel MgS entspricht, so wiederholte ich den Versuch und brachte die Magnesia in zwei Schiffchen in das Rohr. Das eine war ein gewöhnliches Porcellanschiffchen, das andere aus Kohle gefertigt. Möglicherweise hatte die Unterlage von Kohle doch einen Einfluss bei der Bildung des Schwefelmagnesiums, obgleich Fremy²⁾ die Wirksamkeit derselben bestreitet.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie das vorige Mal ausgeführt. Nachdem eine Stunde lang Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäure über das rothglühende Magnesiumoxyd geleitet worden war, liess ich im Kohlensäurestrom erkalten. Das erhaltene Produkt hatte in beiden Schiffchen dieselbe Beschaffenheit.

Auch dieses Mal zeigte sich keine Spur von Schmelzung, das Volumen des Schwefelmagnesiums war demjenigen des angewendeten Oxydes gleich geblieben.

1) Fremy, Jahresber. 1853, 328. Compt. rend. **36**, 178.

2) Fremy, Jahresber. 1852, 341. Compt. rend. **35**, 27.

76 Reichel: Untersuch. über die Schwefelverbindungen

0,605 Grm. des im Porcellanschiffchen enthaltenen Produkts gaben:

1,403 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	50,14 Proc. Mg.
1,463 „ BaSO_4	33,21 „ S

Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung zu

MgS	58,11
MgO	41,88
	100,00

Bei dem im Kohlenschiffchen enthaltenen Produkt begnügte ich mich mit der Bestimmung des Schwefelgehaltes. Derselbe betrug 33,31 Proc., dasselbe war also dem im Porcellanschiffchen enthaltenen Sulfid gleich zusammengesetzt.

Diese Constanz der Zusammensetzung eines unter verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Produkts beweist, dass bei der Erhitzung von Magnesiumoxyd in einem Strom von Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäure jederzeit Magnesiumoxysulfid MgS , MgO gebildet wird.

Fremy erwähnt bei seinen Versuchen nur das Glühen des Magnesiumoxydes im Schwefelkohlenstoffdampf, nicht aber die gleichzeitige Anwendung von Kohlensäure. Ich hatte dieselbe angewendet, einmal, um beim Beginn der Erhitzung vor einer möglichen Explosion sicher gestellt zu sein, dann aber auch, um bei dem Erkalten des Rohres ein Zurücksteigen des Wassers aus der Vorlage in dasselbe zu verhindern.

Ich liess nun den Kohlensäurestrom fort und erhitzte die Magnesia nur im Schwefelkohlenstoffdampf. Auch hierbei trat Kohlenoxysulfid auf, was ich durch wässriges Ammoniak nachwies, von dem es schnell, unter Bildung von Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniumoxyd absorbirt wurde. Der Vorgang beim Glühprocess ist einfach: $\text{MgO} + \text{CS}_2 = \text{MgS} + \text{COS}$.

Das Glühen wurde fortgesetzt, bis sich in der Vorlage reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff angesammelt hatten, was nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden der Fall war.

Nun liess ich erkalten, leitete aber fortwährend

Schwefelkohlenstoffdampf durch das Rohr, so dass ein Zurücksteigen des Wassers nicht stattfinden konnte.

Es sei gleich hier bemerkt, dass Schwefelkohlenstoff weder mit Magnesiumoxyd, noch mit Schwefelmagnesium im trocknen Zustande eine Verbindung eingeht.

Dem äusseren Ansehen nach zu urtheilen, hatte sich auch bei dieser Darstellungsweise dasselbe Produkt gebildet, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Petitjean¹⁾ sagt, man solle so lange Schwefelkohlenstoffdampf über Magnesia leiten, bis man eine flüssige Masse erhalte.

Diese Angabe scheint mir eine irrthümliche zu sein, da ich das Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff doch so lange fortgesetzt hatte, als derselbe noch von dem Magnesiumoxyd zersetzt wurde. Ich hätte wenigstens eine gesinterte Masse erhalten müssen, wenn das auf diese Weise dargestellte Schwefelmagnesium Schmelzbarkeit besässe. Obgleich die chemischen Eigenschaften dieses zuletzt erhaltenen Schwefelmagnesiums bei der ersten flüchtigen Betrachtung nicht von denen der früher erhaltenen Produkte abzuweichen schienen, so fiel es mir doch bei näherer Untersuchung auf, dass sich beim Behandeln mit Wasser eine dunklere Lösung bildete, als diejenige war, welche ich von den ersten Magnesiumsulfiden erhalten hatte.

Als ich in diese Lösung Schwefelwasserstoffgas einleitete, erfolgte sofort Abscheidung von Schwefel, ein Beweis, dass die Lösung nicht Hydrosulfid, sondern ein mehrfach Schwefelmagnesium enthalten müsse. Ich analysirte nun das unter ausschliesslicher Anwendung von Schwefelkohlenstoff erhaltene Magnesiumsulfid, indem ich es wiederum durch Bromwasser oxydirte.

1,028 Grm. Substanz gaben:

4,189 Grm. $\text{BaSO}_4 = 56,54$ Proc. S.

Die Magnesiumbestimmung liess sich einfach durch Glühen des Magnesiumsulfides an der Luft ausführen, in-

¹⁾ Petitjean, Dingl. polyt. Journ. 148, 371.

78 Reichel: Untersuch. über die Schwefelverbindungen

dem dabei der Schwefel vollkommen verbrennt und reines Magnesiumoxyd entsteht. Es bilden sich anfangs zwar geringe Mengen von schwefelsaurem Magnesiumoxyd, doch zersetzen sich diese bei hinlänglich starkem Glühen wieder, eine Beobachtung, die schon Boussingault¹⁾ gemacht hat.

0,2840 Grm. Substanz lieferten beim heftigen Glühen unter Luftzutritt:

0,1860 Grm. = 65,49 Proc. MgO = 39,29 Proc. Mg.

Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung des fraglichen Magnesiumsulfides, wie folgt:

Magnesium	39,29
Schwefel	56,54
Sauerstoff	4,17
	100,00

Der aus der Differenz ermittelte Sauerstoffgehalt von 4,17 Proc. nimmt 6,25 Proc. des vorhandenen Magnesiums in Anspruch und bildet damit 10,42 Proc. MgO. Für die gefundenen 56,54 Proc. S bleiben somit noch 33,04 Proc. Mg übrig, oder die procentische Zusammensetzung des gebildeten Schwefelmetalls würde sein:

Mg	36,89
S	63,11
	100,00

Das Atomverhältniss, in welchem in diesem Fall Magnesium und Schwefel stehen, entspricht am nächsten der Formel Mg_4S_5 , welche erfordert:

		Berechnet.	Gefunden.
4 Mg	96	37,11	36,89
5 S	160	62,89	63,11
Mg_4S_5	256	100,00	100,00

Dieses Ergebniss dürfte eine Bestätigung der Angabe Fremy's²⁾ bilden, derzufolge das Magnesiumsulfid mehr als ein Atom Schwefel enthalten kann.

¹⁾ Boussingault, Compt. rend. 64, 1159.

²⁾ Fremy, Jahresber. 1853, 328.

Jedenfalls ist das Produkt, welches man beim Glühen von Magnesiumoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf erhält, ein Gemenge von einfach und mehrfach Schwefelmagnesium mit etwas Magnesia, welche letztere sich übrigens zum grossen Theil durch Wasser beseitigen und als lockeres leichtes Pulver von dem dichteren Schwefelmagnesium ab-schlämmen liess.

Die Verschiedenheit der Farbe zwischen dem aus Metall und Schwefel dargestellten Schwefelmagnesium und dem aus Magnesia und Schwefelkohlenstoff erhaltenen hat ihren Grund jedenfalls darin, dass ersterem Metall beige-mengt ist.

Ich glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die Farbe des Schwefelmagnesiums, wie die des Schwefelcalciums hellroth ist. Die geringe Beimengung von Magnesiumoxyd könnte die Farbe doch nicht derartig verändern, dass aus einer braunen eine hellrothe entstände. Auch die beobachtete Schmelzbarkeit des Schwefelmagnesiums, welches durch Eintragen von Magnesiumfeilspähnen mit Schwefel in einen glühenden Tiegel erhalten worden war, ist nicht maassgebend. Wäre das Schwefelmagnesium schmelzbar, so müsste ich unbedingt bei der letzten Darstellung, bei welcher das Rohr, in dem sich das Schwefelmagnesium befand, eine Stunde lang der höchsten Hitze eines Windofens ausgesetzt war, eine Spur von Schmelzbarkeit bemerkt haben.

Auch das Schwefelaluminium lässt sich aus dem Aluminiumoxyd, durch Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf, herstellen. Ich erhielt auf diese Weise ein gelbes, etwas gesintertes Produkt, dessen chemische Eigenschaften dem aus Metall und Schwefel erhaltenen Schwefelaluminium völlig glichen.

Stein¹⁾ erhielt auf dieselbe Weise ein kokesähnliches Präparat mit viel Kohlenstoff. Er nimmt eine Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch Glühhitze an. Später erhielt derselbe das Schwefelaluminium aus Thonerde und

¹⁾ Stein, Dics. Journ. 1870, [2] 2, 255.

80 Reichel: Untersuch. über die Schwefelverbindungen
Schwefelkohlenstoff als farblose, geschmolzene Masse, hatte dabei aber sehr starke Hitze angewendet,¹⁾ was mit Fremy's²⁾ Angabe übereinstimmt.

IV. Versuche über die Reduction von Schwefelmagnesium und Schwefelaluminium zu Metall.

Da die Verwandtschaft des Magnesiums zum Schwefel jedenfalls eine geringere ist, als diejenige zu Sauerstoff und Chlor, so hoffte ich, aus dem Schwefelmagnesium auf irgend eine Weise das Magnesium abscheiden zu können.

In England soll ein Verfahren von Petitjean patentirt sein, um aus Schwefelmagnesium und Schwefelaluminium die Metalle darzustellen.

Petitjean³⁾ beschreibt dieses Verfahren näher und giebt an, dass sich Magnesium und Aluminium darstellen lassen durch Einwirkung eines Kohlenwasserstoffs auf die Schwefelmetalle, bei erhöhter Temperatur, oder durch Schmelzen der Schwefelmetalle mit Eisenfeilspänen.

Ich versuchte zuerst Magnesium zu erhalten, durch Glühen von Schwefelmagnesium in einem Strom von Leuchtgas, welches getrocknet und durch ein Kaliorohr von seinem Gehalt an Schwefelwasserstoff befreit war. Trotz lang andauernden Glühens veränderte sich das Schwefelmagnesium nicht und ich versuchte nun durch Eisenfeilspäne dem Schwefelmagnesium seinen Schwefel zu entziehen. Das Gemisch von Schwefelmagnesium und Eisenfeile brachte ich in einen Porcellantiegel, gab darauf eine Schicht frisch geschmolzenes, gepulvertes Kochsalz und füllte den Tiegel bis zum Rande mit Kohlenpulver. Um allen Sauerstoff abzuhalten, setzte ich den so beschickten Tiegel in einen grösseren hessischen ein, den ich ebenfalls mit Holzkohlenpulver füllte.

1) Stein, Dies. Journ. 1871, [2] 3, 24.

2) Fremy, Ann. de chim. et de phys. [3] 38, 312, „le sulfure d'aluminium presente l'aspect d'une masse vitreuse fondue“.

3) Petitjean, Dingl. polyt. Journ. 148, 371.

Nach einstündigem Glühen in einem Windofen liess ich erkalten und fand unter der Kochsalzdecke eine halbgesinterte Masse. Dieselbe entwickelte, mit Wasser gekocht, keine Spur Schwefelwasserstoffgas, wohl aber reines Wasserstoffgas. Dies deutet darauf, dass das Eisen dem Magnesiumsulfid den Schwefel entzogen habe, doch gelang es nicht, das frei gewordene Magnesium aus dem Gemenge mit Schwefeleisen und Eisen auf dem Wege der Amalgamation zu extrahiren.

Ebenso scheint das Schwefelaluminium durch Eisen in der Hitze zerlegt zu werden, doch war es auch hier nicht möglich, das metallische Aluminium aus der Masse abzuscheiden. Wie Eisen wirkt auch Kupfer, welches sich in Kupfersulfür verwandelt.

Da das Magnesium beim Glühen im Schwefelwasserstoffstrom sich nicht schwefelt, so war eine Reduction des Schwefelmagnesiums durch Glühen im Wasserstoffstrom denkbar.

Diese Annahme erwies sich jedoch als falsch; das Magnesiumsulfid gab auch bei starker Rothgluht seinen Schwefel nicht an den Wasserstoff ab. Da der Wasserstoff für sich nicht auf das Schwefelmagnesium einwirkt, so ist auch kaum anzunehmen, dass ein Kohlenwasserstoff dem Schwefelmagnesium den Schwefel entziehen kann.

Um zu erfahren, wie sich Kohlenoxydgas gegen Schwefelmagnesium verhalte, führte ich einen gut getrockneten und von Kohlensäure befreiten Strom dieses Gases durch ein zum Glühen erhitztes Rohr, in dem sich ein Schiffchen mit Schwefelmagnesium befand. Das Schwefelmagnesium hatte die oben erwähnte Zusammensetzung, es enthielt nämlich auf 56,54 Proc. Schwefel 33,04 Proc. Magnesium, 12,47 Proc. Schwefel mehr, als der Formel MgS entspricht. Beim Glühen im Kohlenoxydgas trat sofort Kohlenoxysulfid auf, welches durch seine Reaction gegen Barytwasser erkannt wurde, indem es mit demselben Schwefelbaryum und kohlen-sauren Baryt bildete.

Sobald die Entwicklung dieses Gases aufhörte, liess ich das Rohr im Kohlenoxydstrom erkalten. Das Schwefel-

magnesium hatte seine ursprüngliche Farbe behalten und entwickelte an der Luft und mit Wasser noch lebhaft Schwefelwasserstoff.

Der Gewichtsverlust betrug 12,23 Proc., das Kohlenoxyd hatte sich also nur mit dem Schwefel verbunden, welcher gewissermaassen als Ueberschuss in dem Schwefelmagnesium vorhanden war, und das Polysulfid hatte sich in Monosulfid verwandelt.

An diesen Versuch reihte ich noch einige andere an und prüfte zunächst das Verhalten des Schwefelkaliums, Schwefelcalciums und Schwefelbaryums gegen Kohlenoxydgas in der Hitze. Es zeigte sich, dass Kohlenoxydgas auf diese drei Sulfide ganz ohne Einwirkung ist.

Beim Erhitzen von Schwefelsilber in Kohlenoxydgas entwickelte sich Kohlenoxysulfid, und das angewendete Silbersulfid bedeckte sich mit metallischem Silber.

Da es in wissenschaftlicher, wie auch praktischer Beziehung von Wichtigkeit war zu erfahren, ob nicht auch andere Schwefelmetalle durch Kohlenoxydgas zersetzt werden könnten, so stellte ich diesen Versuch noch mit den Sulfiden von Kupfer und Blei an.

Wird einfach Schwefelkupfer in Kohlenoxydgas erhitzt, so giebt es die Hälfte seines Schwefels ab und verwandelt sich in halb Schwefelkupfer. Ich wendete 1,224 Grm. Kupfersulfid an, welche nach dem Glühen in Kohlenoxydgas 0,2035 Grm. abgenommen hatten. Es war also das Kupfersulfid genau in Kupfersulfür übergegangen.¹⁾

Schwefelzink und Schwefelblei verlieren in Kohlenoxydgas geglüht keinen Schwefel. Letzteres verwandelt sich in krystallinisches Schwefelblei. Rodwell²⁾ meint, es sei beim Glühen von Schwefelblei in Kohlenoxydgas mit dem Uebergang in den krystallinischen Zustand ein

¹⁾ Stammer, Pogg. Ann. 82, 135 sagt: „Die Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei und Eisen werden durch Kohlenoxyd nicht verändert.“ Bei Kupfer und Eisen kann sich das wohl nur auf die niederen Schwefelungsstufen beziehen.

²⁾ Rodwell, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 376.

Schwefelverlust von 0,3—0,5 Proc. verbunden. Auch ich beobachtete eine Gewichtsabnahme von 0,32 Proc. Dieselbe rührte aber von einer Verflüchtigung des Schwefelbleies her, da man in dem Rohr an der Stelle, wo das Schiffchen mit dem Schwefelblei gestanden hatte, durch die Loupe deutlich kleine Bleisulfidkrystalle wahrnehmen konnte.

Alle die Schwefelmetalle, welche beim Erhitzen in einem geschlossenen Raum Schwefel verlieren, geben dieselbe Quantität Schwefel auch beim Glühen in Kohlenoxydgas ab, die anderen Schwefelmetalle dagegen, mit Ausnahme des Silbersulfids, erleiden keine Veränderung.

Obige Versuche lehren, dass Magnesium und Aluminium sich bei höherer Temperatur direct mit dem Schwefel zu vereinigen vermögen.

Ebenso wie aus den Metallen lassen sich aber auch die Sulfide und das Oxysulfid des Magnesiums aus den Oxyden derselben herstellen.

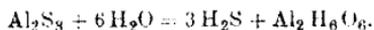
Thonerde und Magnesia verwandeln sich beim Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf in die Sulfide. Wirkt auf Magnesia neben Schwefelkohlenstoff Kohlensäure ein, so entsteht das Oxysulfid, ein Verhalten, welches bei Aluminiumoxyd nicht beobachtet wurde. Magnesiumoxyd lässt sich auch durch Glühen in Schwefelwasserstoff in Magnesiumsulfid verwandeln, doch geht diese Umwandlung langsam vor sich.

Durch Schmelzen der Oxyde mit Schwefel kann kein Sulfid erhalten werden, beim Aluminiumoxyd ist auch die gleichzeitige Einwirkung eines Reductionsmittels nutzlos, während das Magnesiumoxyd mit Kohle und Schwefel geschmolzen, oder in Wasserstoffgas und Schwefeldampf erhitzt, Magnesiumsulfid liefert.

Das Schwefelaluminium besitzt eine hellgelbe Farbe, ist sehr schwer schmelzbar, und bildet dann eine harte,

krystallinische Masse. Gewöhnlich erhält man es als zusammengebackenes, gelbes Pulver.

An feuchter Luft und mit Wasser zersetzt sich das Schwefelaluminium sofort nach der Gleichung:

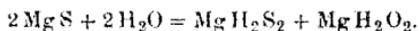


Bei Luftzutritt verbrennt es zu Aluminiumoxyd und schwefliger Säure.

Die Farbe des Schwefelmagnesiums ist je nach seiner Darstellung heller oder dunkler. Das aus Metall und Schwefel erhaltene Magnesiumsulfid besitzt eine gelbgraue, schmutzige Farbe, das aus Oxyd dargestellte ist dagegen hellfleischroth.

Das Schwefelmagnesium ist bei gewöhnlichen Hitzgraden ganz unschmelzbar, es sintert nicht einmal, sondern besitzt lockere, ganz amorphe Beschaffenheit. Analog dem Schwefelaluminium verwandelt sich das Schwefelmagnesium beim Glühen an der Luft in Magnesiumoxyd.

Mit Wasser zerfällt das Schwefelmagnesium in sich lösendes Hydrosulfid und Magnesiumoxyhydrat, nach der Gleichung:



Das Magnesium vermag sich mit mehr als einem Atom Schwefel zu vereinigen, und dieses Produkt ist mit dunkelgelber Farbe in Wasser löslich. Die Eigenschaft, ein Polysulfid zu bilden, geht dem Aluminium ab.

Sowohl das Aluminium- wie das Magnesiumsulfid scheint sich in höherer Temperatur durch Metalle, die grosse Verwandtschaft zum Schwefel haben, zerlegen zu lassen, doch muss es dahingestellt bleiben, ob dieses Verhalten technisch verwerthbar ist.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XIX. Ueber Blei und Thallium.

A. Blei.

1. Das Blei gehört zwar zu den wasserzersetzenden Metallen, denn es zersetzt das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, wenn es im feingepulverten Zustande mit nicht zu stark verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erwärmt wird; da die Reaction aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, kann man sie nicht für thermochemische Messungen benutzen.

Zur Bestimmung der Affinität des Bleies zum Sauerstoff habe ich deshalb die Zersetzung des in Wasser gelösten Bleiacetats mittelst Zink benutzt. Diese Reaction verläuft sehr regelmässig und ohne Nebenreactionen, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Lösung des Bleiacetats eine geringe Menge freier Essigsäure enthält. Die von mir benutzte Lösung hatte die Concentration $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 400\text{H}_2\text{O}$. Für jeden Versuch wurden 1700 Grm. der Lösung benutzt; da ihre specifische Wärme 0,963 beträgt, so entspricht dieses Gewicht 1637,1 Grm. Wasser. Der Wasserwerth des Gefässes und des für die Reduction benutzten Zinkes betrug 69,8 Grm., und die ganze erwärmende Masse entspricht demnach 1706,9 Grm. Wasser. Das Gewicht des gelösten Zinkes ist in den Tafeln mit n bezeichnet, es betrug 6,75 und 6,84 Grm. Die übrigen Bezeichnungen sind die üblichen, und die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = 1706,9 (t_b - t_a) \frac{65}{n},$$

in der 65 das Atomgewicht des Zinks ist und R die Wärmetönung für 1 Atom gelöstes Zink oder präcipitirtes Blei.

(PbC²H³O⁴Aq, Zn)

No.	T	t _a	t _b	n	R
725	18 ^o ,1	17 ^o ,030	19 ^o ,165	6,75 Grm.	35095 ^o
726	19,0	17,615	19,760	6,84 „	34800

Das Mittel der beiden Versuche ist 34950^o und bezeichnet die Differenz der Bildungswärme des Zink- und des Bleiacetats. Da nun nach meinen Untersuchungen

$$(\text{Zn, O, H}^2\text{O}) = 82680^{\circ} \text{ Versuch No. 708 ff.}$$

$$(\text{ZnO}^2\text{H}^2, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 18030 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 433 \quad \text{„}$$

so wird die Bildungswärme des Zinkacetats aus Metall, Sauerstoff und Säure

$$(\text{Zn, O, 2C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 100710^{\circ},$$

und diejenige des Bleiacetats um 34950^o geringer oder

$$(\text{Pb, O, 2C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 65760^{\circ}.$$

Da nun ferner die Neutralisationswärme dieses Salzes

$$(\text{PbO, 2C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 15460^{\circ} \text{ Versuch No. 467}$$

ist, so wird die Bildungswärme des wasserfreien Bleioxyds die Differenz der beiden letzten Zahlen oder

$$(\text{Pb, O}) = 50300^{\circ},$$

denn der Neutralisationsversuch No. 467 ist mit wasserfreiem Bleioxyd angestellt.

Die Zersetzung des Bleiacetats durch Zink ist schon früher untersucht worden; während ich oben für diese Reaction 34950^o fand, gaben die Versuche von Favre 31200^o und diejenigen von Andrews 37710^o. Es folgt demnach auch, dass die aus diesen Zahlen berechneten älteren Angaben über die Bildungswärme des Bleioxyds andere Werthe gegeben haben; es fand z. B. Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] 37, 485) den Werth 55350^o, während ich oben 50300^o gefunden habe.

2. Da die Neutralisationswärme des Bleioxyds für verschiedene Säuren nach meinen Versuchen bekannt ist, so kann die Bildungswärme verschiedener Blei-

salze berechnet werden; ich werde beispielsweise das Sulphat und das Nitrat besprechen, welche beide wasserfrei sind; die Neutralisationswärme für diese beiden Säuren ist:

$$\begin{aligned}(\text{PbO}, \text{SO}^3\text{Aq}) &= 23500^\circ \text{ Versuch No. 463 ff.} \\ (\text{PbO}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) &= 17770 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 466 \quad \text{,,}\end{aligned}$$

im ersteren Falle trennt sich das entstandene Salz als unlöslich aus der Flüssigkeit. Ferner ist die Lösungswärme des Bleinitrats

$$(\text{PbN}^2\text{O}^6, \text{Aq}) = -7600^\circ,$$

und die Wärmetönung bei der Bildung der verdünnten Schwefelsäure und Salpetersäure nach meinen Untersuchungen

$$\begin{aligned}(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) &= 71330^\circ \text{ Versuch No. 526 ff.} \\ (\text{N}^2\text{O}^4, \text{O}, \text{Aq}) &= 83800 \text{ Berichte 6, 1536.}\end{aligned}$$

Es lässt sich nun in einfacher Art die Wärmetönung bei der Bildung dieser wasserfreien Salze aus den Radikalen $\text{Pb}, \text{O}^2, \text{SO}^2$ und N^2O^4 berechnen. Es ist nämlich

$$(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{SO}^2) = (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{PbO}, \text{SO}^3\text{Aq})$$

und in gleicher Art

$$(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{N}^2\text{O}^4) = (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{N}^2\text{O}^4, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{PbO}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) - (\text{PbN}^2\text{O}^6, \text{Aq}).$$

Benutzen wir die oben mitgetheilten Werthe dieser Reactionen, dann resultirt

$$\begin{aligned}(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{SO}^2) &= 145130^\circ \\ (\text{Pb}, \text{O}^2, \text{N}^2\text{O}^4) &= 109470,\end{aligned}$$

d. h. die Bildungswärme des Bleisulphats und des Bleinitrats aus Metall, Sauerstoff und dem Säureradikal, bezugsweise SO_2 und N_2O_4 dargestellt, alle Körper im gewöhnlichen Zustande gedacht, d. h. die Untersalpetersäure, die schweflige Säure und der Sauerstoff als Gase.

Ebenfalls berechnen sich die Werthe der folgenden oft benutzten Reactionen

$$\begin{aligned}(\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) &= 73800^\circ \\ (\text{Pb}, \text{O}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) &= 88070.\end{aligned}$$

Während die Neutralisationswärme für Bleioxyd und

verdünnter Schwefelsäure 23500° beträgt, wird sie für Bleioxyd und flüssiges Schwefelsäureanhydrid um die Grösse

$$(\text{SO}_3, \text{Aq}) = 39170^\circ$$

grösser, und es wird deshalb

$$(\text{PbO}, \text{SO}_3) = 62670^\circ;$$

es ist dieses eine sehr bedeutende Wärmemenge, fast gleich derjenigen, welche der Bildung von 1 Mol. Wasser aus seinen Elementen entspricht (68360°), und 3. Mal so gross als diejenige, welche bei der Verbindung von 1 Mol. flüssigen Schwefelsäureanhydrids mit 1 Mol. Wasser entwickelt wird; diese Wärmetönung ist nämlich

$$(\text{H}^2\text{O}, \text{SO}_3) = 21320^\circ.$$

3. Die Lösungswärme des Chlorbleies und des Brombleies. Obgleich diese beiden Körper ziemlich schwer löslich in Wasser sind, lässt sich doch die Lösungswärme durch den Versuch direct messen. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt; der obere Behälter enthielt in jedem Versuche 450 Grm. Wasser, der untere Behälter enthielt eine gesättigte Lösung des Chlorids oder Bromids mit einem Ueberschuss desselben Körpers in der Flüssigkeit suspendirt; die Wassermenge betrug ebenfalls 450 Grm. Wird nun der Inhalt des oberen Behälters in den unteren entleert, dann sättigen sich die hinzugekommenen 450 Grm. Wasser mit dem Bleihaloid, das in hinlänglicher Menge zugegen ist, um nicht völlig gelöst zu werden. Die Wärmetönung entspricht demnach der Bildung einer 450 Grm. Wasser enthaltenden gesättigten Lösung des Haloidsalzes. Wird alsdann durch einen besonderen Versuch die Quantität des gelösten Chlor- und Brombleies durch Verdampfung eines bestimmten Gewichts der Flüssigkeit bestimmt, so lässt sich die Wärmetönung pr. Mol. berechnen. Die in jedem Versuche stattfindende Wärmetönung ist nach der Formel

$$r = 450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b)$$

zu berechnen.

(PbCl₂, Aq)

No.	T	t _a	t _b	t _c	r
727	17 ^o ,0	17 ^o ,320	16 ^o ,655	16 ^o ,880	— 97,3
786	17,0	17,340	16,940	17,030	— 99,7
729	17,0	17,347	17,080	17,110	— 92,9
780	17,0	17,120	16,900	16,905	— 94,5
731	17,0	17,030	16,945	16,880	— 95,8

— 96,0

(PbBr₂, Aq)

732	18 ^o ,4	18 ^o ,570	18 ^o ,355	18 ^o ,355	— 96,3
733	18,4	18,520	18,328	18,317	— 96,3
734	18,4	18,635	18,350	18,385	— 96,3
735	18,4	18,600	18,426	18,410	— 92,7
736	18,4	18,610	18,450	18,425	— 94,5

— 95,2

Es tritt nach diesen Versuchen in beiden Fällen eine Wärmeabsorption ein und zwar ist sie gleich gross, wenn dieselbe Wassermenge, hier 450 Grm., sich mit Chlorblei und Bromblei sättigt, im ersten Falle — 96, im zweiten — 95°. Bezüglich der für solche Versuche nöthigen genauen Vergleichbarkeit der Thermometerangaben siehe unten beim Thalliumchlorid.

Die Quantität des in 450 Grm. Wasser gelösten Bleihaloids betrug für Chlorblei 3,93 Grm., für Bromblei 3,48 Grm. Da $PbCl_2 = 278$ und $PbBr_2 = 367$, so wird die Lösungswärme der beiden Verbindungen pr. Molekül

$$-\frac{278}{3,93} \cdot 96,0 = -6796^\circ = (PbCl_2, Aq)$$

$$-\frac{367}{3,48} \cdot 95,2 = -10040^\circ = (PbBr_2, Aq).$$

Die Lösungswärme ist demnach in beiden Fällen sehr bedeutend. Berthelot giebt (Compt. rend. 77, 26) für das Chlorblei den Werth — 4000°, während ich — 6796° gefunden habe; der erstgenannte Werth beruht aber sicherlich auf einen Irrthum, wie ich es unten zeigen werde.

4. Die Wärmetönung bei der Bildung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies

90 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: Blei.

aus ihren Elementen habe ich in folgender Art bestimmt. Es wurde eine Lösung von Bleinitrat, deren Concentration $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 400\text{H}_2\text{O}$ war, mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jodkalium, die ebenfalls für 2 Mol. KCl u. s. w. 400 Mol. Wasser enthielt, niedergeschlagen und die Wärmetönung gemessen. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm.; die Formel zur Berechnung

$$R = 16 (450 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b)),$$

indem in jedem Versuche $\frac{1}{16}$ Mol. Bleinitrat benutzt wurde.

($\text{PbN}_2\text{O}_6\text{Aq}$, 2 KClAq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
737	18 ^o ,5	18 ^o ,390	18 ^o ,865	18 ^o ,725	1392 ^o
738	18,5	18,210	18,610	18,535	1488

($\text{PbN}_2\text{O}_6\text{Aq}$, 2 KBrAq)

739	18,5	18,315	18,640	18,815	4896
740	18,5	18,245	18,415	18,680	5072

($\text{PbN}_2\text{O}_6\text{Aq}$, 2 KJAq)

741	18,5	18,320	18,275	19,250	18712
742	18,5	18,270	18,080	19,120	13616

Wegen der Löslichkeit des Bleichlorids und -bromids ist eine Berichtigung der erhaltenen Werthe nothwendig. Da ich oben die Lösungswärme dieser beiden Verbindungen bestimmt habe, lässt sich demnach der Werth berechnen, welchen die Wärmetönung erreicht haben würde, wenn die ganze Menge Chlor- und Bromblei niedergeschlagen wäre. Wir haben nämlich sub 3 gefunden, dass die Präcipitation des in 450 Grm. Wasser gelösten Chlor- und Brombleies eine Wärmeentwicklung von 96,0 und 95,2 entsprechen würde. Da die Wassermenge in den Versuchen No. 737—742 900 Grm. beträgt, so würde bei völliger Niederschlagung des Chlor- und Brombleies die Wärmetönung

$$1440^{\circ} + 2.96.16 = 4512^{\circ}$$

$$4984 + 2.95.16 = 8024$$

gewesen sein.

Für das Chlorblei habe ich dieses Resultat durch einen besonderen Versuch controlirt. Es wurden nämlich in den folgenden Versuchen Lösungen von Bleinitrat und Chlorkalium von der doppelten Concentration als oben, oder $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 200\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{KCl} + 200\text{H}_2\text{O}$ vermischt und die Wärmetönung gemessen.

($\text{PbN}_2\text{O}_6\text{Aq}$, 2KClAq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
743	18,2	18,485	17,755	18,500	2960°
744	18,2	18,380	17,725	18,450	2912

In der Berechnungsformel ist hier 8 statt 16 zu setzen. Die Wassermenge beträgt ebenfalls 900 Grm. und entspricht $\frac{1}{8}$ Mol. Bleinitrat. Bei völliger Präcipitation würde die Wärmetönung demnach

$$2936^{\circ} + 2.96.8 = 4472^{\circ}$$

gewesen sein, während wir oben 4512° für die schwächere Lösung fanden. Aber auch ohne Kenntniss der Lösungswärme des Chlorürs konnte aus diesen zwei Versuchsreihen die Wärmetönung der völligen Präcipitation berechnet werden. Bezeichnen wir nämlich diesen Werth mit x , die Lösungswärme eines Mol. Chlorblei mit y , und den Bruchtheil eines Moleküls Chlorblei, welcher in dem letzten Versuch gelöst bleibt, mit a , dann enthielt die resultirende Lösung des ersten Versuchs $2a$ Mol. Chlorblei gelöst. Es wird dann

$$x = 2936^{\circ} + a.y = 1440^{\circ} + 2a.y,$$

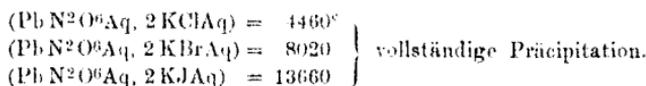
woraus dann

$$x = 4492^{\circ},$$

während das Mittel der aus den beiden Versuchsreihen mittelst der bekannten Lösungswärme des Chlorbleies berechneten Werthe 4492° ist. Die Uebereinstimmung dieser nach ganz verschiedenen Methoden gefundenen Werthe

zeigt, dass sowohl der Mittelwerth 4460° für die Wärmetönung der Zersetzung des Bleinitrats mit Chlorkalium bei völliger Präcipitation als auch die oben gefundene Lösungswärme des Bleichlorids — 6700° der Wahrheit sehr nahe liegen müssen. Die von Berthelot l. c. bestimmte Lösungswärme des Chlorbleies — 4000° nähert sich sehr dem Werthe 4460°, und es ist wahrscheinlich, dass eine Verwechslung dieses Werthes mit der Lösungswärme die ungenaue Zahl veranlasst hat.

Das Jodblei ist sehr schwer löslich in Wasser; die Lösungswärme lässt sich deshalb nicht direct messen und für die Berechnung verwenden. Der oben gefundene Werth 13660° ist demnach als ein Minimum zu betrachten, das nur wenig vom wahren Werthe differirt. Für die drei Prozesse haben wir alsdann

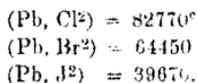


In bekannter Art berechnet sich aus diesen Werthen die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodbleies, z. B. $4460^\circ = (\text{Pb, Cl}^2) + (\text{K}^2, \text{O, N}^2\text{O}^5\text{Aq}) - (\text{Pb, O, N}^2\text{O}^5\text{Aq}) - 2(\text{K, Cl, Aq})$.

Nach den jetzt bekannten Werthen ist die Berechnung unten schematisch durchgeführt.

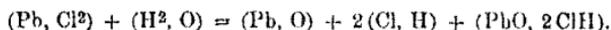
Reaction.	Q = Cl	Q = Br	Q = J
(Pb N ² O ⁶ Aq. 2 KQAq)	4460°	8020°	13660°
(Pb, O, N ² O ⁵ Aq)	68070	68070	68070
2(K, Q, Aq)	202340	180460	150040
	274870°	256550°	231770°
(K ² , O, N ² O ⁵ Aq)	192100	192100	192100
(Pb, Q ²)	82770°	64450°	39670°

Das Resultat ist



Die von Favre l. c. angegebenen Werthe 89460, 65600 und 46420° weichen ziemlich stark von den meinigen ab; die Ursache ist zum Theil seine um 5000° zu hoch ausgefallene Bestimmung der Oxydationswärme des Bleies.

5. Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods durch Bleioxyd lässt sich ebenfalls aus den Resultaten der letztbesprochenen Versuche berechnen. Es ist z. B.



In dieser berechnen sich für die Wärmetönung der Reaction der gasförmigen Wasserstoffsäuren auf Bleioxyd bei normaler Temperatur

$$(\text{PbO}, 2\text{HCl}) = 56830^\circ$$

$$(\text{PbO}, 2\text{HBr}) = 65630$$

$$(\text{PbO}, 2\text{HJ}) = 69810.$$

Ferner für die Wärmetönung bei der Reaction der im Wasser gelösten Säuren auf Bleioxyd, wenn eine vollständige Präcipitation des Bleihaloids stattfindet,

$$\left. \begin{array}{l} (\text{PbO}, 2\text{HClAq}) = 22190^\circ \\ (\text{PbO}, 2\text{HBrAq}) = 25750 \\ (\text{PbO}, 2\text{HJAq}) = 31390 \end{array} \right\} \text{völlige Präcipitation,}$$

und endlich die Wärmetönung bei derselben Reaction, wenn der Verdünnungsgrad ein solcher ist, dass kein Niederschlag entsteht,

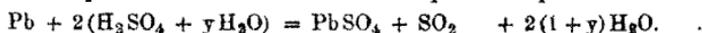
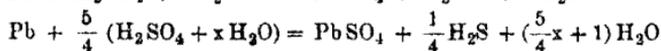
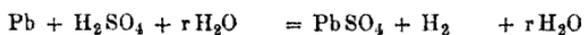
$$\left. \begin{array}{l} (\text{PbO}, 2\text{HClAq}) = 15390^\circ \\ (\text{PbO}, 2\text{HBrAq}) = 15710 \end{array} \right\} \text{ohne Präcipitation,}$$

für die Jodwasserstoffsäure habe ich diesen Werth nicht messen können.

Eine Vergleichung dieser Werthe führt zu einem höchst wichtigen Resultate: Während die Wärmetönung der Reaction des Bleioxyds auf die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure grösser für die Jod- als für die Bromwasserstoffsäure und grösser für diese als für die Chlorwasserstoffsäure ist, wenn die entstandene Verbindung sich in fester

Form abtrennt, — ein Phänomen, welches sich bei allen schwer löslichen Metallhaloiden wie diejenigen des Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und Silbers wiederholt, — wird die Wärmetönung dieselbe für diese Säuren, wenn das gebildete Chlor- oder Bromblei in die Lösung übergeht. Die Ursache der ungleichen Wärmetönung im ersten Falle ist demnach in der ungleichen Lösungswärme der Körper zu suchen. Ich komme auf diese wichtige Beobachtung in einer folgenden Abhandlung zurück.

6. Das Blei ist ein wasserzersetzendes Metall, indem es die verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Wird Blei mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann findet bei einer gewissen Concentration der Säure eine Entwicklung von Wasserstoff statt; durch fortgesetzte Concentration der Säure ändert sich allmählich die Reaction, es tritt nach einander Schwefelwasserstoff, Schwefel und zuletzt schweflige Säure auf (vgl. Pogg. Ann. 92, 44). Die Bildung von Schwefel mag als eine secundäre Wirkung betrachtet werden, und es sind demnach drei Hauptphasen der Reaction: die Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Wir wollen die diesen Reactionen entsprechenden Wärmetönungen zu bestimmen suchen. Die Reaction ist in den drei Fällen



Erinnern wir nun, dass

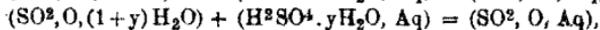
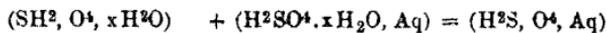
$$(\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 73800^\circ$$

$$(\text{H}^2, \text{O}) = 68860$$

$$(\text{SH}^2, \text{O}^4, \text{Aq}) = 206200$$

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71330$$

und ferner, dass



dann erhalten wir für die Wärmetönung der drei Reactionen für jedes Molekül gebildetes Bleisulphat unter Entwicklung

von Wasserstoff	73800°	—	68360°	+ (H ² SO ⁴ .r.H ² O, Aq)
„ Schwefelwasserstoff	73800	—	51550	+ $\frac{5}{4}$ (H ² SO ⁴ .x.H ² O, Aq)
„ schwefliger Säure	73800	—	71330	+ 2(H ² SO ⁴ .y.H ² O, Aq).

Die Entwicklung von Wasserstoff mag bei einer etwa 10 Mol. Wasser enthaltenden Säure beginnen, diejenige des Schwefelwasserstoffs bei einer etwa 4 Mol. Wasser enthaltenden und für die Entwicklung der schwefligen Säure wollen wir die Säure mit 1 Mol. Wasser annehmen. Bezeichnet nun Aq 400 Mol. Wasser, ferner, wie oben besprochen, r, x und y beziehungsweise 9, 3 und 0, dann wird die Wärmetönung

für Wasserstoff	5440°	+	2360°	=	7800°
„ Schwefelwasserstoff	22240	+	7750	=	29990
„ schweflige Säure	2470	+	34600	=	37070

Die Wärmeentwicklung wächst demnach mit der sich bei wachsender Temperatur und Concentration der Säure ändernden Reaction. Ein ähnliches Verhalten habe ich in der sich ändernden Reaction zwischen Chlor und Kalilösung nachgewiesen (dies Journ. **11**, 145).

Dass auch die Wasserstoffsäuren von Blei unter Wärmeentwicklung zersetzt werden, folgt auch aus den mitgetheilten Zahlen, denn die Wärmetönung ist die Differenz der Bildungswärme der Blei- und Wasserstoffverbindung des Haloids; sie beträgt für die verdünnten Säuren

für Chlorwasserstoffsäure	82770°	—	78640°	=	4130°
„ Bromwasserstoffsäure	64450	—	56780	=	7690
„ Jodwasserstoffsäure	39670	—	26340	=	13330

und mit wachsender Concentration der Säuren wird die Wärmetönung noch bedeutender. Dass alle drei Werthe genau um 330° kleiner sind als die entsprechenden Wärmetönungen bei der Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodkalium durch salpetersaures Bleioxyd und ebenfalls alle

drei genau um 18060° kleiner als die Wärmetönung bei der Reaction von Bleioxyd auf die drei Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung, ist nur eine nothwendige Folge der auftretenden Reactionen, von welchen mehrere gemeinschaftlich sind, wie es die Zergliederung der Prozesse leicht zeigen wird. —

7. In der folgenden Tafel habe ich die hier erreichten Resultate zusammengestellt; wie gewöhnlich gelten sie alle für etwa 18° und für die reagirenden Körper im normalen Zustande.

Bildungswärme des Bleioxyds, des Chlorids, Bromids und Jodids, des Sulphats und des Nitrats.

Reaction.	Wärmetönung.
(Pb, O)	50300°
(Pb, Cl ²)	82770
(Pb, Br ²)	64450
(Pb, J ²)	39670
(Pb, O ² , SO ²)	145130
(Pb, O ² , N ² O ⁴)	109470

Wärmetönung bei der Reaction der Wasserstoffsäure auf Bleioxyd.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(PbO, 2HCl)	56830°	(PbO, 2HClAq)	22190°
(PbO, 2HBr)	65630	(PbO, 2HBrAq)	25750
(PbO, 2HI)	69810	(PbO, 2HIAq)	31990

Die Wärmetönung bei der Reaction der wässrigen Säuren ist für die vollständige Präcipitation der Haloidverbindungen berechnet.

Neutralisationswärme des Bleioxyds.

Reaction.	Wärmetönung.	
(PbO, SO ³ Aq)	23500°	{ Das Sulphat völlig niedergeschlagen.
(PbO, N ² O ⁵ Aq)	17770	
(PbO, 2HClAq)	15390	{ Das Chlorid und Bromid bleibt in der Lösung.
(PbO, 2HBrAq)	15710	
(PbO, 2C ² H ⁴ O ² Aq)	15460	

Bildungswärme einiger Salze in wässriger Lösung.

Reaction.	Wärmetönung.	
(Pb, O, SO ³ Aq)	73800°	{ Das Sulphat völlig niedergeschlagen.
(Pb, O, N ² O ⁵ Aq)	68070	
(Pb, O, 2C ² H ⁴ O ² Aq)	65760	{ Das Chlorid und Bromid als Lösung.
(Pb, Cl ² , Aq)	75970	
(Pb, Br ² , Aq)	54410	

Lösungswärme einiger Verbindungen.

Reaction.	Wärmetönung.
(Pb N ² O ⁶ , Aq)	-- 7600
(Pb Cl ² , Aq)	-- 6800
(Pb Br ² , Aq)	--10040

B. Thallium.

8. Das Thallium ist in mehrfacher Beziehung ein merkwürdiges und interessantes Metall. Durch seine geringe Affinität zum Sauerstoff und sein grosses spezifisches

Gewicht schliesst es sich dem Blei und anderen schweren Metallen an; durch die Löslichkeit seines Oxyduls und die Eigenschaften der Oxydulsalze, sowie durch die Beschaffenheit seines Spectrums schliesst es sich dagegen den Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden an; durch die Schwerlöslichkeit seiner Haloidverbindungen erinnert es an Quecksilber, Silber und Kupfer, während es sich durch die Eigenschaften seines höheren Oxyds von allen diesen Metallen trennt.

Ich habe deshalb meine besondere Aufmerksamkeit auf dieses Metall gerichtet, um aus seinem Verhalten in thermochemischer Beziehung theils mehr Licht über die Natur des Thalliums zu spenden, theils um einen Ausgangspunkt zur Verständigung verschiedener Probleme von allgemeiner Bedeutung zu erreichen. Schon vor Jahren habe ich durch Untersuchungen über die Neutralisationswärme des Oxyduls gezeigt, dass dieses sich auch in dieser Beziehung einerseits ganz den löslichen Oxyden, andererseits dem Silberoxyd anschliesst; in der vorliegenden und einer folgenden Abhandlung wird die Sache aber auf einer bedeutend breiteren Basis untersucht werden. Die Untersuchung ist in folgende Abschnitte getheilt:

- a. die Lösungswärme des Oxyduls, des Chlorürs und einiger Salze;
 - b. die Neutralisationswärme der beiden Oxyde;
 - c. die Bildungswärme der beiden Oxyde;
 - d. die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen;
 - e. Zusammenstellung der Resultate.
- a. Die Lösungswärme des Thalliumoxyduls, des Hydrats, des Chlorürs, des Nitrats und des Sulphats.

9. Sowohl das Thalliumoxydul als sein Hydrat lassen sich bekanntlich leicht darstellen; letzteres krystallisirt aus der Lösung desselben durch Concentration, ersteres wird durch Erhitzen des Hydrats unter Luftabschluss



erhalten. Beide Körper lösen sich leicht in Wasser, und merkwürdigerweise lösen sich sowohl das Anhydrid, Tl_2O , als das Hydrat, $TlOH$, in Wasser unter ziemlich starker Wärmeabsorption; wir wollen gleich die Grösse derselben kennen lernen.

Die Versuche wurden mit beiden Körpern in derselben Weise durchgeführt, indem ein ziemlich willkürliches Gewicht der beiden Körper in's Wasser des Calorimeters eingetragen wurde, und die Wärmetönung gemessen. Um das Gewicht des gelösten Körpers zu bestimmen, wurden die entstandenen Lösungen titirt; es ist nämlich schwierig, sowohl das Anhydrid als das Hydrat ganz frei von Thalliumssequioxyd zu erhalten, und man kann deshalb nicht das Gewicht des gelösten Körpers direct bestimmen. Es bezeichnen:

A das Gewicht des Wassers des Calorimeters (600 Grm.);

p den Wasserwerth des Calorimeters;

t_a und t_b die beobachteten Temperaturen;

S das Molekulargewicht der beim Titriren benutzten Salpetersäure, $N^2O^5Aq = 7318$ Grm.;

a das Gewicht der Lösung, welches

s Gramm der Säurelösung neutralisirt;

m das Molekulargewicht der Verbindung, und

R die Wärmetönung für ein Molekül.

Es wird alsdann

$$R = (t_b - t_a) \cdot \frac{A + p}{A} \left(a \frac{S}{s} - m \right);$$

für m ist bezugswise $Tl_2O = 424$ und $2 TlOH = 442$ zu setzen.

m	No.	T	t_a	t_b	a	s	R
Tl_2O	745	19,1	19,025	18,800	50,08 Grm.	25,89 Grm.	— 3120°
	746	19,1	19,118	18,900	50,09 „	25,79 „	— 3037
	748	19,1	19,140	18,945	50,10 „	22,82 „	— 3085
2 TlOH	749	17,7	17,887	17,675	100,08 „	23,98 „	— 6444
	750	17,7	17,825	17,500	100,03 „	38,01 „	— 6180

Die Wärmeabsorption bei der Lösung des Thalliumoxyduls und des Hydrats in Wasser ist demnach

$$\begin{aligned}(\text{Tl}_2\text{O}, \text{Aq}) &= -3080^\circ \\ 2(\text{TlOH}, \text{Aq}) &= -6310.\end{aligned}$$

und für die Hydratbildung

$$(\text{Tl}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}) = 3230^\circ.$$

10. Das Thalliumoxydul trennt sich demnach ganz von den Alkalien bezüglich seines Verhaltens zum Wasser; es besitzt nur eine äusserst geringe Affinität zum Wasser, denn 1 Mol. Anhydrid und 1 Mol. Wasser verbinden sich unter Entbindung von 3230° , wovon wenigstens 1440° vom Uebergang des Wassers in den festen Zustand herrührt. Die Verbindung spaltet sich demnach auch leicht bei höherer Temperatur. Ferner löst sich das Hydrat in Wasser unter bedeutender Wärmeabsorption, während die Hydrate der Alkalien ebenso wie diejenigen der alkalischen Erden sich unter bedeutender Wärmeentwicklung lösen; für 1 Mol. KOH und NaOH beträgt sie nach Berthelot's Untersuchungen bezugsweise 12460 und 9780° , während ich sie für TlOH negativ fand, nämlich -3155° . Das Thalliumoxydul bildet bis jetzt das einzige Beispiel einer starken Basis, welche sich in Wasser unter Wärmeabsorption löst. Wir werden im nächsten Abschnitte sehen, welche allgemeine Bedeutung diesem Phänomen beizulegen ist.

11. Die Lösungswärme des Nitrats und des Sulphats wurde in gewöhnlicher Art gemessen. In der ersten Versuchsreihe wurde $\frac{1}{8}$ Mol. TlNO_3 in 900 Grm. Wasser gelöst; es wird demnach

$$R = 6(t_b - t_a) 908.$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde $\frac{1}{36}$ Tl_2SO_4 in 400 Grm. Wasser gelöst, und es ist dann

$$R' = 36(t_b - t_a) 405.$$

	No.	T	t _a	t _b	R
TlNO ₃	751	18 ^o ,3	18 ^o ,885	17 ^o ,050	-- 9996 ^o
	752	18,3	18,660	16,835	-- 9942
Tl ₂ SO ₄	753	17,5	18,070	17,510	-- 8172
	754	17,5	17,980	17,405	-- 8388

Als Lösungswärme der beiden Salze erhalten wir demnach

$$(TlNO_3, Aq) = - 9970^{\circ}$$

$$(Tl_2SO_4, Aq) = - 8280.$$

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit denjenigen, welche ich für die Sulphate und Nitrate anderer Metalle bestimmt habe, zeigt, dass das Thallium bezüglich der Wärmeabsorption bei der Lösung seiner Salze in Wasser allen anderen Metallen vorangeht. Am grössten ist die Lösungswärme der Kalisalze, aber diese beträgt doch nur bezugsweise für Nitrat und Sulphat 8520 und 6380^o.

Durch die hohe Lösungswärme seiner Salze schliesst sich das Thallium den Alkalimetallen an, und diese Uebereinstimmung tritt noch deutlicher hervor durch eine Vergleichung der Lösungswärme der Nitrate und Sulphate desselben Metalls; es zeigt sich alsdann, dass für äquivalente Mengen Salz die Differenz der Lösungswärme der beiden Gruppen von Salzen nahezu gleich gross ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	R			
	Tl	K	Na	Am
(R ² N ² O ⁶ , Aq)	-- 19940 ^o	-- 17040 ^o	-- 10120 ^o	-- 12640 ^o
(R ² SO ⁴ , Aq)	-- 8280	-- 6380	+ 1020	-- 2370
Differenz	-- 11660 ^o	-- 10660 ^o	-- 11140 ^o	-- 10270 ^o

12. Die Lösungswärme des Thalliumchlorürs habe ich in einer etwas anderen Art bestimmen müssen.

Bekanntlich ist das Chlorür ziemlich schwer löslich in Wasser und löst sich auch nur langsam, wenn getrocknetes Chlorür mit Wasser in Berührung kommt. Es wurde deshalb präcipitirtes Chlorür mit Wasser ausgerührt, und diese Mischung mit einer gleichen Wassermenge vermischt, um die Wärmetönung zu bestimmen. Der Versuch ist demnach nach der Mischungsmethode angestellt. Der untere Behälter enthielt Thalliumchlorür in 450 Grm. Wasser suspendirt, der obere Behälter dagegen nur Wasser, und zwar ebenfalls 450 Grm. Der Apparat ist derselbe, den ich stets verwende, und der in Pogg. Ann. 138, Taf. 1 abgebildet ist. Der untere Behälter enthält demnach eine gesättigte Lösung mit überschüssigem Thalliumchlorür, der obere Wasser, und durch Vermischung der beiden Flüssigkeiten sättigt sich die letztgenannte Wassermenge mit Chlorür, so dass die Wärmetönung der Sättigung von 450 Grm. Wasser mit Chlorür entspricht. Da wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorürs nur eine geringe Temperaturänderung entsteht, so ist es durchaus nothwendig, zur genaueren Bestimmung theils aus einer grösseren Anzahl Versuchen einen Mittelwerth zu suchen, theils über die Vergleichbarkeit der Angaben der beiden Thermometer völlig sicher zu sein. Ich werde die sich darbietende Gelegenheit benutzen, um zu besprechen, in welcher Weise ich die beiden Thermometer bezüglich ihrer Angaben vergleiche.

Da der Nullpunkt verschiedener Thermometer sich ungleich verschiebt, ist es nothwendig, dann und wann die Angaben mit einander zu vergleichen. Es liesse sich dieses dadurch erreichen, dass man die beiden Thermometer in dieselbe Flüssigkeit getaucht gleichzeitig abliest. Diese Methode eignet sich besser zur Untersuchung, ob die Thermometer eine constante Differenz bei verschiedenen Temperaturen zeigen als zur genauen Feststellung dieser Differenz. Genauer ist die Methode, welche ich zur Controle meiner Thermometer benutze. Es werden eine Reihe calorimetrische Versuche angestellt, indem Wasser mit Wasser von ungefähr derselben Tem-

peratur gemischt wird; da in diesem Falle die Wärmetönung Null sein müsste, wenn die Temperaturangaben völlig übereinstimmend wären, so kann man aus der scheinbaren Wärmetönung die wahre Differenz berechnen. Ich gebe unten eine solche Reihe von Controlversuchen, wie ich sie jährlich mehrmals zur Untersuchung meiner Thermometer anstelle. Jeder Behälter des Calorimeters ist mit 450 Grm. Wasser beschickt; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 8 Grm., und die scheinbare Wärmetönung ist demnach

$$R = 450 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b).$$

Ich brauche kaum hinzuzufügen, dass bei allen Ablesungen der Thermometer ein gelindes Anklopfen derselben vorangeht, um einer wegen der Elasticität des Quecksilberbehälters anormalen Stellung des Quecksilberfadens zu entgehen.

Controlversuche.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
755	17 ^o ,9	17 ^o ,945	17 ^o ,912	17 ^o ,970	38,3
756	18,0	17,845	17,972	17,955	42,2
757	18,1	17,980	17,993	17,950	39,6
758	18,1	17,872	17,975	17,975	46,8
759	18,4	18,812	18,000	18,440	33,8
760	18,4	18,380	18,460	18,462	37,8
761	18,4	18,155	18,490	18,372	46,0
762	18,4	18,300	20,488	19,425	96,4
763	18,5	19,080	19,350	19,260	39,8
764	18,5	18,635	19,255	18,985	34,0
765	18,5	18,915	18,400	18,700	41,1
766	18,5	17,900	18,700	18,350	42,2

Die Summe der Resultate dieser 12 Versuche beträgt 478,0 und die scheinbare Wärmetönung für jeden Versuch im Mittel 39,8. Die Differenz in den Angaben der beiden Thermometer ist demnach

$$\frac{39,8}{450} = 0^{\circ},0884,$$

d. h. bei gleicher Temperatur zeigt das Thermometer des oberen Behälters (t_a) eine um $0^{\circ},0884$ geringere Temperatur als dasjenige des unteren Behälters (t_b). Sämmtliche mit dem ersten Thermometer gemessenen Temperaturen sind demnach mit $0^{\circ},0884$ zu erhöhen, um mit den Angaben des letzteren Thermometers vergleichbar zu sein. Selbstverständlich ist die in allen übrigen Tafeln als t_a angegebene Temperatur die um diese Grösse corrigirte. Die Grösse dieser Differenz ändert sich selbst bei älteren Thermometern mit der Zeit und muss deshalb öfters bestimmt werden.

13. Die Versuche zur Bestimmung der Lösungswärme des Thalliumchlorürs wurden nun ganz in derselben Weise angestellt, nur dass der untere Behälter im Wasser Thalliumchlorür suspendirt enthielt. Die Formel für die Berechnung ist demnach dieselbe wie oben, und da die Temperatur t_a die nöthige Berichtigung erhalten hat, so ist das Resultat die wahre Wärmetönung.

(TlCl, Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
767	18 ^o ,0	18 ^o ,050	18 ^o ,000	17 ^o ,960	— 58,3
768	18,0	18,090	17,970	17,962	— 61,3
769	18,0	18,190	17,920	17,985	— 62,5
770	18,0	17,870	18,000	17,880	— 50,5
771	18,4	18,805	18,685	18,665	— 49,7
772	18,4	18,880	18,712	18,725	— 64,0
773	18,4	18,810	18,750	18,715	— 58,2
774	18,4	18,795	18,722	18,700	— 52,0
775	18,4	18,745	18,705	18,664	— 54,6
776	18,4	18,670	18,680	18,615	— 53,5

Die Summe der in diesen 10 Versuchen beobachteten Wärmetönung ist —563,3 und im Mittel —56,3. Die Quantität des gelösten Chlorürs wurde als Chlorsilber be-

stimmt; 1800 Grm. der entstandenen Lösung gaben 3,200 Grm. Chlorsilber. Da in jedem Versuche 450 Grm. Wasser sich mit Thalliumchlorür sättigen, so entspricht das in jedem Versuche gelöste Chlorür 0,800 Grm. Chlorsilber, und es ist demnach die Wärmetönung für ein Molekül Thalliumchlorür

$$(TlCl, Aq) = -56,3 \cdot \frac{143,5}{0,800} = -10100^{\circ}.$$

Beim Auflösen von 1 Mol. Thalliumchlorür, $TlCl$, werden 10100° Wärmeeinheiten absorhirt; die Wärmeabsorption ist demnach mehr als das doppelte derjenigen, welche Chlorkalium entspricht. Das erreichte Resultat ist bemerkenswerth in theoretischer Beziehung, wie ich es unten näher besprechen werde.

14. Die Lösungswärme der untersuchten Thalliumverbindung ist nach den oben beschriebenen Versuchen

(Tl_2O, Aq)	= - 3080°
$(TlOH, Aq)$	= - 3155
$(TlNO_3, Aq)$	= - 9970
(Tl_2SO_4, Aq)	= - 8280
$(TlCl, Aq)$	= - 10100;

Die Wärmeabsorption ist demnach in allen Beispielen sehr hoch.

b. Die Neutralisationswärme der Oxyde des Thalliums.

15. In meiner Abhandlung X über die Neutralisationswärme der Basen (Pogg. Anu. 143, 356) habe ich schon das Verhalten des Thalliumoxyduls besprochen. Die Neutralisationswärme des Sulphats wurde nach zwei Methoden bestimmt; theils direct, theils indirect durch Zersetzung des Sulphats durch Barythydrat; der directe Versuch No. 356 gab den Werth 31095°, der indirecte Versuch No. 365 den Werth 36896 — 5728 = 31168°; die Neutralisationswärme des Thalliumsulphats ist demnach

$$(Tl_2OAq, 2SO_3Aq) = 31130^{\circ}.$$

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass das Thalliumoxydul in dieser Beziehung sich ganz an die Alkalien und alkalischen Erden anschliesst, denn diese Basen zeigen ganz dieselbe Neutralisationswärme.

Die Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist durch folgende Versuche bestimmt. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{10}$ Mol. respective NO^3H und HCl in 360 Grm. Wasser gelöst, der untere Behälter $\frac{1}{10}$ Mol. TlOH in 427,1 Grm. Wasser; der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm., und die Formel für die Berechnung demnach

$$R = 10 (360 (t_c - t_a) + 435,1 (t_c - t_b)).$$

	No.	T	t_a	t_b	t_c	R
($\text{TlOHAq}, \text{NO}^3\text{HAq}$)	777	17°,1	150,925	160,425	170,920	13690°
($\text{TlOHAq}, \text{HClAq}$)	778	17,1	17,690	16,860	19,850	22960

Die Neutralisationswärme des Thalliumnitrats ist demnach

$$(\text{TlOHAq}, \text{NO}^3\text{HAq}) = 13690^\circ,$$

d. h. sie ist ganz dieselbe wie für Kalium- und Natriumnitrat, für welches ich l. c. 13680 und 13770° gefunden habe.

Die in Versuch No. 778 gefundene Wärmetönung für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul-lösung bedarf einer Berichtigung wegen der Löslichkeit des Chlorürs. Es wurden deshalb 820 Grm. der vom Niederschlage getrennten Lösung mit Silbernitrat präcipitirt und 1,37 Grm. Chlorsilber erhalten. Da das Gewicht der beiden verwendeten Lösungen, auf 1 Mol. TlOH berechnet,

$$3600 + 4271 + \text{HCl} + \text{TlOH} = 8128,5 \text{ Grm.}$$

ist, so resultirt die Quantität des in der Flüssigkeit gelöst verbliebenen Thalliumchlorürs, in Molekülen ausgedrückt, durch die Formel

$$\frac{8128,5}{820 \cdot \frac{143,5}{1,37} + 239,5} = 0,0944 \text{ Mol.}$$

indem 143,5 und 239,5 die Molekulargewichte des AgCl und des TiCl ist. Da nun die Lösungswärme für 1 Mol. TiCl — 10100° beträgt (siehe oben), so würde die Wärmetönung bei vollständiger Präcipitation des gebildeten Chlorürs um 0,0944 . 10100° grösser als 22960° ausgefallen sein, und man erhält dann

$$(TiOHAq, HClAq) = 22960^\circ + 0,0944 \cdot 10100^\circ = 23913^\circ$$

als Wärmetönung für die völlige Präcipitation von 1 Mol. Thalliumchlorür durch Chlorwasserstoffsäure.

In der besprochenen Abhandlung in Pogg. Ann. habe ich ebenfalls die Wärmetönung bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure mit Thalliumoxydul bestimmt. Da aber damals die Lösungswärme des Thalliumchlorürs nicht bekannt war, konnte ich nur das directe Resultat des Versuches angeben, es war 22170°, Versuch No. 370. In diesem Versuche war die Wassermenge für jedes Molekül Thalliumhydrat 13500 Grm., während sie im Versuch No. 778 7870 Grm. betrug. Unter der Voraussetzung, dass die entstandene Lösung in beiden Fällen gleich concentrirt war, was bei der gleichen Endtemperatur 19,850 und 19,625 der beiden Versuche No. 778 und 370 wahrscheinlich ist, müsste bei vollständiger Präcipitation eine um

$$0,0944 \cdot 10100 \cdot \frac{13500}{7870} = 1635^\circ$$

grössere Wärmetönung entstehen. Nun ist aber

$$22170 + 1635 = 23805^\circ,$$

welcher Werth ganz mit dem aus dem Versuch No. 778 abgeleiteten 23913° übereinstimmt. Es ist demnach im Mittel die Neutralisationswärme des Thalliumchlorürs

$$(TiOHAq, HClAq) = 23860^\circ \text{ völlige Präcipitation.}$$

Von dieser Wärmemenge rührt nun aber ein wesentlicher Theil von der Bildung des Niederschlages her; die

Grösse ist oben bestimmt, sie beträgt 10100°. Die Wärmetönung bei der Neutralisation des Thalliumoxyduls durch Chlorwasserstoffsäure, wenn sich kein Chlorür niederschlägt, ist demnach die Differenz der beiden Grössen, d. h.

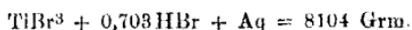
$$(TlOHAq, HClAq) = 13760^\circ \text{ ohne Präcipitation,}$$

und wir erhalten demnach ein für theoretische Anknüpfungen höchst wichtiges Resultat, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation des Thalliumoxyduls mit Chlorwasserstoffsäure derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden gleich ist, wenn alle Körper als Lösungen verwendet werden und auch nach der Reaction gelöst verbleiben.

Die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist demnach ganz identisch mit derjenigen der Alkalien, wenn alle reagirende und resultirende Körper als wässrige Lösungen auftreten; die Uebereinstimmung verschwindet aber vollständig, wenn man die Wärmetönungen der Reactionen zwischen den festen Körpern anstatt diejenigen der Lösungen derselben vergleicht. Es liegt hierin eine Bestätigung der oft von mir ausgesprochenen Meinung, dass die Körper in wässriger Lösung in einem vergleichbaren Zustande sich befinden, etwa analog demjenigen, welchen wir in anderen Beziehungen dem gasförmigen Zustande beilegen, dass aber beim Uebergange der Körper in den festen Zustand oft bedeutende Molekular-Wirkungen eintreten, durch welche die vorhandenen Uebereinstimmungen völlig verschwinden. Ich werde die Sache ausführlich in der nächsten Abhandlung besprechen.

16. Zur Bestimmung der Neutralisationswärme des Thalliums sesquioxids wurde eine Lösung von Thalliumbromid durch Natronlösung zersetzt. Zur Darstellung des Thalliumbromids wurde eine Lösung von Thalliumsulfat mittelst Natron und Bromoxydirt, das niedergeschlagene Trioxydhydrat ausgesüsst und alsdann

in Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Flüssigkeit wurde analysirt; sie hatte die Zusammensetzung



und enthielt demnach 7603 Grm. Wasser. Von dieser Lösung wurde in jedem Versuche $\frac{1}{18}$ Mol. oder 450,2 Grm. mit einer Natronlösung von der Concentration $\text{NaOH} + 100\text{H}_2\text{O}$ niedergeschlagen; von dieser wurde $\frac{1}{4}$ Mol. oder 460 Grm. für jeden Versuch verwendet, d. h. etwa 0,044 Mol. mehr als zur Zersetzung nöthig. Die Berechnung der Wärmetönung geschieht nach der Formel

$$R = 18(426(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b)),$$

indem die Natronlösung im unteren Behälter enthalten war.

(TlBr^3Aq , 3NaOHAq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
779	180,5	190,320	170,825	190,825	20358°
780	18,5	19,515	18,680	20,360	20340

Der Mittelwerth ist 20349°. Da nun für jedes Mol. zersetztes Thalliumbromid 3,703 Mol. Bromwasserstoffsäure mit Natron gesättigt worden sind, und da die dieser Reaction entsprechende Wärmetönung pr. Mol. 13750° beträgt, so wird die Neutralisationswärme des Thalliumbromids

$$3,703 \cdot 13750^\circ - 20349^\circ = 30567^\circ,$$

oder in abgerundeter Zahl

$$(\text{TlO}^3\text{H}^3, 3\text{HBrAq}) = 30570^\circ.$$

Ob das sich niederschlagende Oxyd der Formel TlO_3H_3 oder, wie es bei höherer Temperatur der Fall ist, der Formel TlO_2H entspricht, mag unentschieden sein.

Die Neutralisationswärme des Thalliumsesquioxids ist demnach verhältnissmässig ziemlich hoch; sie beträgt für jedes Mol. Bromwasserstoffsäure 10190°, während die Thonerde, welche von den Oxyden R_2O_3 die grösste Neutralisationswärme zeigt, nur 9320° entwickelt.

Da die Chlor- und die Bromwasserstoffsäure gleiche Neutralisationswärme zeigen, kann der oben gefundene Werth 30570° auch für die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure als gültig betrachtet werden.

Für die beiden Oxyde des Thalliums haben wir demnach folgende Neutralisationswärme gefunden.

$(2\text{TlOHAq}, \text{SO}^2\text{H}^2\text{Aq})$	= 31130°
$(\text{TlOHAq}, \text{NO}^2\text{HAq})$	= 18690
$(\text{TlOHAq}, \text{ClHAq})$	= 13760 ohne Präcipitation
$(\text{TlO}^2\text{H}^3, 3\text{BrHAq})$	= 30570.

c. Die Bildungswärme der beiden Oxyde des Thalliums.

17. Das Thallium gehört zu den wasserzersetzenden Metallen; es löst sich unter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Schwefelsäure; aber das Thallium steht ebenso wie das Blei an der niederen Grenze der hierher gehörenden Metalle, und der Process verläuft demnach nur langsam, obgleich rascher und bei niederer Temperatur beim Thallium als beim Blei. Da die Messung der Wärme stets genauer ausfällt, wenn die directe Lösung der Metalle in der Säure stattfinden kann, als wenn die Bestimmung in indirecter Art, z. B. Reduction eines gelösten Salzes durch Zink, gemacht wird, habe ich beim Thallium vorgezogen, das Metall direct in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, während diese Methode nicht beim Blei anwendbar ist. Die Säure hatte die Concentration $\text{SO}^2 + 50\text{H}^2\text{O}$, und ihr Molekül ist demnach 980 Grm. Das Metall wurde zu einem ganz dünnen Blech ausgehämert, an Platinblech befestigt und alsdann der Wirkung der Säure ausgesetzt. Die Temperatursteigerung ist äusserst gering, betrug nur etwa 0°,01, obgleich sich gegen 3 Grm. des Metalls im Laufe einiger Minuten löste, und es folgt schon daraus, dass die Bildungswärme des Thalliumsulphats der Zersetzungswärme des Wassers sehr nahe gleich ist. Die Lösung wurde in einem Platinakolben, dessen Wasserwerth 6 Grm. betrug, und der mit $\frac{1}{2}$ Mol. oder 490 Grm. Säure

von der angegebenen Concentration beschickt war, vollzogen. Das Gewicht des gelösten Metalls ist mit m bezeichnet, und die Berechnung der Wärmetönung für 1 Mol. gelöstes Thallium geschieht nach der Formel

$$R = \frac{408}{m} (t_b - t_a) (450 + \theta),$$

indem die Molekularwärme eines halben Mol. $\text{SO}^3 + 50\text{H}_2\text{O}$ gleich 450 ist (siehe meine Abhandlung IX in Pogg. Ann. 142, 367).

($\text{TI}^2, \text{SO}^3, \text{H}_2^{50}$)

No.	T	t_a	t_b	m	R
781	17 ^o ,7	17 ^o ,705	17 ^o ,720	2,89 Grm.	966 ^o
782	17,7	17,720	17,780	2,60 „	716

Das Mittel der beiden Versuche ist 840^o. Der sich entwickelnde Wasserstoff führt Wasserdampf mit sich fort, dessen Bildung für jedes Molekül Wasserstoff 220^o verbraucht hat (vergl. Abhandlung XVI, § 2); die wahre Wärmetönung ist demnach 1060^o. Wird zu dieser Grösse die zur Zersetzung von 1 Mol. Wasser nöthige Wärmemenge 68360^o addirt, so erhalten wir

$$(\text{TI}^2, \text{O}, n\text{SO}^3, \text{H}_2^{50}) = 69420^{\circ}.$$

Dieser Werth kann nun aus folgenden Gliedern zusammengesetzt gedacht werden:

$$\begin{aligned} 69420^{\circ} &= (\text{SO}^3, \text{H}_2^{50}, \text{Aq}) + (\text{TI}^2, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) - (\text{TI}^2\text{SO}^4, \text{Aq}) \\ 69420^{\circ} &= \quad 630^{\circ} \quad + \quad x \quad + \quad 8280^{\circ} \\ &\quad + (\text{TI}^2\text{SO}^4, (1-n)\text{SO}^3\text{H}_2^{50}) \\ &\quad - \quad 9780^{\circ} \end{aligned}$$

Die untergesetzten Werthe gelten für Aq gleich 400 Mol. H_2O . Den letzten Werth, — 9780^o, habe ich durch einen directen Versuch, d. h. durch Lösung von krystallisirtem Thalliumsulphat in einem grossen Ueberschuss der Säure $\text{SO}^3 + 50\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Es zeigt diese Grösse, dass das Thalliumsulphat, ebenso wie die Sulphate der übrigen Metalle, durch Versetzung der Lösung desselben

mit verdünnter Schwefelsäure Wärme absorbirt (vgl. Pogg. Ann. 138, 499); im vorliegenden Falle würde sie 1500° betragen. Aus den oben angegebenen Werthen findet man x oder

$$(Tl^2, O, SO^3Aq) = 70290^\circ$$

als Bildungswärme des Thalliumsulphats in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Schwefelsäure. Wird von dieser Grösse die Neutralisationswärme des Thalliumsulphats 31130° abgezogen, so resultirt

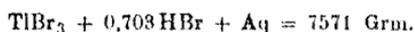
$$(Tl^2, O, Aq) = 39160^\circ$$

als Oxydationswärme des Thalliums in wässriger Lösung. Da nun die Lösungswärme des Anhydrids, des Hydrats, des Sulphats und Nitrats, und ebenfalls die Neutralisationswärme bekannt ist, berechnen sich leicht in bekannter Weise folgende Werthe:

Krystallisirte Körper	{	(Tl^2, O)	= 42240°	Anhydrid
		(Tl, O, H)	= 58915	Hydrat
		(Tl, O, NO^2)	= 60140	Nitrat
		(Tl^2, O^2, SO^2)	= 149900	Sulphat
Lösungen	{	(Tl^2, O, Aq)	= 39160	
		(Tl, O, H, Aq)	= 53760	
		(Tl^2, O, N^2O^6Aq)	= 66540	
		(Tl^2, O, SO^3Aq)	= 70290	

Ich werde unten diese Werthe näher besprechen; hier mache ich nur darauf aufmerksam, dass die Verbrennungswärme des Thalliums nur gering ist, nämlich 42240°, ebenso gross wie diejenige des Quecksilberoxyduls und Kupferoxyduls, welche dem Thalliumoxydul analog zusammengesetzt ist.

18. Die Bildungswärme des Thalliumsesequi- oxyds wurde in folgender Art gemessen. Eine Lösung von Thalliumtribromid mit etwas überschüssiger Bromwasserstoffsäure wurde mit wässriger schwefliger Säure zu Bromür reducirt. Die Thalliumbromidlösung war dieselbe, welche oben zur Messung der Neutralisationswärme dieses Oxyds benutzt wurde, nämlich



Die Lösung der schwefligen Säure hatte die Concentration

$$\text{SO}^2\text{Aq} = 3512 \text{ Grm.}$$

Für jeden Versuch wurden 450 Grm. wässriger schwefliger Säure und 450,2 Grm. oder $\frac{1}{18}$ Mol. der Thalliumbromidlösung benutzt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm., und die Formel für die Berechnung ist, indem die schweflige Säure im oberen Behälter enthalten war,

$$R = 10(441,8(t_c - t_a) + 434(t_c - t_b)).$$

Es war demnach ein Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden und die Reaction verlief sehr glatt; es bildet sich Schwefelsäure und schlägt sich Thalliumbromür nieder.

(TlBr³Aq, SO²Aq)

No.	T	t _a	t _b	t _c	R
783	19 ^o ,1	18 ^o ,920	17 ^o ,950	20 ^o ,800	37188 ^c
784	19,1	19,035	17,925	20,840	37116

Das Mittel der beiden Versuche ist 37150^c. Die Reaction lässt sich folgendermaassen zergliedern:

$$37150^c = \begin{cases} - (\text{Tl. Br}^3, \text{Aq}) + (\text{Tl, Br}) & = 68360^c \text{ Versuch No. 505 ff.} \\ - (\text{H}^2, \text{O}) & = 56760 \text{ „ „ 490 ff.} \\ + 2(\text{H, Br, Aq}) & = 63630 \text{ „ „ 526 ff.} \\ + (\text{SO}^2\text{Aq, O}) & \end{cases}$$

woraus dann resultirt

$$(\text{Tl, Br}^3, \text{Aq}) - (\text{Tl, Br}) = 14880^c;$$

d. h. wenn Thalliumbromür in Wasser unter Mitwirkung von Brom gelöst wird, wodurch sich Thalliumtribromid bildet, so ist die Wärmetönung pr. Molekül 14880^c.

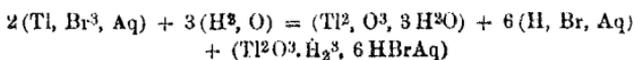
Da ich unter § 19 die Bildungswärme des Thalliumbromürs bestimmt habe, sie beträgt

$$(\text{Tl, Br}) = 41295^c,$$

wird die Bildungswärme des wässrigen Thalliumbromids

$$(\text{Tl}, \text{Br}^3, \text{Aq}) = 56175^\circ.$$

Da nun ferner



und die letzte Grösse, d. h. die Neutralisationswärme des Thalliumbromids, oben § 16, gleich 2.30570° gefunden ist, wird

$$(\text{Tl}^2, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}) = 86010^\circ;$$

d. h. die Bildungswärme des Thalliums sesquioxhydrats beträgt pro Molekül 86010° , wenn es aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet wird.

Die Oxydation von Thalliumoxydul zu Sesquioxyd ist demnach von starker Wärmeentwicklung begleitet, wie es aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

(Tl^2, O)	$= 42240^\circ$	} Bildungswärme des Oxydul-anhydrids, des Oxydulhydrats und des Sesquioxhydrats.
$(\text{Tl}^2, \text{O}, \text{H}^2\text{O})$	$= 45470$	
$(\text{Tl}^2, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O})$	$= 86010$	
$(\text{Tl}^2\text{O}, \text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O})$	$= 43770$	} Oxydationswärme beim Uebergang des Oxyduls als Anhydrid, Hydrat oder wässrige Lösung zu Sesquioxhydrat.
$(\text{TlOH}, \text{O}, \text{H}^2\text{O})$	$= 20270$	
$(\text{TlOHAq}, \text{O})$	$= 23425$	

Das Oxydul oxydirt sich bekanntlich sehr leicht, und die Aufnahme der zwei Sauerstoffatome ist etwa von derselben Wärmeentwicklung begleitet, wie diejenige, welche der Bildung des Oxyduls entspricht.

d. Die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodthalliums.

19. Schon oben habe ich die nöthigen Versuche mitgetheilt, welche zur Feststellung der Bildungswärme des Thalliumchlorürs nothwendig sind. Es wurde gefunden, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation von 1 Mol. Thalliumoxydulhydrat durch Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung, wenn das gebildete Chlorür sich völlig aus der Lösung niederschlägt, 23860° beträgt, d. h.

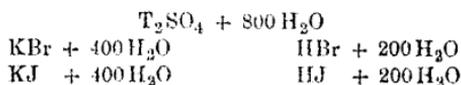
$$(\text{TlOHAq}, \text{HClAq}) = 23860^\circ \text{ völlige Präcipitation.}$$

Nun ist aber

$(\text{TlOHAq}, \text{HClAq}) = (\text{Tl}, \text{Cl}) + (\text{H}^2, \text{O}) - (\text{Tl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq})$;
da alle übrigen Glieder dieser Gleichung bekannt sind,
findet man das unbekannte Glied

$$(\text{Tl}, \text{Cl}) = 48580^\circ.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung des Thalliumbromürs und Jodürs wurde durch Zersetzung des Sulphats theils durch Brom- und Jodkalium, theils durch Brom- und Jodwasserstoffsäure bestimmt. Die Lösungen hatten folgende Concentration:



In den zwei ersten Versuchen wurde $\frac{1}{30}$, in den zwei letzten $\frac{1}{24}$ Mol. Thalliumsulphat und eine äquivalente Menge der Brom- oder Jodverbindung benutzt; dieser Bruchtheil ist in den Tafeln mit n bezeichnet. Die Wassermenge der beiden Behälter ist mit a und b bezeichnet; der Wasserwerth des Calorimeters betrug 8 Grm. Die Berechnung der Wärmetönung pro Mol. Thalliumsulphat geschieht nach der Formel

$$R = \frac{1}{n} (a(tc - ta) + (b + 8)(tc - tb)).$$

$(\text{Tl}^2\text{SO}^4\text{Aq}, 2\text{QAq})$

No.	Q	a	b	T	t_a	t_b	t_c	$\frac{1}{n}$	R
785	KJ	400	400	17,9	18,010	17,515	18,985	36	35576°
786	KBr	400	400	17,9	17,390	17,480	18,390	36	27778
787	HBr	300	600	19,0	18,365	18,600	19,615	24	23808
788	HJ	300	600	19,0	19,090	18,527	20,200	24	32400

Aus diesen Resultaten berechnet man leicht in bekannter Art die Wärmetönung bei der Bildung des Bromürs und Jodürs; ich gebe die Berechnung unten in schematischer Form.

Reaction.	Y = Br		Y = J	
R	27778°	23808°	35576°	32400°
(Tl ² , O, SO ³ Aq)	70290	70290	70290	70290
2(K, Y, Aq)	180460		150040	
2(H, Y, Aq)		56760		26340
	278528°	150858°	255906°	129030°
(K ² , O, SO ³ Aq)	195850		195850	
(H ² , O)		68360		68360
2(Tl, Y)	82678°	82498°	60056°	60670°

Die Bildungswärme von 2 Mol. TlBr ist demnach 82590°, diejenige von 2 Mol. TlJ 60360°, wenn wir die Mittelwerthe der beiden Bestimmungen nehmen.

Als Bildungswärme der Thalliumhaloide haben wir dann folgende Werthe:

$$(Tl, Cl) = 48580°$$

$$(Tl, Br) = 41295$$

$$(Tl, J) = 30180$$

Aus diesen Zahlen leitet sich in bekannter Weise die Wärmetönung ab, welche bei der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf eine Thalliumoxydullösung entsteht, wenn eine völlige Präcipitation des Haloids stattfindet, nämlich

$$(TlOHAq, HClAq) = 23860°$$

$$(TlOHAq, HBrAq) = 27510$$

$$(TlOHAq, HJAq) = 31610$$

In gleicher Weise würde man für die Reaction der gasförmigen Wasserstoffsäuren auf wasserfreies Thalliumoxydul folgende Wärmetönungen finden:

$$(Tl²O, 2HCl) = 79280°$$

$$(Tl²O, 2HBr) = 91820$$

$$(Tl²O, 2HJ) = 98560$$

20. Wir fanden oben § 18 für die Bildungswärme des Thalliumtribromids in wässriger Lösung den Werth

$$(Tl, Br³, Aq) = 56175°.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure gleich derjenigen der Chlor- und Jodwasserstoffsäure gesetzt werden kann, was sehr wahrscheinlich der Fall ist, würde die Bildungswärme der entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen sich berechnen lassen, indem wir dann für alle 3 Säuren die Neutralisationswärme gleich 30570° setzen, siehe § 16. Man würde dann folgende Werthe finden:

$$(\text{Tl}, \text{Cl}^3, \text{Aq}) = 89000^\circ \text{ Berechnung}$$

$$(\text{Tl}, \text{Br}^3, \text{Aq}) = 56180 \text{ Versuch}$$

$$(\text{Tl}, \text{J}^3, \text{Aq}) = 10550 \text{ Berechnung}$$

Bekanntlich zersetzt sich das Thalliumtrijodid ebenso, wie Eisenjodid und Kupferjodid in wässriger Lösung, was aus den gefundenen Zahlen sich leicht erklärt; denn die Bildungswärme von einem Mol. TlCl ist um 19630° grösser als diejenige des Trijodids, und es trennt sich demnach 1 Mol. Jod aus dieser Verbindung unter starker Wärmeentwicklung ab. Beim Bromid und Chlorid kann nach den erhaltenen Zahlen diese Reaction nicht stattfinden.

e. Zusammenstellung der Resultate.

21. Die durch die vorliegende Untersuchung erreichten Zahlenwerthe habe ich unten tabellarisch zusammengestellt; ich werde sie hier mit einigen Worten begleiten.

Die Affinität des Thalliums zum Sauerstoff ist verhältnissmässig gering, etwa gleich derjenigen des Quecksilbers und des Kupfers in dem Oxydul. Wenn diese drei Metalle durch Aufnahme von Sauerstoff in Oxydul übergehen, beträgt die Wärmeentwicklung bezugsweise 42240 , 42200 und 40810° , während das Blei, welches unter den anderen Metallen dem Thallium am nächsten steht, für die Bildung von PbO eine Wärmeentwicklung von 50300° zeigt.

Mit der Aufnahme des einen Atomes Sauerstoff ist die Affinität des Thalliums bei Weitem nicht befriedigt; das Oxydul nimmt begierig noch 2 Atome Sauerstoff auf,

und zwar unter einer Wärmeentwicklung, die etwa ebenso gross ist, wie bei der Bildung des Oxyduls.

Es folgt aus diesen Zahlen im Vergleich mit der Affinität der Bestandtheile des Wassers, 68360°, dass Thallium nicht das Wasser ohne fremde Hülfe zu zersetzen vermag; dagegen nimmt es mit Begierde den im Wasser gelösten Sauerstoff auf, wodurch die Oberfläche des Metalls sich im lufthaltigen Wasser rein metallisch erhält.

Unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure löst sich aber das Thallium mit Wasserstoffentwicklung, während ein solches Phänomen nicht beim Kupfer und Quecksilber beobachtet wird. Die Ursache dieses Unterschiedes ist die hohe Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls, die für wässrige Lösungen derjenigen der Alkalien gleich ist. Die Summe der beiden Wärmeentwickelungen, welche der Bildung des Oxyduls und der Neutralisation desselben entspricht, beträgt aber nur 70290° für die Bildung eines Moleküls in Wasser gelösten Thalliumsulphats, während die zur Sauerstoffabgabe nöthige Zersetzung des Wassers 68360° in Anspruch nimmt. Die Lösung des Thalliums in verdünnter Schwefelsäure ist demnach von einer sehr geringen Wärmeentwicklung begleitet und kann deshalb nur sehr langsam stattfinden.

Das wahre Lösungsmittel für Thallium ist die Salpetersäure; aber hier ist die Reaction eine andere; es zersetzt sich die Säure unter Sauerstoffabgabe, und diese Zersetzung nimmt eine weit geringere Arbeitsmenge in Anspruch als die Zersetzung des Wassers. Wenn das Zersetzungsprodukt NO ist, dann entspricht nach meinen Untersuchungen der ein Atom Sauerstoff liefernden Zersetzung nur 24300°, während eine äquivalente Zersetzung des Wassers 68360° verlangt. Die Reaction verläuft deshalb im ersten Falle mit einer weit grösseren Energie und mit einer Wärmeentwicklung, die etwa 66540 — 24300 = 42340° entspricht, während sie für die Lösung des Metalls in Schwefelsäure nur etwa 70290 — 68360 = 1930° beträgt.

22. Die Affinität des Thalliumoxyduls zum Wasser ist nur gering, denn 1 Mol. desselben entwickelt nur 3230° bei seiner Hydratbildung; auch löst sowohl das Anhydrid als das Hydrat sich in Wasser mit Wärmeabsorption, während die übrigen in Wasser löslichen Basen sich unter Wärmeentwicklung lösen. Da das Thalliumoxydul sich einerseits den Alkalien, andererseits den in Wasser unlöslichen Metalloxyden durch viele Eigenschaften anschliesst, so bildet die Lösungswärme des Thalliumoxyduls eine wichtige Thatsache zur Beurtheilung verschiedener Phänomene der letztgenannten Oxyde, wie ich es nächstens besprechen werde.

Das Nitrat, das Sulphat und das Chlorür des Thalliums lösen sich in Wasser mit bedeutender Wärmeabsorption, die weit grösser ist, als wir sie bei ähnlichen Salzen anderer Metalle, selbst Salzen des Kaliums, beobachten. Besonders hoch ist die Wärmeabsorption beim Lösen von Thalliumchlorür in Wasser, sie beträgt für 1 Aeq. — 10100° , um fast 6000° mehr als diejenige des Chlorkalium.

23. Die wässrige Lösung des Thalliumoxyduls verhält sich ganz der Lösung eines Alkalis analog; die Neutralisationswärme derselben ist für Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ganz gleich derjenigen der Kali-, Natron- und Lithionlösungen, ein Phänomen, das ebenfalls eine ganz besondere Aufmerksamkeit verdient, wie ich es in der folgenden Abhandlung besprechen werde.

Für die Chlorwasserstoffsäure gilt diese Uebereinstimmung nur, wenn das gebildete Thalliumchlorür sich nicht aus der Lösung abscheidet; ist dieses aber der Fall, so tritt selbstverständlich eine weit grössere Wärmetönung hervor, weil alsdann die bedeutende Lösungswärme desselben sich hinzuaddirt.

Die Thalliumsalze haben einerseits mit den Alkalisalzen, andererseits mit den Salzen des Bleies und Silbers

das Verhalten gemeinschaftlich, dass sowohl das Sulphat und Nitrat, wie das Chlorür wasserfrei sind.

Auch das Thalliums sesquioxyd zeigt sich als eine starke Basis, dessen Neutralisationswärme selbst derjenigen der Thonerde, welche von den Oxyden R_2O_3 die höchste Neutralisationswärme besitzt, überschreitet; aber sie ist doch geringer als diejenige der Oxyde des Lanthan, Cerium, Didym und Yttrium, insofern man diesen Basen die Formel R_2O_3 beilegen möchte (vgl. Ber. Berl. chem. Ges. 7, 32).

24. Zum Chlor, Brom und Jod zeigt das Thallium eine grosse Affinität. Die Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Thalliumchlorürs ist für 1 Mol. Chlor 97160° , d. h. eben so hoch wie diejenige, welche die Bildung eines Moleküls wasserfreien Zinkchlorids begleitet oder 97210 (Abhandl. XVIII, dieses Journ. II, 414). Dagegen zeigt die Bildungswärme dieser Chloride in wässriger Lösung einen bedeutenden Unterschied; es löst sich nämlich das Zinkchlorid in Wasser unter Wärmeentwicklung, die für 1 Mol. 15630° beträgt, eine äquivalente Menge oder 2 Mol. Thalliumchlorür, dagegen mit Wärmeabsorption, die -20200° beträgt. Während die Bildungswärme des Zinkchlorids in wässriger Lösung demnach 112840° beträgt, ist sie für eine äquivalente Menge Thalliumchlorür nur 76960° , und die Zersetzung der Thalliumlösung durch Zink findet demnach mit bedeutender Wärmeentwicklung statt.

25. Die unten folgenden Angaben der Wärmetönungen des Thalliums beziehen sich alle auf das Atom $Tl = 204$, und gelten für mittlere Temperatur, etwa 18° .

Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde, der Haloidverbindungen, des Nitrats und des Sulphats des Thalliums.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Tl ² , O)	42240°	Metall und Sauerstoff.
(Tl ² , O, H ² O)	45470	Metall, Sauerstoff und Wasser.
(Tl ² , O ³ , 3 H ² O)	86010	
(Tl, Cl)	48580	Metall, Chlor, Brom und Jod.
(Tl, Br)	41295	
(Tl, J)	30180	
(Tl, O, H)	56915	Metall, Sauerstoff u. Wasserst.
(Tl, O, NO ²)	60140	Metall, Sauerst. u. gasförmige Untersalpetersäure od. schwefel- lige Säure.
(Tl ² , O ² , SO ²)	149900	
(Tl ² O, H ² O)	3230	Hydratbildung.

Wärmetönung bei der Bildung der Thalliumverbindungen in wässriger Lösung.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Tl, O, H, Aq)	53760°	Es bildet sich Oxydul als wässrige Lösung.
(Tl ² , O, Aq)	39160	
(Tl ² , O, N ² O ⁵ Aq)	66540	Die Salze werden aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure gebildet.
(Tl ² , O, SO ³ Aq)	70290	
(Tl, Cl, Aq)	38480	Es bildet sich eine Lösung der Haloidverbindung aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und Wasser.
(Tl, Cl ³ , Aq)	89000	
(Tl, Br ³ , Aq)	56180	
(Tl, J ³ , Aq)	10550	

Wärmetönung bei der Oxydation von Thalliumoxydul zu Thalliumoxydhydrat.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
($Tl^2O, O^c, 3H^2O$)	43770°	Anhydrid
($TlOH, O, H^2O$)	20270	Hydrat
($TlOHAq, O$)	23425	Oxydation der wässr. Lösung.

wird durch Sauerstoff und Wasser zu Oxydhydrat.

Neutralisationswärme der Oxyde des Thalliums.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
($2TlOHAq, H^2SO^4Aq$)	31130°	} Wenn kein Chlorür sich niederschlägt. } Derselbe Werth wird für Chlorwasserstoffs. gelten.
($TlOHAq, HNO^3Aq$)	13690	
($TlOHAq, HClAq$)	13760	
($TlO^3H^3, 3HBrAq$)	30570	

Wärmetönung bei der Reaction der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
($TlOHAq, HClAq$)	23860°	($Tl^2O, 2HJAq$)	60140°
($TlOHAq, HBrAq$)	27510	($Tl^2O, 2HCl$)	79280
($TlOHAq, HJAq$)	31610	($Tl^2O, 2HBr$)	91820
($Tl^2O, 2HClAq$)	44640	($Tl^2O, 2HJ$)	98560
($Tl^2O, 2HBrAq$)	51940		

Die gebildete Haloidverbindung ist in diesen Reactionen als aus der Flüssigkeit vollständig präcipitirt angenommen.

Lösungswärme der Thalliumverbindungen.

Reaction.	Wärme- tönung.
(Tl ² O, Aq)	— 3080°
(TlOH, Aq)	— 3155
(TlNO ³ , Aq)	— 9970
(Tl ² SO ⁴ , Aq)	— 8280
(TlCl, Aq)	— 10100

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1875.

Ueber die Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure und einige andere antiseptische Mittel;

von

Ed. Schaer.

Nachdem die Salicylsäure, Dank den werthvollen Untersuchungen und überraschenden Beobachtungen des Herrn Prof. Kolbe, schon angefangen hat, ihre eigenthümlichen Wirkungen innerhalb der praktischen Medicin zu entfalten, und auch in dieser Richtung bereits sehr bemerkenswerthe günstige Resultate vorliegen, ist wohl jede Erfahrung von einigem Interesse, welche die Kenntniss der Wirkungen dieser Verbindung, namentlich nach physiologisch-chemischer Seite hin, zu vervollständigen vermag.

In gleicher Weise wie die nahen Beziehungen der Salicylsäure zum Phenol (acidum phenylicum s. carbolicum der Medicin u. Pharmacie) zunächst zur Vermuthung antiseptischer Wirkungen derselben geführt hatten, veranlassten mich frühere Beobachtungen über den Einfluss der Carbol-säure auf verschiedene Fermentmateria zu einigen vergleichenden Versuchen mit Salicylsäure. Bei einer Anzahl

chemischer Versuchsreihen, welche seiner Zeit behufs Bestätigung und Erweiterung der Schönbein'schen Arbeiten über Fermentmaterien angestellt und in der Zeitschrift für Biologie (6, 467 u. f.) mitgetheilt worden waren, hatte sich gezeigt, dass während nach Schönbein die Blausäure schon in äusserst geringen Mengen sämtliche Fermentkörper, sowohl organisirte als nicht organisirte, mit wenigen Ausnahmen in sehr charakteristischer Weise, d. h. nur für die Dauer des Contactes mit denselben, beeinflusst und dabei sowohl deren specifische als allgemein chemische Eigenschaften aufhebt oder energisch abschwächt, andererseits das Phenol und alle diejenigen Fermente, die in Form mikroskopischer Organismen — welches auch hierbei die Theorie der Gährung oder Fermentwirkung sein möge — wirksam gedacht werden und daher als „organisirte Fermente“ gelten dürfen, namentlich in ihren specifischen Zersetzungswirkungen, aber auch in gewissen allgemeinen Merkmalen wesentlich alterirt, während dagegen durch dieses Agens die Gruppe der „nicht organisirten“ Fermente, die nicht in protoplasmatischer Form, sondern als lösliche Bestandtheile pflanzlicher Zellen oder thierischer Secrete auftreten, sowohl in ihren specifischen Wirkungen, als auch in ihren generellen chemischen Eigenschaften entweder nicht oder viel schwächer verändert werden.

So wird unter Anderem durch Carbonsäure in solchen Verdünnungen, in welchen sie sowohl die Alkoholgährung durch die verschiedenen Saccharomyasarten als auch mannigfache andere durch kleinste Organismen (Hyphomyeten und Bacterien) bewirkte Gährungs- und Zersetzungserscheinungen sicher und sehr deutlich aufhebt, das specifische Fermentvermögen der Diastase nicht alterirt, namentlich aber das nach Schönbein's Angaben allen fermentartigen Materien in mehr oder weniger hohem Grade zukommende doppelte Vermögen¹⁾ der Katalyse des

¹⁾ Hinsichtlich dieser Fermenteigenschaften möge auf die eingehenden Abhandlungen Schönbein's in früheren Jahrgängen dieses Journals und ausserdem auf eine diese Frage specieller berührende Mit-

Wasserstoffsperoxydes und der „Ozonübertragung“ entweder gar nicht oder nur unmerklich abgeschwächt, so dass beispielsweise der concentrirte Auszug frischen Malzes, der schon durch kleinste Mengen Blausäure sowohl die saccharificirende Wirkung als bes. die eben genannten beiden chemischen Eigenschaften wesentlich verliert, auch durch sehr merklichen Zusatz von Phenol weder nach der einen, noch nach der anderen Richtung gehemmt wird. In ganz analoger Weise verhält sich die Carbonsäure anderen nicht organisirten Fermenten gegenüber, unter welchen hier die Synaptase, sowie das Diastase ähnliche Ferment des Speichels und die selbst in frischer Milch vorkommende, durch stark „ozonübertragendes“ Vermögen charakterisirte Fermentmaterie genannt werden mögen. Immerhin muss hierbei bemerkt werden, dass in Folge der coagulirenden Wirkung der Carbonsäure auf viele albuminöse Körper die besagten Fermenteigenschaften bei einer stärkeren Concentration der Carbonsäure oftmals deutliche Abschwächung zu erfahren scheinen, welche jedoch, so weit meine Beobachtungen gehen, vorzüglich der Einwirkung des Phenols auf die neben den Fermenten in deren Lösungen meist vorhandenen Proteinstoffe zuzuschreiben ist, insofern letztere, bei rascher und vollständiger Gerinnung, auf physikalischem Wege, durch mechanische Einhüllung die Fermentwirkung zu beeinträchtigen vermögen. Ausserdem bleibt zu erinnern, dass das Phenol in gewissen Concentrationen auch eine Anzahl löslicher Fermente, deren Verwandtschaft mit Proteinsubstanzen längst bekannt ist, zur Gerinnung bringt, wenn gleich bei Verdünnungen, in denen eine coagulirende Wirkung nicht mehr hervortritt, meistens noch äusserst deutliche, oft energische hemmende Einflüsse der Carbonsäure auf die Wachsthumerscheinungen und Fermenteigenschaften der gährungserregenden Organismen zu constatiren sind. --

theilung: „Das Wasserstoffsperoxyd und seine Beziehungen zu den Fermenten (Wittstein's V. J. S. f. prakt. Pharm. 1869, III, IV) hingewiesen werden.

Nachdem in neuerer und neuester Zeit durch die Forschungen von C. Binz einerseits das Chinin, andererseits durch Kolbe's wichtige Beobachtungen die Salicylsäure als eminent antiseptische Mittel bekannt geworden und von verschiedener Seite die Wirkungen dieser Agentien auf die sogenannten morphotischen, d. h. organisirten Gährungs- und Fäulnisserreger bestätigt worden waren, musste sich behufs näherer Erkenntniss des Wesens der Chinin- oder Salicylsäurewirkung sofort die Frage aufdrängen, in welcher Weise und in welchem Maasse sowohl die specifischen als die allgemein-chemischen Eigenschaften nicht organisirter Fermentmaterien durch jene beiden Substanzen beeinflusst werden, welche bei medicinischer Anwendung offenbar nicht allein mit organisirten Fermenten, resp. Gährung oder Zersetzung erregenden Organismen, sondern auch mit einer Reihe dem Organismus normal angehörender, in verschiedenen Säften gelöster Fermente von besonderer physiologischer Bedeutung zusammentreffen müssen.

Hinsichtlich des Verhaltens des Chinins zur Wirkung von Emulsin auf Amygdalin und andere Glycoside, sowie zu dem zuckerbildenden Vermögen der Diastase ist bereits von Binz nachgewiesen worden, dass die Chininsalze in Bezug auf diese Fermentwirkungen nicht oder kaum bemerkbar hemmend einwirken. Ich kann diese Beobachtungen nur bestätigen und noch hinzufügen, dass die früher erwähnten, den Fermentkörpern in besonders charakteristischem Maasse zukommenden Eigenschaften der Zerlegung des Wasserstoffsperoxydes und der Ozonübertragung (Veränderung und Erhöhung der Reactionsfähigkeit des Wasserstoffsperoxyds) durch lösliche Chininsalze weder bei dem pflanzlichen noch thierischen diastatischen Ferment (Malzauszug oder Speichel) aufgehoben werden, während Hefezellen und anderweitige niedere Pilzformen durch Contact mit Chininsalz nicht allein in den Gährungswirkungen, sondern auch im Verhalten zu Wasserstoffsperoxyd und zu Nitraten modificirt werden.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich nun, wenn meine Beobachtungen mich nicht täuschen, die Salicylsäure zu

den wichtigsten nicht organisirten Fermenten, obwohl hier die eminent coagulirende Wirkung der Säure auf manche albuminöse Materien in vielen Fällen die Fermentwirkungen wenn auch nicht aufzuheben, doch zu hemmen scheint. So findet sich bereits in den Mittheilungen von Kolbe die Notiz, dass bei Zusatz von Salicylsäure zu einem wässrigen Gemenge von Amygdalin und Synaptase oder zu angeriebenem Senfsaamen weder der Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl, noch ein solcher nach ätherischem Senföl auftrate. In der That scheint für den ersten Augenblick in den besagten Gemengen, wenn beispielsweise $\frac{1}{2}$ bis 1 Procent Salicylsäure beigelegt worden, die durch das Ferment bewirkte Spaltung des Amygdalins oder der Myronsäure aufgehoben oder auf ein Minimum reducirt zu sein; dennoch lässt sich mit den gegenwärtig bekannten feinen Reagentien auf Blausäure in dem salicylsäurehaltigen Gemisch eben so schnell wie in der Controlmischung Cyanwasserstoff nachweisen und auch Zucker constatiren; ebenso ist nach einiger Zeit in dem mit Salicylsäure versetzten Brei zerriebener Senfsaamen auf das Deutlichste die Entwicklung flüchtigen Senföles wahrzunehmen. Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse habe ich verschiedene Versuchsreihen in der Weise angestellt, dass mehrere Gläser mit einem Gemenge von entfetteten fein gestossenen bitteren Mandeln und der 10fachen Menge Wassers beschickt und darunter einzelne Gemenge mit $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ oder 1 Procent Salicylsäure versetzt wurden; in ganz analoger Weise wurden gleichzeitig Mischungen von gepulvertem schwarzem Senfsaamen mit Wasser, theilweise unter Zusatz von Salicylsäure, angefertigt und sämtliche Versuchsgefäße während 24 Stunden bei 15—20° verschlossen gehalten. Darauf hin erfolgte die Destillation der verschiedenen Gemische aus dem Salzwasserbade unter möglichster Einhaltung der gleichen Bedingungen und so, dass in annähernd gleicher Zeit je gleiche Mengen abdestillirt wurden. Die Prüfung der Destillate ergab für die ersteren Fälle (Fermentwirkung auf Amygdalin), dass bei Contact mit den angedeuteten Mengen Salicylsäure bei

nachheriger Destillation des Gemisches vollkommen eben so viel Blausäure erhalten werden konnte (nach Liebig'scher Methode bestimmt), wie bei Abwesenheit von Salicylsäure. Etwas anders gestalteten sich die Ergebnisse bei den Senfgemischen, insofern bei vorherigem Contact mit Salicylsäure die Destillate einen merklich geringeren Gehalt an Schwefelcyanallyl zeigten, als die bloß wässrigen Mischungen; doch war in diesen Fällen der Gehalt an abgespaltenem Senföl stets ein sehr merklicher und bei einem Gehalt der Gemenge an $\frac{1}{10}$ % Salicylsäure keinerlei Abschwächung der Fermentwirkungen zu bemerken, während die Säure schon in dieser Verdünnung stark hemmend auf Gährungen durch Hefe und andere niedere Pilze einwirkt. Es ist hiernach wohl anzunehmen, dass die Salicylsäure zwar in stärkerer Lösung, auch einzelnen nicht organisirten Fermenten gegenüber, abschwächende Wirkung zu äussern, niemals aber so intensiv hemmende und störende Einflüsse aufzuweisen vermag, wie sie kleinsten Organismen gegenüber bei Sistirung verschiedener Gährungen zu beobachten sind.

Im Anschlusse an die eben angeführten Versuche möge noch die Beobachtung mitgetheilt werden, dass durch Salicylsäure weder bei dem Fermente des frischen Malzauszuges (Diastase), noch beim Speichelfermente die durch das Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd gegebenen Reactionen (Katalyse und „Ozonübertragung in Schönbein's Sinne“) verhindert oder merkbar geschwächt werden, während die chemischen Fermenteigenschaften der Hefe und analoger niedriger Pilzformen schon durch kürzeren Contact mit Phenol und Salicylsäure alterirt werden.

Bedarf es nun auch zur weiteren Aufhellung der in dieses Gebiet fallenden Fragen noch zahlreicher sorgfältiger Versuche, deren Anregung theilweise wesentlicher Zweck dieser Notizen sein soll, so dürfte dennoch schon jetzt der Schluss nicht ganz unbegründet erscheinen, dass antiseptische Materien aus der Gruppe der Carbonsäure, der Salicylsäure und auch des Chinins in ihren Wirkungen einerseits auf organisirte, andererseits auf nicht organisirte

Fermente, wenn auch nicht absolute, doch sehr bedeutende graduelle Verschiedenheit zeigen, welche sowohl auf physiologischem und medicinischem Gebiete, als auch für die Desinfectionsfragen von einigem Interesse sein mag. Es sei mir gestattet, einige allgemeine Betrachtungen über Fermentkörper, wie sich mir solche im Laufe meiner Versuche über Carbolsäure, Salicylsäure und Chininsalze ergaben, in denselben Worten wiederzugeben, die seiner Zeit den Schluss einer ausführlicheren Arbeit über diese Gegenstände bildeten:

„Was nun den eigentlichen Grund der Wirksamkeit des Phenols (und der Salicylsäure) als zersetzungswidriges Mittel betrifft, so glaube ich, so weit wenigstens meine Kenntniss und Beobachtung geht, an der vielfach vertretenen Ansicht festhalten zu müssen, dass das Phenol (und die Salicylsäure) entweder gewisse stickstoffhaltige Materien aus der Eiweissgruppe coagulirt oder überhaupt irgendwie verändert und so gegen Zersetzungen und Einfluss der Atmosphärentheile widerstandsfähig macht, oder aber durch Vernichtung der Lebensfähigkeit thierischer und pflanzlicher Keime wirkt; in diesem letzteren Falle mag ebenfalls eine Veränderung der Substanz jener niederen Organismen vorliegen; ich will aber hinzufügen, dass mir die pilzzerstörende Wirkung des Phenols (und ähnlich wirkender Stoffe) noch speciell auf einer bleibenden Veränderung der Fermentmaterien zu beruhen scheint, die ich als nie fehlenden Bestandtheil des Zellinhaltes niedrigster pflanzlicher und wohl auch thierischer Bildungen annehme. Jedenfalls scheint zwischen den „organisirten“ und „nicht organisirten“ Fermenten ungeachtet aller sonstigen Uebereinstimmung dennoch ein gewisser Unterschied in dem Verhalten zu Phenol (Salicylsäure und Chinin) zu bestehen; und ich will, um Missverständniss zu verhüten, noch beifügen, dass ich eine gewisse Classification der Fermente im Augenblicke noch als geboten erachte und dabei unter „nicht organisirten Fermenten“ Materien verstehe, die in höheren Thieren und Pflanzen höchst wahrscheinlich in löslicher und gelöster Form in verschiedenen Organen sich

finden, während als „organisirte Fermente“ nicht sowohl (nach bisherigem Sprachgebrauche) niedere Organismen des Pflanzen- und Thierreiches als solche zu verstehen sind, sondern vielmehr gewisse noch nicht isolirte (vermuthlich nie isolirbare) Körper, die in löslicher, viel wahrscheinlicher aber in „organisirter“, protoplasmatischer Form einen Bestandtheil jener mikroskopischen Bildungen ausmachen. Mögen aber die Fermentkörper der einen oder anderen Gruppe angehören, so haben sie doch das gemeinsame Kennzeichen, dass zur Entfaltung ihrer Thätigkeit stets Feuchtigkeit, eine bestimmte Temperatur und in manchen Fällen Sauerstoff gehört, und im Ferneren vermögen diese Materien auch bei Entziehung jener Bedingungen (bei Eintrocknung und Erkältung) ihre charakteristischen Eigenschaften — die Fähigkeit zu bestimmter chemischer Arbeit — zu bewahren, ein eigenthümliches Verhalten, mit dem nicht nur z. B. die hartnäckige Keimkraft vieler Pflanzensamen und Pilzsporen, sondern, wie ich glaube, auch manche Phänomene des sogenannten „latenten Lebens“ in niederen Thierklassen zusammenhängen, Erscheinungen, die, namentlich mit Rücksicht auf die Beziehungen mikroskopischer Organismen zu leicht übertragbaren, epidemisch auftretenden Krankheitsformen, mehr und mehr in den Bereich chemischer und physikalischer Untersuchung zu gelangen verdienen.“

Zürich, im Mai 1875.

Nachschrift.

Nachdem vorstehende Notizen schon abgefasst und an die Redaction dieser Zeitschrift abgegangen waren, wurden anlässlich einiger weiterer Publicationen über Salicylsäure nochmals Versuche in der oben angedeuteten Richtung angestellt und hatte ich dabei Gelegenheit, die nicht unwichtige Thatsache zu constatiren, dass die besprochenen Versuche über den Einfluss der Salicylsäure auf die Amygdalinspaltung durch Ferment wesentlich ver-

durch Salicyls. u. einige andere antiseptische Mittel. 131

schieden verlaufen, je nach der Art der Anstellung des Experimentes. Vermischt man nämlich, wie ich es in meiner Versuchsreihe gethan habe, die Salicylsäure in Substanz, d. h. als feines Pulver mit den zu einem Brei zerriebenen bitteren Mandeln und verdünnt die Mischung mit weiterem Wasser bis zu gut scheinendem Volumen, beispielsweise bei 1 Gramm Salicylsäure auf 100 oder 200 Gramme, so treten die oben erörterten Erscheinungen ein, d. h. die Fermentwirkung wird nur unwesentlich gehemmt, die coagulirende Wirkung der Salicylsäure auf das Emulsin erfolgt nur allmählich, und nach einer gewissen Zeit ist, soweit wenigstens in diesem Falle die Destillation und Bestimmung der Blausäure im Destillat als Beweis anerkannt wird, in der Salicylsäuremischung wie in der Controlmischung sehr annähernd, gleich viel Amygdalin gespalten.

Wird andererseits statt der bitteren Mandeln eine wässrige Amygdalinlösung (z. B. 1:50) verwendet, dieselbe mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Salicylsäure zu gleichen Theilen vermischt und dieser Lösung nun eine passende Menge, beispielsweise 10% einer Emulsion aus süßen Mandeln, zugesetzt, so wird sofort energische Gerinnung des Emulsins beobachtet (in Folge deren die Flüssigkeit durch gleichzeitige Abscheidung der suspendirten Fetttröpfchen im Gegensatze zu dem Controlgemenge sich sehr bald klärt) und die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin erscheint nun allerdings so bedeutend verlangsamt, dass nach den ersten Minuten kein deutlicher Blausäure- und Bittermandelölgeruch in der Salicylsäuremischung zu beobachten ist, während die Controlflüssigkeit nach derselben Zeit in intensiver Weise die Spaltungsproducte des Amygdalins verräth. Dasselbe Resultat zeigt sich, wenn neben der Geruchsprüfung, die in diesem Falle nahezu die empfindlichste ist, noch chemische Reactionen vorgenommen werden. Dass aber ungeachtet dieser scheinbaren Hemmung der Fermentwirkung letztere nur der Zeitdauer nach, nicht aber essentiell modificirt wird, erhellt daraus, dass schon nach 12, weit mehr noch nach 20—24 Stunden

nur ein sehr geringer, leicht zu vernachlässigender Unterschied in den Blausäurereactionen der einen wie der andern Mischung zu bemerken ist, um bei noch etwas längerem Stehen sich so zu verlieren, dass unsere Hilfsmittel ihn nicht mehr anzeigen. Wird nämlich zur Prüfung die hier mit Vortheil anzuwendende Guajak-Kupferprobe benutzt, so zeigt sowohl die salicylsäurehaltige als die normale Flüssigkeit keinen deutlich wahrnehmbaren Unterschied, sei es dass gleiche Mengen der Flüssigkeiten mit gleichen Mengen sehr verdünnter Kupferlösung und gleichen Mengen Guajakharzlösung versetzt und die entstehende Bläuung beobachtet wird, sei es dass wir in den überstehenden Raum der wohlverkorkten Versuchsflaschen, dessen Gehalt an Blausäuredampf nach physikalischen Gesetzen von dem Blausäuregehalt der in der Flasche enthaltenen Flüssigkeit abhängt, mit Kupferlösung benetzte Guajak-Papierstreifen einhängen. Bei diesen Reactionen ist es jedoch, falls die Salicylsäure, wie in dem ersteren Fall, in Contract mit dem gebläuten Guajakharze tritt, unbedingt nothwendig, die Färbungen sofort zu vergleichen, da in Folge der stark reducirenden Wirkung der Salicylsäure auf das blaue Guajakozonid, sehr bald eine allmähliche Entfärbung der betreffenden Flüssigkeit eintritt.

Vielleicht mag der Hinweis auf die bei diesen nicht unwichtigen Versuchen durch einen verschiedenen „modus procedendi“ veranlassten Verschiedenheiten im zeitlichen Verlaufe der Reaction, bei sehr annähernd gleichem Endergebnisse, etwas zur Beseitigung von Widersprüchen beitragen, die bei Untersuchung dieser Fragen von Seiten verschiedenster Forscher allzu leicht auftauchen dürften und wohl ohne Zweifel auf die Berührung des Fermentes bald mit schon gelöster, bald mit langsam und ungleichzeitig sich lösender Salicylsäure zurückzuführen sind.

Zürich, 1. Juli 1875.

Ed. S.

Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren;

von

Dr. Ernst von Meyer und Dr. H. Kolbe.

Im Anschluss an unsere früheren Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure¹⁾, bei denen einige theoretisch wie praktisch interessante Fragen theils unvollständig behandelt, theils gar nicht in Betracht gezogen sind, haben wir durch eine Reihe neuer Versuche festzustellen gesucht, in welchem Maasse die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure zunimmt, wenn dieselbe in einem gegebenen constanten Volumen einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung vermehrt wird.

Aus Neubauer's²⁾ mit Weinmost angestellten Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass die Menge der durch Salicylsäure getödteten Hefezellen der dem Most zugefügten Menge Salicylsäure direkt proportional ist. Unsere in ähnlicher Richtung angestellten Versuche haben indessen ergeben, dass eine solche Proportionalität nur innerhalb gewisser Grenzen Statt hat.

Zu den nachstehend beschriebenen Gährungsversuchen diente in der Regel eine 12procentige Traubenzuckerlösung (unter „Zuckerlösung“ ist immer eine solche von 12 Procent Zuckergehalt verstanden). Zu je einem Liter dieser Lösung wurden verschiedene Gewichtsmengen Salicylsäure (jedemal zuvor in wenig heissem Wasser gelöst) und verschiedene Mengen frischer Bierhefe hinzugefügt, um so bei der normalen Gährungstemperatur in dem Bd. 11, S. 10 beschriebenen Apparate die Menge Salicylsäure annähernd festzustellen, welche genügt, die Hefe gerade noch unwirksam zu machen, und so die Grenzen zu finden, mit

¹⁾ Dies Journ. [2] 10, 108 und 11, 9 ff.

²⁾ Dies Journ. [2] 11, 1 und 354.

deren Ueberschreitung in den Versuchsflüssigkeiten Gährung begann. — Diese Grenzwerte schwanken natürlich, obwohl nicht beträchtlich, in Folge der wechselnden ungleichen Beschaffenheit der Hefe, welche ein und derselben hiesigen Bierbrauerei entnommen sind, und welche wir, wie früher, der Güte des Hrn. Braumeisters Brünings verdanken.

Versuch 1. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 0,25 \text{ Grm. Salicylsäure} \end{array} \right.$

3 Grm. Hefe bewirkten in derselben eine schwache Gährung, eben so 2 Grm. Hefe, die der gleichen Versuchsflüssigkeit zugeetzt waren. Dagegen trat keine Gährung ein, als eine dritte Menge jener Lösung mit nur 1 Grm. Hefe vermischt war. — Der letzte Versuch wurde mit einer 6procentigen Zuckerlösung wiederholt. 1 Liter derselben mit 0,25 Grm. Salicylsäure und mit 1 Grm. Hefe versetzt zeigte keine Gährungserscheinung.

Demnach sind 0,25 Grm. Salicylsäure im Stande, 1 Grm. Bierhefe in einem Liter sowohl 12- wie auch 6procentiger Zuckerlösung zu tödten, aber nicht 2 Grm. davon unwirksam zu machen.

Versuch 2. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 0,4 \text{ Grm. Salicylsäure} \end{array} \right.$

Die Maximalmenge Hefe, welche jener Lösung zugesetzt werden konnte, ohne Gährung zu bewirken, welche also durch 0,4 Grm. Salicylsäure getödtet wurde, betrug in zwei Versuchen 4 Grm. Dagegen kam eine gleiche Zuckerlösung in schwache, aber deutlich wahrnehmbare Gährung, als ihr 5 Grm. Hefe zugefügt wurden.

Versuch 3. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \end{array} \right.$

Zusatz von 15 Grm. Hefe erzeugte sehr schwache Gährung, welche schon nach kürzester Zeit aufhörte, wogegen 20 Grm. derselben Hefe in einer gleichen Lösung lebhaftere Gährung hervorriefen. Die Grenze, bei welcher

0,5 Grm. Salicylsäure die Wirkung der Hefe gänzlich aufzuheben vermag, liegt demnach jedenfalls nahe unterhalb des ersteren Werthes (15 Grm. Hefe).

Versuch 4. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 0,6 \text{ Grm. Salicylsäure} \end{array} \right.$

25 Grm. Hefe erregten keine; 35 Grm. derselben Hefe ziemlich starke Gährung. Durch 0,6 Grm. Salicylsäure wird demnach eine zwischen beiden Grenzen liegende Hefemenge unwirksam gemacht.

Versuch 5. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 0,75 \text{ Grm. Salicylsäure} \end{array} \right.$

50 Grm. Hefe bewirkten keine Gährung, die Flüssigkeit blieb zwar trübe, doch fand Gasentwicklung absolut nicht Statt. Die gleiche Lösung wurde aber durch 60 Grm. Hefe in deutliche Gährung versetzt. — Eben so verhielt sich 0,75 Grm. Salicylsäure derselben Hefemenge gegenüber in einer 6procentigen Zuckerlösung.

Folgende Zusammenstellung der durch obige Versuche ermittelten Werthe veranschaulicht am besten die Verhältnisse der Mengen Salicylsäure und der Maximalmengen Hefe, die in 1 Liter Zuckerlösung durch jene unwirksam gemacht werden.

	A.	B.	C.
	Salicylsäure.	Hefe.	Quotient B : A.
Versuch 1.	0,25 Grm.	1 Grm.	4
Versuch 2.	0,40 „	4 „	10
Versuch 3.	0,50 „	15 „	30
Versuch 4.	0,60 „	ca. 30 „	50
Versuch 5.	0,75 „	ca. 55 „	75

Die unter C aufgeführten Werthe geben an, das Wievielfache der Hefe von dem Gewicht der vorhandenen Salicylsäure getödtet wird. Fände eine mit der Menge der letzteren direkt proportional zunehmende Wirkung auf die Hefe Statt, so würde man, ausgehend von dem Ver-

such 1, für die Columnne B die Verhältnisszahlen 1:1,6:2:2,4:3 berechnen, die sehr weit hinter den gefundenen Werthen zurückbleiben.

Versucht man die Verhältnisse zwischen den verschiedenen Mengen Salicylsäure und den durch sie getödteten Hefenmengen graphisch darzustellen, dadurch, dass man die Werthe unter A (x) (welchen man der Deutlichkeit wegen nicht zu kleine Dimensionen giebt) auf der Abscissen-, die unter B (y) auf der Ordinaten-Achse abträgt, so erhält man eine Curve, welche von $x = 0,4$ an fast genau den Lauf einer sehr steil ansteigenden geraden Linie nimmt, wogegen sie für geringere Werthe von x nach dem Nullpunkte hin sanft abfällt.

Aus den Versuchen 1 bis 5 geht also hervor, dass innerhalb gewisser Grenzen (0,4 — 0,75 Grm. Salicylsäure pro Liter Zuckerlösung) die Wirkung der Salicylsäure mit ihrer Menge rapid wächst, wogegen bei Verminderung der Salicylsäure (unter 0,4 Grm.) ihre gährungshemmende Kraft sehr allmählich abnimmt. Würde letztere in demselben Verhältnisse sich vermindern, wie sie bei Anwendung von mehr als 0,4 Grm. Salicylsäure zunimmt, so würde, wie aus den Versuchen 2—5 leicht zu berechnen ist, bei Anwendung von etwa 0,36 Grm. Salicylsäure ihre Wirkung auf Null herabsinken, während in Wirklichkeit noch viel kleinere Mengen in deutlich nachweisbarem Maasse die Wirkung der Hefe hemmen. Neubauer hat in seiner ersten Abhandlung über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure (s. Bd. 11, S. 2) gezeigt, dass selbst 0,0055 Grm. Salicylsäure in einem Liter Most, also in ausserordentlich starker Verdünnung, noch die Gährung zu hemmen vermag.

Es schien uns von Interesse, zu wissen und durch besondere Versuche die Frage zu entscheiden, ob und welchen Einfluss auf die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure der Grad der Verdünnung ausübt, ob dieselbe Menge Salicylsäure, welche in einem Liter Zuckerlösung eine bestimmte Menge Hefe eben unwirksam zu machen fähig ist, die gleiche Wirkung auf die gleiche Hefenmenge

zu äussern vermag, wenn beide in zwei oder mehr Liter Zuckerlösung einander begegnen.

Nach Versuch 3 werden 15 Grm. Hefe durch 0,5 Grm. Salicylsäure getödtet, wenn die Gesamtmflüssigkeit ein Liter beträgt, gleichviel ob sie 12 oder 6 Procent Zucker enthält.

Versuch 6. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Lit. 6proc. Zuckerlös.} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 15 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right.$

Nach kurzer Zeit erfolgte deutliche Gährung. Die 0,5 Grm. Salicylsäure verhalten sich hier in den zwei Litern Zuckerlösung gegen die 15 Grm. Hefe ähnlich, wie dieselbe Gewichtsmenge Salicylsäure, d. i. 0,25 Grm. in ein Liter Zuckerlösung gegen die halbe Menge (7,5 Grm.) Hefe, worin nach Versuch 1 0,25 Grm. Salicylsäure schon 3 Grm. Hefe nicht zu tödten vermag.

Versuch 7. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 6proc. Zuckerlös.} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 5 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right.$

Diese Verhältnisse sind dieselben, wie wenn in ein Liter Zuckerlösung 0,125 Grm. Salicylsäure auf 1,25 Grm. Hefe wirken. Da nun nach Versuch 1 0,25 Grm. Salicylsäure kaum mehr als 1 Grm. Hefe zu tödten vermag, so ist zu erwarten, dass die halbe Gewichtsmenge Salicylsäure (0,125 Grm.) die Wirkung von 1,25 Grm. Hefe nicht vernichten kann. In der That trat in jener Mischung nach kurzer Zeit lebhaftere Gährung ein.

Dieselbe Gewichtsmenge Salicylsäure (0,5 Grm.), welche in 1 Liter 6procentiger Zuckerlösung 15 Grm. Hefe unwirksam macht, vermag in 4 Liter Zuckerlösung, also bei vierfacher Verdünnung, nicht den dritten Theil derselben Hefenmenge zu tödten.

Wir haben in dieser Richtung noch weitere Versuche angestellt. Wenn die Wirksamkeit der Salicylsäure in dem Maasse, wie Vers. 2—5 ergeben, mit der Menge derselben steigt, so darf man annehmen, dass 1 Grm. Salicyl-

138 v. Meyer u. Kolbe: Versuche über die Gährungsh. säure in einem Liter 6- oder 12procentiger Zuckerlösung gegen 100 Grm. Hefe unwirksam macht. Wir haben nun statt 100 Grm. Hefe nur 30 Grm., zuletzt 10 Grm. Hefe mit je 1 Grm. Salicylsäure in verschiedener Verdünnung auf Zuckerlösungen reagiren lassen, mit folgenden Ergebnissen.

Versuch 8. — Versuchsflüssigkeit: $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Lit. 12prc. Zuckerlös.} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 30 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right\}$

Selbstverständlich trat absolut keine Gährung ein.

Versuch 9. — Versuchsflüssigkeit: $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 12prc. Zuckerlös.} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 30 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right\}$

Versuch 10. — Versuchsflüssigkeit: $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 3proc. Zuckerlös.} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 30 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right\}$

In beiden Fällen gerieth die Flüssigkeit in starke Gährung.

Versuch 11. — Versuchsflüssigkeit: $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 3proc. Zuckerlös.} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right\}$

Auch hier trat deutliche Gährung ein. Die Wirkung der 10 Gramm Hefe in den 4 Litern Zuckerlösung wurde durch das eine Gramm Salicylsäure eben so wenig vernichtet, wie der vierte Theil jener Hefenmenge (2,5 Grm.) in einem Liter Gährungsflüssigkeit durch 0,25 Grm. Salicylsäure nicht unwirksam gemacht sein würde (vergl. Versuch 1).

Obige Versuche beweisen, dass die Gährungshemmende Wirkung, welche eine bestimmte Menge Salicylsäure in einer Zuckerlösung auf eine bestimmte Menge Hefe ausübt, nicht in allen Fällen dieselbe ist, sondern dass sie wesentlich von dem Grade der Verdünnung der Gährungsflüssigkeit abhängt, während der Zuckergehalt der letzteren, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, keinen entscheidenden Einfluss übt.

Neubauer¹⁾ hat gefunden, dass zur Unterdrückung einer bereits begonnenen lebhaften Gährung relativ grosse, und jedenfalls grössere Mengen Salicylsäure erforderlich sind, als genügen, um das Eintreten der Gährung von vorn herein zu verhindern. Hierbei ist zu beachten, dass Neubauer mit Most gearbeitet hat, also mit einer Gährungsflüssigkeit, in welcher während der Gährung die Hefenmenge zunimmt, so dass, wenn die Gährung einige Zeit angedauert hat, die kleine Menge Salicylsäure, welche genügte, den anfänglichen Bestand von Hefe unwirksam zu machen, bald nicht mehr hinreicht, um auch noch das Plus der neu gewachsenen Hefe zu tödten.

Anders gestalten sich deshalb die Erscheinungen, wenn man mit reiner Zuckerlösung, in welcher die Bedingungen zur Vermehrung der Hefe fehlen, und überhaupt in concentrirteren Lösungen operirt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Versuch 12. — Zu 1 Liter Zuckerlösung wurde 1 Grm. Hefe gesetzt, und nach begonnener Gährung eine lauwarme Lösung von 0,25 Grm. Salicylsäure hinzugefügt. Diese Menge Salicylsäure bewirkte nach kurzer Zeit völligen Stillstand der Gährung (vergl. Versuch 1).

Versuch 13. — In 1 Liter Zuckerlösung wurden 15 Grm. Hefe eingerührt, und der Mischung, nachdem sie in lebhafte Gährung gerathen war, 0,5 Grm. Salicylsäure zugesetzt (vergl. Versuch 3). Nach etwa einer Stunde war keine Gasentwicklung mehr bemerkbar.

Versuch 14. — Als 1 Liter Zuckerlösung nach Zusatz von 50 Grm. Hefe in Gährung gerathen war, und diese gährende Flüssigkeit dann mit 0,75 Grm. Salicylsäure versetzt wurde (vergl. Versuch 5), hörte die Gährung nach $\frac{1}{2}$ Stunde ganz und gar auf.

Hieraus erhellt, dass unter obigen Bedingungen, wo die Menge der Hefe während des Gährprocesses sich nicht erheblich vermehrt, dieselbe Menge Salicylsäure, welche

¹⁾ Dies Journal [2] 11, 359.

von vorn herein die Gährung hindert, dieselbe auch zu unterdrücken vermag, nachdem sie eingeleitet ist und eine Zeit lang angedauert hat.

Die wunderbare Eigenschaft der Salicylsäure, die Gährung erregende Wirkung der Hefe in Zuckerlösungen zu sistiren, regt die weitere Frage an, ob die durch die Berührung mit Salicylsäure inactiv gewordene Hefe nach sorgfältigem Auswaschen, und nach so bewirkter vollständiger Entfernung noch adhärender Salicylsäure dauernd ihre gährungserregende Kraft eingebüsst hat. Nachstehende Versuche gaben auf diese Frage entscheidende Antwort.

Versuch 15. — Ein Liter Zuckerlösung wurde mit 1 Grm. warm gelöster Salicylsäure und dann mit 30 Grm. Hefe versetzt.

Versuch 16. — Ein Liter Zuckerlösung bekam 0,5 Grm. Salicylsäure und 10 Grm. Hefe zugesetzt.

In beiden Versuchsflüssigkeiten trat absolut keine Gährung ein; sie wurden sehr bald vollständig klar. Die Hefe wurde alsdann abfiltrirt und auf dem Filter so lange mit Wasser sorgsam ausgewaschen, bis das Filtrat von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wurde, also alle Salicylsäure daraus entfernt war. Diese Hefe vermochte in neuer Zuckerlösung nicht die mindeste Gährung mehr hervorzu- bringen, ein Beweis, dass sie durch die Berührung mit der Salicylsäure definitiv getödtet war.

Eine andere hiermit im Zusammenhange stehende Frage ist die, ob die Salicylsäure, wenn sie verhältnissmässig grosse Mengen Hefe tödtet, hierbei chemisch wirkt, d. h. selbst eine Veränderung, resp. Zersetzung erleidet, oder ob sie dabei nur als sog. Contactsubstanz wirkt und unzersetzt bleibt.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, haben wir Zuckerlösungen, welchen eine genau abgewogene Menge Salicyl-

säure zugefügt war, durch überschüssige Hefe in lebhaftes Gährung versetzt, und nach Beendigung derselben darin die Menge der vorhandenen Salicylsäure quantitativ bestimmt. Die Abscheidung und Wiedergewinnung der reinen Salicylsäure war mit Schwierigkeiten verbunden. Folgendes Verfahren erwies sich als das beste. Die von der Hefe durch Filtration und durch Auswaschen derselben mit Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde heiss mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, die klar filtrirte Salzlösung eingedampft, mit Salzsäure versetzt und darauf mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine tief braun gefärbte feste Masse, welche mit Chloroform behandelt, einen Theil der Verunreinigungen (Extraktivstoffe) zurücklässt. Die nach dem Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibende bräunliche Masse wurde in Wasser suspendirt und durch Digeriren mit kohlensaurem Blei die darin enthaltene Salicylsäure in das Bleisalz übergeführt, dessen klar filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die vom Schwefelblei getrennte, durch Erwärmen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wiederum durch kohlensaurer Kalk neutralisirt. Aus der Lösung dieses Kalksalzes wurde dann die Salicylsäure nach Zusatz von hinreichend Salzsäure mit Aether ausgezogen; sie blieb nach dem Verdunsten des Aethers rein zurück, und wurde, bei 50—60° getrocknet, gewogen.

Dieses Verfahren wurde in den folgenden Versuchen angewandt.

Versuch 17. — Gährungsgemisch: $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 3proc. Zuckerlös.} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 30 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right\}$

Die Menge der aus dieser Mischung nach beendeter Gährung wiedergewonnenen Salicylsäure betrug 0,8913 Grm. = 89,1 Procent.

Versuch 18. — Gährungsgemisch: $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 6proc. Zuckerlös.} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 40 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right.$

Die Menge der wiedergewonnenen Salicylsäure betrug bei diesem Versuch 0,870 Grm. = 87,0 Procent.

Versuch 19. — Gährungsgemisch: $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Lit. 3proc. Zuckerlös.} \\ 1,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 60 \text{ Grm. Hefe} \end{array} \right.$

Menge der wiedergewonnenen Salicylsäure: 1,35 Grm. = 90,0 Procent.

Wir glauben aus den Ergebnissen dieser Versuche folgern zu dürfen, dass die Salicylsäure bei dem Gährungsprocess und bei Abtödtung einer Quantität Hefe selbst keine chemische Veränderung erleidet. Die verhältnissmässig geringen, höchstens 13 Procent betragenden Verluste sind natürliche Folge des umständlichen Verfahrens zur Gewinnung der Säure aus den gegohrenen Flüssigkeiten und zur Reinigung derselben. Die verschiedenen Niederschläge, so wie die mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeiten hielten nachweislich immer noch etwas Salicylsäure zurück.

Dass die Salicylsäure bei Abtödtung der Hefe selbst unverändert bleibt, dafür haben wir noch durch ein paar andere Versuche einen Beweis erhalten, welche durch folgende Argumentation veranlasst wurden. Gesetzt, die Salicylsäure erleidet keine chemische Veränderung, während sie in einer Zuckerlösung die zugefügte Hefe tödtet, so muss sie, nachdem sie die Wirkung einer entsprechenden Menge Hefe vernichtet hat, im Stande sein, nachher eine neue gleiche Quantität Hefe abzutöden, und so nach und nach grosse Mengen von Hefe, von welcher successiv jedesmal eine bestimmte Menge der Lösung zugefügt wird, unwirksam zu machen.

Versuch 20. — Zu 1 Liter Zuckerlösung, welche 0,5 Grm. Salicylsäure enthielt, wurden in Pausen von 4 bis 5 Stunden dreimal 5 Gramm und zweimal 10 Gramm,

im Ganzen also 35 Grm. Hefe, also 20 Gramme mehr zugesetzt, als jene 0,5 Grm. Hefe auf einmal zu tödten vermag. Die Flüssigkeit trübte sich von der eingetragenen Hefe, aber Gährung trat nicht ein.

Versuch 21. — Zu 1 Liter Zuckerlösung mit 1,0 Grm. Salicylsäure wurden in gleichen Intervallen einmal 20, und viermal je 30 Grm. Hefe, zusammen 140 Gramm gesetzt, ohne dass Gährung erfolgte.

Diese Versuche führen zu dem Schluss, dass in Salicylsäure enthaltenden Zuckerlösungen grosse Mengen von Hefe keine Gährung hervorrufen, wenn letztere nicht auf einmal, sondern in kleineren Portionen nach und nach eingetragen wird.

Ueber den Einfluss, welchen die Salicylsäure auf das Amygdalin zersetzende Emulsin ausübt, sind bis jetzt nur einige qualitative Versuche angestellt¹⁾. Wirkt Salicylsäure auf das Emulsin eben so ein, wie auf Hefe, so muss bei bestimmten durch den Versuch zu ermittelnden Verhältnissen von Emulsin, Amygdalin und Salicylsäure, resp. Wasser die Zersetzung des Amygdalins entweder ganz unterbleiben, das Emulsin also total unwirksam werden, oder es wird nur ein Theil desselben zur Wirksamkeit gelangen.

Da man in der bei der Reaction entstehenden Menge Blausäure einen Gradmesser für die Menge des zersetzten Amygdalins besitzt, und da demnach die Menge der gebildeten Blausäure einen Rückschluss auf die Quantität des activen Emulsins machen lässt, so haben wir in dieser Richtung einige Parallelversuche angestellt. Dieselben haben auf das Bestimmteste ergeben, dass die Salicylsäure auf die Wirksamkeit des Emulsins einen hemmenden Einfluss übt, indem mit Zufuhr einer grösseren Menge Salicylsäure eine zunehmende Quantität Emulsin wirkungslos

¹⁾ Vergl. dies Journ. [2] 10, 108. — Dasselbe gilt zum Theil auch von den in der vorstehenden Abhandlung von Prof. Schaer beschriebenen Versuchen.

wird, dass aber ihre gährungshemmende Kraft dem Emulsin gegenüber lange nicht so intensiv ist, wie sie sich gegen Hefe äussert. In letzterer Hinsicht bestätigen unsere Versuche die Ergebnisse der in vorstehender Abhandlung von Prof. Schaer gemachten Beobachtungen.

Zu unseren Versuchen diente reines Amygdalin, welches in den meisten Fällen in dem Salicylsäure enthaltenden Volumen Wasser gelöst wurde. Diese Lösung, aus welcher immer ein Theil Salicylsäure wieder auskrystallisirt war, wurde mit einer abgewogenen Menge durch Auspressen und Ausziehen mit Aether sorgfältig entölter süsser Mandeln versetzt und damit gut durchgerührt. Nach meist 24stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe wurde das Ganze der Destillation unterworfen, das in der vorgelegten salpetersauren Silberlösung erzeugte Cyansilber abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und ungesäumt durch Salpetersäure wieder gefällt, hernach bei 100° getrocknet und gewogen.

Bei dem ersten der folgenden Versuche wurde keine Salicylsäure zugesetzt:

Versuch 22. — Zu einer Lösung von 2,5 Grm. Amygdalin in 100 Wasser wurden 5 Grm. in der angegebenen Weise entölter süsser Mandeln als Pulver zer setzt, und das Ganze wie angegeben behandelt. Es resultirte 0,675 Grm. Cyansilber, entsprechend 0,135 Grm. Cyanwasserstoff. Die angewandten 2,5 Grm. Amygdalin müssten 0,132 Grm. Blausäure liefern, was mit der gefundenen Menge (0,135 Grm.) gut übereinstimmt.

Bei den folgenden Versuchen wurde jedesmal dieselbe Menge Amygdalin verwandt, und die zugefügte Salicylsäurelösung so hergestellt, dass Salicylsäure und Wasser stets in dem Verhältniss von 1:100 vorhanden waren. Es wurde dann der Einfluss studirt, welchen auf solche Mischungen verschiedene Mengen Mandelpulver ausübten, d. h. die Mengen von Blausäure bestimmt, welche jedesmal aus den 2,5 Grm. Amygdalin erzeugt waren.

Versuch 23. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \text{ Grm. Amygdalin} \\ 1,0 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 100 \text{ Grm. Wasser} \end{array} \right.$

Nach Zusatz von 5 Grm. Mandelpulver war mehrere Stunden darauf absolut kein Geruch nach Bittermandelöl wahrzunehmen. In kurzen Pausen wurden darauf erst 3 und dann noch 2 Grm. Mandelpulver eingetragen. Erst nach Zusatz der letzten Portion machte sich Bittermandelölgeruch deutlich bemerkbar. Die Menge des durch nachherige Destillation gewonnenen Cyansilbers betrug 0,5195 Grm., entsprechend 0,1044 Grm. Cyanwasserstoff.

Da 2,5 Grm. Amygdalin mit 5 Grm. Mandelpulver 0,132 Grm. Blausäure liefern (vergl. Versuch 22), und da der in diesem Versuch gebildeten Blausäuremenge (0,1044 Grm.) nur 1,96 Grm. Amygdalin entsprechen, so ist ersichtlich, dass das eine Grm. Salicylsäure von den im Ganzen zugefügten 10 Grammen Mandelpulver einen beträchtlichen Theil unwirksam gemacht hat.

Versuch 24. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \text{ Grm. Amygdalin} \\ 1,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 150 \text{ Grm. Wasser} \end{array} \right.$

Nach Zusatz von 12 Grm. Mandelpulver trat nach einiger Zeit deutlicher Bittermandelölgeruch auf. Aus dieser Mischung wurden nachher gewonnen 0,168 Grm. Cyansilber, entsprechend 0,0337 Grm. Cyanwasserstoff, welcher 0,638 Grm. zersetztem Amygdalin entspricht.

Bei Anwendung von 12 Grm. Mandelpulver auf 1,5 Grm. Salicylsäure, in 150 Grm. Wasser gelöst, oder, was gleich bedeutend ist, bei Anwendung von 8 Grm. Mandelpulver auf 1 Grm. Salicylsäure in 100 Grm. Wasser gelöst, sind demnach von den 2,5 Grm. Amygdalin 1,862 Grm., also 75 Procent unzersetzt geblieben.

Versuch 25. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \text{ Grm. Amygdalin} \\ 2,0 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 200 \text{ Grm. Wasser} \end{array} \right.$

15 Grm. Mandelpulver bewirkten in jener Mischung erst nach einiger Zeit eine Zersetzung und schwachen

Bittermandelölgeruch. Bei der Destillation lieferte dieselbe 0,120 Grm. Cyansilber, entsprechend 0,024 Grm. Cyanwasserstoff, welche Menge von 0,457 Grm. Amygdalin herrührt, so dass 2,043 Grm. desselben unzersetzt geblieben sind.

Das Verhältniss zwischen den Mengen angewandter Salicylsäure und Mandelpulvers war im vorigen Versuche 1:8, in diesem letzten Versuche 1:7,5. Diese geringe Verminderung des Mandelzusatzes hat zur Folge, dass, statt der 75 Procent Amygdalin im vorigen Versuch, nahezu 82 Procent davon unzerlegt geblieben sind.

Versuch 26. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \text{ Grm. Amygdalin} \\ 1,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 150 \text{ Grm. Wasser} \end{array} \right.$

In dieser Mischung, welche dieselben Gemengtheile enthält, wie bei Versuch 24, wurden statt 12 Grm. Mandelpulver, wie bei Versuch 24, nur 10 Grm. eingerührt. Selbst nach mehreren Stunden machte sich nur sehr schwacher Bittermandelölgeruch bemerkbar, und das Gewicht des daraus gewonnenen Cyansilbers betrug bloß 0,068 Grm., entsprechend 0,014 Grm. Cyanwasserstoff, welche sich von 0,256 Grm. Amygdalin herleiten. Es waren also von 2,5 Grm. Amygdalin 2,244 Grm., d. i. gegen 90 Procent, unzersetzt geblieben.

Versuch 27. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \text{ Grm. Amygdalin} \\ 1,0 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 100 \text{ Grm. Wasser} \end{array} \right.$

Diese Mischung mit 5 Grm. Mandelpulver versetzt, zeigte nach mehreren Stunden keinen und nach 24 Stunden einen äusserst schwachen Geruch nach Bittermandelöl. Nach der Destillation wurden 0,016 Grm. Cyansilber erhalten, entsprechend 0,0032 Grm. Cyanwasserstoff, welche sich von 0,0606 Grm. Amygdalin ableiten. Demnach sind von den 2,5 Grm. Amygdalin 2,44 Grm., d. i. 97,6 Procent unzersetzt geblieben.

Es ist zu erwarten, dass die Wirkung der Salicylsäure auf Emulsin erfolgreicher ist, wenn letzteres; bevor es mit

Amygdalin zusammenkommt, mit Salicylsäurelösung versetzt wird. Diese Vermuthung erhielt durch das Ergebniss des folgenden Versuchs volle Bestätigung.

Versuch 28. — 7 Gramm Mandelpulver wurden mit 100 Grm. Wasser, welches 1 Grm. Salicylsäure enthielt, zusammengebracht und gut durchgerührt. Nach Verlauf einer Stunde wurden 2,5 Grm. Amygdalin zugefügt, und das Ganze 24 Stunden sich überlassen. Die bei der Destillation übergegangene Blausäure lieferte 0,014 Grm. Cyansilber, 0,003 Grm. Blausäure entsprechend, welche aus der Zersetzung von nur 0,053 Grm. Amygdalin hervorgegangen ist. Demnach sind 97,9 Procent Amygdalin in Folge der gährungshemmenden Wirkung der Salicylsäure auf das Emulsin unangetastet geblieben.

So wahrscheinlich es ist, dass das Emulsin durch Salicylsäure eben so wie durch Carbolsäure coagulirt wird, und dass dasselbe eben dadurch seine Wirkung verliert, so haben wir doch, da unseres Wissens darüber noch kein Versuch veröffentlicht ist, uns davon vergewissern zu sollen geglaubt. Der Versuch war leicht angestellt und ergab, dass sowohl Hühnereiweiss wie Emulsinlösung durch wässrige Lösung von Salicylsäure coagulirt wird, und ferner, dass so coagulirtes Emulsin auf Amygdalin nicht mehr zersetzend einwirkt.

Wir fassen die gewonnenen Resultate in folgenden Sätzen kurz zusammen:

1) Die Menge Bierhefe, welche durch Salicylsäure unwirksam gemacht wird, nimmt, bei gleichen Flüssigkeitsmengen, mit der Menge zugefügter Salicylsäure unverhältnissmässig stark und in einem viel grösseren Verhältniss zu, als den wachsenden Salicylsäuremengen direct entspricht, was daraus hervorgeht, dass in einem Liter Zuckerslösung 0,25 Grm. Salicylsäure 1 Grm. Hefe, 0,5 Grm. Salicylsäure 15 Grm. Hefe, 0,75 Grm. Salicylsäure 55 Grm. Hefe zu tödten vermag. Während also die Salicylsäure im Verhältniss von 1:2:3 wächst, stehen die davon getödteten Hefenmengen im Verhältniss von 1:15:55 (Versuch 1—5).

2) Unterhalb gewisser Grenzen, z. B. bei Anwendung von weniger als 0,40 Grm. Salicylsäure auf 1 Liter Zuckerlösung nimmt die gährungshemmende Kraft in viel geringerem Grade ab, als sie oberhalb jener Grenzen wächst, wodurch es zu erklären ist, dass nach Neubauer's Versuchen sehr geringe Mengen von Salicylsäure noch sehr kleine Hefenmengen im Most unwirksam zu machen vermögen.

3) Die gährungshemmende Wirkung, welche eine bestimmte Menge Salicylsäure in einer Zuckerlösung auf eine bestimmte Menge Hefe ausübt, ist nicht unter allen Umständen dieselbe; sie hängt wesentlich von dem Grade der Verdünnung der Gährungsflüssigkeit ab, und steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Menge der letzteren, während der Zuckergehalt derselben, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, keinen merklichen Einfluss ausübt (Versuch 6—11).

4) Zur Sistirung der eingeleiteten Gährung in reiner Zuckerlösung genügen dieselben minimalen Mengen Salicylsäure, welche, wenn sie gleich zu Anfang zugesetzt wären, die Gährung sogleich unterdrückt haben würden (Versuch 12—14).

5) Die Hefe, welche durch Berührung mit Salicylsäure ihre Eigenschaft, Zuckerlösung in Gährung zu versetzen, eingebüsst hat, ist dieser Kraft dauernd verlustig geworden. Sie vermag nachher, auch wenn durch Auswaschen alle Salicylsäure entfernt ist, in neuer Zuckerlösung keine Gährung mehr hervorzurufen (Versuch 15 u. 16).

6) Die Salicylsäure erleidet in einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung selbst keine chemische Veränderung, auch wenn die Hefenmenge so beträchtlich ist, dass sie durch die Salicylsäure nicht ganz abgetödtet wird (Versuch 17—19).

7) In Salicylsäure haltenden Zuckerlösungen können sehr grosse Mengen Hefe durch die Salicylsäure unwirksam gemacht und getödtet werden, wenn die Hefe nach und nach in kleineren Portionen eingetragen wird (Versuch 20 und 21).

8) Die Salicylsäure übt auch auf Amygdalin zersetzendes Emulsin gährungshemmende Kraft aus, wenn schon in geringerem Grade, als es die Wirkung der Hefe vernichtet, und vermag in einprocentiger Lösung das in dem fünf- bis siebenfachen Gewicht entölter süßer Mandeln enthaltene Emulsin, jedenfalls in Folge der Coagulirung des letzteren, unwirksam zu machen. Mit Vermehrung des Mandelmehles gelangt nur die jene Grenzmenge überschreitende Quantität Emulsin zur Wirkung (Versuch 22 bis 28).

Im Anschluss an obige Versuche haben wir vergleichsweise noch die gährungshemmende Wirkung anderer der Salicylsäure nahe stehender aromatischer Säuren studirt, worüber wir nachstehendes kurze Referat geben.

Die der Salicylsäure homologe Kresotinsäure besitzt nach vorläufigen Versuchen, welche der Eine von uns Bd. II, S. 15 veröffentlicht hat, eben so starke gährungshemmende Kraft wie die Salicylsäure. Wir haben diese Versuche mit der Kresotinsäure wiederholt, welche aus dem constant bei 203° siedenden Kresol gewonnen war, und gleiches Resultat damit erhalten.

Die Benzoësäure wirkt auch hemmend auf die Alkoholgährung ein, aber in viel geringerem Grade als die Salicylsäure.

Versuch 29. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung
0,5 Grm. Benzoësäure

Zusatz von 5 Grm. Hefe bewirkte lebhafte Gährung, welche nach Hinzufügen von weiteren 0,5 Grm. Benzoësäure zwar verlangsamt, aber nicht aufgehoben wurde.

Versuch 30. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung
0,5 Grm. Benzoësäure

3 Grm. Hefe erzeugten in jener Mischung noch eine, wenn auch schwache, doch deutliche Gährung.

150 v. Meyer u. Kolbe: Vers. üb. gährungsh. Wirk. etc.

Versuch 31. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung
0,75 Grm. Benzoësäure

Auf Zusatz von 20 Grm. Hefe erfolgte sehr starke Gährung.

Folgende Zusammenstellung der Versuche 3 und 5 einerseits, und 29, 30, 31 andererseits lässt deutlich erkennen, in wie viel geringerem Grade die Benzoësäure die Fähigkeit besitzt, die Alkoholgährung zu hemmen, als die Salicylsäure.

Alle diese Versuche wurden mit 1 Liter 12procentiger Zuckerlösung angestellt.

Versuch 3 { 0,5 Grm. Salicylsäure } keine Gährung.
 { 15 Grm. Hefe

Versuch 5 { { 0,75 Grm. Salicylsäure } keine Gährung.
 { 50 Grm. Hefe }
 { 0,75 Grm. Salicylsäure } schwache Gährung.
 { 60 Grm. Hefe }

Versuch 29 { { 0,5 Grm. Benzoësäure } starke Gährung.
 { 5 Grm. Hefe }
und 30 { { 0,5 Grm. Benzoësäure } schwache, aber deutliche Gährung.
 { 3 Grm. Hefe }

Versuch 31 { 0,75 Grm. Benzoësäure } starke Gährung.
 { 20 Grm. Hefe }

Es erhellt, dass die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure unter diesen Bedingungen gegen fünfmal stärker ist, als die der Benzoësäure.

Chlorsalicylsäure, aus der Salicylsäure durch Behandlung mit fünffach Chlorsphosphor gewonnen.

Versuch 32. — In 1 Liter Zuckerlösung, welche 0,5 Grm. Chlorsalicylsäure enthielt, bewirkten 5 Grm. Hefe Gährung, doch wurde dieselbe durch Zusatz von weiteren 0,5 Grm. Chlorsalicylsäure vollständig aufgehoben. Dieselbe wirkt also viel weniger energisch als Salicylsäure, aber kräftiger als die Benzoësäure.

Die aus der Paraoxybenzoësäure (welche selbst die Gährung nicht hemmt) mittelst fünffach Chlorphosphor gewonnene mit der Chlorsalylsäure isomere Chlordracylsäure übt nach einigen Versuchen, welche wegen ihrer grossen Schwerlöslichkeit kein genaues Resultat zulassen, jedenfalls eine deutliche gährungshemmende Wirkung.

Die mit der Kresotinsäure isomere Mandelsäure vermag die Alkoholgährung nicht aufzuheben.

Die Gallussäure und Pyrogallussäure, von denen je 3 Gramme zu je 1 Liter Zuckerlösung zugefügt wurden, welche je 5 Grm. Hefe enthielten, vermochten die Gährung nicht im mindesten zu stören und aufzuhalten.

Auch die Phtalsäure und Isophtalsäure in gleichen Mengen, wie bei Versuch 32 die Chlorsalylsäure, angewandt, verhielten sich unwirksam.

Leipzig, im Juni 1875.

Ueber die chemische Natur der Salylsäure;

von

H. Kolbe.

Im Jahre 1860 hatten Lautemann und ich in den Annalen der Chemie Bd. 115, S. 187 mit dem Namen „Salylsäure“ die Verbindung belegt und beschrieben, welche aus der Chlorsalylsäure durch Reduction mittelst Natriumamalgam hervorgeht, und welche wir, obschon ihre Zusammensetzung mit der der Benzoësäure übereinstimmt, mit dieser doch nicht für identisch, sondern für eine isomere Säure halten zu müssen glaubten, weil sie in vielen Punkten, Löslichkeit im Wasser, Krystallisation sowohl der Säure selbst wie ihrer Salze, u. a. m. ein von der Benzoësäure ganz verschiedenes Verhalten zeigt.

152 Kolbe: Ueber die chemische Natur der Salylsäure.

Vier Jahre später (1864) haben Reichenbach und Beilstein die Richtigkeit unserer Annahme bestritten¹⁾ und als Beweis für die Identität der Salylsäure und Benzoësäure, oder richtiger für ihre Behauptung, dass unsere Salylsäure eine mit einer fremden Substanz verunreinigte Benzoësäure sei, die Thatsache hervorgehoben, dass bei der Destillation der Salylsäure mit Wasser reine Benzoësäure übergehe.

Kurz vorher, im Jahre 1862, hatte Kekulé²⁾ entdeckt, dass die Dibrombernsteinsäure und die isomere Isodibrombernsteinsäure bei der Reduction durch nasgirenden Wasserstoff ein und dieselbe Bernsteinsäure liefern, und dass die drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure bei gleicher Behandlung nur eine Brenzweinsäure geben.

Diese höchst wichtige Beobachtung war es, die mich hauptsächlich bestimmte, nachher in die vermuthete Isomerie der Salylsäure und Benzoësäure selbst Zweifel zu setzen³⁾. Ein strikter experimenteller Beweis für die Ansicht, dass die Salylsäure verunreinigte Benzoësäure sei, ist bis heute nicht geliefert; denn wenn Reichenbach und Beilstein bei Destillation der Salylsäure mit Wasser wirklich Benzoësäure erhalten haben, so ist immerhin denkbar, dass die Salylsäure beim Uebergange aus dem festen Zustande in den gasförmigen eine Umsetzung ihrer näheren Bestandtheile erfahre und zu Benzoësäure werde.

In Besitz grosser Mengen von Salicylsäure, habe ich mir zunächst etwa 1 Kilo chemisch reiner Chlorsalylsäure und hieraus mittelst Natriumamalgam eine viel grössere Quantität Salylsäure dargestellt, als mir bei den früheren Versuchen zu Gebote stand.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte, absolut chlorfreie, also keine Chlorsalylsäure mehr enthal-

1) Ann. Chem. Pharm. 182, 309.

2) Ann. Chem. Pharm. Supplement 2, 85 ff.

3) Kolbe, das chemische Laboratorium der Universität Marburg etc. Braunschweig 1865, Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

tende Salylsäure hat im Aeussern so wenig Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, dass ich auf's Neue die Ansicht gewann, beide seien verschiedene, isomere Verbindungen. Nicht nur der Habitus ihrer Krystalle ist und bleibt, auch nach wiederholtem Umkrystallisiren, ein anderer, nicht nur ihre Salze und insbesondere die Kalksalze haben ein ganz verschiedenes Aussehen, sondern auch sonst zeigen sie constante Verschiedenheit.

Die trockne Benzoësäure besteht aus weichen, leichten, biegsamen Blättchen, die Salylsäure ist ein schweres sandiges Krystallpulver, jene verbreitet immer einen deutlichen aromatischen Geruch, letztere ist im trocknen Zustande ganz geruchlos, und lässt den Benzoësäuregeruch erst dann erkennen, wenn sie sich durch Erwärmen ihrer wässrigen Lösung verflüchtigt.

Eben dieser letzte Umstand bestärkte mich in der Vermuthung, dass die Salylsäure nicht Benzoësäure enthalte oder gar Benzoësäure sei, sondern in diese erst bei ihrer Verflüchtigung mit Wasserdämpfen übergehe.

Um diese Frage nach der einen oder anderen Seite hin zur endgültigen Entscheidung zu bringen, habe ich einen Versuch ausgeführt, zu dem mich folgende einfache Argumentation leitete. Wenn bei der Destillation der Salylsäure mit Wasser reine Benzoësäure übergeht, und der Körper, welcher der Benzoësäure die Eigenschaften ertheilt, die wir an der Salylsäure beobachten, als nicht flüchtig zurückbleibt, so muss, wenn man nachher die überdestillirte Benzoësäure mit dem Rückstand vermischt, wieder eine Verbindung von den Eigenschaften der Salylsäure resultiren. Würde dagegen aus diesem Gemisch eine Säure von den Eigenschaften der Benzoësäure hervorgehen, so wäre das ein Beweis, dass aus der Salylsäure die Benzoësäure erst bei der Destillation entstanden ist.

Ich habe in dieser Absicht etwa 10 Gramme schneeweisse geruchlose und sandig sich anfühlende Salylsäure in heissem Wasser gelöst und aus einer Retorte mit derart gebogenem Halse destillirt, dass der hintere Theil des Halses aufwärts geneigt, der vordere Theil dagegen ab-

wärts gekehrt stand und in ein Kühlrohr mündete. Hierdurch wurde erreicht, dass von der stark siedenden Lösung nichts überspritzen und in die Vorlage gelangen konnte.

Um das Sieden zu beschleunigen, und um der Mühe überhoben zu sein, das verdampfte Wasser oft zu erneuern, wurde ausserdem durch den Tubulus der Retorte aus einem Gefäss mit siedendem Wasser fortwährend Wasserdampf eingeleitet.

Das so von der Salylsäurelösung abdestillirte Wasser enthielt reine Benzoësäure, theils suspendirt, theils gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten eines Tropfens dieser Lösung unter dem Mikroskop krystallisirte die Benzoësäure in gezackten Blättern oder bei grösserer Verdünnung in regelmässigen, rechtwinkligen, flachen, glänzenden Tafeln aus, absolut frei von den Formen, in welchen die Salylsäure sich ausscheidet.

Die Destillation wurde sehr lange und so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des überdestillirten Wassers bei freiwilliger Verdunstung auf einem Uhrglas keine Krystalle hinterliess.

Die in der Retorte gebliebene schwach gelb gefärbte und schwach sauer reagirende Flüssigkeit wurde durch Kochen ohne Einleiten von Wasserdampf auf ein kleineres Volumen gebracht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat setzte sich beim Erkalten auf dem Boden des Gefässes eine schwach gelbliche schmierige Substanz in sehr geringer Menge ab, die ziemlich fest am Boden haftete, und durch Reiben mit einem Glasstabe schwierig davon abzulösen war, die aber beim Erhitzen mit der darüber stehenden Flüssigkeit wieder in Lösung ging.

Die Menge dieser Substanz war im Verhältniss zur ganzen Menge der angewandten Salylsäure und zur abdestillirten Benzoësäure so gering, dass ich es für höchst unwahrscheinlich hielt, dass diese kleine Menge im Stande sein sollte, die Eigenschaften der Benzoësäure so zu maskiren, wie sie in der Salylsäure sich uns vorstellt.

Gleichwohl habe ich den beabsichtigten Versuch an-

gestellt. Die abdestillirte, mehr als 1 Liter betragende Benzoësäurelösung wurde heiss mit überschüssigem kohlen-saurem Kalk versetzt, nach anhaltendem Kochen filtrirt und die neutrale Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft. Das beim Erkalten sich abscheidende Salz hatte ganz die Formen des reinen benzoësauren Kalks. Dasselbe wurde durch Erhitzen mit der Mutterlauge wieder in Lösung versetzt und dann durch Zusatz von Salzsäure die Benzoësäure daraus gefällt. Diese, nach dem Erkalten auf ein Filter gebracht und mit Hülfe der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, um wenig davon zu verlieren, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und ausgesogen, wurde in heissem Wasser gelöst.

Sie krystallisirte daraus beim Erkalten ganz und gar in den Formen der Benzoësäure. Als aber die heisse Lösung dieser Benzoësäure mit der kleinen Menge der bei obiger Destillation in der Retorte gebliebenen klar filtrirten Flüssigkeit gemischt wurde, hatte die beim Erkalten auskrystallisirende Säure wider Erwarten keine Aehnlichkeit mehr mit den Benzoësäurekrystallen, sondern ganz und gar wieder das Aussehen der anfänglichen Salylsäure.

Dieser Versuch liefert einen neuen Beleg zu der Wahrnehmung, dass manche Verbindungen als Verunreinigungen der Benzoësäure dieser ein von dem normalen ganz verschiedenes Ansehen zu geben vermögen.

Welche Verbindung im vorliegenden Falle es ist, die in kleiner Menge die Eigenschaften der Benzoësäure so zu maskiren im Stande ist, dass ich sie für eine neue andere Säure halten zu dürfen geglaubt habe, konnte ich nicht ermitteln, weil man davon immer nur sehr kleine Mengen gewinnt. Jedenfalls ist sie nicht die von Herrmann¹⁾ durch Behandlung der Benzoësäure mit nascirendem Wasserstoff aus Natriumamalgam erhaltene flüchtige, stark riechende Benzoleinsäure, welche ja auch nach schon früher angestellten Versuchen das Aussehen der Benzoësäure nicht

1) Ann. Chem. Pharm. 182, 75 ff.

wesentlich zu modificiren vermag. Dass die Salylsäure nicht den Geruch der Benzoësäure besitzt, dürfte daher rühren, dass diese darin von der fettigen schmierigen Substanz eingehüllt wird, welche deren Verdunstung verhindert.

Ferner ist etwa beigemengte unverändert gebliebene Chlorsalylsäure nicht die Ursache jener Veränderung, denn einmal war die untersuchte Salylsäure, wovon ich mich vorher überzeugt hatte, vollkommen frei von einer chlorhaltigen Verbindung, und sodann krystallisirt die Benzoësäure aus ihrer heissen wässrigen Lösung, nachdem man derselben etwas Chlorsalylsäure beigemischt hat, genau eben so aus, wie ohne diesen Zusatz.

Dass die Salylsäure keine Salicylsäure enthielt, wovon der Benzoësäure beigemengte kleine Quantitäten auf die Krystallformen der letzteren auch nicht influiren, davon gab das Nichteintreten der so empfindlichen Eisenreaction den Beweis.

Uebrigens ist es für die Entscheidung der vorliegenden Frage auch nicht von besonderem Interesse, zu wissen, welche Substanz der Benzoësäure das Aussehen der Salylsäure gegeben hat. Es genügt, zu wissen und bewiesen zu haben, dass eine solche Substanz vorhanden war, und dass die „Salylsäure“ genannte, von mir bislang für eine besondere mit der Benzoësäure isomer gehaltene Säure wirklich Benzoësäure ist, durch eine so kleine Menge fremder Substanz verunreinigt, dass dieselbe auf das Ergebniss der Analyse keinen merklichen Einfluss übte.

Nachträglich ist es mir gelungen, die Salylsäure noch auf andere Weise schnell in reine Benzoësäure zu verwandeln, nämlich durch Behandlung mit übermangansaurem Kali, welches jene verunreinigende fremde Substanz oxydirt und zerstört. Wird die heisse wässrige Lösung der Salylsäure mit concentrirter Lösung des übermangansauren Kalis in kleinen Antheilen unter Umschütteln so lange versetzt, bis die rothe Farbe ein paar Augenblicke stehen bleibt und nun vom ausgeschiedenen braunen Manganoxyd abfiltrirt, so krystallisirt aus der klaren farblosen Flüssigkeit beim Erkalten reine Benzoësäure heraus.

Die schmierige fette Substanz, welche der Benzoësäure das Ansehen der Salylsäure giebt, ist wahrscheinlich durch Addition des nascirenden Wasserstoffs zur Benzoësäure bei deren Bildung aus Chlorsalylsäure neben Benzoleinsäure entstanden, deren Geruch die rohe Salylsäure auch stets besitzt. Vielleicht enthält dieselbe noch mehr Wasserstoff als die Benzoleinsäure, und wird hernach von dem übermangansäuren Kali wieder zu Benzoësäure oxydirt.

Durch obige Versuche ist bewiesen, dass aus der Chlorsalylsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam nicht, wie ich früher glaubte, eine der Benzoësäure isomere Verbindung, sondern Benzoësäure selbst entsteht. Damit ist aber nicht zugleich dargethan, dass eine Isobenzoësäure überhaupt nicht existiren könne. Wenn eine Isobenzoësäure sich isoliren lässt, so wird sie beim Erhitzen voraussichtlich eben so leicht in Kohlensäure und Benzol zerfallen, wie die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch rasches Erhitzen sich in Kohlensäure und Phenol spalten, und wie die Isobernsteinsäure unter gleichen Umständen in Kohlensäure und Propionsäure übergeht.

Leipzig, im Juni 1875.

Verwendung der Salicylsäure beim Titiren;

von

Dr. H. Weiske.

Bei agriculturchemischen und technischen Untersuchungen pflegt man die Stickstoffbestimmungen bekanntlich meist nach der von Péligot modificirten Varrentrapp-Will'schen Methode auszuführen und bedient sich bei der nachfolgenden Titration zur Markirung des Neutralisationspunktes der Lakmustinktur. Der Gebrauch letzterer hat

158 Weiske: Verwendung d. Salicylsäure beim Titriren.

jedoch den Uebelstand, dass die bei oben eingetretener Neutralisation entstandene bläuliche Färbung schnell wieder verschwindet und sich von Neuem in roth umwandelt, wodurch besonders für weniger Geübte die scharfe Bestimmung des Neutralisationspunktes erschwert wird. Ich benutze gegenwärtig in meinem Laboratorium die Salicylsäure statt der Lakmustinctur beim Titriren, wobei folgendermaassen verfahren wird:

Eine beliebige Menge Salicylsäure wird in destillirtem Wasser gelöst, der etwa ungelöst gebliebene Rückstand abfiltrirt und hierauf die klare Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Alsdann lässt man zu der intensiv gefärbten Lösung aus einer Bürette vorsichtig sehr verdünnte Natronlauge bis zur genauen Neutralisation zutropfen, wobei die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Setzt man nun von dieser Flüssigkeit der zu titirenden Säure ein paar Cubikcentimeter zu, so bleibt letztere anfangs ungefärbt. In dem Maasse jedoch, in welchem die Flüssigkeit beim Titriren mittelst Natronlauge dem Neutralisationspunkte näher rückt, färbt sie sich mehr und mehr violett, bis sie schliesslich kurz vor eingetretener Neutralisation die höchste Farbenintensität zeigt, welche jetzt beim geringsten Ueberschuss von Natronlauge plötzlich vollständig wieder verschwindet.

Diese Reaction ist so scharf und zuverlässig, dass sich hierdurch der Neutralisationspunkt leichter und sicherer als mit Lakmustinctur feststellen lässt und hat hauptsächlich den Vorzug, dass, sobald der plötzliche Farbenwechsel eingetreten ist, keine weitere Farbenveränderung, wie dies bei der Lakmustinctur der Fall ist, erfolgt.

Proskau, im Mai 1875.

Einwirkung von Natronhydrat auf Tyrosin;

von

Dr. H. Ost.

Aus dem Tyrosin kann man bekanntlich leicht Paraoxybenzoësäure erhalten, wenn man dasselbe nach Barth¹⁾ mit Kalihydrat zusammenschmilzt. Man hat hieraus geschlossen, dass das Tyrosin ein Derivat der Paraoxybenzoësäure und nicht der Salicylsäure sei.

Da nun aber die Salicylsäure beim Erhitzen ihres Kalisalzes, wie ich Bd. 11, S. 392 ff. mitgetheilt habe, in Paraoxybenzoësäure übergeht, so war immerhin möglich, dass das Tyrosin doch ein Derivat der Salicylsäure sei. Um hierüber Gewissheit zu gewinnen, habe ich Tyrosin mit Natronhydrat geschmolzen. Denn da die Salicylsäure beim Erhitzen mit Natronhydrat nicht wie beim Schmelzen mit Kalihydrat paraoxybenzoësaures, sondern wieder salicylsaures Salz liefert, die Paraoxybenzoësäure dagegen beim Erhitzen mit Natronhydrat keine Spur von Salicylsäure, sondern wieder paraoxybenzoësaures Salz giebt, so darf man schliessen, dass das Tyrosin, wenn es beim Erhitzen mit Natronhydrat nicht salicylsaures, sondern auch wieder paraoxybenzoësaures Salz liefert, wirklich ein Derivat der Paraoxybenzoësäure ist. Meine Versuche haben dies bestätigt.

Beim Erhitzen des innigen Gemenges von Tyrosin und fein gepulvertem Natron in einem Kölbchen im Oelbade verläuft die Reaction sehr gemässigt und ohne Gefahr zu weit gehender Zersetzung. Ich wandte zu einem Versuche gleiche Gewichtstheile beider Körper an, zu einem zweiten die doppelte Menge Natron. In beiden Fällen war das Resultat dasselbe; es gingen bedeutende Mengen Ammoniak und Wasserstoff fort, und aus der Schmelze wurden nach dem Ansäuern (wobei ein starker Geruch nach Essigsäure auftrat) durch Aether beträchtliche Mengen Paraoxybenzoësäure ausgezogen, die durch Umkrystallisiren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 111.

160 Prevost: Vortheilh. Darstellg. des Epichlorhydrins.

aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle fast vollständig von den anhaftenden Unreinigkeiten getrennt werden konnte. Salicylsäure war neben der Paraoxybenzoesäure nicht entstanden, Chloroform löste aus dem getrockneten ätherischen Auszuge nur etwas braunes Oel auf.

Das Tyrosin ist demnach wirklich als Derivat der Paraoxybenzoesäure zu betrachten, aus welcher es wahrscheinlich auch künstlich sich darstellen lassen wird.

Vortheilhafte Darstellung des Epichlorhydrins;

von

E. W. Prevost.

Bei der Darstellung des Epichlorhydrins durch Einwirkung von Kali oder Natron auf Dichlorhydrin geht gewöhnlich viel verloren, durch Bildung eines dicken Breies, woraus das Epichlorhydrin weder beim längeren Stehen, noch beim Filtriren mit der Bunsen'schen Pumpe von dem gebildeten Chlorkalium ganz getrennt werden kann. Ich habe deshalb einen anderen Weg eingeschlagen. Man erwärmt schwach das Dichlorhydrin in einer geräumigen mit Kühler verbundenen Retorte, und fügt dann gepulvertes Natronhydrat (250 Grm. Natron auf 550 Cc. Dichlorhydrin) allmählich hinzu. Die erzeugte Wärme genügt, das Wasser mit etwas Epichlorhydrin abzudestilliren. Die Temperatur darf indess 130° nicht übersteigen, sonst geht auch Dichlorhydrin über, und leicht tritt eine weitergehende Zersetzung ein.

Wenn die ganze Menge Natronhydrat eingetragen ist, und man nun erwärmt, so geht fast reines Epichlorhydrin über. Dieses Verfahren ist nicht nur mit grosser Ersparniss von Zeit und Mühe verbunden, sondern liefert auch eine grössere Ausbeute, als man bisher erhalten hat.

Abweisung nicht begründeter Urtheile von Halbchemikern über die antiseptischen Eigen- schaften der Salicylsäure;

von

H. Kolbe.

Als ich vor mehr als Jahresfrist zugleich mit Thiersch die gährungshemmenden und antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure studirte, und als die Ergebnisse der darauf bezüglichen Versuche zur Oeffentlichkeit gelangten, sah ich voraus, dass dieselben angefochten werden und Widerspruch finden würden. Es giebt immer Solche, welche principiell oder gewohnheitsmässig das Neue, welches von sich reden macht, mit Misstrauen ansehen und bekritteln, Andere, welche zu indolent und zu träge, oder auch zu unerfahren sind, um das Dargebotene selbst zu prüfen, dasselbe von vorn herein als unbequem verwerfen, noch Andere, welche neidisch den Werth jeder Entdeckung herabzusetzen suchen, die sie nicht gemacht haben, die sie aber allenfalls hätten machen können, und welche nachher beweisen, dass zu dem Experiment des Columbus ein Entenei sich besser eigne, als ein gewöhnliches Hühnerei.

Eine schlimme Sorte von Kritikern sind auch die Sanguiniker, welche Entdeckungen, die Erfolge versprechen, zumal wenn ihnen selbst gleich bei der ersten Anwendung solche in den Schooss fallen, in den Himmel erheben, dann aber eben so schnell herabsetzen und schmähcn, wenn die nächsten Versuche ungünstige Resultate gaben, ohne daran zu denken, dass ihre Ungeschicklichkeit im rationellen Experimentiren die Schuld trägt.

Zu dieser letzten Kategorie scheinen die Herren Feser und Friedberger, Professoren an der Centralthierarzneischule in München, zu gehören.

Vor einigen Monaten veröffentlichte Hr. Feser die ersten Ergebnisse der von ihm und Herrn Friedberger

angestellten Versuche über die therapeutisch wichtigen Eigenschaften der Salicylsäure, von denen ich einige in Bd. 11 dieses Journals, S. 214 und 215 mittheilte. Dies geschah meinerseits in der Freude darüber, dass die Salicylsäure als antiputrid wirkende Substanz in den Händen der Herren Feser und Friedberger sich so glänzend bewährt hatte. Ich sehe jetzt ein und gestehe es offen, dass ich in jenem Falle vorschnell gehandelt und versäumt habe, mich vorher zu erkundigen, ob jene Herren vorurtheilsfrei, unbefangen und unsichtig zu experimentiren verstehen.

Dieselben haben kurze Zeit darauf die Fortsetzung ihrer Versuche über die Wirkungen der Salicylsäure publicirt (Archiv für wissenschaftliche und praktische Thierheilkunde 1875, Heft 2, 3 und 4) und kommen darin durch zahlreiche Experimente an Schaafen, die eigentlich nichts weiter beweisen, als dass die Herren wohl besser und unsichtiger hätten experimentiren können, zu einem dem früheren ganz entgegengesetzten Schluss.

Da ich Bd. 11, S. 215 dieses Journals das Resumé der ersten Arbeit von Feser mitgetheilt habe, so halte ich es für geboten, auch die Schlussfolgerungen der von Feser und Friedberger im März und April dieses Jahres veröffentlichten ersten und zweiten Abtheilung ihrer gemeinschaftlichen Versuche über die Wirkungen der Salicylsäure (insbesondere gegen putride Infection) hier wiederzugeben, und da es von einigem Interesse ist, diese Urtheile mit einander zu vergleichen, so bringe ich dieselben, auch die früheren noch einmal, hier nach einander zum Abdruck.

Herr Professor Feser kommt im ersten diesjährigen Hefte jenes Archivs (S. 61) durch seine und Hr. Prof. Friedberger's Versuche über Wirkungen der Salicylsäure zu folgendem Schluss (vergl. dies Journ. [2] 11, 215):

„Vorstehende Beobachtungen beweisen zur Genüge,
 „dass die freie Salicylsäure eine im hohen Grade
 „antiputrid wirkende Substanz ist, dass sie nicht bloß
 „Fäulnis zu verhindern, sondern auch bereits begon-
 „nene und fortgeschrittene Fäulnis sofort zu sistiren

„im Stande ist. Sie ist dabei nicht nur ein desodorirendes, sondern auch ein wirklich desinficirendes Mittel, denn sie macht die zum Leben der Fäulnisorganismen nöthigen löslichen Eiweisssubstanzen gerinnen, tödtet die Fäulniserreger und verändert die Fäulnisprodukte.“

Die bald darauf, im März d. J., von jenen beiden Herren zusammen veröffentlichte erste Abhandlung schliesst S. 168 mit folgenden Worten:

„Die zweite Abtheilung unserer Versuche lassen wir mit ihren Ergebnissen im nächsten Hefte dieses Archivs folgen. Das sei uns aber daraus einstweilen mitzutheilen gestattet, dass sich die Salicylsäure gegen allgemeine putride Infection als Heilmittel kaum verwerthen lässt: Kleine Dosen nützen hier nichts, grosse Dosen schaden schon an und für sich und beeinflussen die putride Vergiftung doch nicht, da diese eben so rasch ihren ungehinderten Verlauf nimmt. Diesen Dämpfer auf den jetzigen Salicylsäure-Enthusiasmus¹⁾ zu geben, hielten wir für unsere Pflicht, um so mehr als unsere vorbereitenden und bereits veröffentlichten Versuche das Gegentheil annehmen liessen.“

Wie die Herren Feser und Friedberger aus ihrem Salicylsäure-Enthusiasmus auf Grund einiger oberflächlicher Versuche binnen weniger Wochen in das Gegentheil umschlugen, so genügten ihnen weitere vier Wochen, um in der unter dem 16. April veröffentlichten zweiten Abtheilung ihrer Versuche die Salicylsäure ganz und gar zu verurtheilen, wie in den Schlussätzen dieser zweiten Abtheilung (S. 260) mit folgenden Worten geschieht:

„Unter solchen Verhältnissen wird der Rath nicht verübelt werden dürfen, die Salicylsäure zur inner-

¹⁾ Den Salicylsäure-Enthusiasmus hat wenige Wochen zuvor Niemand mehr cultivirt, als eben die Herren Feser und Friedberger.

„lichen Behandlung gegen allgemeine putride Infection
 „gar nicht zu gebrauchen. Kleine Dosen nützen
 „nichts, grosse Dosen schaden bedeutend und verhin-
 „dern die im Körper vorgehenden putriden Prozesse
 „doch nicht im Mindesten.“

„Wenn wir sagen: Gegen allgemeine septicämische
 „Erkrankungen Salicylsäure innerlich zu geben, ist
 „wissenschaftlich zu verbieten, so geben uns unsere
 „Versuche auch für diesen Ausspruch alle Berechti-
 „gung.“¹⁾

„Damit fallen auch die Hoffnungen auf den Heil-
 „effect der Salicylsäure gegen andere Infectionskrank-
 „heiten. Gegen Milzbrand wurde sie bereits unwirk-
 „sam gefunden (vom Kreisthierarzt Zeilinger in
 „München). Wahrscheinlich verhält sie sich auch bei
 „anderen Seuchen in gleicher Weise.“

Weil eine Reihe unverständlich und ungeschickt ange-
 stellter Experimente mit Schaafen, welche mit putriden
 Flüssigkeiten oder mit Salicylsäure vergiftet wurden, den
 Herren Feser und Friedberger ein ungünstiges Resultat
 gaben, so, schliessen sie, sei die Salicylsäure bei allge-
 meinen septicämischen Erkrankungen innerlich zu geben,
 wissenschaftlich zu verbieten, und damit seien auch die Hoff-
 nungen auf die Heilkraft der Salicylsäure fallen zu lassen.

Abgesehen von dieser Logik der Herren Feser und
 Friedberger scheinen dieselben auch davon keine Vor-
 stellung zu haben, dass wissenschaftliche Fragen, welche
 eine so subtile, umsichtige Behandlung erfordern wie die
 Frage, ob und wie die mit zweifellos stark antiseptischen
 Eigenschaften begabte Salicylsäure bei Blutvergiftung und

1) Dieser Ausspruch und die Logik dieser Schlussfolgerung erin-
 nert an die Mahnrufe derer, welche den Liebig'schen Fleischextrakt
 für schädlich erklären, weil derselbe Chlorkalium enthält und die
 Kalisalze, im Uebermaass genossen, der Gesundheit schädliche Wir-
 kungen haben, und welche deshalb die Fabrikation des Fleischextrakte
 nicht nur wissenschaftlich, sondern auch polizeistaatlich verboten haben
 möchten.

verschiedenen Infectiouskrankheiten innerlich zu verwenden sei, nicht binnen weniger Wochen und nicht durch gedankenloses Vergiften von mehreren Dutzend Schaafte entschieden wird.

Jenen Herren scheint nie der Gedanke gekommen zu sein, dass nicht die Salicylsäure, sondern dass sie selbst und ihre nach einer Schablone zugeschnittenen Versuche die Schuld an dem ungünstigen Erfolg derselben tragen.

Wer da lernen will, wie man derartige chemisch physiologische Untersuchungen nicht machen und wie man nicht argumentiren darf, dem empfehle ich die Lectüre der genannten Abhandlungen von Feser und Friedberger, von denen der Schluss noch aussteht.

Ich bin weit entfernt, zu Gunsten der Salicylsäure plädiren und auf einem Gebiete dafür eine Lanze brechen zu wollen, wo ich selbst keine Versuche damit angestellt habe, und bin gern bereit, die Unbrauchbarkeit der Salicylsäure als antiseptisch wirkendes Mittel für bestimmte Krankheitsformen anzuerkennen, wenn erfahrene, mit Umsicht und Einsicht gewissenhaft experimentirende chemische Physiologen und Pathologen durch mannichfach modificirte und den Bedingungen angepasste zahlreiche Versuche dafür die Beweise geliefert haben werden.

So lange das aber nicht der Fall ist, habe ich keinen Grund, die Idee aufzugeben, dass die mit hervorragenden antiseptischen Eigenschaften begabte Salicylsäure bei verständigem innerlichem Gebrauch für viele Krankheiten ein Heilmittel sein dürfe. Möchten die Herren Aerzte und Kliniker sich durch die irrationellen Versuche der Herren Feser und Friedberger nicht irre führen und nicht davon zurückhalten lassen, die Wirkungen der Salicylsäure als Arzneimittel weiter rationell zu untersuchen.

Als Liebig seine Theorie der Pflanzenernährung in die Welt schickte und auf Grund derselben ein Gemisch von anorganischen Salzen als künstlichen Dünger empfahl, musste er, als dieser Dünger in seiner ersten Form sich nicht gleich eminent wirksam erwies, es erleben, dass

eine Menge Schreier über ihn herfielen und seine Ideen in den Staub traten. Und gerade diejenigen eiferten gegen ihn am lautesten, welche in Folge beschränkter naturwissenschaftlicher Bildung ihn am wenigsten verstanden.

Kaum sind die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure erkannt, und kaum haben die Aerzte begonnen, zu prüfen, ob und unter welchen Verhältnissen sie bei verschiedenen Krankheiten ein Heilmittel werden könne, so machen sich auch gleich wieder Halbchemiker breit, welche der Salicylsäure als Antiseptikum jeden Werth absprechen, weil gedankenlos angestellte Versuche ihnen ungünstige Resultate gaben.

Ich habe hier besonders eine kürzlich erschienene Schrift im Auge, welche folgenden langathmigen Titel führt: „*Benzoësäure, Carbolsäure, Salicylsäure, Zimmtsäure Vergleichende Versuche zur Feststellung des Werthes der Salicylsäure als Desinfectionsmittel, insbesondere als Pilz- und Hefengift, so wie zur Begründung einer Desinfectionstheorie. Für Aerzte, Apotheker, Wein und Bierproducenten, Droguisten, ausgeführt und beschrieben von Professor Dr. H. Fleck, K. sächsischem Hofrath und Vorstand der Königl. chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden. — München, Druck und Verlag von R. Oldenbourg, 1875.*“) —

Herr Fleck ist, wie der Leser aus diesem Titel lernt, Vorsteher der chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden und scheint in dieser Eigenschaft die Verpflichtung in sich gefühlt zu haben, zu prüfen, ob die einerseits von Neubauer, andererseits von Dr. von Meyer und mir über die antiseptischen Eigenschaften und speciell über die gährungshemmenden Wirkungen der Salicylsäure gemachten Versuche und gewonnenen Ergebnisse richtig sind; hauptsächlich aber, wie er

1) Der Verfasser hat seine Schrift Pettenkofer gewidmet. Dieser wird wenig davon erbaut sein, seinen Namen als Deckmantel für die Ablagerung der Produkte chemischer Unkenntnis und Unverstandes wie zugleich von Anmaassung und Ueberhebung gebraucht zu sehen.

sagt, um zu sehen, ob nicht andere Stoffe sich durch ähnliche Eigenschaften auszeichnen, wobei er sein Augenmerk hauptsächlich auf die Benzoësäure gerichtet hat.

Unsere Versuche hatten ergeben, dass die Wirkung der Hefe in zuckerhaltigen Flüssigkeiten (Neubauer operirte mit Most, Dr. von Meyer und ich mit Traubenzuckerlösungen) durch Salicylsäure, wenn dieselbe zu der Hefe in einem bestimmten Mengenverhältniss steht, vernichtet wird, und dass dazu verhältnissmässig nur geringe Mengen Salicylsäure nöthig sind.

Hr. Fleck findet, dass die Schlüsse, welche wir aus unseren Versuchen gezogen haben, falsch sind, dass die Salicylsäure gar kein Hefengift ist, ja dass sie und die Carbonsäure unter Umständen sogar die Gährung beschleunigen können (S. 78), dass dagegen die Benzoësäure die Gährungserscheinungen in sehr hohem Grade beeinträchtigt (S. 78), was gleichfalls unseren Erfahrungen, dass die gährungshemmende Wirkung der Benzoësäure weit hinter der der Salicylsäure zurücksteht (dies Journ. [2] 11, 16), widerspricht (siehe auch 12, 149 u. 150).

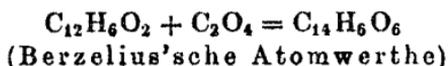
Anstatt sich zu fragen, ob nicht seine Versuche eine andere Auslegung zulassen, und anstatt sorgsam zu prüfen, ob jene Widersprüche nicht in fehlerhaften oder doch mangelhaften Beobachtungen ihren Grund haben, die auf seiner Seite liegen, setzt Hr. Fleck in die Zuverlässigkeit seiner Versuche und der daraus gezogenen Folgerungen um so weniger Zweifel, als eine von ihm erfundene Hypothese ihn über alle Schwierigkeiten hinweghilft. Diese Hypothese lautet: Nicht die Hefenmenge, auch nicht die Zuckermenge, sondern die Menge der Hefennahrung ist maassgebend für die Wirkung der Salicylsäure (S. 58), und: Die Salicylsäure wirkt nur dann gährungsvernichtend, wenn die Menge derselben hinreicht, um die stickstoffhaltige Hefennahrung in der Gährungsflüssigkeit zu binden, d. h. die Hefe auszuhungern, dadurch, dass die Albuminate der Gährungsflüssigkeit durch Salicylsäure in eine der Hefe ungeniessbare Nahrung verwandelt werden (S. 50)

Die Chemiker, welche von dieser absonderlichen Vorstellung Kenntniss bekommen, werden, da Hr. Fleck in der chemischen Welt unbekannt ist, fragen, wer der Mann ist, ob er die Befähigung, ob er hinreichende chemische Erfahrung, überhaupt die Qualification besitzt, um eine Desinfectionstheorie zu begründen, wie er auf dem Titel seiner Schrift ankündigt, und um den Werth der Salicylsäure als Desinfectionsmittel gegenüber den Beobachtungen erfahrener Chemiker festzustellen.

Hr. Fleck hat in seiner Schrift hierauf selbst die Antwort, und damit von dem Grade seiner chemischen Bildung wie von seinem Vermögen logisch chemisch zu denken, Zeugniss gegeben durch die Sätze, womit er S. 13 u. f. den Leser in seine Ideen einweihet.

Nachdem er referirt hat, dass die leichte Synthese der Salicylsäure aus Carbonsäure und Kohlensäure und ihre Eigenschaft, beim Erhitzen sich wieder in beide zu spalten, mich habe vermuthen lassen, dass sie ähnlich der Carbonsäure Gährungs- und Fäulnisprocessen aufhalten und überhaupt antiseptisch wirken möge, fährt er fort wie folgt:

„In der That addirt sich nach der atomistischen Formel:

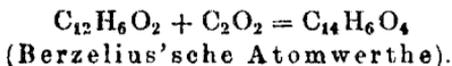


„die Salicylsäure aus der Carbonsäure und Kohlensäure, von welcher ersteren Verbindung die Salicylsäure 62,66 Proc. enthält.“

„Wollte man daher in der Salicylsäure die Kohlensäure als indifferent für Desinfectionszwecke betrachten, so würde die Salicylsäure zu $62\frac{2}{3}$ Proc. den Wirkungswerth der Carbonsäure repräsentiren.“

„In der Benzoësäure, welche sich unter Umständen in Benzin (Phenyl-Wasserstoff) und Kohlensäure, oder in Carbonsäure und Koh-

„lenoxyd zerlegen lässt¹⁾ und daher (!)
 „aus diesen Verbindungen zusammengesetzt
 „betrachtet werden kann, addiren sich die
 „atomistischen Formeln:



„Der Carbolsäuregehalt (sic!) der Benzoö-
 „säure gestaltet sich hiernach zu 83,93 Proc.,
 „also um 21 Proc. höher als derjenige der Sa-
 „licylsäure, und es war somit Grund genug
 „vorhanden, dass, diesem Mehr an Carbolsäure
 „entsprechend, der Wirkungswerth der Ben-
 „zoösäure als Antiseptikum ein höherer, we-
 „nigstens nicht geringerer als derjenige der
 „Salicylsäure sein könne.“²⁾

„Es lag daher die Verwendbarkeit der Ben-
 „zoösäure, als des hervorragend wirksamen
 „Bestandtheiles des Benzoö, in allen den

¹⁾ Hr. Fleck, der über diese interessante Entdeckung noch nichts veröffentlicht hat, würde den Chemikern einen Dienst erweisen, wenn er recht bald mittheilen wollte, wie es ihm gelungen ist, die Benzoösäure in Carbolsäure und Kohlenoxyd zu spalten!

²⁾ Mein Laboratoriumsdiener, welcher die Fleck'sche Schrift studirt hat und nun auch nicht mehr recht an die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure glauben will, dem aber bekannt ist, dass die Steinkohle bei der trocknen Destillation neben Kohlenoxyd reichliche Mengen von Carbolsäure liefert, meint, dem Gedankengange des Hrn. Fleck folgend, der Genuss von Steinkohlenpulver werde sich zur Bekämpfung von Diphtherie und ähnlicher Krankheiten besser bewähren als Salicylsäure, und das Betupfen der Diphteritisgeschwüre mit Steinkohle müsse unvergleichlichen Erfolg haben.

Sein Vertrauen auf die Zuverlässigkeit der Behauptungen des Hofrath Fleck ist nachher wieder gesunken, als er ihm nachrechnete, dass die Salicylsäure nicht 62,66 Procent, wie Fleck angiebt, sondern 68,1 Procent Carbolsäure enthält, dass der Carbolsäuregehalt der Benzoösäure sich nicht zu 83,93 Procent, wie Fleck sagt, gestaltet, sondern 77,0 Procent ausmacht, dass endlich der Carbolsäuregehalt der Benzoösäure nicht um 21 Procent, wie Fleck berechnet, sondern um 9 Procent höher ist, als der der Salicylsäure.

170 Kolbe: Abweisung nicht begründeter Urtheile von

„Fällen, für welche die Salicylsäure in neuerster Zeit empfohlen oder angewendet wurde, „sehr nahe, und berechnigte zu Versuchen, „welche ff.“

Das ist Herrn Fleck's neue Desinfectionstheorie!

Mancher, der Obiges liest, wird meinen, dass Jemand, welcher so geringe chemische Bildung hat, wie Hr. Fleck, kein ebenbürtiger Gegner für mich, und dass es nicht der Mühe werth sei, ihn zu widerlegen, überhaupt von seinem Elaborat Notiz zu nehmen. Ich selbst theile diese Ansicht, und ignoreire deshalb auch den unpassenden unartigen Ton, welchen Hr. Fleck in seiner Schrift wiederholt anschlägt. Dass ich dennoch dieselbe einer Kritik unterwerfe, geschieht der Sache zu Liebe.

Nicht Alle, welche die Schrift lesen, verstehen den Unwerth derselben zu beurtheilen, und Manche dürften um so eher geneigt sein, den darin ausgesprochenen Sätzen Werth beizulegen, als diese durch scheinbar exakte Versuche begründet und mit grosser Dreistigkeit proclamirt sind. Andere, welche Hrn. Fleck nicht kennen, und nichts weiter von ihm wissen, als dass er, wie der Titel seiner Schrift besagt, K. Sächsischer Hofrath und Vorstand der Königl. chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege ist, werden der Meinung sein, ein Mann, der einen solchen mit so grosser Verantwortlichkeit verbundenen Posten einnimmt, müsse in den Fragen, welche er in seiner Schrift behandelt, ein zuverlässiges Urtheil haben; sie können schwer glauben, dass Jemand in solcher Stellung nicht mehr als zu analysiren und Versuche zu machen gelernt hat, und dass er auf einer zu tiefen Stufe allgemeiner chemischer Bildung steht, um wirkliche chemische Untersuchungen ausführen zu können.

Es ist zu besorgen, dass die, welche die Qualität des Hrn. Fleck nicht beurtheilen können, wenn sie in dem Glauben bleiben, derselbe sei ein zuverlässiger Experimen-

tator, sich durch seine Angaben irre führen und davon abhalten lassen, weitere Versuche über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure und deren Ausnutzung anzustellen, was im allgemeinen Interesse zu beklagen wäre. Und das eben ist es, was mich bewegt, jener Schrift eine eingehendere Kritik und eine experimentelle Widerlegung zu schenken.

Dass Hr. Fleck bei seinen Versuchen über die Wirkung der Salicylsäure auf die Hefe in gährenden Flüssigkeiten andere, ja die entgegengesetzten Resultate bekommen hat, wie Neubauer und wie Dr. von Meyer und ich, hat seinen Grund zunächst darin, dass derselbe Bierwürze zum Objekt seiner Beobachtungen machte, während Neubauer Most und Dr. von Meyer und ich Traubenzuckerlösung zu unseren Versuchen benutzten, und dann weiter darin, dass Fleck oberflächlich beobachtet und sich mit Wahrnehmung und Registrierung der Erscheinungen begnügt hat.

Die Bierwürze enthält ausser Zucker noch viele andere Stoffe, Albumin, Dextrin, Phosphate und sonstige Salze, die in der reinen Traubenzuckerlösung fehlen, und wovon im Most auch nur wenig vorhanden ist.

Jene den Zucker begleitenden Bestandtheile der Würze, welche Fleck die Hefennahrung nennt, sind es, welche ihn irre geleitet und zu falschen Schlüssen geführt haben.

Gleich bei dem ersten Versuche, den wir in Wiederholung der Experimente von Fleck ausführten (s. die folgende Abhandlung) fiel uns auf, dass pulverige Salicylsäure von Bierwürze schnell und in verhältnissmässig grosser Menge schon in der Kälte gelöst wird, in viel grösserer Menge, als sie von Wasser oder reiner Traubenzuckerlösung aufgenommen wird.

Der zweite Versuch lehrte uns, dass, was uns nach jener Erfahrung befremdete, Benzoösäure in Bierwürze sich in nicht viel grösserer Menge auflöst, als in Wasser und Traubenzuckerlösung.

Wir schlossen hieraus, dass die Salicylsäure in der Bierwürze Stoffe findet, mit denen sie sich chemisch ver-

172 Kolbe: Abweisung nicht begründeter Urtheile von bindet, und deshalb die Gährung derselben nach Zusatz von Hefe eben so wenig hemmt, wie die salicylsauren Salze zu thun vermögen.

Unser dritter Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Wir sagten uns, dass, wenn die in Bierwürze eingetragene Salicylsäure nach Zufügung von Hefe die Gährung deshalb nicht hemmt, weil sie sich darin nicht mehr im freien, sondern im chemisch gebundenen Zustande befindet, die Gährung sofort aufhören werde, wenn dieser gährenden Flüssigkeit eine gewisse Menge einer anorganischen stärkeren Säure hinzugefügt wird, welche, selbst nicht im Stande, den Gährungsprocess zu hemmen, die gebundene Salicylsäure frei macht, — und ferner, dass eine Bierwürze, welche von vorn herein mit Salicylsäure und kleinen angemessenen Mengen von Salzsäure vermischt wird, hernach durch Hefe nicht mehr in Gährung zu bringen sei.

Diese letzteren mehrfach modificirten Versuche haben sämmtlich den Verlauf genommen, welchen wir nach dem Ergebniss jener ersten beiden Versuche erwarteten.

Dass die Salicylsäure in der Bierwürze die Gährung nicht unterdrückt, dass dies aber die Benzoësäure bis zu einem gewissen Grade vermag, rührt einfach daher, dass jene sich mit den in der Würze vorhandenen Stoffen chemisch verbindet und dadurch ihre Wirksamkeit so lange einbüsst, bis sie durch stärkere Säuren daraus frei gemacht wird, dass aber dieselben Stoffe in der Würze, welche mit der Salicylsäure Verbindungen eingehen, die Benzoësäure in viel geringerer Menge binden.

Wir haben sodann die schon früher mit unzweideutigem Erfolg angestellten Versuche noch einmal und zwar mit Berücksichtigung der in gleicher Richtung von Fleck gemachten Beobachtungen wiederholt, welche entscheiden sollten, ob die Salicylsäure die Hefe tödtet, d. h. ihre Wirkungen dauernd vernichtet, oder ob Neubauer und wir uns geirrt haben. Das Ergebniss derselben war das frühere. Die Hefe wird durch die Salicylsäure ge-

tödtet, Fleck's Beobachtungen und Schlüsse sind falsch, weil seine Versuche so angestellt sind, dass sie nicht das richtige, sondern das von ihm erwartete Resultat gaben (s. die folgende Abhandlung).

Fleck hat als zweite Desinfectionstheorie den Satz aufgestellt, und seiner Meinung nach, wie er S. 50 seiner Schrift sagt, durch Versuche mit aller Sicherheit dargethan, dass die Salicylsäure nur dann gährungsvernichtigend wirkt, wenn ihre Menge hinreicht, um die stickstoffhaltige Hefennahrung in der Gährungsflüssigkeit zu binden, d. h. die Hefe auszuhungern dadurch, dass die Albuminate der Gährungsflüssigkeit durch Salicylsäure in eine der Hefungenießbare Nahrung verwandelt werden, und dass die Salicylsäure die Gährung nicht aufhebt, so lange noch unveränderte Hefennahrung vorhanden ist (S. 30 der Schrift).

Diese Theorie ist reine Fiction, unbewiesen, falsch. So lange die Salicylsäure in der Gährungsflüssigkeit (Bierwürze) Stoffe findet, mit denen sie sich chemisch verbindet, wirkt sie nicht gährungshehmend, dagegen wirkt sie schon in kleiner Menge gährungsvernichtigend, wenn sie verhindert wird, mit der unveränderten stickstoffhaltigen Hefennahrung (wie Fleck sich ausdrückt) in der Gährungsflüssigkeit, d. h. mit in der Gährungsflüssigkeit vorhandenen Stoffen sich zu verbinden.

Nicht 8 Gramme Salicylsäure, wie Hr. Fleck (S. 50) berechnet, sind pro Liter Würze nöthig, um die Gährungserscheinungen durch kleine Hefenmengen nicht aufkommen zu lassen, sondern dazu genügt schon weniger als der sechzehnte Theil Salicylsäure, wenn dieselbe durch hinreichenden kleinen Zusatz von Salzsäure oder von saurem schwefelsaurem Kali verhindert wird, sich mit jenen Stoffen chemisch zu verbinden. Gährung tritt ein und setzt sich lange fort, wenn man 1 Liter Bierwürze mit 2 Cbc. Salzsäure von 30 Procentgehalt an Chlorwasserstoff und 10 Grm. frischer Bierhefe, oder

174 Kolbe: Abweisung nicht begründeter Urtheile von

wenn man sie mit halb so viel Salzsäure und 0,5 Grm. Benzoësäure mischt und dann 10 Grm. Bierhefe zusetzt, nach Fleck ein Beweis, dass noch unveränderte Hefennahrung vorhanden ist. Gährung erfolgt aber nicht, wenn man in dem letzten Versuche die Benzoësäure durch 0,5 Grm. Salicylsäure substituirt. — Endlich bringen 10 Grm. frische Bierhefe reine Traubenzuckerlösung, welche nichts von Fleck's Hefennahrung enthält, doch zur lebhaften, anhaltenden Gährung, Beweis genug, dass das Nichtvorhandensein von Hefennahrung nicht die Gährung, sondern, wie bekannt, die Vermehrung der Hefe verhindert.

Eben so falsch ist deshalb Fleck's Behauptung, dass, um die Wirkung der Hefe in Gährungsflüssigkeiten zu hemmen, von der Benzoësäure der vierte Theil der Menge genüge, welche dazu von der Salicylsäure nöthig sei. Beinahe das Umgekehrte ist der Fall. Von der Benzoësäure, welche mit den Bestandtheilen der Bierwürze in geringerer Menge als die Salicylsäure in Verbindung geht, sind nach Fleck's Angaben gegen 2 Gramme erforderlich, um die Gährung in einem Liter Bierwürze zu sistiren, während nach unseren Versuchen 1,5 Grm. Benzoësäure genügen, um die Wirkung von 10 Grm. Bierhefe aufzuheben. Denselben Effect hat aber 0,5 Grm. Salicylsäure, wenn sie durch eine stärkere Säure in Freiheit gehalten wird. Es besitzt demnach, was mit den in unserer letzten Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen (die Fleck allerdings noch nicht bekannt waren) übereinstimmt, die Salicylsäure eine erheblich stärkere gährungshemmende Kraft als die Benzoësäure, also gerade das Gegentheil von dem, was Fleck behauptet.

Damit fallen auch die weiteren Schlussfolgerungen, welche Fleck aus seinen oberflächlichen Versuchen zieht, in Nichts zusammen, sie sind eitel Dunst.

Die Aumaassung, womit Fleck seine Behauptungen proclamirt, und der Mangel an Ueberlegung und Urtheil in seinen Schlussfolgerungen giebt sich noch an meh-

renen anderen Stellen seiner Schrift, u. A. S. 29 und 30, kund.

Auf die Bd. 11, S. 1 und 354 dieses Journals veröffentlichten Ergebnisse der Untersuchungen von Neubauer über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure im Most fassend, hat Jemand in einer Zeitschrift für die Weintechnik die Anwendung der Salicylsäure empfohlen, um Weine zum Abschluss ihrer Nachgährung zu bringen, um sie für den Versandt nach tropischen Gegenden zu conserviren, um die Weine vor Nachgährung zu schützen, um Fässer vor Schimmelbildung zu bewahren ff.

Anstatt in dieser Richtung selbst Versuche zu machen, und die Ergebnisse derselben abzuwarten, und ohne zu überlegen, dass Wein und Bierwürze ganz verschiedene Dinge sind, trägt Hr. Fleck kein Bedenken, die falschen Ergebnisse seiner oberflächlichen Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure in Bierwürze auch auf den Wein zu übertragen, und fertigt mit unerhörter Dreistigkeit den Verfasser jenes Aufsatzes mit folgenden Worten ab (S. 30):

„Hätte der Verfasser dieses Sensationsartikels vorher rationelle Versuche mit Salicylsäure angestellt, er würde gefunden haben, dass die Salicylsäure die Gährung nicht aufhebt, so lange noch unveränderte Hefennahrung vorhanden; es würde ihm ferner nicht entgangen sein, dass die Salicylsäure, als Conservierungsmittel blanken Weines angewendet, demselben bei geringstem Gehalt an Eisenverbindungen nicht erwünschte Farbenveränderung erteilt, und endlich würde er beobachtet haben, dass die Disposition zur Schimmelbildung durch Salicylsäure nicht unter allen Umständen aufgehoben wird.“

Ich bitte den mir unbekanntem Verfasser jenes Aufsatzes um die Erlaubniss, Hrn. Fleck auf' jene Anklage die passende Antwort zu geben, welche so lautet:

*Hätte Hr. Fleck vorher rationelle Versuche mit Salicylsäure angestellt gehabt, er würde gefunden haben, dass die Salicylsäure, wie schon früher von Kolbe und Neubauer darge-
 than ist, in kleinster Menge die Gährung aufhebt, wenn sie
 in den Gährungsflüssigkeiten im freien Zustande vorhanden ist,
 dass von der beträchtlichen Menge sog. Hefennahrung in der
 Bierwürze, welche Hr. Fleck eine so grosse Rolle spielen lässt,
 dass er damit eine neue Gährungs- und Desinfectionstheorie
 begründet, in dem Wein sehr wenig enthalten ist; es würde ihm
 ferner nicht entgangen sein, dass die Salicylsäure, als Conser-
 virungsmittel blanken Weines angewendet, die Farbe desselben
 bei Eisengehalt nicht ändert, auch wenn einem Liter Wein
 0,3 Grm. Salicylsäure zugefügt wird, und endlich würde er
 nicht etwas Ueberflüssiges gesagt haben, indem er den Satz hin-
 stellt: dass die Disposition zur Schimmelbildung durch Salicyl-
 säure nicht unter allen Umständen aufgehoben wird.*

Hr. Fleck schliesst seine Schrift mit 12 Schlussfol-
 gerungen (S. 78—80), welche von der anmaasslichen
 Dreistigkeit, womit er die Beobachtungen Anderer und
 speciell Neubauer's beurtheilt oder auch ignorirt, Zeug-
 niss ablegen.

Ohne über die Verwendung der Salicylsäure in der
 Weintechnik wie auch zur Conservirung des Bieres selbst
 Versuche gemacht zu haben, fertigt er in der Schlussfol-
 gerung X Neubauer, welcher auf Grund seiner schönen
 Arbeit über die gährungshemmende Wirkung der Salicyl-
 säure die Ueberzeugung aussprach, dass die Salicylsäure
 in der Weintechnik bald Verwendung finden werde, mit
 folgenden Worten ab: „In jedem Falle aber ist die Sali-
 cylsäure nicht geeignet, in der Weintechnik oder Bier-
 fabrikation eine hervorragende Rolle zu spielen, wo z. B.
 durch das Schwefeln oder durch Anwendung schweflig-
 saurer Salze weit sicherer wirkende Desinfectionsmittel
 geboten sind.“

Noch absprechender und anmaassender lautet der
 Schlusssatz: „Diese Schlussfolgerungen erfahren auch durch
 die während des Druckes dieser Broschüre erschienene

zweite Abhandlung von C. Neubauer über Gährungsversuche mit Salicylsäure keine Widerlegung.“

Von der Logik und der leichtfertigen Art der Beweisführung des Hrn. Fleck giebt die Schlussfolgerung IX noch ein für ihn beschämendes Zeugniß. Weil ein Versuch mit Fleischflüssigkeit, die nach Zusatz von Salicylsäure am sechsten Tage zu schimmeln und nach 3 Wochen alkalisch zu werden begann, ein nicht befriedigendes Resultat lieferte, erachtet er diese Erfahrung für hinreichend, um folgendes Urtheil zu fällen: „Leicht faulenden Flüssigkeiten, z. B. dem Fleischsaft, kann Salicylsäure nicht als Conservierungsmittel dienen, weil sie dessen Fäulniß zwar verzögern, aber nicht aufzuheben vermag. Hieraus ergiebt sich von selbst die Unbrauchbarkeit der Salicylsäure als Fleischconservierungsmittel.“

Auch ich habe in Gemeinschaft mit Dr. von Meyer über die Verwendbarkeit der Salicylsäure zur Conservirung des Fleisches Versuche gemacht, aber nicht einen, sondern Dutzende mannigfach variirter Versuche angestellt, die uns zwar immer bessere, aber doch nicht ganz befriedigende Resultate geben wollten. Anstatt aber aus diesen ungünstigen Erfolgen leichtfertig zu schliessen, dass die Salicylsäure zu jenem Zwecke unbrauchbar sei, haben wir, die gesammelten Erfahrungen uns zu Nutze machend und den Ursachen des Misslingens der Versuche nachspürend, die Behandlungsweise des Fleisches mit Salicylsäure vielfältig abgeändert, und sind schliesslich zu einem rationellen Verfahren gelangt, welches uns das erfreuliche Resultat gab, dass ein am 25. Juni d. J. mit Salicylsäure präparirtes Stück Ochsenfleisch, welches in einem nach Süden gelegenen sehr warmen Zimmer aufbewahrt wurde, am 13. Juli, also 18 Tage später, keine Spur von fremdem Geruch, auch nicht die geringste Schimmelbildung zeigte, und beim Kochen nicht nur eine kräftige rein schmeckende Bouillon lieferte, sondern auch selbst mit dem daran befindlichen Fett eben so schmeckte wie frisches Ochsenfleisch. Wir wiederholen jetzt diese Versuche in grösserem Maassstabe, und werden, wenn sie nach noch längerer Zeit-

178 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der
dauer dasselbe befriedigende Resultat geben, das sehr ein-
fache Verfahren zur allgemeinen Kenntniss bringen.

Ich kann diese Kritik der schülerhaften Leistung
von Herrn Fleck nicht schliessen, ohne zu bemerken,
dass ich darin doch zwei Sätze gefunden habe, denen
ich vollkommen zustimme; dieselben finden sich in den
Schlussfolgerungen XI und XII, S. 80, wo Hr. Fleck die
vernünftige Ansicht ausspricht, dass die Empfehlung
der Salicylsäure als eines Universal-Desinfectionsmittels
ungerechtfertigt sei, und dass, wo derartige Empfehlungen
Statt finden, dieselben jederzeit, wenn ihnen nicht die Re-
sultate wissenschaftlich durchgeführter Versuche zur Seite
stehen, wenigstens mit Vorsicht aufzunehmen seien.

Leipzig, 20. Juli 1875.

Ueber die antiseptischen Wirkungen der Sa- licylsäure und Benzoësäure in Bierwürze und Harn;

von

Ernst von Meyer und H. Kolbe.

Als unsere im letzten Hefte S. 133 ff. veröffentlichte
Untersuchung über die gährungshemmende Wirkung der
Salicylsäure schon dem Drucke übergeben war, kam uns
die Schrift des Hofrath Fleck über Benzoësäure, Carbol-
säure, Salicylsäure ff. zu Gesicht, welche in vorstehender
Abhandlung bereits eingehend besprochen ist.

Da die Versuche über die gährungshemmenden Eigen-
schaften der Salicylsäure, welche wir schon früher¹⁾ ver-
öffentlicht hatten, uns ganz andere, ja die entgegenge-

¹⁾ Dies Journal [2] 10, 108 und 11, 9 ff.

setzten Resultate gegeben haben, wie dem Herrn Fleck die seinigen, und da dieser versäumt oder es nicht der Mühe werth erachtet hat, den Ursachen jenes Widerspruches nachzuforschen, so haben wir uns dieser Aufgabe unterzogen.

Um auf eine experimentell zu lösende chemische Frage eine präzise, zuverlässige Antwort zu erhalten, muss man zur Operationsbasis möglichst einfache Verhältnisse wählen. Wir haben deshalb unsere Gährungsversuche bisher stets mit reiner Zuckertlösung und mit frischer Bierhefe anstellt.

Anders Hr. Fleck. Derselbe hat mit Bierwürze operirt, welche neben Zucker noch mancherlei andere Stoffe enthält, und als Ferment Presshefe genommen, worin ebenfalls heterogene Substanzen enthalten sind, und welche viel langsamer die Gährung einleitet, als die frische Hefe.

Zu unserer Orientirung über das Verhalten der Salicylsäure und Benzoëssäure zu mit Hefe versetzter Bierwürze haben wir zunächst folgende Versuche anstellt:

Versuch 1. — In 1000 Cbc. Würze wurde 0,5 Grm. Salicylsäure gelöst; auf Zusatz von 10 Grm. frischer Bierhefe trat bei einer Temperatur von 35° schon nach einer Stunde lebhaft, lange anhaltende Gährung ein.

Versuch 2. — 1000 Cbc. Würze, ebenso mit 0,5 Grm. Benzoëssäure und 10 Grm. frischer Bierhefe versetzt, gerieth gleichfalls in volle Gährung.

Versuch 3. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 1,0 \text{ Grm. Presshefe}^1 \end{array} \right.$

Das Gemisch befand sich nach einigen Stunden in lebhafter Gährung.

¹⁾ Die benutzte Presshefe stammte wie die des Hrn. Fleck aus der Fabrik von Bramsch, die verwandte Bierwürze und Bierhefe aus der Leipziger Vereinsbrauerei.

Versuch 4. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,5 \text{ Gr. Benzoëssäure} \\ 1,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$

Gährung trat während 48 Stunden sichtlich nicht ein, jedoch zeigte sich schon am zweiten Tage Pilzbildung, welche stark zunahm.

Versuch 5. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,5 \text{ Grm. Benzoëssäure} \\ 2,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$

Nach einigen Stunden trat schwache, jedoch deutliche Gährung ein¹⁾; am zweiten Tage begann Schimmelbildung wie bei Versuch 4.

Wir haben aus diesen fünf Versuchen gelernt, dass die Salicylsäure in der Bierwürze auf die Hefe ganz anders wirkt, als in einer Traubenzuckerlösung. Während 0,5 Grm. Salicylsäure in 1000 Cbc. Zuckerlösung die Wirkung von beinahe 15 Grm. Bierhefe aufzuheben vermag, kann dieselbe Menge Salicylsäure in 1000 Cbc. Würze nicht einmal 10 Grm. Bierhefe bewältigen. — Aus jenen Versuchen geht ferner hervor, dass wohl 0,5 Grm. Benzoëssäure, nicht aber 0,5 Grm. Salicylsäure in Bierwürze die Gährung derselben durch 1,0 Grm. Presshefe verhindert, dass demnach die Benzoëssäure in der Bierwürze stärker gährungshemmend wirkt als die Salicylsäure, wogegen sie in Traubenzuckerlösung nach unseren Erfahrungen eine bedeutend geringere Wirkung auf die Hefe übt, als die Salicylsäure.

Wir fanden den Schlüssel zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruches leicht und gleich bei dem ersten Versuche. Als wir 0,5 Grm. Salicylsäurepulver in 1000 Cbc. Würze bei gewöhnlicher Temperatur einrührten, waren wir überrascht, wahrzunehmen, wie schnell und wie

¹⁾ Es ist schwierig, die Wirkungswerthe der Presshefe und frischen Bierhefe zu vergleichen und gegen einander abzuwägen. Indessen lässt sich aus Versuch 2 und 5 schliessen, dass 2 Grm. feste Presshefe annähernd, wenn auch nicht ganz so kräftig wirken, wie 10 Grm. flüssige Bierhefe.

viel leichter die Salicylsäure sich darin löste, als in Traubenzuckerlösung oder in Wasser.

In der Erwartung, dass die Benzoëssäure eben so leicht von der Würze aufgenommen werde, wiederholten wir den Versuch mit dieser, doch lehrte der blosse Augenschein, dass dieselbe sich darin viel langsamer löst, als Salicylsäure. Folgender qualitativer Versuch hat dies bestätigt.

1 Grm. pulverige Salicylsäure, welche 300 Grm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung erfordert, löste sich in 100 Cbc. Bierwürze bei gelinder Wärme fast vollständig, bei stärkerem Erhitzen ganz und gar, unter gleichzeitiger Bildung eines flockigen amorphen Niederschlages, der sich beim Erkalten vermehrte. Alle Salicylsäure blieb nach dem Erkalten gelöst.

1 Grm. Benzoëssäure wurde von 100 Cbc. Bierwürze erst durch Erhitzen bis nahe zum Sieden völlig gelöst. Auch erfolgte Ausscheidung einer ähnlichen flockigen Substanz, jedoch in merklich geringerer Menge. Nach dem Erkalten waren reichliche Mengen Benzoëssäure auskrystallisirt, ein Beweis, dass die Bierwürze von der Salicylsäure erheblich mehr zu binden vermag, als von der Benzoëssäure. — Wir haben diesen Versuchen folgende quantitative Bestimmungen folgen lassen.

Die heiss bereiteten Lösungen gleicher Gewichtsmengen Salicylsäure und Benzoëssäure in unter sich gleichen Mengen Bierwürze wurden nach dem Erkalten mit alkoholfreiem Aether wiederholt und so lange ausgeschüttelt, bis dieser nur noch Spuren von jenen Säuren daraus aufnahm. Die Aetherlösungen wurden klar filtrirt, die grösste Menge des Aethers abdestillirt und die Rückstände in einer flachen Glasschale durch Verdampfung des Aethers erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50—60° zur Trockne gebracht und gewogen.

Um zu ermitteln, wie viel Salicylsäure und wie viel Benzoëssäure von den mit Aether ausgeschüttelten beiden Mengen Würze zurückgehalten sei, wurden dieselben mit Salzsäure versetzt, dann abermals mit Aether ausgeschüt-

182 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der
telt, und die darin gelösten beiden Säuren eben so wie
vorhin bestimmt. Diese Versuche gaben folgende Re-
sultate:

Versuch 6. — In 250 Cbc. Würze wurden gelöst
2,5 Grm. Salicylsäure.

Nach fünfmaligem Ausschütteln mit Aether (jedesmal
das halbe Volumen der Flüssigkeit) betrug das Gewicht
der extrahirten Salicylsäure 2,230 Grm. Dieselbe war
schwach gelblich gefärbt, und enthielt noch kleine Mengen
fremder Substanzen. — Dabei ist zu bemerken, dass aus
jener Würze die mit Aether ausziehbare Menge Salicyl-
säure zuletzt viel schwieriger vom Aether aufgenommen
wird, als aus rein wässriger Lösung, was darauf hindeutet,
dass ein Theil derselben darin fest, ein anderer Theil lose
und so locker gebunden ist, dass diese Verbindung erst
durch wiederholte Behandlung mit Aether sehr allmählich
zerlegt wird.

Die Menge Salicylsäure, welche sich aus der Würze
durch Aether gar nicht mehr ausziehen liess, aber nach
Zusatz von 2 Cbc. 30procentiger Salzsäure daraus aufge-
nommen wurde, betrug 0,180 Grm. Die Summe der bei-
den mit Aether ausgezogenen Mengen Salicylsäure beträgt
demnach 2,410 (= 2,230 + 0,180) Grm. Der Verlust der
von den angewandten 2,5 Grm. wiedergewonnenen Salicyl-
säure ist daher = 0,09 Grm.

Dieses Minus ist zum Theil auf Rechnung der bei
jenen Processen unvermeidlichen Verluste zu setzen (wir
überzeugten uns, dass der von den Salicylsäurelösungen
abdestillirte Aether etwas davon aufgelöst enthielt, was
sich aus der Flüchtigkeit der Salicylsäure leicht erklärt).
Zum Theil mag der Ausfall daher rühren, dass etwas Sa-
licylsäure durch Salzsäure nicht frei gemacht worden ist.

Da nach jenem Versuche 250 Cbc. Würze 0,18 Grm.
Salicylsäure chemisch binden, so werden 1000 Cbc. Würze
die vierfache Menge, d. i. 0,72 Grm. Salicylsäure gebunden
halten. Nachdem wir früher dargethan haben, dass nur
freie, nicht aber chemisch gebundene Salicylsäure die

Gährung der Zuckerlösungen durch Hefe aufhalten kann, begreift man, dass 0,5 Grm. Salicylsäure, 1000 Cbc. Würze zugemischt, den Gährungsprocess nicht influirt, ja dass selbst die Hälfte mehr davon, d. i. 0,75, die Gährung kaum beeinträchtigen, dass aber die diese Grenze überschreitende Menge mehr zugesetzter Salicylsäure die Gährung hemmen wird, was durch Versuch 10 bestätigt ist.

Versuch 7. — In 250 Cbc. Würze wurden gelöst
2,5 Grm. Benzoësäure.

Diese Lösung gab bei ganz gleicher Behandlung mit Aether, wie zuvor, an diesen 2,497 Grm. gelblich gefärbter Benzoësäure ab, die gleichfalls kleine Mengen fremder Stoffe beigemischt enthielt. Die Menge Benzoësäure, welche dann nach Zufügung von 2 Cbc. 30procentiger Salzsäure mit Aether ausgezogen wurde, betrug 0,071 Grm. — Es wurden demnach 0,068 Grm. zu viel Benzoësäure wieder gewonnen.

Können beide Versuche (6 und 7) auch nicht ganz genaue Resultate geben, so liefern sie doch den Beweis, dass die Bierwürze von Salicylsäure eine beträchtlich grössere Menge, beinahe dreimal so viel, chemisch zu binden vermag, als von der Benzoësäure, von jener 0,72 pro Mille, von dieser 0,284 pro Mille.

Wir haben bis jetzt nicht Zeit gefunden, zu untersuchen, welche Stoffe in der Würze es sind, die von der Salicylsäure und von der Benzoësäure die ermittelten Mengen chemisch binden; wir konnten uns für jetzt mit der gewonnenen Erfahrung begnügen, dass die Würze Stoffe enthält, welche sich mit jenen Säuren vereinigen. Da indessen anzunehmen ist, dass jene chemische Bindung zum Theil wenigstens von den in der Würze vorhandenen Phosphaten ausgeht, so haben wir noch ein paar Versuche angestellt, welche uns darüber aufklären sollten, in welchen Mengen das gewöhnliche phosphorsaure Natron einerseits Salicylsäure, andererseits Benzoësäure chemisch zu binden vermag.

184 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der

Versuch 8. — In 250 Cbc. Wasser wurden 8 Grm. phosphorsaures Natron $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, und darauf die mit diesem äquivalente Menge: 3,1 Grm. Salicylsäure warm gelöst und nach dem Erkalten mit oft erneuerten Mengen Aether wiederholt ausgeschüttelt. Das Gewicht der so extrahirten Salicylsäure betrug 1,116 Grm. Demnach blieben durch das phosphorsaure Natron chemisch gebunden zurück: 1,984 Grm. Salicylsäure. In der That zog Aether nach Zusatz von 3 Cbc. 30procentiger Salzsäure und nach zweimaligem Schütteln daraus 2,013 Grm. aus. Die Differenz, d. h. der gefundene Ueberschuss beträgt 0,029 Grm. — Drei Moleküle phosphorsaures Natron nehmen also nahezu zwei Moleküle Salicylsäure in chemischer Verbindung in sich auf.

Wir unterlassen nicht, hier von der Beobachtung Kenntniss zu geben, dass zur Erschöpfung der mit Salzsäure versetzten Lösung des salicylsäurehaltigen phosphorsauren Natrons zweimaliges Ausschütteln mit Aether genügte, dass dagegen vor Zusatz von Salzsäure vom Aether, selbst nach zehnmaligem Ausschütteln mit gleichfalls jedesmal neuen Mengen Aether, immer noch kleine Mengen Salicylsäure aufgenommen wurden. — Also auch die wässrige Lösung des phosphorsauren Natrons hält gerade wie die Bierwürze ausser dem chemisch fest gebundenen Theile Salicylsäure einen anderen kleineren Theil in loserer Verbindung, die durch Behandlung mit Aether langsam gelockert wird.

Versuch 9. — In 250 Cbc. Wasser wurden 8,0 Grm. phosphorsaures Natron und die demselben äquivalente Menge Benzoësäure, d. i. 2,7 Grm., gelöst. Die Lösung der Benzoësäure erfolgte schwieriger als die der Salicylsäure, und erst nach längerem Erhitzen. Die erkaltete Lösung gab nach zehnmaligem Schütteln mit jedesmal neuen Mengen Aether an diesen 1,481 Grm. Benzoësäure ab. Demnach hielt die phosphorsaure Natronlösung davon noch 1,219 Grm. gebunden zurück. Davon wurden nach Zusatz von Salz-

Salicylsäure u. Benzoëssäure in Bierwürze u. Harn. 185
säure und Ausschütteln mit Aether 1,184 Grm. (0,035 Grm.
zu wenig) gefunden.

Ein Molekül phosphorsaures Natron, welches ohngefähr $\frac{2}{3}$ Molekül Salicylsäure bindet, vermag demnach von der Benzoëssäure viel weniger, nicht $\frac{1}{2}$ Molekül zu fesseln, womit die bei der Bierwürze gemachten Erfahrungen (Versuch 6 und 7) in vollem Einklange stehen.

Es verdient weiter geprüft zu werden, ob die mit der Salicylsäure isomere Oxybenzoëssäure und Paraoxybenzoëssäure von dem phosphorsauren Natron in gleicher Menge aufgenommen werden, wie die Salicylsäure, sodann welche Verbindungen überhaupt in allen diesen Fällen entstehen, und woher es kommt, dass die Benzoëssäure, welche kaum geringere Affinität besitzt, als die Salicylsäure, doch von dem phosphorsauren Natron beträchtlich weniger gebunden wird, als die Salicylsäure.

Eben so wird durch besondere Versuche darüber zu entscheiden sein, ob in der Bierwürze allein die Phosphate es sind, welche die Salicylsäure und in geringerem Grade die Benzoëssäure binden, oder ob noch andere darin vorhandene Stoffe, z. B. Eiweiss, diese Eigenschaft mit den Phosphaten theilen.

Nachdem Versuch 6 ergeben hatte, dass 1000 Cbc. Bierwürze ohngefähr 0,72 Grm. Salicylsäure in chemischer Bindung zu halten vermögen und sie dadurch der Hefe gegenüber ihrer gährungshemmenden Wirkung berauben, glaubten wir annehmen zu dürfen, dass ein die 0,72 Grm. überschreitendes Plus von Salicylsäure in der Bierwürze auf die Gährung eben so wirken würde, wie in reiner Traubenzuckerlösung.

Versuch 10. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 1 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Zieht man jene durch die Bestandtheile der 1000 Cbc. Würze unwirksam gemachten 0,72 Grm. Salicylsäure von dem zu diesem Versuch angewandten Gewicht Salicylsäure ab, so bleiben 0,28 Grm. davon übrig, welche frei zur

186 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der

Wirksamkeit gelangen können. In jener Mischung treten demnach in wirkliche active Wechselwirkung: 1000 Cbc. Würze, 0,28 Grm. Salicylsäure und 10 Grm. Bierhefe.

Da nun nach unseren früheren Versuchen (s. S. 134) 0,4 Grm. Salicylsäure in 1000 Cbc. Traubenzuckerlösung die Wirkung von 5 Grm. Bierhefe nicht ganz zu unterdrücken vermag, so ist zu erwarten, dass die in obiger Mischung activen 0,28 Grm. Salicylsäure, welche nach Versuch 6 berechnete Menge jedenfalls etwas zu niedrig gefunden ist, die 10 Grm. Bierhefe nicht ausser Thätigkeit setzt.

Der Versuch hat ergeben, dass nach Verlauf von 30 Stunden eine schwache, dann immer lebhafter werdende Gährung eintrat. Man darf unter Berücksichtigung unserer früheren Erfahrungen, dass in 1000 Cbc. Zuckerlösung 0,4 Grm. Salicylsäure die Wirkung von 5 Grm. Bierhefe, und 0,5 Grm. Salicylsäure die Wirkung von 15 Grm. derselben Hefe nicht ganz aufzuheben vermag, folgern, dass in obiger Mischung von 1000 Cbc. Würze 1 Grm. Salicylsäure und 10 Grm. Bierhefe von dem eingetragenen einen Gramm Salicylsäure etwas mehr als 0,4 Grm., also in Wirklichkeit auch eine etwas grössere Menge als jene 0,28 Grm. im aktiven Zustande sich befunden hat.

Wenn, wie hieraus weiter folgt, 1 Liter Bierwürze etwas mehr als 0,5 Grm. Salicylsäure bindet, so kann ein Gemisch von 1000 Cbc. Würze, 1,5 Grm. Salicylsäure und 10 Grm. Hefe, worin demnach nahezu 1 Grm. Salicylsäure sich in Activität befindet, nicht zum Gähren kommen.

Wir haben diesen Versuch angestellt und jene Erwartung bestätigt gefunden. In der Mischung von 1000 Cbc. Würze, 1,5 Grm. Salicylsäure und 10 Grm. Bierhefe war selbst nach 5 Tagen keine Gährung wahrzunehmen.

Fleck berechnet (S. 50) aus seinen in zu kleinem Maassstabe angestellten Versuchen, dass 800 Grm. Salicylsäure erforderlich seien, um in einem Hektoliter Würze nach Zusatz von 4,8 Grm. trockner Hefe die Gährungserscheinungen nicht aufkommen zu lassen.

Wenn nach der aus Versuch 2 und 5 (s. S. 179 u. 180) abgeleiteten Vergleichung des Wirkungwerthes von Presshefe und Bierhefe 2 Grm. der ersteren nahezu denselben Effekt haben wie 10 Grm. Bierhefe, so würden jenen 4,8 Grm. Presshefe 24 Grm. frischer Bierhefe entsprechen. Angenommen, es sei hier durch einen Druckfehler 4,8 Grm. statt 48 Grm. fester Hefe gesetzt, welche Menge 240 Grm. Bierhefe entsprechen würde, und Fleck habe sagen wollen, 1 Hektoliter Bierwürze mit 48 Grm. fester Hefe (= 240 Grm. Bierhefe) versetzt, oder was dem gleich ist: 1 Liter Bierwürze mit 0,48 Grm. fester Hefe (= 2,4 Grm. Bierhefe) vermischt, erforderten 800 Grm., resp. 8 Grm. Salicylsäure, um nicht in Gährung zu gerathen, so bleibt Fleck's Berechnung immer noch erstaunlich weit hinter den Ergebnissen directer Beobachtungen zurück.

Um in 1 Liter Würze die Gährung durch 10 Grm. Bierhefe (= 2 Grm. fester Hefe) nicht aufkommen zu lassen, genügen nach unserem oben mitgetheilten Versuche 1,5 Grm. Salicylsäure. Noch viel weniger Salicylsäure, sicher nicht mehr als 1 Grm. davon, wird hinreichen, um 2,4 Grm. Bierhefe (= 0,48 Grm. fester Hefe) in 1 Liter Würze unwirksam zu machen, und Fleck rechnet aus seinen Versuchen die achtfache Menge, 8 Grm. Salicylsäure, heraus!

Man sieht, dass auch die Versuche von Fleck nicht viel Vertrauen verdienen.

Versuch 11. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cco. Bierwürze} \\ 1,0 \text{ Grm. Benzoësäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Dieses Gemisch befand sich nach zwei Stunden in voller Gährung, welche mehr und mehr zunahm. Eine ähnliche Mischung mit 1,5 Grm. Benzoësäure gerieth nicht in Gährung.

Ein Vergleich der beiden Versuche 10 und 11 lehrt, dass wenig mehr als 1 Grm. Salicylsäure pro Liter Würze genügt, um die Wirkung von 10 Grm. Bierhefe (welche

188 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der nach Versuch 2 und 5 etwa 2 Grm. Presshefe entsprechen) aufzuheben, und dass unter gleichen Umständen etwas mehr Benzoësäure erforderlich ist, um gleichen Effekt zu erzielen.

Man sieht daraus ferner, wie schlecht Fleck beobachtet hat, indem er aus seinen Versuchen den Schluss zieht, dass die Benzoësäure Gährungserscheinungen im hohen Grade beeinträchtigt, die Salicylsäure dagegen unter Umständen die Gährung sogar beschleunigt (s. Fleck S. 40).

Wir haben aus obigen Versuchen gelernt, dass, obgleich die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure in einer mit Hefe versetzten Traubenzuckerlösung und überhaupt an und für sich sehr viel beträchtlicher ist, als die der Benzoësäure, die Wirkung der ersteren in Bierwürze viel weniger zur Geltung kommt, als die der Benzoësäure, und zwar deshalb, weil in der Bierwürze neben dem Zucker vorhandene Stoffe von der Salicylsäure eine grössere Menge binden, somit unwirksam machen, als von der Benzoësäure.

Wir haben geglaubt, uns mit diesem Ergebniss nicht begnügen zu sollen, und haben deshalb versucht, die Salicylsäure und Benzoësäure in der Bierwürze unter die nämlichen Verhältnisse zu bringen, wie sie in reiner Traubenzuckerlösung gährungshemmend wirken. — Wenn die Salicylsäure in Bierwürze deshalb die Gährung weniger unterdrückt, als in reiner Zuckerlösung, weil sie zum Theil oder bei Anwendung kleiner Mengen Salicylsäure ganz von den Phosphaten und vielleicht von noch anderen Bestandtheilen der Würze chemisch gebunden wird, so ist anzunehmen, dass sie darin ihren vollen Wirkungswerth erlangt, wenn jene Stoffe durch eine andere stärkere Säure vorweg neutralisirt werden, oder dadurch, dass man die mit jenen schon in Verbindung getretene Salicylsäure durch eine stärkere Säure wieder austreibt.

Wir haben dazu die Salzsäure gewählt und zu allen Versuchen, wo sie Anwendung fand, eine 30procentige

Säure von 1,15 spec. Gewicht benutzt. Es galt zuvörderst zu lernen, ob die Salzsäure nicht selbst gäh- rungshemmend wirkt, und die Menge zu ermitteln, welche man einem Liter Bierwürze zufügen kann, ohne dass die eingebrachte Hefe ihre Wirkung verliert. Der folgende Versuch gab uns die gewünschte Auskunft.

Versuch 12. — 1000 Cbc. Würze mit 1 Cbc. jener Salzsäure und dann mit 10 Grm. frischer Bierhefe ver- setzt, gerieth alsbald in lebhafteste, lange anhaltende Gäh- rung. Eben so verhielt sich die gleiche Mischung, welcher statt 1 Cbc. Salzsäure 2 Cbc. hinzugefügt waren. Dagegen erfolgte keine Gäh- rung in der 3 Cbc. Salzsäure enthaltenden Mischung.

Die aus diesen drei Beobachtungen gewonnene Erfah- rung benutzend, haben wir, um sowohl die Salicylsäure wie die Benzoëssäure in der Bierwürze thunlichst ihre volle Wirkung ausüben zu lassen, bei den folgenden Versuchen den Gährungsflüssigkeiten im Maximum 2 Cbc. Salzsäure zugesetzt.

Versuch 13. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,5 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Nach Verlauf von 20 Stunden war absolut keine Gäh- rung eingetreten.

Versuch 14. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,5 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 0,5 \text{ Grm. Benzoëssäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Das Gemisch war nach wenigen Stunden in starker, lange anhaltender Gäh- rung.

Die Versuche 13 und 14 wurden mannigfach modifi- cirt wiederholt. Einmal wurde die Menge der Salzsäure verdoppelt, so dass folgende Versuchsflüssigkeiten einander gegenüber standen:

Vers. 13a	{	1000 Cbc. Würze 1,0 Cbc. Salzsäure 0,5 Gr. Salicylsäure 10 Grm. Bierhefe	Vers. 14a	{	1000 Cbc. Würze 1,0 Cbc. Salzsäure 0,5 Grm. Benzoös. 10 Grm. Bierhefe
-----------	---	---	-----------	---	--

Während das Gemisch von Versuch 13a, wie voraus-
zusehen, absolut nicht in Gährung gerieth, war das an-
dere (Vers. 14a) nach Verlauf von 3 Stunden in voller
Gährung.

Wurden die Verhältnisse der Versuche 13 und 14 so
geändert, dass die doppelten Mengen Salicyl- resp. Benzoë-
säure zur Anwendung kamen, so ergab sich ein gleiches
Resultat:

Versuch 15	{	1000 Cbc. Würze 0,5 Cbc. Salzsäure 1,0 Grm. Salicylsäure 10 Grm. Bierhefe	}	Keine Gährung.
Versuch 16	{	1000 Cbc. Würze 0,5 Cbc. Salzsäure 1,0 Grm. Benzoëssäure 10 Grm. Bierhefe	}	Nach 3 Stunden be- gann deutliche, im- mer lebhafter wer- dende Gährung.

Aus diesen Parallelversuchen ergibt sich, dass unter
gleichen Umständen, wenn man nur dafür sorgt, dass die
Salicylsäure in freiem Zustande vorhanden ist, dieselbe die
Benzoëssäure in ihrer gährungshemmenden Wirkung bedeu-
tend übertrifft.

Der folgende Versuch zeigt, dass in einer stark gäh-
renden, Salicylsäure enthaltenden Würze durch Zusatz
von Salzsäure, also dadurch, dass jene in Freiheit gesetzt
wird, die Gährung aufhört.

Versuch 17. — Versuchsflüssigkeit:	{	1000 Cbc. Würze 1,0 Grm. Salicylsäure 50 Grm. Bierhefe
------------------------------------	---	--

Nach 2 Stunden trat lebhafte Gährung ein (welche
unter sonst gleichen Verhältnissen bei Anwendung von
Zuckerlösung ausgeblieben wäre). Auf Zusatz von 1,0 Cbc.
Salzsäure liess die Gährung nach und hörte bald auf.

Neben diesen Versuchen wurde eine Reihe anderer angestellt, bei welchen statt frischer Bierhefe Presshefe zur Anwendung kam. Bei den durch letztere veranlassten Gährungserscheinungen machte sich häufig, namentlich bei Gegenwart von Benzoëssäure, eine starke Neigung zur Entwicklung einer Schimmelvegetation bemerkbar.

Der folgende Versuch sollte uns lehren, ob ein nicht zu grosser Zusatz von Salzsäure die Gährung der Würze durch Presshefe eben so wenig hindert, wie die der Bierhefe.

Versuch 18. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 2,0 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 1,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$

Geriet nach mehreren Stunden in lebhaft, lange andauernde Gährung.

Versuch 19. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,9 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 1,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$

Versuch 20. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,9 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 0,5 \text{ Grm. Benzoëssäure} \\ 1,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$

In dem Gemische des Vers. 19 begann erst nach etwa 30 Stunden, nachdem dasselbe 12 Stunden der Zimmer-temperatur ausgesetzt war, ziemlich lebhaft Gährung, welche durch Zusatz von weiteren 0,9 Cbc. Salzsäure sistirt wurde. Das Gemisch von Vers. 20 gerieth nicht in eine mit Gasentwicklung verbundene Gährung, wohl aber entwickelten sich reichlich Schimmelpilze, auch erwies sich die sichtbar vermehrte Hefe nach sorgfältigem Auswaschen in hohem Grade lebensfähig, indem dieselbe, mit frischer Würze zusammengebracht, lebhaft Gährung hervorrief.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass in der Presshefe Substanzen enthalten sind, welche die Gährungsvorgänge wesentlich alteriren, und welche die antisepti-

192 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der
 schen Wirkungen der Salicylsäure herabdrücken. Die
 mangelnde Kenntniss dieser unbekanntem Einflüsse war
 Veranlassung, dass wir zu den meisten Versuchen frische
 Bierhefe der Presshefe vorzogen.

Nur zwei Versuche, bei welchen die Presshefe- und
 Salzsäure-Mengen vermehrt waren, seien hier noch ange-
 führt:

- Versuch 21. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 2,0 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 2,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$
- Versuch 22. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 2,0 \text{ Cbc. Salzsäure} \\ 0,5 \text{ Grm. Benzoësäure} \\ 2,0 \text{ Grm. Presshefe} \end{array} \right.$

In beiden Gemischen zeigte sich im Verlauf von 150
 Stunden absolut keine mit Gasentwicklung verbundene
 Gährung; die Flüssigkeit des Vers. 22 bedeckte sich mit
 einer dünnen Schimmelhaut.

Es war von Interesse zu prüfen, ob saure schwefel-
 saure Salze in gleicher Weise, wie freie Salzsäure, dadurch
 dass sie die in der Würze gebundenen Salicylsäuremengen
 in Freiheit setzen, indirekt auf den Verlauf der Gährung
 einwirken. Unsere Voraussetzung, dass dies der Fall sein
 werde, hat sich bestätigt; nur zeigte sich ein bestimmter
 Unterschied in der Wirkung des sauren schwefelsauren
 Kalis gegenüber der des Natronsalzes.

Die beiden nächsten Versuche sollten uns über die
 relative Unschädlichkeit eines Zusatzes der beiden Salze
 zu einer gährungsfähigen Flüssigkeit belehren.

- Versuch 23a. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 2,0 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4 \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$
- Vers. 23b. $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 1,8 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4 \text{ (äquivalent } 2,0 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4) \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Salicylsäure u. Benzoëssäure in Bierwürze u. Harn. 193

Beide Gemische geriethen nach kurzer Zeit in lebhafteste, lange anhaltende Gährung, welche in der Flüssigkeit des Vers. 23a durch Zusatz von 0,5 Grm. Salicylsäure allmählich zum Stillstand gebracht wurde.

Versuch 24. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 1,0 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4 \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Versuch 25. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 0,9 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4 \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

In der Mischung des Vers. 24 begann nach etwa 24 Stunden eine schwache, sich nach und nach verstärkende Gährung, während das zweite Gemisch schon nach 3 Stunden in lebhafter Gährung war. Demnach hat die dem sauren schwefelsauren Kali äquivalente Menge des entsprechenden Natronsalzes geringere Wirkung als jenes. Als bei Versuch 24 statt Salicylsäure die gleiche Menge Benzoëssäure angewandt wurde, trat nach etwa 3 Stunden lebhafte Gährung ein. Die schwächer hemmende Wirkung der Benzoëssäure tritt deutlicher bei den folgenden beiden Versuchen hervor.

Versuch 26. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 2,0 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4 \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Versuch 27. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ Cbc. Würze} \\ 2,0 \text{ Grm. } \left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4 \\ 0,5 \text{ Grm. Benzoëssäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Während in dem Gemisch des Vers. 26 die Gährung vollständig ausblieb, war das andere Gemisch nach 3—4

194 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der Stunden in voller Gährung. -- Vers. 26 war von gleichem Erfolg, als statt 2,0 Grm. $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{SO}_4$ die äquivalente Menge $\left. \begin{matrix} \text{Na} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{SO}_4 = 1,8$ Grm. angewandt wurde. Zwei Aequivalente saures schwefelsaures Natron wirken demnach verhältnissmässig nur wenig kräftiger, als ein Aequivalent saures schwefelsaures Kali.

Es ist klar, dass die kleinen Mengen Salzsäure resp. saures schwefelsaures Kali, welche der Bierwürze zugesetzt werden, die Salicylsäure und Benzoësäure nicht völlig im ungebundenen Zustande erhalten können, da in so verdünnter Lösung die schwächere Säure niemals vollständig von der stärkeren verdrängt wird. Die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure kann deshalb in der Bierwürze bei Gegenwart von den kleinen Mengen Salzsäure, welche man hier anwenden darf, nicht ganz zu voller Geltung kommen, und doch verhindert, wie obige Versuche lehren, die kleine Menge Salicylsäure, welche in der Würze für sich auf die Gährung gar keinen Einfluss übt, diese Gährung nach Zusatz von Salzsäure in nicht merklich geringerem Maasse, als in reiner Zuckerlösung.

Fleck's Hypothese, dass die Salicylsäure die Gährung nicht aufhebt, so lange noch unveränderte Hefennahrung vorhanden ist, entbehrt daher ganz und gar der thatsächlichen Begründung, sie ist gerade so auf dem Papier construirt, wie seine schon in der vorhergehenden Abhandlung S. 168 u. 169 besprochene Behauptung, dass die Benzö'säure in Carbolsäure und Kohlenoxyd sich zerlegen lasse, und dass die Benzoësäure Carbolsäure enthalte.

Nachdem unsere Versuche die Ursache der von Fleck beobachteten mangelhaft antiseptischen Wirkung der Salicylsäure in Bierwürze klar gelegt hatten, schien uns die wiederholt von demselben aufgestellte Behauptung, die Salicylsäure sei gar kein Hefegift, noch einer eingehenden Prüfung werth, um so mehr, als unsere früher (dies

Journ. [2] 12, 140) mitgetheilten Versuche, bei denen allerdings nicht Würze, sondern Zuckerlösung mit der unwirksam gemachten Hefe zusammengebracht war, mit Fleck's Angaben im Widerspruche stehen. Fleck gelangt nach eigenen Versuchen zu dem Ausspruch (S. 57), dass Salicylsäure (wie auch Benzoë-, Carbol- und Zimmetsäure) unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen die Hefe weder tödten, noch ihre Lebensthätigkeit wesentlich verringern, und S. 79, dass sie keine Hefengifte seien.

Fleck operirte mit geringen Hefenmengen (das Maximum war 0,089 Grm.), auf welche er relativ grosse Mengen Salicylsäure einwirken liess. Wir haben in der Regel umgekehrt relativ mehr Hefe angewandt und so Bedingungen eingehalten, welche für Erhaltung der Lebensfähigkeit derselben günstiger waren.

Bei der Prüfung der unwirksam gemachten Hefe der Versuche 13a und 17, welche durch sorgfältiges Auswaschen von Salicylsäure befreit war, ergab sich, dass nach Zusammenbringen der betreffenden Hefen mit frischer Würze Gährung nach Verlauf mehrerer Tage wirklich eintrat. Der erheblich verzögerte Eintritt der Gährung konnte einmal dadurch veranlasst sein, dass innere Partien der Hefenzellen der Einwirkung der Salicylsäure sich entzogen hatten, dass also in Folge dessen die Lebensfähigkeit nicht total vernichtet war; andererseits erhob sich die Frage, ob nicht die Würze, sich selbst überlassen, unter gleichen Bedingungen selbst in Gährung geräth. Die folgenden Versuche lieferten uns den Beweis, dass dies in der That geschieht.

Versuch 28. — 1,5 Grm. Salicylsäure, in 500 Cbc. Wasser gelöst, blieben mit 10 Grm. Bierhefe 48 Stunden lang in Berührung; die Hefe wurde zweimal durch Zerreiben innigst mit der Lösung gemischt, so dass eine Durchdringung aller Theilchen angenommen werden durfte. Nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen wurde die eine Hälfte der Hefe mit $\frac{1}{2}$ L. Würze, die andere mit $\frac{1}{2}$ L. 12procentiger Traubenzuckerlösung vermischt; zur

Controle wurden in gleichen Gefässen (locker verschlossenen Stöpselcylindern) gleiche Volume unvermischter Würze resp. Zuckerlösung unter denselben Bedingungen hingestellt. — Die Würze, welche keinen Hefenzusatz erhalten hatte, zeigte nach 48 Stunden zuerst Spuren einer Gährung, welche beträchtlich zunahm; die mit Hefe vermengte Würze gerieth nach 50—60 Stunden in eine völlig gleich verlaufende Gährung. — Die unvermischte Zuckerlösung trübte sich nach mehreren Tagen schwach, während die mit Hefe versetzte nach 50—60 Stunden vorübergehend Spuren einer Gasentwicklung zeigte und sich bald völlig klärte.

In gleicher Weise fanden wir, dass bei genauer Wiederholung des Fleck'schen Versuchs VIII, 6 (S. 54—56) in einem gleich grossen Volumen Würze, welche keinen Hefenzusatz erhalten hatte, eben so lebhaft Gährung eintrat, wie in der mit ausgewaschener Hefe beschickten Würze. — Da Fleck unterlassen hat, Parallelversuche mit frischer Würze anzustellen, so verlieren seine Behauptungen vollständig die Beweiskraft.

Versuch 29. — Lässt man Würze bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft offen stehen, so unterliegt sie einer sauren Gährung, die Oberfläche bedeckt sich mit einer Schimmelhaut. Das Gleiche beobachteten wir, als Würze mit 1 Grm. Presshefe vermischt wurde, welche 24 Stunden lang fein zertheilt mit einer Lösung von 0,5 Grm. Salicylsäure in 250 Cbc. Wasser in Berührung gewesen und dann sorgfältig ausgewaschen war. Im Verlauf von 9 Tagen war absolut keine Gasentwicklung bemerkbar; am 4. Tage hatte sich die Würze mit einem Schimmelüberzug bedeckt.

Durch diese Versuche ist die Behauptung Fleck's, die Salicylsäure sei kein Hefengift, verringere sogar nicht wesentlich die Lebensthätigkeit der Hefe, widerlegt. Um zur vollen Entfaltung ihrer giftigen Wirkung zu kommen, muss die Salicylsäure in innigster Berührung mit den Hefentheilen gewesen sein, so dass keins derselben hat intakt bleiben können.

Ueber die Ergebnisse unserer Versuche zur Ermittlung der fäulnishemmenden Wirkungen der Salicylsäure und Benzoëssäure in frischem Harn haben wir Folgendes zu berichten.

Nach den bei der Bierwürze gemachten Erfahrungen war von vorn herein zu erwarten, dass eine an phosphorsauren Verbindungen verhältnissmässig so reiche Substanz wie der Harn von der Salicylsäure eine ziemlich beträchtliche, jedenfalls grössere Menge erfordern werde, als die Bierwürze, um die Umsetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak, d. h. den Fäulnissprocess aufzuhalten oder ganz zu verhindern. Wir sind deshalb von 0,5 Grm. Salicylsäure resp. Benzoëssäure bis zu 2 Gramm derselben pro Liter Harn hinaufgegangen.

Da der Harn von verschiedenen Personen meist verschieden ist, namentlich bald mehr, bald weniger sauer reagirt, auch mehr oder weniger reich an Harnstoff und Phosphaten ist, so war zu erwarten, dass verschiedene Harne bei Behandlung mit Salicylsäure resp. Benzoëssäure sich nicht gleich verhalten. Wir haben das durchaus bestätigt gefunden. Der eine Harn fault nicht nur schneller als der andere, sondern bedarf auch grösserer Mengen jener antiseptisch wirkenden Mittel als ein anderer, wie folgende Versuche lehren.

Versuch 30. — Von dem während einer Nacht von einer Person gelassenen Harn, welcher deutlich sauer reagirte, wurden fünf gleiche Mengen von je 100 Cbc. in eben so viele Kölbchen mit engem Hals gebracht, und diese hernach mit Papier lose bedeckt.

Die erste Portion, welche keinen Zusatz erhielt, wurde am 10. Tage alkalisch und bekam fauligen Harngeruch.

Die zweite Portion, mit 0,1 Grm. Benzoëssäure versetzt, wurde am 15. Tage alkalisch, trübe und riechend.

Die dritte Portion, mit 0,2 Grm. Benzoëssäure vermischt, wurde gleichfalls am 15. Tage alkalisch und faulig.

Die vierte Portion mit 0,1 Grm. Salicylsäure gemischt, die sich leicht darin löste, war am 30. Tage noch klar,

198 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der sauer und besass den normalen Geruch des frischen Harns; doch begann am darauf folgenden Tage die Oberfläche an einzelnen Punkten sich mit Schimmel zu bedecken.

Die fünfte Portion mit 0,2 Grm. Salicylsäure war am 33. Tage noch vollkommen klar, sauer, von reinem Harngeruch und ohne jegliche Pilzbildung.

Versuch 31. — Hellgelber, schwach sauer reagirender Harn von einer anderen Person fing schon am 3. Tage an alkalisch zu reagiren und sich zu trüben.

100 Cbc. dieses Harns¹⁾ + 0,05 Grm. Benzoësäure: war am 4. Tage alkalisch.

100 Cbc. des Harns + 0,1 Grm. Benzoësäure: war am 11. Tage alkalisch.

100 Cbc. davon + 0,05 Grm. Salicylsäure: wurde am 5. Tage alkalisch.

100 Cbc. davon + 0,1 Grm. Salicylsäure: zeigte am 14. Tage bei noch saurer Reaction Schimmelbildung, wurde am 16. Tage alkalisch.

100 Cbc. + 0,2 Grm. Salicylsäure und 100 Cbc. + 0,2 Grm. Benzoësäure: reagirten am 27. Tage noch sauer, zeigten keine Schimmelbildung und hatten noch den Geruch von frischem Harn.

Versuch 32. — Zu diesem Versuche diente ein dunkel gefärbter, sauer reagirender Harn von einer dritten Person, welcher für sich am 5. Tage alkalische Reaction bekam.

100 Cbc. Harn + 0,1 Grm. Benzoësäure: wurde am 5. Tage deutlich alkalisch und trübe.

100 Cbc. Harn + 0,1 Grm. Salicylsäure: reagirte am 11. Tage alkalisch.

100 Cbc. Harn + 0,2 Grm. Benzoësäure: wurde am 13. Tage alkalisch und trübe.

100 Grm. Harn + 0,2 Grm. Salicylsäure: war am 26. Tage noch sauer, klar und von frischem Geruch.

¹⁾ Alle zu diesen und den folgenden Versuchen dienenden, je 100 Grm. Harn standen während der Dauer des Versuchs in mit Papier lose bedeckten Bechergläsern.

Die Ergebnisse obiger Versuche stimmen darin überein, dass Benzoëssäure und Salicylsäure, wenn sie nicht in zu geringen Mengen (0,5 Grm. auf 1000 Grm. Harn) dem Harn zugefügt sind, den Eintritt der Fäulniss verzögern, dass aber die Salicylsäure in ihrer fäulnisshemmenden Wirkung die Benzoëssäure beträchtlich übertrifft.

Zur weiteren Vergleichung der antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure mit der der Benzoëssäure haben wir eine frühere Versuchsreihe wieder aufgenommen, und zu ermitteln gesucht, ob die Benzoëssäure befähigt sei, im fertigen Biere die Schimmelbildung eben so zu hemmen und zu hindern, wie die Salicylsäure (vgl. Bd. 10, S. 109).

Versuch 33. — 1 Liter Bier in einem mit Papier bedeckten Becherglase bei Sommertemperatur für sich hingestellt, überzog sich am 3. Tage mit einer dünnen Schimmeldecke, die rasch zunahm.

1 Liter desselben Bieres, eben so behandelt und mit 0,5 Grm. Benzoëssäure versetzt, bekam am 4. Tage eine dünne Schimmeldecke, welche am 5. Tage schon stark zugenommen hatte.

1 Liter desselben Bieres, unter gleichen Bedingungen mit 0,5 Grm. Salicylsäure vermischt, bekam erst am 6. Tage eine dünne Haut von Schimmel, die sich nur langsam vermehrte.

Die Salicylsäure vermag demnach auch die Schimmelbildung auf dem Biere länger aufzuhalten, als die Benzoëssäure, übertrifft also auch in dieser Hinsicht die letztere durch stärkere antiseptischen Eigenschaften.

Versuch 34. — Da im Biere eben so wie in der Würze, wenn auch nicht mehr in solcher Menge, wie in dieser, Stoffe enthalten sind, welche die Salicylsäure theilweise binden, und deshalb ihre antiseptischen Wirkungen beeinträchtigen, so haben wir in das Bier vor dem Zusatz von Salicylsäure resp. Benzoëssäure kleine Mengen Salzsäure eingetragen. Unsere Erwartung, dass die dadurch im ungebundenen Zustande bleibende Salicylsäure die Pilzbildung

200 v. Meyer u. Kolbe: Die antisept. Wirkungen der länger verzögern werde, hat überraschende Bestätigung erhalten.

1 Liter Bier wurde zuerst mit 1 Cbc. 30procentiger Salzsäure und dann mit 0,5 Grm. Benzoësäure vermischt, und in einem mit Papier bedeckten Becherglase bei Sommertemperatur sich selbst überlassen. Am 7. Tage zeigte sich der erste Anflug einer Pilzhaut, welche sich dann rasch vermehrte.

1 Liter Bier, mit 1 Cbc. derselben Salzsäure, dann mit 0,5 Grm. Salicylsäure versetzt, und ebenfalls im Becherglase neben der vorigen Probe stehen gelassen, ist heute am 18. Tage noch ohne jegliche Schimmelhaut.

A n h a n g.

Die Ergebnisse obiger Versuche sind für die Verwendung der Salicylsäure als Arzneimittel nicht ohne Bedeutung.

Da die Salicylsäure in Wasser von gewöhnlicher Temperatur wenig löslich ist, so geben manche Aerzte zum innerlichen Gebrauche Lösungen derselben in Borax oder in phosphorsaurem Natron, welche Salze ihr eine beträchtlich grössere Löslichkeit in Wasser verleihen.

Wenn nun, wie zu vermuthen ist, diese grössere Löslichkeit daher rührt, dass jene Salze oder ihre Bestandtheile mit der Salicylsäure chemische Verbindungen eingehen, so wird die dieser Art gelöste Salicylsäure im Körper voraussichtlich eben so wenig von therapeutischer Wirkung sein, wie die chemisch gebundene Salicylsäure in der Bierwürze die Wirkung der Hefe nicht aufhebt.

Um festzustellen, ob und in welchem Grade die von Borax und von phosphorsaurem Natron gebundene Salicylsäure antiseptisch, speciell gährungshemmend wirkt, haben wir folgende Versuche angestellt:

Versuch 35. $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 1,6 \text{ Grm. Borax (Na}_2\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O)} \\ 5 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Das Gemisch befand sich nach wenigen Stunden bei circa 35° in voller Gährung, welche nicht nachliess, als 12 Stunden später 1 Cbc. 30procentiger Salzsäure zugefügt wurde.

Dieser Versuch beweist, dass die durch 5 Grm. Bierhefe bewirkte Gährung in jener Zuckerlösung weder durch die Anwesenheit von 1,6 Grm. Borax, noch durch das weiter zugefügte 1 Cbc. Salzsäure, also auch nicht durch die von letzterer frei gemachte Borsäure beeinträchtigt wird.

Versuch 36. — Vor Anstellung dieses Versuchs hatten wir gelernt, dass 1 Theil Borax in 10 Theilen Wasser gelöst, so viel Salicylsäure aufzunehmen und bei gewöhnlicher Temperatur gelöst zu halten vermag, als dem Verhältniss von 1 Mol. Borax zu 4 Mol. Salicylsäure entspricht, und ferner, dass aus Wasser, welches auf 1 Mol. Borax 3 Mol. Salicylsäure gelöst enthält, Aether nur sehr wenig von letzterer, etwa den 18. Theil, auszieht, ein Beweis, dass 1 Mol. Borax gegen 3 Mol. Salicylsäure chemisch zu binden fähig ist.

Der vorige Versuch wurde nun so erweitert, dass jener Versuchsflüssigkeit noch die dem angewandten Borax (1,6 Grm.) äquivalente Menge Salicylsäure 0,58 Grm. zugefügt wurde.

Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 1,6 \text{ Grm. Borax} \\ 0,58 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 5 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

In gleicher Weise, fast noch stärker, als bei Vers. 35, gerieth auch dieses Gemisch in Gährung. Dieselbe liess auf Zusatz von 1 Cbc. 30procentiger Salzsäure schnell nach, und hörte bald ganz auf, — Beweis, dass die anfangs gebundene und dadurch unwirksame Salicylsäure, durch Salzsäure frei gemacht, an und für sich die durch 5 Grm. Hefe eingeleitete Gährung unterdrücken kann, so wie auch dafür, dass 1,6 Grm. Borax eine solche (und wohl eine noch viel grössere) Menge Salicylsäure chemisch bindet und dadurch unwirksam macht, welche in

202 v. Meyer u. Kolbe. Die antisept. Wirkungen der freien Zustände mehr als 20 Grm. Hefe zu tödten im Stande ist.

Ueber den Einfluss, welchen die Gegenwart des phosphorsauren Natrons in einer gährenden Zuckerlösung theils auf den Verlauf der Gährung, theils auf die gährungshemmende Kraft gleichzeitig beigemengter Salicylsäure ausübt, haben wir durch die beiden folgenden Versuche Aufschluss erhalten:

Vers. 37. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 2,0 \text{ Grm. phosphors. Natron} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Das Gemisch befand sich nach 2 Stunden in voller Gährung, welche nicht nachliess, dem Anscheine nach eher verstärkt wurde, als nach etwa 12 Stunden 1 Cbc. 30procentiger Salzsäure zugefügt war.

Vers. 38. — Versuchsflüssigkeit: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Liter Zuckerlösung} \\ 2,0 \text{ Grm. phosphors. Natron} \\ 0,5 \text{ Grm. Salicylsäure} \\ 10 \text{ Grm. Bierhefe} \end{array} \right.$

Diese Versuchsflüssigkeit enthielt auf 2 Grm. phosphorsaures Natron gerade die Menge Salicylsäure (0,5 Grm.), d. i. $\frac{2}{3}$ Aequivalent, welche dasselbe nach Versuch 8 chemisch bindet.

Wie zu erwarten war, trat auch hier bald Gährung ein, welche zuverlässig unterblieben wäre, wenn die Salicylsäure frei hätte wirken können. Die Gährung hörte auf, als der Mischung 1 Cbc. 30procentiger Salzsäure zugesetzt war, welche Menge hinreicht, die Salicylsäure aus ihrer Verbindung mit phosphorsauerm Natron frei zu machen.

Da das Blut alkalisch reagirt und phosphorsaure Salze also Substanzen gelöst enthält, welche die Salicylsäure bei innerlichem Gebrauch chemisch binden, so ist voraussehen, dass diese in Folge dessen einen grossen Theil ihrer therapeutischen Wirkungen im Körper einbüsst.

Um uns zu vergewissern, dass die Blutbestandtheile

die Salicylsäure wirklich binden, haben wir 200 Cbc. klares Hundeblutserum von deutlich alkalischer Reaction, welches Hr. Dr. Drechsel im hiesigen physiologischen Institute die Güte hatte, für uns zu präpariren, mit 1 Grm. Salicylsäure gemischt und damit bei Bluttemperatur längere Zeit digerirt. Diese Mischung, worin sich dicke Flocken von coagulirtem Eiweiss ausschieden, wurde mehrmals mit jedesmal neuen Mengen Aether ausgeschüttelt. Das Gewicht der so in Lösung gegangenen Salicylsäure, bei 60° getrocknet, betrug 0,84 Grm. Es waren demnach 0,66 Grm., also nahezu $\frac{2}{3}$ der angewendeten Salicylsäure in dem Blutserum fester gebunden zurückgeblieben. Die rückständige Flüssigkeit gab in der That nach Zusatz von 3 Cbc. concentrirter Salzsäure an Aether bei gelindem Schütteln reichliche Mengen von Salicylsäure ab, welche diesmal nicht quantitativ bestimmt wurde.

Jene Erfahrungen leiten zu dem Schluss, dass, um von der Salicylsäure bei innerlichem Gebrauch als Arzneimittel guten Erfolg zu haben, bei ihrer Verabreichung thunlichst dafür zu sorgen ist, dass sie bei ihrer Circulation im Blute, überhaupt im Körper, chemisch ungebunden bleibe, was vielleicht einfach dadurch zu erreichen ist, dass man ihr bei innerlichem Gebrauch durch voraufgehende oder gleichzeitige Verabreichung passender Säuren: Salzsäure, vielleicht auch acidum Halleri, oder saures schwefelsaures Kali (saures schwefelsaures Natron hatte bei unserem Gährungsversuch 25 geringeren Erfolg) den Boden, auf dem sie wirken soll, ebnet und im geeigneten Zustande erhält.

Möchten die Herren Aerzte diese Erfahrungen benutzen, um auf Grund derselben festzustellen, wie die verabreichte Salicylsäure den Körper am besten und sichersten im ungebundenen Zustande durchläuft!

Leipzig, 20. Juli 1875.

Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlordracylsäure;

von

O. Hartmann.

Die S. 151 ff. veröffentlichten Versuche des Professor Kolbe über die chemische Natur der Salylsäure waren gerade beendet, als ich mir eine grössere Menge Chlordracylsäure dargestellt hatte.

Die Beschaffung dieses Materials ist wesentlich erleichtert durch die von Dr. Ost kürzlich¹⁾ nachgewiesene Umsetzung des neutralen salicylsauren Kalis in das basische Kalisalz der Paraoxybenzoësäure.

Wenn auch nach den früheren Beobachtungen von Reichenbach und Beilstein und den eben erwähnten Versuchen von Kolbe vorauszusehen war, dass die Chlordracylsäure bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff eben so wie die isomere Chlorsalylsäure Benzoësäure liefern werde, so war dafür immerhin noch der experimentelle Beweis beizubringen. — Ich habe mich dieser Aufgabe unterzogen.

Die Darstellung der Chlordracylsäure geschah nach bekanntem Verfahren:

Fünffach-Chlorphosphor (2 Mol.) wurden in eine verhältnissmässig grosse Retorte gebracht und nach und nach die Paraoxybenzoësäure (1 Mol.) zugegeben. Ohne heftige Reaction hatte sich bald die ganze Masse unter starker Salzsäureentwicklung verflüssigt.

Nachdem 1—2 Tage über freiem Feuer am aufsteigenden Kühler erhitzt war, entwich keine Salzsäure mehr, und nur wenig Fünffach-Chlorphosphor hatte sich beim Erkalten krystallinisch wieder abgeschieden. Bei der nun folgenden Destillation blieb der Siedepunkt zunächst längere Zeit bei 112° constant, indem Phosphoroxychlorid

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 392.

abdestillirte. Dann stieg die Siedetemperatur bis 260°. Zwischen dieser Temperatur und 270° ging die Hauptmenge über. Zuletzt geht die Temperatur noch höher und die rückständige stark aufschäumende Masse verkohlt.

Was von etwa 200° an überdestillirte, scheidet beim Eintragen in viel kaltes Wasser ein Oel ab, welches bald und vollständig zu einer weissen zusammengeballten, schwer löslichen Masse erstarrt. Dieselbe wurde durch Behandeln mit Natronlauge in Lösung gebracht und daraus die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Dieses Produkt ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser, und lässt sich daher von der noch beigemengten Paraoxybenzoesäure leicht und rasch vollständig trennen; zu diesem Zweck rührt man sie mit heissem Wasser an und filtrirt möglichst heiss, am besten unter Nachwaschen mit heissem Wasser.

Meine Ausbeute betrug von 250 Grm. Paraoxybenzoesäure 93 Grm. reine trockne Chlordracylsäure.

Die Chlorbestimmung, durch Glühen mit Aetzkalk, ergab von 0,299 Grm. Substanz: 0,274 Grm. AgCl = 22,67% Cl (ber. 22,86).

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer ergab von 0,333 Grm. Substanz: 0,103 Grm. H₂O = 3,43% H (ber. 3,19)
0,655 Grm. CO₂ = 53,67% C (ber. 53,67).

Um in der Chlordracylsäure das Chloratom durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde dieselbe in wenig heissem Wasser suspendirt und nach und nach unter Erhitzen im Wasserbade 500 Grm. vierprocentigen Natriumamalgams zugesetzt. Nach 9 Stunden wurde die Erwärmung unterbrochen, und am folgenden Tage, da sich noch unzersetztes Amalgam vorfand, weiter fortgesetzt.

Die stark alkalische, vom Quecksilber getrennte Salzlösung liess auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen krystallinischen Körper fallen, während sich die Lösung milchig trübte von einem hernach in braunen Tropfen sich abscheidenden Oele. Sie nahm zugleich den deutlichen Geruch nach bitteren Mandeln an, jedenfalls veranlasst durch gleichzeitig gebildeten Benzylalkohol.

Beim Auflösen dieser abfiltrirten Masse in kochendem Wasser blieb eine harzige Substanz zurück, aber ein Theil des Oeles ging mit in Lösung und mischte sich der beim Erkalten ausscheidenden festen Säure bei. Auch gelang es nicht, das Oel durch Neutralisiren mit Natronlauge und nachherige Destillation fortzuschaffen.

Das Kalksalz dieser noch verunreinigten Säure war in Wasser sehr leicht löslich, daraus schwer zu krystallisiren.

Die durch Salzsäure daraus wieder gefällte Säure, scharf getrocknet, hatte einen Schmelzpunkt von 115—116°. Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus **heissem** Wasser lieferte sie keine reinen Krystalle.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. Aus 0,200 Grm. Substanz 0,097 H₂O und 0,510 Grm. CO₂.
 II. Aus 0,1645 Grm. Substanz 0,081 H₂O und 0,41^a Grm. CO₂.

	Berechnet.		Gefunden.	
C ₇	84	68,85	69,54	69,46
H ₆	6	4,92	5,39	5,46
O ₂	32	26,23	—	—
	122	100,00		

Der grössere Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff im Vergleich mit dem der Benzoësäure beweist auf's Neue, dass die analysirte Verbindung nicht reine Benzoësäure ist.

Als ich dieselbe mit Wasserdämpfen in einer mit Kühlapparat verbundenen Retorte verflüchtigte, besass die im Destillat enthaltene Säure alle Eigenschaften der Benzoësäure, welche beim nachherigen Vermischen mit dem, was in der Retorte zurückgeblieben war, genau wieder dieselbe undeutliche Krystallisation gab, wie zuvor.

Hieraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass auch das Reductionsprodukt der Chlordracylsäure nichts Anderes als Benzoësäure ist.

Leipzig, 25. Juli 1875.

Ueber Orthoamidophenetol;

(vorläufige Mittheilung)

von

A. Groll.

In der Absicht, das dem flüchtigen Nitrophenol entsprechende Nitrophenetol in die zugehörige Aethoxybenzoësäure überzuführen, habe ich dasselbe in die Amidoverbindung umgewandelt, um mittelst des Formamids dieser Base, nach der von Hofmann angegebenen Reaction, zu dem Nitril der gewünschten Säure zu gelangen. Die Darstellung des letzteren ist mir zwar nicht gelungen; ich habe jedoch einige bisher unbekannte Abkömmlinge des flüchtigen Nitrophenols dargestellt, deren kurze Beschreibung der Gegenstand vorliegender Mittheilung bildet. Ich gedenke die Untersuchung nach den Herbstferien wieder aufzunehmen und später über die Gesamtergebnisse ausführlich zu berichten.

Einwirkung von Bromäthyl auf Nitrophenolkalium.

Erhitzt man äq. Mengen Nitrophenolkalium und Bromäthyl, welches man vorher in der 3—4fachen Menge Alkohol gelöst hat, mehrere Stunden auf 140—160° in zugeschmolzenen Röhren, so tritt vollständige Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium ein. Verdampft man den Ueberschuss von Bromäthyl und Alkohol auf dem Wasserbade, und unterwirft das zurückbleibende Oel der Destillation, so geht der grösste Theil bei 258° über; dieses Destillat ist ein tief gelbes Oel, schwerer als Wasser. Die erhaltene Verbindung ist offenbar dieselbe, welche Fritzsche (Ann. Chem. Pharm. 110, 155) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrophenolsilber erhalten hat, nämlich der Nitrophenoläthyläther.

Reducirt man den Aether mit Zinn und Salzsäure, entfernt nachher das Zinn durch Schwefelwasserstoff und zersetzt die erhaltene zinnfreie salzsaure Verbindung durch Natronlauge, so erhält man bei der Destillation mittelst Dampfstroms ein farbloses Oel, welches schwerer ist als Wasser und in reinem Zustande unzersetzt bei 228° siedet. Dieses Oel ist die der Nitroverbindung entsprechende Amidoverbindung und besitzt vollkommene basische Eigenschaften.

Lässt man auf diese Base Ameisensäureäthyläther einwirken, so erhält man prachtvolle Krystalle der entsprechenden Formylverbindung, welche bei 62° schmilzt und im Wasserstoffstrom unzersetzt bei 292° siedet. Ich versuchte nun, wie schon oben angegeben, durch Anwendung der Hofmann'schen Reaction, das Nitril darzustellen, allein die Anwendung von gasförmiger Salzsäure, von möglichst concentrirter Salzsäure und von Chlorzink gaben selbst bei Anwendung grösserer Mengen der Formylverbindung ein negatives Resultat.

Wirkt auf Orthoamidophenoläthyläther Bromäthyl ein, so erhält man eine prachtvoll krystallisirte Verbindung, welche sich nach der Analyse als bromwasserstoffsaures Salz einer weiter äthylirten Base erweist. Durch Natronlauge wird aus diesem Salz die neue Base als gefärbtes Oel abgeschieden, mit dessen Reinigung und Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Leipzig, 25. Juli 1875.

Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des didymfreien Cers;

von

Heinrich Bührig.

I. Das Absorptionsspectrum des Didyms.

Die grösste Schwierigkeit, reine Cerpräparate darzustellen, liegt bekanntlich darin, dieselben frei von Lanthan und Didym zu erhalten. Von allen übrigen Verunreinigungen ist das Cer leicht zu befreien, wengleich bis jetzt keine erprobten quantitativen Trennungsmethoden existirten.

Von der Behauptung, ein Cerpräparat lanthanfrei dargestellt zu haben, muss der Chemiker jetzt noch abstehen, denn ein charakteristisches Reagens auf dasselbe besitzt er nicht. Nur die Aehnlichkeit, die das Lanthan mit dem Didym zeigt, berechtigt einigermaassen zu dem Schlusse, dass, wenn das Cerpräparat didymfrei ist, es auch lanthanfrei sei. Anders dagegen verhält es sich mit dem Didym. Seit dem Jahre 1858 besitzen wir ein scharfes und sehr charakteristisches Reagens auf dasselbe: die Gladstone'schen Absorptionslinien.

Gladstone¹⁾ giebt zwei Absorptionslinien an, und erkennt noch $\frac{1}{1000}$ schwefelsaures Didymoxyd in einer $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Schicht dieser Lösung.

In den darauf folgenden Jahren wurden die Absorptionslinien mittelst des Bunsen-Kirchhoff'schen Spectralapparats wiederholt untersucht.

Die dahin bezüglichen Arbeiten und die in denselben niedergelegten Resultate folgen in Kürze.

1862 findet Erdmann²⁾ sieben Absorptionslinien in

¹⁾ Quart. Journ. of the Chem. Soc. **10**, No. 29, 219. — Dies Journ. **73**, 380.

²⁾ Dies Journ. **85**, 394.

210 Böhlig: Darstellung, Atomgewicht und analytische
einer 8—10 Cm. dicken Schicht. Weder die Zusammen-
setzung des Salzes, noch der Concentrationsgrad der Lö-
sung ist angegeben.

In demselben Jahre untersuchte O. N. Rood¹⁾ das
Spectrum einer zwölf Zoll langen concentrirten Schicht
von salpetersaurem Didymoxyd und fand zwölf deutliche
Linien.

1865 beobachtet Delafontaine²⁾ neun Absorptions-
linien in einer 7—8 Cm. dicken Schicht.

1866 zeichnen Bahr und Bunsen³⁾ und Bunsen⁴⁾
allein das Absorptionsspectrum einer Didymlösung mit
11 Linien.

In den letzten Arbeiten ist über den Concentrations-
grad der angewandten Lösung und über die Länge der
untersuchten Schicht nichts bemerkt.

1868 führt H. Zschiesche⁵⁾ an, dass $\frac{1}{2500}$ Didym-
oxyd in einer 17 Cm. langen Schicht eine Linie zeige.

Im Jahre 1871 erschien die letzte Arbeit über diesen
Gegenstand von C. Erk,⁶⁾ der eine Didymnitratlösung in
einer 4 Cm. dicken Schicht untersucht und das Spectrum
mit 7 Absorptionslinien zeichnet. Bei sehr verdünnten
Lösungen sind nur die beiden Streifen in Gelb und Grün
zu sehen, doch der im Gelb stärker.

Das durch einen Krystall von schwefelsaurem Didym-
oxyd erzeugte Spectrum ist am Schlusse dieses Abschnittes
besprochen.

Um festzustellen, welches die kleinst mögliche Quan-
tität Didym ist, die mit dem zu Gebote stehenden Spectral-
apparate nachweisbar war, wurde nachfolgende Unter-
suchung angestellt.

Es diente hierzu ein von J. G. Hoffmann in Paris
verfertigtes Spectroscop à vision directe mit vier Prismen

1) Sill. Am. J. [2] 34, 189. — Pogg. Ann. 117, 350.

2) Ann. Chem. Pharm. 135, 194. — Dies Journ. 94, 303.

3) Ann. Chem. Pharm. 137, 1.

4) Pogg. Ann. 128, 100.

5) Dies Journ. 104, 174.

6) Zeitschr. Chem. N. F. 7, 100.

und eine Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd. Das Didymsalz war im hiesigen Laboratorium vorrätig. Es war nach der Mosander'schen Methode dargestellt und als Salz von folgender Zusammensetzung bezeichnet: $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq}$, was durch eine Analyse bestätigt wurde.

0,4623 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst, mit oxalsaurem Ammon versetzt; der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und gegülht, gab 0,2155 Grm. Didymoxyd, während die Formel 0,2157 Grm. ($\text{Di} = 48$) verlangt. Eine Schwefelsäure- und Wasserbestimmung wurde nicht ausgeführt.

Als Lichtquelle bei dieser Untersuchung diente eine Petroleumflamme.

Die Didymlösung wurde in einem Glasrohre, das durch parallele Glasplatten verschlossen werden konnte, zwischen den Spalt des Spectralapparates und die Lichtquelle gebracht. Die Länge des Rohres betrug 22 Cm., sein Inhalt 40 Cbcm.

Es wurden 1,0454 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = 0,4878$ Grm. $\text{DiO} = 0,418$ Grm. Di in Wasser gelöst und auf 50 Cbcm. verdünnt. Diese Lösung zeigte das Spectrum Fig. I mit 11 Absorptionslinien, die alle bis auf die Linie l, die im dunkelsten Violett liegt, scharf begrenzt waren. Es konnte daher mit grosser Genauigkeit ihre Lage wie folgt bestimmt werden: a = 18—20; b = 35—39; c = 76—91; d = 120—122; e = 126—132; f = 138—144; g = 173—177; h = 184—185; i = 190—195; k = 203—205; l = 225—243. —

Der zwischen 76—80 liegende Theil der Linie c ist nicht so intensiv dunkel, wie der zwischen 80—91.

Die Intensität der Linien ist eine verschiedene, was in der Zeichnung annähernd wiedergegeben ist.

Die Scala war so eingestellt, dass die Natriumlinien zwischen 76—78 lagen. Ferner war die rothe Lithiumlinie zwischen 38—40, die gelbe zwischen 76—78.

Um festzustellen, welches die kleinst mögliche Quantität $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq}$ oder DiO oder Di ist, die man mit diesem Spectralapparate in einer 22 Cm. dicken Schicht

nachweisen kann, und bei welcher Verdünnung die einzelnen Absorptionslinien verschwinden, wurde obige Lösung durch sehr allmäligen Wasserzusatz verdünnt und jedes Mal vor das Spectroscop gebracht. 183 Versuche wurden auf diese Weise angestellt. Die Resultate derselben sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Absorp- tions- linie.	A.		B.		C.		D.	
	Verdü- nung auf Cbcm. Wasser.	3 (DiO, SO ₃) + 8aq		DiO		Di		
		Grm. in 40 Cbcm.	pCt.	Grm. in 40 Cbcm.	pCt.	Grm. in 40 Cbcm.	pCt.	
a u. d	105	0,3982	0,9956	0,1858	0,4646	0,1593	0,3982	
b	145	0,2883	0,7209	0,1345	0,3366	0,1154	0,2886	
k	325	0,1286	0,3216	0,0600	0,1501	0,0514	0,1286	
h	665	0,0628	0,1572	0,0293	0,0733	0,0251	0,0628	
l	855	0,0489	0,1222	0,0228	0,0570	0,0195	0,0489	
g u. i	885	0,0472	0,1181	0,0220	0,0550	0,0188	0,0472	
f	1350	0,0309	0,0774	0,0144	0,0361	0,0123	0,0309	
e	5400	0,0077	0,0193	0,0036	0,0090	0,0030	0,0077	
c	7500	0,0055	0,0139	0,0026	0,0065	0,0022	0,0055	

Rubrik A gibt in Cbcm. den äussersten Grad der Verdünnung an, bei der beistehender Absorptionsstreifen noch sichtbar war. In B gibt uns die eine Unterabtheilung das absolute Gewicht des im Rohre enthaltenen schwefelsauren Didymoxyds, die andere nennt uns den procentischen Gehalt der Lösung. C und D sind mit ihren Unterabtheilungen analog angeordnet; nur in C auf Didymoxyd und in D auf Didym berechnet.

Nachdem die Verdünnung nur wenig die in Rubrik A bezeichnete Grenze überschritten hatte, konnte selbst, als glühender Magnesiumdraht als Leuchte benutzt wurde, kein Absorptionsstreifen wahrgenommen werden.

Es ist demnach mit diesem Spectralapparate, in einer 22 Cm. dicken Schicht noch nachweisbar: $\frac{1}{7174} 3(\text{DiO}, \text{SO}_3)$
 + 8aq oder $\frac{1}{15375} \text{DiO}$ oder $\frac{1}{17942} \text{Di}$.

Die Untersuchung wurde mit einem Rohre von 52 Cm. Länge und 70 Cbcm. Inhalt wiederholt. 0,3700 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = 0,1727$ Grm. $\text{DiO} = 0,0148$ Grm. Di wurden in Wasser gelöst und auf 100 Cbcm. verdünnt. Das Absorptionsspectrum war, wenn auch weniger intensiv, so doch mit allen Linien bis auf a und d sichtbar. Bei allmäliger Verdünnung verschwanden die Linien in angegebener Reihenfolge. Als 100 Cbcm. der Lösung 0,0037 Grm. Salz enthielten, war c noch recht deutlich sichtbar, e kaum erkennbar. Auf weiteren Wasserzusatz verschwand e. Die Linie c blieb noch sichtbar, als 100 Cbcm. 0,0046 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = 0,00216$ Grm. $\text{DiO} = 0,00185$ Grm. Di enthielten; verschwand jedoch bald auf weiteren Zusatz von Wasser, weswegen dieser Gehalt als der niedrigste angesehen werden soll, der mit diesem Spectroscope in einer 52 Cm. dicken Schicht nachweisbar ist. Bei dieser Länge des Rohres ist also noch erkennbar:

$$\frac{1}{21739} 3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = \frac{1}{46296} \text{DiO} = \frac{1}{54545} \text{Di}.$$

Es blieb jetzt noch die Frage zu lösen, ob nicht vielleicht die Didymabsorptionslinien durch eine Cerlösung abgeschwächt oder gar theilweise vernichtet würden.

Eine Didymlösung, in der man die Absorptionslinie c noch deutlich wahrnehmen konnte, wurde in zwei Theile getheilt, und in dem einen Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul, das in gesättigter Lösung in einer 72 Cm. dicken Schicht keinen Didymstreifen zeigte, hineingethan. Nachdem sich die Lösung mit dem Cersalze gesättigt hatte, wurden abwechselnd beide Lösungen zwischen den Spalt des Spectralapparates und die Lichtquelle gebracht. Es war nicht der geringste Unterschied in der Intensität der Absorptionsstreifen wahrnehmbar.

Cerlösungen verdecken demnach die Didymabsorptionslinien nicht.

Lange nachdem die Untersuchung über das Didym-spectrum abgeschlossen war, wurde mir ein grosser Duboscq'scher Spectralapparat zur Verfügung gestellt.

Es wurde eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd in 22 Cm. langen Rohre vor den Apparat gebracht und ausser den oben angegebenen elf Absorptionslinien noch drei neue (siehe Fig. II) gefunden: ein ziemlich deutlich sichtbarer, m bei 30, ein recht schwacher, n bei 50, und endlich ein sehr scharfer dicker Streifen o im tiefsten Violett zwischen 250 und 254. Die Existenz der Absorptionslinie o erwähnen schon Erdmann und Delafontaine.

Das Spectrum einer Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd enthält demnach mindestens 14 Absorptionslinien; 11 war die höchste bisher beobachtete Zahl.

In dieser spectralanalytischen Reaction ist das einzige und dazu noch recht empfindliche Mittel an die Hand gegeben, ein gewisses Maximum an Verunreinigungen der Cerpräparate durch Didymalze anzugeben. Erst dann wurde das Cersalz für didymfrei gehalten, wenn eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul in einer 72 Cm. langen Schicht keinen Didymabsorptionsstreifen mehr zeigte.

In 100 Cbcm. einer bei 20° gesättigten Lösung von Ceroxydulsulfat sind enthalten 5,813 Grm. Ceroxydoxydul; und 100 Cbcm. war genau der Inhalt des angewandten 72 Cm. langen Rohres. In dem 52 Cm. langen Rohre von 70 Cbcm. Inhalt waren noch erkennbar $\frac{1}{46296}$ DiO. In einer 72 Cm. langen Schicht wäre wahrscheinlich ein noch geringerer Gehalt an DiO nachweisbar. Falls aber in der 52 Cm. dicken Schicht schon die äusserste Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction erreicht ist, so berechnet sich aus obigen Daten, dass das Ceroxydoxydul, das nach der im nächsten Abschnitte angegebenen Methode dargestellt war, im Maximum enthielt: 0,79 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq p. m.} = 0,37$ Grm. DiO . p. m. = 0,318 Grm. Di . p. m.

Angeregt durch die Arbeiten von Bahr und Bunsen wurde ein 0,9 Mllm. dicker glänzender Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd vor den Spalt des Hoffmannschen Spectralapparates gebracht und das Spectrum Fig. III

mit 22 Absorptionslinien beobachtet, deren Lage wie folgt bestimmt wurde: $\alpha = 28 - 29,5$; $\beta = 34$; $\gamma = 49$; $\delta = 54$; $\epsilon = 71 - 72$; $\zeta = 73 - 74$; $\eta = 75 - 77,5$; $\theta = 78 - 82$; $\iota = 83 - 84$; $\kappa = 84,5 - 86$; $\lambda = 117 - 119$; $\mu = 120 - 121$; $\nu = 124,5 - 125,5$; $\xi = 126 - 128,5$; $\omicron = 131 - 134$; $\pi = 135,5 - 139,5$; $\rho = 147 - 150$; $\sigma = 172 - 175$; $\tau = 181 - 183$; $\varphi = 188 - 194$; $\chi = 199 - 204$; $\psi = 226 - 244$.

Vergleicht man das Krystalspectrum mit dem Lösungsspectrum, so zeigen sich allerdings einige Verschiedenheiten, indem theils neue Absorptionslinien auftreten, theils breitere Bänder des Lösungsspectrums beim Krystalspectrum in einzelne völlig getrennte Streifen zerlegt werden, und endlich indem auch eine Verschiebung der Absorptionslinien stattfindet; doch ist andererseits eine Vergleichung dieser Spectren nicht statthaft, da die Didymlösung nicht so gewählt war, dass die Anzahl der absorbirenden Moleküle in beiden Fällen eine gleiche war.

Auch ist in den beiden Arbeiten von Bahr und Bunsen dieses Thema so erschöpfend behandelt, dass etwas Neues nicht hinzuzufügen wäre.

Nur deshalb ist das Krystalspectrum gezeichnet, weil einige neue Linien gefunden wurden.

Derselbe Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd, vor den Spalt des Duboscq'schen Spectralapparats gebracht, zeigte ein dem in Fig. III gezeichneten analoges Spectrum, nur schienen noch die Linien η , θ und φ in je zwei Streifen zu zerfallen. Ferner war eine der Linie \omicron in Fig. II entsprechende ebenfalls sichtbar.

II. Darstellung eines didymfreien Cersalzes.

Die Trennung des Cers von Lanthan und Didym ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, wie die zahlreichen zur Reindarstellung des Cers in Vorschlag gebrachten Methoden es zur Genüge beweisen. Jeder Autor bezeichnet die ihm eigenthümliche Methode als eine zum Ziele führende, ohne jedoch näher anzugeben, wie er auf

Didym geprüft habe¹⁾; so dass keiner Methode von vornherein der Vorzug gegeben werden konnte, sondern alle einer Prüfung unterzogen werden mussten.

Es wurde daher die Darstellung eines didymfreien Cersalzes zuerst auf Grundlage der Arbeiten von R. Herrmann²⁾, Bunsen³⁾, Holzmann⁴⁾, Czudnowicz⁵⁾ und Lange⁶⁾ versucht, doch ohne Erfolg, denn eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul zeigte in einer 22 Cm. langen Schicht vor dem Spectroscop mit Deutlichkeit die Absorptionslinie c des Didymspectrums.

Schwedischer Cerit wurde fein gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei sich die Masse unter starker Wärmeentwicklung und theilweisem Verdampfen der Säure aufblähte. Das nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure resultirende hellgraue Pulver wurde in Eiswasser eingetragen. Die Sulphate lösten sich leicht, der Rückstand war Kieselsäure. Aus dem wässrigen Auszuge wurden durch Schwefelwasserstoff die schweren Metalle abgeschieden, und aus dem Filtrate alsdann, nach Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd durch Einleiten von Chlorgas, auf Zusatz von Oxalsäure das Cer, Lanthan und Didym gefällt. Die Oxalate liessen sich durch Décantiren mit heissem Wasser vortrefflich auswaschen. Nachdem sie in feuchtem Zustande mit ihrem halben Gewicht Magnesia alba innig gemenget waren, wurden sie bei circa 80° getrocknet und dann in der Muffel heftig geglüht. Das hierbei resultirende zimmetbraune Pulver löste sich ohne Rückstand in concentrirter Salpetersäure.

Diese Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, scheidet

1) Nur Gibbs (Sill. Am. J. [2] **37**, 352. 1864. — Zeitschr. anal. Chem. **3**, 395. — Dies Journ. **94**, 123) führt ausdrücklich an, dass er sein Cerpräparat vor dem Spectralapparate geprüft und in sehr dicker Schicht eine kaum sichtbare Spur von Didym gefunden habe.

2) Dies Journ. **30**, 184. 1843.

3) Ann. Chem. Pharm. **105**, 40. 1858. — Dies Journ. **73**, 200.

4) Dies Journ. **75**, 32. 1858.

5) Dies Journ. **80**, 16. 1860.

6) Dies Journ. **82**, 129. 1861.

grosse Krystalle eines Doppelsalzes von salpetersaurer Magnesia mit den Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms aus, die die Farbe des sauren chromsauren Kali besitzen und durch viel Wasser zerlegt werden.

100 Grm. dieses Salzes wurden nach Holzmann's Vorschrift mit 100 Cbcm. Wasser in einer Reibschale zusammengerieben, filtrirt und in 2 Liter siedendes Wasser, dem 12 Cbcm. concentrirte Schwefelsäure beigemischt waren, eingetragen. Es schied sich hierbei basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul aus. Nachdem die Fällung schon stattgefunden, lässt man noch einige Minuten kochen. Die Fällung findet auf keinen Fall statt, wenn, wie auch Holzmann angiebt, das salpetersaure Salz erst in die verdünnte Säure eingetragen und dann gekocht wird.

Bei dieser Fällung bleibt noch ziemlich viel Cer in Lösung, das aber durch Wiederholung der Operation gewonnen werden kann.

Es wurde nun der hell schwefelgelbe Niederschlag von basisch schwefelsaurem Ceroxydoxydul in einer in obigem Verhältnisse zusammengesetzten Säure (2000 Cbcm. Wasser und 12 Cbcm. conc. Schwefelsäure) wiederholt durchgekocht, und zwar der Art, dass auf ungefähr 1000 Cbcm. des breiigen Niederschlages 8 Liter saures Waschwasser kamen. Der Niederschlag setzt sich sehr bald, so dass die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber abgezogen werden kann. Nachdem der Niederschlag auf diese Weise zehn Mal durchgekocht worden war, wurde er auf dem Bunsen'schen Saugfilter noch mehrere Stunden lang ausgewaschen, doch zeigte trotzdem derselbe, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, vor dem Spectroscop in 22 Cm. dicker Schicht die Didymabsorptionslinie c und e mit grosser Deutlichkeit.

Es wurde das Auswaschen wiederholt und nach einiger Zeit geprüft. Die Linie e war verschwunden, doch c noch deutlich sichtbar. Schliesslich war der Niederschlag 53 Mal durchgekocht und 8 Mal dazwischen auf dem Filter Stunden lang mit kochendem Wasser ausgewaschen, doch erfolglos. Die drei letzten Male war keine Intensitäts-

änderung der Linie *c* wahrnehmbar; es musste daher die Hoffnung aufgegeben werden, nach dieser Methode didym-freies Cersalz zu erhalten.

1871 erschien eine Arbeit von C. Erk¹⁾, in der die Darstellung reiner Cersalze behandelt wird. Erk empfiehlt nach vorhergehender Prüfung der Popp'schen Methode die oben beschriebene, nur ohne Anwendung der *Magnesia alba* beim Glühen der Oxalate.

In der Voraussetzung nun, dass die *Magnesia* einen störenden Einfluss ausübe, wurde eine neue Portion Cerit in Arbeit genommen, und genau, wie oben geschildert, verfahren, nur dass die Oxalate ohne *Magnesia* geglüht wurden. Doch trotz des sehr häufigen und sorgfältigen Auswaschens wurde kein günstigeres Resultat erzielt.

Rammelsberg²⁾ giebt an, dass „Cer sich von Lanthan und Didym vollständig befreien lässt, wenn man das basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul in Schwefelsäure löst und alsdann durch viel Wasser fällt“.

Obleich diese Operation mit dem schon recht reinen Cersalze zwei Mal vorgenommen und jedes Mal der Niederschlag sorgfältigst auf dem Bunsen'schen Saugfilter ausgewaschen wurde, zeigte sich mit ungeschwächter Intensität die Didymlinie *c*.

Es wurde nun nach Marignac's³⁾ Angabe das sehr didymarme basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch oxalsaures Ammon die Basen gefällt. Nachdem der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet war, wurde er geglüht.

Die hierbei resultirenden orangegelben Oxyde wurden auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Anfangs ging neben wenig Cer viel Didym in Lösung. Als schliesslich die verdünnte Säure selbst nach 24stündigem Digeriren nichts mehr aufnahm, wurde con-

1) Jenaische Zeitschr. 6, 299. — Zeitschr. Chem. N. F. 7, 100

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1859. — Pogg. Ann 108, 45.

3) Ann. ch. phys. 1848 8, 262. — Ann. Chem. Pharm. 68, 212.

centrirte angewandt, doch hinterliess selbst diese auf Platinblech verdampft keinen Rückstand.

Das zurückgebliebene Oxyd wurde in Schwefelsäure gelöst. Auf Zusatz einer grossen Menge von Wasser fiel ein hellgelbes Pulver nieder, das mit heissem Wasser anhaltend ausgewaschen wurde. Dieser Niederschlag abermals in Schwefelsäure gelöst zeigte trotzdem vor dem Spectralapparate in kalt gesättigter Lösung und in 22 Cm. dicker Schicht die Didymlinie c. Eine Wiederholung der Operation blieb erfolglos, denn die Salpetersäure sowohl verdünnt als concentrirt angewandt nahm kein Didym mehr auf.

Es sei schon hier bemerkt, wie auch Marignac an giebt, dass auf geglühtes reines Ceroxydoxydul Salpetersäure und Salzsäure in der Kälte gar nicht, in der Wärme, selbst wenn man einen galvanischen Strom durchleitet, nur spurenweise einwirken, während concentrirte Schwefelsäure es leicht mit citronengelber Farbe löst.

1864 theilt Gibbs¹⁾ eine Methode zur Darstellung reiner Cerpräparate mit, die im Wesentlichen H. Zschiesche²⁾ in seiner 1869 erschienenen Arbeit befolgt.

Es wurde jetzt nach diesen Angaben das nach den oben angeführten Methoden erhaltene sehr didymarme Cersalz in Schwefelsäure gelöst, mit concentrirter Salpetersäure und Mennige versetzt und anhaltend und heftig über Kohlenfeuer gekocht. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine tief pomeranzengelbe Färbung an, die auch schon in der Kälte nach einigem Stehen eintritt. Mennige und Salpetersäure wurden abwechselnd in kleinen Portionen so lange zugesetzt, als die Lösung mit Bleiessig versetzt noch einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd gab.

Als diese Reaction nicht mehr eintrat, wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden das Gemenge im Kochen erhalten, wobei von Zeit zu Zeit die verdampfte Salpetersäure ersetzt wurde.

¹⁾ Sill. Am. J. [2] 37, 352. — Zeitschr. anal. Chem. 3, 396. — Dies Journ. 94, 128.

²⁾ Dies Journ. 70, 65.

Nach dem Erkalten und Absitzen des Bleiniederschlages wurde die überstehende klare Lösung mit einem Heber abgezogen, der Rückstand wiederholt mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade digerirt und alle diese Lösungen vereint in einer Porcellanschale über freiem Feuer bis zum dicken Syrup eingedampft. Man darf beim Concentriren nicht zu weit gehen, da sich sonst basisches in Wasser unlösliches Didymsalz abscheidet, das später mit dem Cersalz zusammen niederfällt; andererseits ist es wieder von Vortheil, den Syrup so concentrirt wie möglich zu machen, weil sonst beim Fällen viel Cer in Lösung bleibt, das man nur durch Wiederholung der Operation gewinnen kann. Dieser Syrup wurde mit sehr viel siedend heissem Wasser in einen geräumigen Glascylinder gespült, wo sich das basische Cernitrat als sehr hellgelber Niederschlag absetzte. Auf 1 Vol. Niederschlag wurden circa 8—10 Vol. siedendes Wasser verbraucht. Kochendes Wasser ist bei dieser Fällung durchaus zu empfehlen, da bei Anwendung von kaltem der Niederschlag sich erst in vielen Tagen vollkommen absetzt, während es mit heissem Wasser sehr schnell geht.

Nachdem der Niederschlag von basischem Cernitrat circa 20 Mal durch Decantiren mit heissem Wasser (jedes Mal Verdünnung auf $\frac{1}{10}$) ausgewaschen war, wurde er noch auf dem Bunsen'schen Saugfilter lange und anhaltend ebenfalls mit siedendem Wasser behandelt, was viel Zeit beansprucht, da derselbe schleimig ist und deswegen ungemein fest zusammenbackt.

Dieser in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, die überschüssige Säure abgeraucht und mässig geglüht, bis die Masse weiss geworden, wobei sie Ceroxydulsulphat übergeht, wurde alsdann mit kaltem Wasser aufgenommen, worin alles schwefelsaure Ceroxydul neben wenig schwefelsaurem Bleioxyd in Lösung ging. Diese Lösung, durch Schwefelwasserstoff entbleit, schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade farblose wasserhelle Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul aus, die in kalt gesättigter Lösung in 22 Cm. langer Schicht vor

dem Spectroscop ein vollkommen reines Spectrum gaben. Selbst als die Cerschicht 72 Cm. betrug, war keine Didymabsorptionslinie sichtbar.

Somit war eine Methode gefunden, nach der man bis zu einem gewissen Grade wenigstens (siehe Abschnitt I) didymfreies Cersalz darstellen konnte.

Die grösste Sorgfalt beim Auswaschen des Cerniederschlages muss nochmals betont werden. Eine Portion, die um Zeit zu sparen, weniger lange ausgewaschen wurde, zeigte kein vollkommen reines Spectrum.

Gibbs erhielt nach eigener Angabe bei Anwendung seiner Methode kein didymfreies Cerpräparat. Ein dahin gehender Versuch bestätigte es. Bei Wiederholung der Operation ergab sich jedoch ein Cersalz, das in 72 Cm. langer Schicht ein völlig reines Spectrum zeigte.

Die Gibbs'sche Methode wird durch die Wiederholung ziemlich kostspielig und zeitraubend, weswegen zur Darstellung didymfreier Cerpräparate folgender Weg zu empfehlen ist.

Die aus dem Cerit erhaltenen Oxalate des Cers, Lanthans und Didyms werden für sich ohne Magnesia alba geglüht, in Salpetersäure gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure das Cer als basisches schwefelsaures Ceroxydoxid gefällt. Aus diesem Niederschlage wird alsdann, nachdem er durch Decantiren ausgewaschen worden ist, nach der soeben detaillirt beschriebenen Gibbs'schen Methode das Cer didymfrei dargestellt.

Man kann sich auf diese Weise in kurzer Zeit eine grosse Menge didymfreien Cersalzes darstellen.

Die farblosen Krystalle des schwefelsauren Ceroxyduls enthielten jedoch noch Eisen, Alkali, Kalk und Magnesia, welche Stoffe aus der Mennige, den Säuren und Gefässen stammten und vom Cer hartnäckig zurückgehalten werden. Sie wurden daher in viel Wasser gelöst, und aus dieser verdünnten Lösung durch reine Oxalsäure das Cer gefällt, die Oxalate sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, getrennt und geglüht. Das hierbei resultirende Ceroyd-

oxydul, das in der Kälte eine sehr hellgelbe, in der Wärme eine citronengelbe Farbe besitzt, wurde alsdann in concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Säure abgeraucht und die Masse weiss geglüht, wobei das Oxydulsalz entsteht. Dieses wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, das etwa beigemengte Oxyd durch schwellige Säure reducirt und die Lösung dann zum Sieden erhitzt, wobei sich fast alles Sulphat ausschied und mit siedendem Wasser gewaschen wurde. Das schwefelsaure Ceroxydul, mehrmals auf die angegebene Weise umkrystallisirt, war völlig frei von allen Beimengungen.

Die von O. Popp¹⁾ in Vorschlag gebrachte und von C. Erk mit Erfolg angewandte Methode gab bei einmaliger Anwendung ein Cerpräparat, das in 22 Cm. dicker Schicht mit grosser Schärfe die Didymlinien c und e zeigte. Erst bei Wiederholung der Operation wurde ein Cersalz erhalten, das auch in 72 Cm. dicker Schicht keinen Didymstreifen erkennen liess. —

III. Das Atomgewicht des Ceriums.

Die über das lanthan- und didymfreie Cerium vorliegenden Angaben sind folgende:

	(O=100)	(H=1)
1849. Marignac ²⁾ fand durch Analyse des schwefels. Ceroxyduls die Zahl	590,20	47,216
durch Titriren der Schwefelsäure im schwefels. Ceroxydul durch Chlorbaryum	590,80	47,26
1853. Kjerulf ³⁾ aus oxals. Ceroxydul	727,33	58,186
1858. Jegel ⁴⁾ aus schwefels. Ceroxydul	576,30	46,104
	576,25	46,020

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **131**, 359. 1864.

²⁾ Ann. ch. phys. **27**, 209. — Dies Journ. **48**, 406. — Ann. Chem. Pharm. **68**, 212.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **87**, 12.

⁴⁾ Dies Journ. **73**, 200. — Ann. Chem. Pharm. **105**, 45.

	(O=100)	(H=1)
1858. Jegel durch Bestimmung des im Ceroxydoxydul mehr als im Oxydul vorhandenen Sauerstoffs	575,65	46,050
1859. Rammelsberg ¹⁾ aus oxals. Cer- oxydul	575,90	46,070
1869. Ch. Wolff ²⁾ aus der Analyse von 2(CeOSO ₃) + 5HO	---	45,784 45,754 45,741
aus der Analyse von 3(CeOSO ₃) + 5HO	---	45,699 45,664

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist das Atomgewicht des Cers mit wenigen Ausnahmen aus den Analysen des schwefelsauren und oxalsauren Ceroxyduls bestimmt worden. Die Wahl des ersteren Salzes für diesen Zweck ist jedoch, wie aus dem Folgenden zu ersehen sein wird, durchaus zu verwerfen, und fiel daher auf das Oxalat.

Zunächst lag der Plan vor, das wasserfreie schwefelsaure Ceroxydul durch Glühen in Oxydoxydul überzuführen, und aus dem Verhältnisse des letzteren zum ersteren das Atomgewicht zu bestimmen; eine Methode, die keine Fehlerquellen einschloss, die aber an der Darstellung des wasserfreien Ceroxydulsulphats scheiterte.

Schwefelsaures Ceroxydul wurde 8 Mal umkrystallisiert, um es von überschüssiger Schwefelsäure zu befreien. Die in einer Achatreibschale fein gepulverten Krystalle wurden mit Alkohol von 96 pCt. digerirt, der alsdann abfiltrirt und in einer Glasschale verdunstet wurde. Es blieb eine ziemlich beträchtliche Menge Schwefelsäure zurück, der kein Cer beigemischt war. Das Sulphat, jetzt in Wasser gelöst und aus kalt gesättigter Lösung durch Kochen ausgeschieden, gab, von Neuem mit Alkohol be-

¹⁾ Pogg. Ann. 108, 43. — Dies Journ. 77, 68. — Berichte der Berliner Akademie April 1859.

²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 6, 525. — Zeitschr. Chem. N. F. 4, 671.

handelt, an denselben keine Schwefelsäure mehr ab. Es scheint diese Fehlerquelle, dass schwefelsaures Ceroxydul so hartnäckig freie Schwefelsäure zurückhält, in den angeführten Arbeiten übersehen worden zu sein, denn es findet sich hierüber nirgends eine Notiz. Auch hat sich Niemand der Mühe des so häufigen Umkrystallisirens unterzogen, wodurch der Fehler verkleinert wird. Nur Marignac giebt an, sein Sulphat fünf Mal umkrystallisirt zu haben. Die Befreiung von überschüssiger Schwefelsäure gelingt nur durch Behandeln mit starkem Alkohol.

Marignac führt an, dass schwefelsaures Ceroxydul bei einer Temperatur, die weit unter der Rothgluth liegt, getrocknet werden kann, bis das Gewicht constant bleibt. Erst in der Rothglühhitze erleidet das Salz unter Zersetzung einen neuen Verlust, worauf es sich in Wasser nicht mehr ohne Rückstand löst. Die hierüber angestellten Versuche bestätigten die Richtigkeit der ersten Angabe. Anders dagegen verhält es sich mit der Löslichkeit des geglühten Salzes in Wasser. Hatte das Sulphat nur wenig Schwefelsäure verloren, so löste es sich vollständig in Wasser; nur wenn das Salz beim Erhitzen eine grössere Menge Schwefelsäure abgegeben hatte, war es nicht mehr ohne Rückstand löslich. Es schliesst demnach die Wasserbestimmung aus dem Glühverlust einen bedeutenden Fehler in sich.

Aus der Unmöglichkeit, das schwefelsaure Ceroxydul wasserfrei zu erhalten, ergab sich auch die Unmöglichkeit, durch blosses Glühen das Atomgewicht zu bestimmen.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche wurden im Apparate Fig. V vorgenommen.

A ist ein Luftbad, das durch eine Spirituslampe erhitzt wird, D eine circa 2 Cm. über dem Boden und 1 Cm. unter dem Ballon B und Thermometer C angebrachte Platte aus dünnem Kupferblech, um eine gleichmässige Temperatur zu erzielen. Im Ballon B befindet sich das Sulphat. Das Knierohr a mündet dicht über dem Boden von B und ist vom Salz rings umgeben, das Rohr b reicht

nur wenig in B hinein und führt dann in den mit Barytwasser gefüllten Ballon E.

Während des Versuches wird durch einen bei H angebrachten Aspirator Luft durch den ganzen Apparat gesogen, die in G durch Kalilauge und in F durch Schwefelsäure streicht. Man musste bei dieser Anordnung des Apparates sofort den Beginn der Zersetzung durch Bildung von schwefelsaurem Baryt im Ballon E wahrnehmen können. Es wurde nun das Luftbad erwärmt. Die Temperatur wurde mehrere Stunden lang auf 150° erhalten, während welcher Zeit sich reichlich Wasser im Rohre b niederschlug, das durch Erhitzen nach E getrieben wurde. Als sich kein Wasser mehr condensirte, wurde die Temperatur allmählig gesteigert. Fünf Stunden wurde sie auf 280° erhalten, dann schliesslich auf 350° gesteigert, ohne dass mehr Wasser abgegeben wurde oder Zersetzung eintrat. Nach dem Erkalten des Apparates im trocknen Luftstrom wurde ein Theil des Salzes in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, der nicht von der Substanz eingenommene Raum auf's Sorgfältigste mit einer Federfahne von anhaftenden Theilen des Sulphats gereinigt und dann das Rohr über der Lampe erhitzt.

Sofort condensirte sich im kälteren Theil des Rohres reichlich Wasser von stark saurer Reaction. Man kann demnach das schwefelsaure Ceroxydul nicht ohne Zersetzung wasserfrei erhalten, wohl aber bei einer Temperatur, die zwischen 150 — 200° liegt, bis zu constantem Gewichte trocknen.

Auch die Bestimmung der Schwefelsäure im Ceroxydulsulphat als schwefelsaurer Baryt ist fehlerhaft, was ebenfalls Marignac schon hervorhebt. Der Barytniederschlag reisst nicht ganz unbedeutende Mengen Cersalz mit nieder, die ungeachtet des anhaltendsten Auswaschens sich nicht entfernen lassen. Auch besitzt der schwefelsaure Baryt, der in reinem oder saurem Wasser fast unlöslich ist, in Cerlösungen eine ziemlich merkliche Löslichkeit.

Zu einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte

226 Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische

wurde aus einer Bürette so lange titrirte Cerlösung hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Nach dem Abfiltriren des Barytniederschlags wurde das Cer durch oxalsaures Ammon gefällt. Zwei Versuche ergaben folgendes Resultat:

Statt 0,5634 schwefels. Baryt wurde erhalten 0,5570
oder 98,86 %.

Statt 0,5800 Ceroxydoxidul wurde erhalten 0,5877
oder 101,15 %.

Statt 0,5634 schwefels. Baryt wurde erhalten 0,5573
oder 98,92 %.

Statt 0,5800 Ceroxydoxidul wurde erhalten 0,5890
oder 101,55 %.

Der Barytniederschlag enthielt Cer und umgekehrt das Ceroxydoxidul Baryt beigemengt.

Bisher hat man sich zur Bestimmung des Atomgewichts aus dem Oxalate des durch Fällung des schwefelsauren Ceroxyduls durch oxalsaures Ammon erhaltenen Niederschlags bedient, und hierbei übersehen, dass auf diese Weise dargestelltes oxalsaures Ceroxydul stets Schwefelsäure enthält.

Schwefelsaures Ceroxydul wurde aus sehr verdünnter Lösung als Oxalat gefällt, und dieses anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter¹⁾ mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat gab sehr bald mit Chlorbaryum versetzt keine Färbung, während der Niederschlag selbst nach tagelangem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Schwefelsäurereaction gab. Es wurde daher das Oxalat in kochende concentrirte Salzsäure eingetragen, worin es sich leicht löste, und alsdann diese Lösung, in der Papierfasern suspendirt waren, in eine stark verdünnte Lösung von Oxalsäure filtrirt. Es schied sich sofort das Oxalat aus, welches mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Dieses Oxalat, in Salpetersäure gelöst, gab weder mit Chlor-

¹⁾ Im Verlauf der ganzen Arbeit wurden nur mit Salzsäure ausgezogene Filter angewandt.

baryum, noch mit Silbersolution eine Trübung. Es war völlig frei von Schwefelsäure und Chlor. Der Niederschlag wurde auf dem Filter bei circa 60° getrocknet und alsdann mit einem Platinlöffel nur aus der Mitte des Filters, um zu vermeiden, dass Papierfasern hineinkommen, das Oxalat herausgenommen. Frei von beigemengter Oxalsäure war das Salz ebenfalls, denn in feuchtem Zustande auf Lackmuspapier gebracht rief es keine Farbänderung hervor.

Das so erhaltene oxalsaure Ceroxydul diente zur Atomgewichtsbestimmung.

Es war jetzt noch die Frage zu entscheiden, bei welcher Temperatur man dieses Salz trocknen müsse.

Beringer¹⁾ sagt vom oxalsauren Ceroxydul, dass es drei Atome Wasser enthält, die es bei 260° noch nicht fahren lässt.

Jegel²⁾ giebt an, dass es bei 160°, dem Beginn seiner Zersetzung, noch nicht alles Wasser abgibt.

Erk³⁾ führt an, dass das Oxalat das letzte Wasser nicht ohne Zersetzung des Salzes abgibt, indem bei einer Temperatur von 180° das Oxalat eine dunklere Färbung annimmt. Ferner giebt Erk an, dass das lufttrockne Ceroxalat 4H₂O enthält, bei 100° getrocknet aber nur 1H₂O. Ueber Schwefelsäure verliert das lufttrockne Oxalat bis zu 8 pCt. Wasser.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Ballon B des beim Trocknen des Sulphats beschriebenen Apparates Fig. V mit dem Oxalat angefüllt. Als die Temperatur auf 115° gestiegen war, schlug sich im Ballon E kohlen-saurer Baryt nieder. Bei einem zweiten Versuche trat die Zersetzung schon bei 111° ein, was eine auffallende Erscheinung ist, da die Oxalsäure für sich erst bei 150° zersetzt wird.

Es wurde nun das Oxalat, auf Uhrgläsern vertheilt,

1) Ann. Chem. Pharm. 42, 134.

2) Dies Journ. 73, 200. — Ann. Chem. Pharm. 105, 45.

3) Jenaische Zeitschr. 6, 299. — Zeitschr. Chem. N. F. 7, 111.

unter Schwefelsäure-Exsiccatore gebracht und alle zwei Tage die Gewichtsabnahme bestimmt. In den ersten 14 Tagen nahm das Gewicht stark ab, ungefähr 3 pCt., doch von da ab schwankte es, obgleich die Schwefelsäure erneut wurde. Das so getrocknete Oxalat war sehr hygroskopisch; stand es nur wenige Secunden an der Luft unbedeckt, so war eine Gewichtszunahme zu constatiren. Es wurde daher nur lufttrocknes Oxalat zur Atomgewichtsbestimmung benutzt.

Die Verbrennung des oxalsauren Ceroxyduls geschah im Sauerstoffstrom hinter Kupferoxyd. Der Sauerstoff wurde, um ihn von Spuren Kohlensäure zu befreien, über Kalkmilch aufgefangen. Er wurde stets mindestens zwei Tage vor dem Gebrauch dargestellt und während dieser Zeit wiederholt mit der Kalkmilch geschüttelt. Nach dem Austritt aus dem Gasometer strich der Sauerstoff durch zwei Liebig'sche Kugelapparate mit Kalilauge, dann durch zwei je 70 Cm. lange, mit durch Schwefelsäure getränkten Bimsteinstücken angefüllte Röhren und einen Kugelapparat mit Schwefelsäure, und hierauf erst in das Verbrennungsrohr, das $1\frac{1}{2}$ Meter lang war. Die Kupferoxydschicht hatte eine Länge von 1 Meter. Das Oxalat wurde in drei Platinschiffen in das Rohr gebracht. Die Verbrennungsprodukte wurden folgendermaassen aufgefangen. Das Wasser in einem Uförmigen Chlorecalciumapparate, die Kohlensäure in zwei Liebig'schen Kugelapparaten mit 35procentiger Kalilauge. Die aus diesen Apparaten durch den trocknen Luftstrom aufgenommene Feuchtigkeit wurde in einem 10 Cm. langen, mit Stücken trocknen Kalis angefüllten Rohre absorbirt. Mit diesem Rohre war ein zweites eben solches verbunden, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlensäure von Aussen zu verhindern. Die Anordnung des Apparates zeigt Fig. IV.

Um die Reinheit des Sauerstoffs zu constatiren, wurden die gewogenen Vorlagen vorgebracht und 5 Stunden lang, die Dauer einer Verbrennung, das Rohr im Glühen erhalten, während welcher Zeit der Sauerstoff durchstrich.

Eine Gewichtszunahme der Vorlagen hatte nicht stattgefunden. Vor jeder Verbrennung wurde das Rohr im Sauerstoffstrom ausgeglüht und erst dann das Oxalat hineingebracht. Durch die Vorlagen wurde jedes Mal vor der Wägung durch Schwefelsäure, Kalilauge und Chlorcalcium getrocknete und gereinigte Luft durchgesogen. Die Wägungen wurden auf einer Wage vorgenommen, auf der bei 100 Grm. Belastung noch 0,1 Milligramm. einen deutlichen Ausschlag gab. Die Gewichte waren unter einander genau verglichen. Ferner wurden bei den Wägungen der Vorlagen und der Substanz, die im Platinschiff im Reagensglase verkorkt gewogen wurde, stets Gegengewichte von gleichem Materiale angebracht, so dass die Gewichtsdiferenz nur durch Platingewichte ausgeglichen werden konnte. Die Gegengewichte waren in ihren einzelnen Theilen mit den Vorlagen verglichen, so dass an beiden Armen des Wagebalkens stets gleiche Mengen Glas, Platin, Kork, Kalilauge und Chlorcalcium wirkten. Die Korke waren mit Paraffin getränkt.

Zehn Verbrennungen, jedes Mal mit 10 Grm. Substanz, wurden ausgeführt. Das Atomgewicht wurde durch folgende Berechnung gefunden: Von der zur Verbrennung abgewogenen Substanz wurde das im Chlorcalciumapparate condensirte Wasser subtrahirt und so das Gewicht des wasserfreien oxalsauren Ceroyduls gefunden. Bei allen zehn Verbrennungen wurde aus dem Verhältnisse der der Summe der Kohlensäure äquivalenten Menge Oxalsäure zum Ceroydul das Atomgewicht berechnet. In den fünf letzten Analysen, wo auch das bei der Verbrennung resultirende Ceroydoxydul¹⁾ gewogen wurde, ist ferner noch aus dem Verhältnisse der Oxalsäure zum Ceroydoxydul das Atomgewicht bestimmt.

Den Berechnungen sind nach Stas das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,96 und das des Kohlenstoffs = 11,97 zu Grunde gelegt. Die Resultate der Verbrennungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Dass bei der Verbrennung des oxalsauren Ceroyduls Ceroydoxydul entsteht, ist im nächsten Abschnitte nachgewiesen.

No.	Lufttrocknes oxalsaures Ceroxydul.				H ₂ O	Kohlensäure.				Oxal- säure C ₂ O ₃	Ceroxydxydul				Atomgewicht		Procentgehalt.	
	I.	II.	III.	Sum- me.		I.	II.	III.	Sum- me.		I.	II.	III.	Sum- me.	aus CaO u C ₂ O ₃	aus CaO u. C ₂ O ₃	H ₂ O	C ₂ O ₃
1	3,1814	3,0644	3,6588	9,8541	2,1987	3,3895	0,2969	0,0078	3,6942	3,0225	—	—	—	—	94,1635	—	22,8126	30,6725
2	3,3583	2,6382	3,5103	9,5368	2,1269	3,3735	0,1957	0,0040	3,5752	2,9251	—	—	—	—	94,1514	—	22,5020	30,6774
3	3,4268	2,6112	3,2576	9,2956	2,0735	3,3902	0,0870	0,0073	3,4845	2,8509	—	—	—	—	94,1560	—	22,3062	30,6800
4	3,6790	2,8932	3,4773	10,0495	2,2364	3,4085	0,3476	0,0143	3,7704	3,0848	—	—	—	—	94,1190	—	22,3051	30,6955
5	3,7465	3,0992	3,9792	10,8249	2,4145	3,3839	0,6583	0,0165	4,0586	3,3207	—	—	—	—	94,1214	—	22,3050	30,6765
6	3,5059	2,7162	3,1458	9,3679	2,0907	3,3128	0,1890	0,0100	3,5118	2,8732	1,7250	1,3393	1,5505	4,6150	94,1190	94,1950	22,3177	30,6769
7	3,3293	2,8675	3,5678	9,7646	2,1769	3,3510	0,3015	0,0091	3,6618	2,9959	1,6348	1,4117	1,7668	4,8139	94,1210	94,2298	22,2938	30,6813
8	3,6266	2,8197	3,4563	9,9026	2,2073	3,3707	0,3361	0,0071	3,7138	3,0386	1,7910	1,3889	1,7025	4,8824	94,1023	94,2381	22,2901	30,6849
9	3,4965	2,9749	3,4662	9,9376	2,2170	3,3072	0,4107	0,0072	3,7251	3,0478	1,7150	1,4649	1,7142	4,8971	94,1520	94,2876	22,3092	30,6693
10	3,2145	3,0432	3,2747	9,5324	2,1267	3,0983	0,4607	0,0145	3,5735	2,9227	1,5841	1,4996	1,6137	4,6974	94,1330	94,2250	22,3102	30,6712
1—10	—	—	—	98,0660	21,8686	—	—	—	36,7688	30,0835	—	—	—	—	94,1304	—	22,2998	30,6768
5—10	—	—	—	48,5051	10,8186	—	—	—	18,1859	14,8794	—	—	—	23,9052	—	—	—	—
															Mittel hieraus			
															94,1782			

Das nach der Verbrennung des Oxalats in den Platinschiffen zurückgebliebene Oxydoxydul konnte in den ersten Analysen nicht gewogen werden, da die Schiffehen an's Glas angeschmolzen waren. Bei den letzten Versuchen wurden die drei mit Substanz angefüllten Schiffe in einem einzigen langen Schiffe in das Rohr gebracht und konnten unversehrt nach der Verbrennung herausgenommen und gewogen werden.

Aus dem Verhältnisse der Oxalsäure zum Ceroxydul berechnet sich im Mittel der zehn Analysen das Atomgewicht des Ceriums zu 94,1304; aus dem Verhältnisse der Oxalsäure zum Ceroxydoxydul ergibt sich im Mittel der fünf Verbrennungen die Zahl 94,2260; das Mittel dieser beiden giebt Cerium = 94,1782.

IV. Analytischer Theil.

Schwefelsaures Ceroxydul eignet sich in dieser Form keineswegs zur Wägung, was aus dem Vorhergehenden zur Genüge erhellt. Es verliert aber über der Deville'schen Gebläselampe vollkommen alle Schwefelsäure, wobei es in hell lachsfarbenes Oxydoxydul übergeht. Nach zweimaligem Weissglühen ist das Gewicht bei circa $\frac{1}{2}$ Grm. Substanz fast immer constant. Wiederholt wurde das auf diesem Wege erhaltene Oxydoxydul¹⁾ auf Schwefelsäure geprüft, doch stets rein gefunden.

20 Cbem. einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul wurden in einem gewogenen Tiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, das ausgeschiedene Salz entwässert und darauf geglüht. Das Gewicht des entstandenen Oxydoxyduls betrug 0,7705 Grm. und enthielt keine Spur von Schwefelsäure. Das zweite Mal gaben 20 Cbem. der Lösung 0,7702 Grm., die von Neuem mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Dampfbade digerirt wurden. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure wurde der Tiegel

¹⁾ Das Ceroxydoxydul löst sich leicht in Jodkalium und Salzsäure unter Jodabscheidung.

abermals der Weissgluth ausgesetzt. Das Gewicht des Oxydoxyduls betrug nun zwar 0,7710 Grm., doch war keine Spur von Schwefelsäure nachweisbar.

Oxalsaures Ceroxydul eignet sich als solches ebenfalls nicht zur Wägung, da es nicht mit constantem Wassergehalt erhalten werden kann. Man muss das Oxalat, um es in die zur Wägung geeignete Form zu bringen, ebenfalls einige Minuten der Weissgluth aussetzen, wobei es in hell lachsfarbenes Ceroxydoxydul übergeht. Ferner ist Weissgluth aus dem Grunde schon erforderlich, weil das Oxalat hartnäckig Schwefelsäure und andere Säuren, aus deren Lösungen der Niederschlag erhalten ist, zurückhält. Mehrmals wurde versucht, oxalsaures Ceroxydul über der Berzelius-Lampe bis zu constantem Gewicht zu glühen, doch gelang es nicht, während es in der Weissgluth leicht und schnell gelingt.

20 Cbem. der obigen Lösung von schwefelsaurem Ceroxydulsulphat wurden mit oxalsaurem Ammon versetzt; der Niederschlag, abfiltrirt und ausgewaschen, wog nach dem Glühen in dem einen Falle 0,7706 Grm., im anderen 0,7716 Grm. Dieses Ceroxydoxydul, jetzt mit Schwefelsäure behandelt und alsdann geglüht, wog 0,7708 Grm. und 0,7712 Grm.

Das Ceroxydoxydul, durch Glühen des Oxalats über der Berzelius-Lampe erhalten, oder durch Glühen im Sauerstoffstrom, zeigte stets eine sehr hell citronengelbe Farbe, während das über der Deville'schen Gebläselampe geglühte Oxalat oder Sulphat eine helle Lachsfarbe zeigte. Ferner erleidet das citronengelbe Oxydoxydul beim Uebergange in das lachsfarbene noch eine Gewichtsabnahme von circa 0,3 pCt. Selbst als das Cersalz einer abermaligen Behandlung mit Mennige und Salpetersäure unterworfen wurde, traten diese Unterschiede hervor.

Um zu ermitteln, ob das auf verschiedene Weise erhaltene Ceroxydoxydul in seiner Zusammensetzung constant ist, wurde der mehr als dem Oxydul entsprechende Sauerstoff durch jodometrische Titrirung festgestellt.

Neu Bestimmungen wurden ausgeführt: a, b, c mit

dem durch Glühen des Oxalats im Sauerstoffstrom erhaltenen Oxydoxydul; d, e, f mit dem durch Glühen des Ceroxydulsulphats; und endlich g, h und i mit dem durch Glühen des Oxalats in der Weissgluth erhaltenen. Das Ceroxydoxydul wurde mit chlorfreier Salzsäure und reinem Jodkalium in einer Kohlensäure-Atmosphäre in einem Glasrohre eingeschmolzen. Die Substanz wurde in einem Glasschiffchen¹⁾ von der in Fig. VI dargestellten Form gewogen und in das Rohr hineingeleiten gelassen. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte schon Jodabscheidung, bei circa 80° löste sich die ganze Masse zu einer von ausgeschiedenem Jod dunkel violett gefärbten klaren Flüssigkeit, die in einen 500 Cbcm. fassenden Ballon gespült und bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser verdünnt wurde.

Auf circa 4 Grm. Substanz wurden ungefähr 8 Grm. Jodkalium und 30 Cbcm. Salzsäure genommen. Die zum Titiren bestimmte Jodlösung war durch Auflösen von 8 Mal umsublimirtem und 4 Wochen über Schwefelsäure getrocknetem Jod in reinem Jodkalium dargestellt worden. Zum Lösen, Verdünnen, sowie zum Ausspülen der Gefässe wurde nur stark ausgekochtes Wasser benutzt, selbstverständlich auch zur Darstellung der schwefligen Säure.

Der Inhalt der angewandten Ballons und Pipetten war genau ausgewogen und unter einander verglichen worden. Die Wägungen hierbei wurden alle auf den luftleeren Raum reducirt, wobei das spec. Gewicht des Glases zu 2,52 angenommen wurde. Ferner wurde nach Stas allen Berechnungen zu Grunde gelegt, dass das Kilogramm Messing 125 Cbcm., das Kilogramm Platin 47 Cbcm. Luft verdrängt.

Bei jeder Titirung wurden 50 Cbcm. Cerlösung mit 200 Cbcm. schwefliger Säure versetzt und alsdann der Ueberschuss letzterer Säure nach Zusatz von einigen Cbcm.

¹⁾ Die Glasschiffe waren aus einem Reagensglase angefertigt, indem dieselben auf einer Seite plattgedrückt wurden; am unteren Ende erhielten sie eine seitliche Oeffnung.

verdünnter Stärkelösung durch die Jodlösung titrirt. An der Bürette, aus der die Jodlösung zugesetzt wurde, konnte $\frac{1}{20}$ Cbcm. geschätzt werden. Bei 260 Cbcm. Wasser, die mit Stärkekleister versetzt waren, trat erst nach Zusatz von 0,105 Cbcm. Jodlösung Blaufärbung ein, und wurde daher so viel stets als Correction in Abzug gebracht. Bei Feststellung dieser Correction wurde mit einer 10 Mal schwächeren Jodlösung operirt.

Der Titre der schwefligen Säure wurde vor und nach jedem Versuche gestellt. Wenn mindestens drei auf einander folgende Titrirungen gleiche Resultate gaben, wurde der Versuch als beendet angesehen. Die Resultate der Titrirungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

a)	4,7098	Grm. Ceroxydoxydul	gaben	1,7235	Jod =	0,2171	Sauerstoff
b)	4,0460	"	"	1,4858	" =	0,1871	"
c)	4,3961	"	"	1,6077	" =	0,2025	"
d)	4,0628	"	"	1,5078	" =	0,1899	"
e)	4,0670	"	"	1,5328	" =	0,1929	"
f)	4,1840	"	"	1,5584	" =	0,1963	"
g)	3,7540	"	"	1,4167	" =	0,1784	"
h)	3,3357	"	"	1,2392	" =	0,1561	"
i)	3,9575	"	"	1,4723	" =	0,1854	"

Hiernach ergibt sich die Zusammensetzung des Ceroxydoxyduls aus den Titrirungen:

	a	b	c	d	e	f
Cerium:	85,519	85,515	85,519	85,519	85,529	85,529
Sauerstoff:	14,481	14,485	14,481	14,481	14,471	14,471
		g	h	i		
Cerium:		85,539	85,529	85,509		
Sauerstoff:		14,461	14,471	14,491		

während die Formel Ce_3O_4 folgendes procentische Verhältniss verlangt (Cerium = 94,1782)

$$\begin{aligned} \text{Cerium} &= 18,568 \\ \text{Sauerstoff} &= 18,432. \end{aligned}$$

Wenn gleich die Uebereinstimmung der durch Titirung gefundenen Zahlen mit den berechneten so ausgezeichnet ist, dass man die auf drei verschiedene Weisen

erhaltenen Sauerstoffverbindungen des Cers unbedingt gleichsetzen und sie als nach der Formel Ce_3O_4 zusammengesetzt betrachten kann, so ist doch diese Methode unzulässig zur Atomgewichtsbestimmung des Ceriums, wie Jegel es thut, denn berechnet man aus obigen Analysen das Atomgewicht, so schwankt es zwischen den sehr weiten Grenzen 94,229 und 90,653.

Nachdem so die Form der Wägung festgestellt worden, wurde die Vollständigkeit der Fällung des schwefelsauren Ceroxyduls untersucht, und zwar die Fällung des Cers durch Oxalsäure (A), durch oxalsaures Ammon (B) und durch Ammoniak (C) aus neutraler Lösung, durch oxalsaures Ammon aus salzsaurer (D) und essigsaurer (E) Lösung¹⁾, und schliesslich die Fällung durch schwefelsaures Natron (F) als schwefelsaures Ceroxydulnatron. Zwei Versuchsreihen wurden mit Lösungen von Ceroydulsulphat von bekanntem Gehalt angestellt, deren Resultate unten zusammengestellt sind. Das eine Mal enthielt die Lösung in 60 Cbcm. im Mittel zweier Versuche 0,9095 Grm. Ce_3O_4 , das andere Mal in 20 Cbcm. 0,7710 Grm. Ce_3O_4 .

	I.		II.
A.	{ 0,9110 Grm. = 100,5 pCt.		0,7706 Grm. = 99,96 pCt.
	{ 0,9128 „ = 100,3 „		0,7698 „ = 99,84 „
B.	{ 0,9052 „ = 99,5 „		0,7691 „ = 99,75 „
	{ 0,9128 „ = 100,3 „		0,7700 „ = 99,74 „
C.	{ 0,9084 „ = 99,88 „		0,7712 „ = 100,2 „
	{ 0,9113 „ = 100,2 „		0,7714 „ = 100,5 „
D.	{ 0,9096 „ = 100,0 „		0,7713 „ = 100,4 „
	{ 0,9094 „ = 100,0 „		0,7711 „ = 100,1 „
E.	{ 0,9102 „ = 100,07 „		0,7709 „ = 99,98 „
	{ 0,9098 „ = 100,03 „		0,7703 „ = 99,97 „
F.	{ 0,9058 „ = 99,6 „		0,7705 „ = 99,95 „
	{ 0,9058 „ = 99,6 „		0,7715 „ = 100,06 „

¹⁾ Hierbei wurde die Ceroydulsulphatlösung das eine Mal mit 4 Cbcm. concentrirter Salzsäure, das andere Mal mit 4 Cbcm. concentrirter Essigsäure versetzt.

Zur Fällung des schwefelsauren Ceroxyduls durch schwefelsaures Natron ist noch Folgendes hinzuzufügen: Gibbs, der diese Methode vorschlägt, ohne jedoch Zahlenangaben zu machen, empfiehlt das schwefelsaure Doppelsalz auf dem Filter durch Salzsäure zu lösen und dann das Cer durch oxalsaures Ammon zu fällen. Das Doppelsalz löst sich jedoch nur schwierig in Salzsäure, während die Lösung leicht von Statten geht, wenn erst das Doppelsalz vom Filter in eine Platinschale gespült wird, dann einige Zeit auf dem Wasserbade mit Ammoniak digerirt, und endlich nach Verdünnen mit Wasser in Salzsäure gelöst wird.

Zu bemerken ist ferner noch, dass die Fällung des Ceroxyduls durch Ammoniak völlig verhindert wird durch Weinsäure und Citronensäure. Zucker und Ameisensäure üben keinen schädlichen Einfluss aus. Ist eine Cersalzlösung mit viel essigsauerm Ammon versetzt, so bringt freies Ammoniak nur in grossem Ueberschuss zugesetzt Fällung hervor. Doch löst sich dieser Niederschlag in einem Ueberschuss von essigsauerm Ammon wieder auf. In einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, die mit essigsauerm Natron versetzt ist, rufen schon wenige Tropfen Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich jedoch in essigsauerm Ammon wieder löst. Aus diesem Grunde ist die Fällung von Cersalzen durch Ammoniak bei Gegenwart von Essigsäure, die für sich die Fällung nur wenig beeinträchtigt, nicht zu empfehlen, da hierbei die Bildung von essigsauerm Ammon unvermeidlich ist. Man muss daher das Cer bei Gegenwart von Essigsäure durch oxalsaures Ammon fällen.

Gibbs empfiehlt als Reagens auf Cer, die Lösung mit Bleisuperoxyd und concentrirter Salpetersäure zu kochen. Die hierbei durch Höheroxydirung des Cers entstehende dunkel orangegelbe Farbe ist charakteristisch. Um die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction festzustellen, wurde 1 Cbcm. einer Ceroxydulsulphatlösung = 0,004887 Grm. Ce_3O_4 mit Mennige und Salpetersäure gekocht; es trat sehr bald eine ziemlich dunkelgelbe Färbung ein.

Allmählig wurde diese Lösung verdünnt. Als schliesslich 1 Cbcm. nur noch 0,0004887 Grm. Ce_3O_4 enthielt, war nur noch eine schwach gelbe Färbung erkennbar, und kann man daher diese Quantität Ceroxydoxydul als das Minimum ansehen, das in 1 Cbcm. nachweisbar ist.

Trennung des Cers von den Alkalien. Von den Alkalien ist das Cer leicht und scharf zu trennen. Von Kali und Natron durch Ammoniak, oxalsaures Ammon und freie Oxalsäure. Von Ammoniak durch freie Oxalsäure.

Trennung des Cers von den alkalischen Erden. Von Baryt und Strontian wird das Cer durch Schwefelsäure getrennt. Es ist diese Methode allerdings keine absolut genaue, wie die oben Abschnitt III angeführten Zahlen darthun, doch für's Erste die allein anwendbare. Von Kalk lässt sich das Cer durch Ammoniak genau trennen.¹⁾ Aus einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, die nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Chlorcalcium versetzt wurde, wurde nach Zusatz von Salmiak das Cer durch Ammoniak gefällt. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Statt 0,5813 Grm. Ce_3O_4	0,5892 Grm. = 101,35 pCt.
0,9775 „ „	0,9885 „ = 101,12 „

Der Cerniederschlag erwies sich bei beiden Versuchen kalkhaltig. Es wurde daher doppelte Fällung angewandt. Der erste Niederschlag wurde durch Decantiren ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst und das Cer abermals durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war in allen Analysen kalkfrei.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4	wurden erhalten	0,9778 Grm. = 100,02 pCt.
„ 0,9775 „ „	„ „	0,9780 „ = 100,05 „
„ 0,7710 „ „	„ „	0,7685 „ = 99,67 „
„ 0,7710 „ „	„ „	0,7712 „ = 100,02 „

¹⁾ Bei diesen so wie allen folgenden Versuchen wurde stets mit Lösungen von bekanntem Gehalt operirt. Ferner wurde die Cerlösung mit wechselnden Mengen des Metalloxyds versetzt, bald im grossen Ueberschuss, bald nur in geringer Quantität. Es wurde nur der Cerniederschlag gewogen, dann stets auf seine Reinheit geprüft.

Von Magnesia wurde das Cer durch Fällung mit Oxalsäure getrennt. Bei einmaliger Fällung war der Niederschlag magnesiahaltig, erst bei doppelter Fällung war er rein.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9768 Grm. = 99,93 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	„ 0,9774 „ = 99,99 „
„ 0,7710 „ „ „ „	„ 0,7650 „ = 99,22 „
„ 0,7710 „ „ „ „	„ 0,7738 „ = 100,36 „

Trennung des Cers von Thonerde. Die Trennung des Cers von Thonerde wird durch Oxalsäure in grossem Ueberschuss scharf und genau bewerkstelligt. Wendet man nur wenig Oxalsäure an, so ist das Resultat kein sehr befriedigendes, wie der erste Versuch es darthut. Der Niederschlag war frei von Thonerde.

Statt 0,5813 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,5613 Grm. = 96,60 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	„ 0,9790 „ = 100,15 „
„ 0,9775 „ „ „ „	„ 0,9745 „ = 99,69 „
„ 0,7710 „ „ „ „	„ 0,7700 „ = 99,87 „
„ 0,7710 „ „ „ „	„ 0,7720 „ = 100,13 „

Trennung des Cers von Chromoxyd. Von Chromoxyd wurde das Cer durch Oxalsäure getrennt, doch trotz doppelter Fällung waren im Ceroxalatniederschlage stets noch Spuren von Chrom nachweisbar.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9762 Grm. = 99,86 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	„ 0,9749 „ = 99,71 „
„ 0,7710 „ „ „ „	„ 0,7718 „ = 100,10 „
„ 0,7710 „ „ „ „	„ 0,7735 „ = 100,45 „

Trennung des Cers von Mangan. Ceroydulsulphatlösung wurde mit einer Lösung von Manganchlorür vermischt und alsdann in die Lösung Krystalle von schwefelsaurem Natron bis zur Sättigung eingetragen. Es schied sich das Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroydulnatron aus. Nachdem der Niederschlag auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt worden, wurde er auf dem Bunsenschen Saugfilter abfiltrirt und mit einer heiss gesättigten Lösung von Glaubersalz ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag in eine Platinschale gespült, mit Ammoniak auf dem Wasserbade digerirt und alsdann nach

Verdünnung mit Wasser in Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Cer durch oxalsaures Ammon gefällt und weissgeglüht als Ce_3O_4 gewogen.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9690 Grm. = 99,1 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9685 „ = 98,5 „
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9697 „ = 99,2 „
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9685 „ = 99,08 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7683 „ = 99,65 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7675 „ = 99,55 „

Die Genauigkeit dieser Methode ist eine befriedigende, besonders wenn man die vielen durchaus nöthigen Operationen in Betracht zieht. Der Niederschlag mit kohlen-saurem Natron geschmolzen erwies sich stets manganfrei.

Durch Oxalsäure entsteht in Mangansalzen eine Fällung, die durch Salmiak nicht verhindert wird. Durch oxalsaures Ammon und oxalsaures Kali tritt erst nach längerem Stehen ein Niederschlag ein. Es kann somit die Trennung des Cers vom Mangan durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammon nicht bewerkstelligt werden.

Trennung des Cers von Nickel, Kobalt, Zink. Nickel, Kobalt und Zink lassen sich von Cer durch Oxalsäure oder oxalsaure Salze selbst bei grossem Ueberschuss von Ammoniak nicht trennen, da sie stets in bedeutender Menge mit niederfallen. Aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff können sie dagegen vollständig abge-schieden werden.

Trennung des Cers von Eisen. Die Trennung des Cers von Eisen gelingt durch Oxalsäure sehr gut, doch nur wenn letzteres als Oxyd vorhanden ist. Doppelte Fällung ist hierbei durchaus anzuwenden.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9785 Grm. = 100,102 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9790 „ = 100,15 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7695 „ = 99,79 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7718 „ = 100,10 „

Der Cerniederschlag wurde mit eisenfreier Salzsäure digerirt und dann das Filtrat mit Rhodankalium versetzt; es trat eine kaum wahrnehmbare rosa Färbung ein. Wahrscheinlich war diese Spur Eisen nach geringer Re-

240 Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische
 duktion des Oxyds zu Oxydul durch die Oxalsäure mit-
 gefällt.

Trennung des Cers von Uran. Die Trennung des
 Cers von Uran wurde sowohl durch Oxalsäure als auch
 durch kohlen-saures Ammon ausgeführt. Es wurde die
 Cerlösung mit salpetersaurem Uranoxyd gemengt. Durch
 Fällung des Cers mit Oxalsäure wurde folgendes Resultat
 erhalten:

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9795 Grm. = 100,2 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9758 „ = 99,73 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7720 „ = 100,12 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7723 „ = 100,16 „

Der Cerniederschlag war uranhaltig, wenn gleich nur
 in äusserst geringer Menge.

Bei Fällung des Cers durch kohlen-saures Ammon ent-
 hielt der Niederschlag deutliche Mengen Uran, und ist
 daher diese Trennung durchaus zu verwerfen.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	1,0300 Grm. = 105,3 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	1,0053 „ = 102,9 „

Trennung des Cers von den Metallen der V.
 und VI. Gruppe. Es wird die Trennung des Cers von
 den Metallen der V. und VI. Gruppe durch Fällung der-
 selben mit Schwefelwasserstoff vollkommen genau und
 scharf bewerkstelligt.

Löslichkeit des schwefelsauren Ceroxyduls
 in Wasser. 1 Th. wasserfreies schwefelsaures Ceroxydul
 löst sich

bei 20° in	12,03 Th. Wasser
„ 45° „	12,37 „ „
„ 60° „	20,17 „ „
„ 100° „	198,41 „ „

Anhang. Da beim Glühen des schwefelsauren und
 oxalsauren Ceroxyduls Ceroxydoxydul resultirt, so wäre
 jedenfalls die einfachste und genaueste Atomgewichtsbe-
 stimmung gewesen, Ceroxydul zu glühen, die Gewichts-
 zunahme beim Uebergange in Oxydoxydul zu bestimmen
 und hieraus das Atomgewicht zu berechnen. Es hätte
 diese Methode keine Fehlerquellen eingeschlossen. Leider

scheiterte die Ausführung dieses Planes an der Darstellung des Oxyduls. Die dahin bezüglich angestellten Versuche sollen in Kürze angeführt werden, obgleich sie negative Resultate gaben.

Oxalsaures Ceroydul wurde im Stickstoffstrom anfangs gelinde, zum Schluss heftig geglüht. Nach dem Erkalten im Stickstoffstrom war das Salz durch ausgeschiedene Kohle schwarz. Dieser Rückstand mit Jodkalium und Salzsäure behandelt schied reichlich Jod aus, enthielt also Oxyd.

Schwefelsaures Ceroydul eben so behandelt verlor seine Schwefelsäure gänzlich in Form von schwefeliger Säure. Der Rückstand enthielt Oxyd.

Oxalsaures Ceroydul im Wasserstoffstrom geglüht, gab dieselben Resultate wie im Stickstoffstrom.

Schwefelsaures Ceroydul im Wasserstoffstrom geglüht, verlor sämtliche Schwefelsäure und hinterliess einen oxydhaltigen, grünlich braunen Rückstand.

Oxalsaures Cer im Kohlensäurestrom geglüht hinterliess einen durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbten Rückstand, der ebenfalls Oxyd enthielt. Das Sulphat verlor unter denselben Bedingungen seine Schwefelsäure als schweflige Säure und gab kein reines Oxydul.

Oxalsaures Ceroydul im Salzsäurestrom geglüht, löste sich kaum merklich in Wasser. Es war also unmöglich, auf diese Weise wasserfreies Cerchlorür zu erhalten, das ebenfalls zur Atomgewichtsbestimmung sehr geeignet gewesen wäre. Wasserhaltiges Cerchlorür mit Salmiak, im Salzsäurestrom sowohl, als auch im Chlorgasstrom geglüht, gab ebenfalls kein befriedigendes Resultat, denn es löste sich nicht ohne Rückstand in Wasser.

Dorpat, im Mai 1875.

Nachtrag.

Eine Lösung von schwefelsaurem Ceroydul, in der Eisen vermuthet wurde, mit Rhodankalium versetzt, zeigte

eine kaum wahrnehmbare rosa Färbung, während Schwefelammonium einen Niederschlag hervorbrachte. Dass die charakteristische Farbe des Eisenrhodanids durch Fluor- und Phosphorverbindungen theilweise zerstört wird, ist genügend bekannt, doch findet sich nirgends eine Angabe, dass auch schwefelsaure Salze störend einwirken. Es wurde daher der Einfluss der schwefelsauren Salze und der freien Schwefelsäure auf die Eisenrhodanidreaction untersucht, was von nicht geringem Interesse ist, da dadurch sowohl der qualitative Nachweis von Eisen bei Gegenwart dieser Salze oder der Schwefelsäure gestört wird, z. B. beim Aufschliessen eisenhaltiger Mineralien durch saures schwefelsaures Kali, als ferner auch die calorimetrische Eisenbestimmung dadurch völlig fehlerhaft wird. Einen störenden Einfluss, allerdings in bedeutend geringerem Grade, üben ferner noch die salzsauren und salpetersauren Salze und die resp. Säuren aus, die daher ebenfalls in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden.

In mehrere völlig gleiche und graduirte Glasröhren wurde 1 Cbcm. einer neutralen Eisenchloridlösung (1 Cbcm. = 0,001037 Grm. Fe) und 1 Cbcm. einer Rhodankaliumlösung (100 Cbcm. Lösung enthielten 1 Grm. krystallisirtes Rhodankalium) gegossen und 3 Cbcm. von der Salzlösung oder der Säure, die auf ihren störenden Einfluss bei dieser Reaction untersucht wurde. Hierauf wurde durch Wasserzusatz in allen Röhren eine gleiche Intensität der Färbung hervorgerufen, wobei sich stets herausstellte, dass die Röhre, in der kein störendes Element war, sondern nur Wasser, das Volumen das grösste war. Die Lösungen der Salze sowohl, als auch der Säuren waren so hergestellt, dass stets die aufgelöste Salzmenge oder die Säure in 1 Cbcm. der einen Lösung 1 Cbcm. der anderen äquivalent war. Als Ausgangspunkt diente die Glaubersalzlösung, die in 1 Cbcm. 0,3125 Grm. $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10\text{aq}$ enthielt. Die Resultate sind in den unten stehenden Tabellen verzeichnet. In der Rubrik a ist die Lösung angegeben, die zum Eisenrhodanid hinzugefügt wurde; in b ist das Volumen in Cubikcentimetern angegeben, welches die ein-

zelenen Lösungen einnahmen, als die Intensität der Farbe in allen Glasröhren eine gleiche war.

a.	b.	a.	b.	a.	b.
NaO, SO ₃	6,4	ClNa	6,0	NaONO ₅	6,0
KO, SO ₃	6,4	ClK	6,0	KO, NO ₅	6,0
MgO, SO ₃	8,0	Cl ₂ Mg	6,0	MgO, NO ₅	6,0
H ₂ SO ₄	13,0	Cl ₂ Ca	6,0	HNO ₆	6,0
H ₂ O	31,0	ClH	6,0	H ₂ O	9,5
		H ₂ O	9,2		

Wie man sieht, ist der störende Einfluss der schwefelsauren Salze und der freien Schwefelsäure der bedeutendste, indem die Flüssigkeit in dem Rohre, in welchem nur H₂O sich befand, ein circa 5 Mal grösseres Volumen einnahm als in dem Falle, wo die Lösung NaO, SO₃ enthielt. Die salzsauren und salpetersauren Salze wirken dagegen viel schwächer, denn dort ist das Volumen der Wasserlösung nur 1¹/₂ Mal grösser als das der übrigen.

1 Cbcm. einer Eisenchloridlösung (= 0,0001037 Grm. Fe) gemengt mit 1 Cbcm. einer Rhodankaliumlösung (= ¹/₁₀₀₀ Grm. krystallisirtes Rhodankalium) zeigte mit 2 Cbcm. Wasser versetzt eine sehr deutliche rosa Färbung. Eine zweite eben solche Portion mit 2 Cbcm. einer gesättigten Glaubersalzlösung (50 Grm. NaO, SO₃ + 10 aq in 160 Cbcm. Lösung) versetzt wurde völlig farblos; erst auf weiteren Zusatz von Rhodankalium trat leichte rosa Färbung ein. Die mit den 2 Cbcm. gesättigter Glaubersalzlösung versetzte Portion gab auf Zusatz von Schwefelammonium sofort einen Niederschlag.

Auch die bei den obigen Versuchen durch die Salzlösungen und die Säuren entfärbten Flüssigkeiten liessen auf weiteren Zusatz von Rhodankalium eine intensivere, dunklere Farbe hervortreten, obgleich die angewandten Eisen- und Rhodankaliumlösungen sich gegenseitig nicht nur schon vorher sättigten, sondern noch ein bedeutender Ueberschuss von Rhodan vorhanden war.

Alle angewandten Lösungen waren auf reducirende Substanzen geprüft worden; sie erwiesen sich aber frei davon.

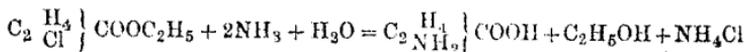
Dorpat, im Mai 1875.

Ueber Methylamidopropionsäure und die Bildung von Homokreatin;

von

Dr. Heinrich Lindenberg.

Nachdem das Alanin schon früher als ein Derivat der Propionsäure erkannt und zwar durch salpetrige Säure in Milchsäure verwandelt worden war, gelang es Kolbe¹⁾ im Jahre 1860, die Milchsäure wieder in Alanin zurück zu führen. Derselbe destillirte entwässerten milchsauren Kalk mit fünffach Chlorphosphor und gewann aus dem Destillat, welches neben α Chlorpropionchlorid Phosphoroxychlorid enthielt, durch Eintragen in absoluten Alkohol α Chlorpropionsäureäthyläther. Letzteren erhitzte er in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit sehr concentrirtem wässrigen Ammoniak, wobei Alanin, Alkohol und Chlorammonium entstand nach der Gleichung:



In ähnlicher Weise hat vor einigen Jahren Heintz²⁾ die dem Alanin isomere β Amidopropionsäure dargestellt, indem er β Jodpropionsäure mit concentrirtem wässrigen Ammoniak anhaltend kochte.

Wenn man nun bei dieser Reaction statt des Ammoniaks Methylamin anwendet, so ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass man statt des Alanins Methylamidopropionsäure erhalten wird. Diese Annahme ist um so berechtigter, als auch das Sarkosin, das homologe Derivat der Essigsäure, von Volhard³⁾ durch Einwirken von Methylamin auf Monochloressigsäure dargestellt wurde, und fast alle bekannten Derivate der Propionsäure analog denen der Essigsäure gewonnen werden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **113**, 220.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **156**, 35.

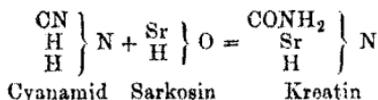
³⁾ Ann. Chem. Pharm. **123**, 261.

Ebenso ist vorauszusehen, dass zwei verschiedene isomere Methylamidopropionsäuren entstehen werden, je nachdem man von der α oder β Chlorpropionsäure ausgeht.

Schon um die Kenntniss der Abkömmlinge der Propionsäure zu vervollständigen, schien es mir der Mühe werth zu sein, den Versuch anzustellen, ob sich diese Voraussetzungen als richtig erweisen würden; sodann hielt ich es aber noch für besonders interessant, die beiden Methylamidopropionsäuren kennen zu lernen, weil ich von ihnen ausgehend, nach dem Verfahren, welches Volhard¹⁾ zur synthetischen Darstellung des Kreatins gelehrt hat, zwei isomere Homologe des Kreatins zu erhalten hoffte.

Das bezügliche Volhard'sche Verfahren besteht darin, dass eine ganz concentrirte alkoholische Lösung von Sarkosin mit einer eben solchen Lösung von Cyanamid auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt wird, wobei durch einfache Addition der beiden Körper Kreatin sich bildet. Es ist zu erwarten, dass auf dieselbe Weise aus Methylamidopropionsäure ein Kreatin entsteht, worin ein CH_2 mehr enthalten ist.

Kolbe²⁾ betrachtet das Kreatin als einen Harnstoff, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical des Sarkosins vertreten ist. Diese Ansicht begründet er einmal damit, dass das Kreatin beim Kochen mit Barythydrat in Sarkosin und Harnstoff zerlegt wird, sodann durch die eben erwähnte Volhard'sche Synthese. Letztere wird von ihm anschaulich gemacht durch die Gleichung:

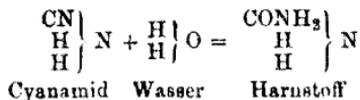


Mit Sr ist das Radical des Sarkosins bezeichnet. Die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff durch Aufnahme von Wasser beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure

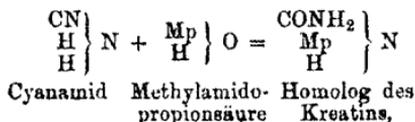
¹⁾ Zeitschr. Chem. 1869, S. 818.

²⁾ Kolbe, das chem. Laboratorium der Universität Leipzig. S. 353.

oder Salpetersäure stellt er ganz analog auf folgende Weise dar:



Ersetzt man nun in ersterer Gleichung das Sarkosin, oder in letzterer das Wasser durch Methylamidopropionsäure, so erhält man den Ausdruck für die wahrscheinliche Bildung des nächst höheren Homologes des Kreatins:



worin Mp das Radikal der Methylamidopropionsäure bedeutet.

Da aber vermuthlich zwei verschiedene Methylamidopropionsäuren existiren, so sind dem entsprechend auch zwei verschiedene Isomere dieses Homologes des Kreatins denkbar.

Dies sind die Betrachtungen, die mir Anlass gegeben haben, die in Nachstehendem beschriebenen Versuche anzustellen.

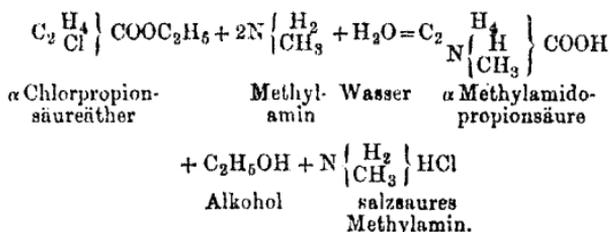
Einwirkung von Methylamin auf α Chlorpropionsäure-äthyläther.

Nach dem Eingangs erwähnten Kolbe'schen Verfahren bereitete ich mir zunächst α Chlorpropionsäureäthyläther und trug je 15 Gramm davon in 30 Gramm einer bei 15° gesättigten wässrigen Lösung von Methylamin ein. Der Aether löst sich mit Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung darin auf. Um die Gewissheit zu haben, dass das zu verwendende Methylamin ganz rein sei, stellte ich dasselbe nach der von Geisse¹⁾ angegebenen Methode durch Reduction von Chlorpikrin mit Essigsäure und Eisenfeilspähnen dar. Diese Methode erwies sich als sehr

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 282.

empfehlenswerth. Je 100 Gramm Chlorpikrin lieferten etwa 35 Gramm salzsauren Methylamins, während die theoretisch mögliche Ausbeute 40 Gramm beträgt.

Das vorgenannte Gemenge des α Chlorpropionsäure-äthyläthers mit wässrigem Methylamin schmolz ich in eine Glasröhre ein und erhitze es 2 bis 3 Stunden lang auf 120 bis 130°. Beim Oeffnen der Glasröhre zeigte sich, dass darin kein Druck vorhanden war. Die herausgenommene fast farblose Flüssigkeit wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methylamins mit Wasser verdünnt und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis auch die letzte Spur freien Methylamins sicher entfernt war. Nunmehr konnte eine vorläufige Prüfung vorgenommen werden, ob das Methylamin in der gewünschten Weise auf die Chlorpropionsäure eingewirkt hatte. Die Umsetzung sollte statt haben nach der Gleichung:



Demnach musste, wenn Alles nach Voraussicht gegangen war, in der Flüssigkeit salzsaures Methylamin nachzuweisen sein. Eine kleine Probe der Flüssigkeit gab, mit salpetersaurem Silber versetzt, in der That einen Niederschlag von Chlorsilber. Eine andere Probe davon, mit Natronlauge übergossen, entwickelte deutlich den Geruch von Methylamin. Die Einwirkung schien also in dem durch obige Gleichung ausgedrückten Sinne stattgefunden zu haben. Es handelte sich nun darum, das noch gebundene Methylamin vollends zu beseitigen.

Zu dem Ende wurde die ganze Menge der Flüssigkeit, unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers mit einem Ueberschuss von Barythydrat gekocht, bis kein Geruch nach Methylamin mehr wahrzunehmen war. Der

248 Lindenberg: Ueber Methylamidopropionsäure

zugesetzte Baryt konnte leicht wieder durch möglichst genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden, so dass eine herausgenommene Probe weder mit Chlorbaryum, noch mit Schwefelsäure eine Trübung zeigte.

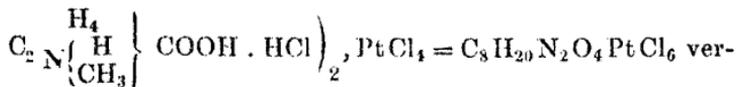
Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit dampfte ich ein und liess sie erkalten in der Hoffnung, dass sich dabei salzsaure Methylamidopropionsäure krystallinisch ausscheiden sollte. Aber diese Hoffnung erfüllte sich nicht; und selbst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure war in der zähflüssigen Masse keine Krystallisation zu bemerken. Ebenso wenig half ein Zusatz von absolutem Alkohol oder Aether.

Da nun nach Liebig¹⁾ und Volhard²⁾ das Platindoppelsalz des salzsauren Sarkosins besonders leicht und schön krystallisirt, so war zu versuchen, ob nicht vielleicht auch in dem vorliegenden Falle beim Zusatz von Platinchlorid Krystalle sich abscheiden würden. Ich verdünnte deshalb einen Theil meiner sehr concentrirten Lösung noch einmal mit Wasser, fügte Platinchlorid hinzu und dampfte dann wieder bis zur Zähflüssigkeit ein. Beim Erkalten setzte sich diesmal eine reichliche Menge honiggelber concentrisch vereinigter Nadeln ab, welche mit Alkohol abgewaschen und nach öfter wiederholtem Umkrystallisiren analysirt wurden. Sie zeigten die Zusammensetzung des Methylamidopropionsäure-Platinchlorids, wie folgende Zahlen beweisen.

1,035 Gramm der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,33 Gramm Platin.

0,582 Gramm der Substanz mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, unter Vorlegung metallischen Kupfers verbrannt, gaben 0,329 Gramm Kohlensäure und 0,173 Gramm Wasser.

Die Formel



langt:

1) Ann. Chem. Pharm. 62, 310.

2) Daselbst 123, 261.

		Gefunden.
C ₉ = 96	15,51 pCt.	15,41 pCt.
H ₂₀ = 20	3,23 „	3,30 „
N ₂ = 28	4,52 „	— „
O ₄ = 64	10,34 „	— „
Pt = 198	31,99 „	31,88 „
Cl ₆ = 213	34,41 „	— „
	819	100

Zur Gewinnung der freien α Methylamidopropionsäure wurde nun die wässrige Lösung des salzsauren Salzes, welches, wie schon erwähnt, auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war, unter mässigem Erwärmen mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenen Silberoxyd behandelt, bis eine Probe davon mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag mehr gab. Hierauf wurde von dem gebildeten Chlorsilber abfiltrirt, das in Lösung gegangene Silberoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff beseitigt und nach abermaligem Abfiltriren in einer Porcellanschale eingedampft. Der Boden der Schale bedeckte sich dabei mit einer dicken Krystallkruste, bestehend aus einzelnen kleinen Nadeln, die durch einen zähen braunen Syrup zusammengehalten wurden. Von diesem Syrup kann man die Krystalle leicht befreien, indem man sie mit absolutem Alkohol kocht. Sie lösen sich darin mit Leichtigkeit auf und fallen beim nachherigen Erkalten der Lösung vollkommen farblos wieder aus. Durch Abwaschen mit kaltem absoluten Alkohol lassen sich die noch anhaftenden Verunreinigungen vollends entfernen.

Die Analysen der auf diese Weise gereinigten und bei 100° getrockneten Substanz führten zu folgendem Resultat:

I. 0,6385 Gramm Substanz mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom unter Vorlegung von Kupferspiralen verbrannt, lieferten 1,085 Gramm Kohlensäure und 0,512 Gramm Wasser.

II. 0,372 Gramm Substanz auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,635 Gramm Kohlensäure und 0,296 Gramm Wasser.

III. 0,5215 Gramm Substanz mit Kupferoxyd, unter Vorlegung von Kupferspiralen im Kohlensäurestrom verbrannt, lieferten 64 Cc. Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und 752 Mm. Barometerstand.

Die Formel der Methylamidopropionsäure



verlangt:

		Gefunden.	
		I.	II u. III.
C ₄ = 48	46,60 pCt.	46,84 pCt.	46,54 pCt.
H ₉ = 9	8,78 „	8,90 „	8,84 „
N = 14	13,59 „	— „	13,87 „
O ₂ = 32	31,08 „	— „	30,75 „
	103		100

Die α Methylamidopropionsäure krystallisirt in schönen durchsichtigen rhombischen Prismen, beim schnellen Erkalten, namentlich aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Krystalle lösen sich in Wasser ziemlich leicht auf, ebenso in heissem Alkohol. Dagegen sind sie in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich. Sie enthalten kein Krystallwasser und können weit über 100° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Erst bei 180° ist eine Bräunung zu bemerken. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°. Mit dem Schmelzen ist Zersetzung verbunden.

Auf dem Platinblech schnell erhitzt, schmelzen die Krystalle und verbrennen mit einer Flamme von violetter Färbung.

Die α Methylamidopropionsäure hat wesentlich basische Eigenschaften, verbindet sich jedoch auch mit Basen zu Salzen. Sie bildet auch Doppelsalze. Rothes Lakmuspapier färbt sie blau. Ihre concentrirte wässrige Lösung, welche einen stark süßen Geschmack besitzt, fällt aus concentrirten Lösungen von salpetersaurem Silber das Metalloxyd, aus verönnnten jedoch nicht.

Wird α Methylamidopropionsäure, mit Natronkalk gemischt, in einem kleinen Kölbchen über mässiges Feuer gebracht, so zersetzt sie sich unter Ausstossung eines stark ammoniakalisch riechenden Gases. Dasselbe wurde in Salzsäure aufgefangen, dann Platinchlorid zugesetzt und eingedampft. Das auskrystallisirende Platindoppel-

salz hat die Krystallform und sonstigen Eigenschaften des Methylaminplatinchlorids. Die Platinbestimmung ergab Folgendes:

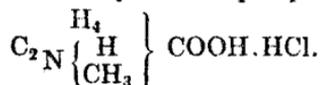
0,921 Gramm des Salzes hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,382 Gramm oder 41,47 pCt. Platin.

Methylaminplatinchlorid enthält 41,68 pCt. Platin. Die Identität mit diesem Salze konnte dadurch wohl als nachgewiesen betrachtet werden.

Darstellung einiger Salze der α Methylamido- propionsäure.

Von den Verbindungen der α Methylamidopropionsäure mit Säuren etc., die meist gut krystallisiren, wurden folgende genauer untersucht.

Salzsaure α Methylamidopropionsäure:



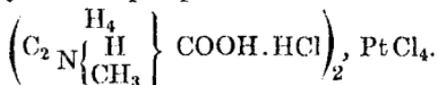
Die Entstehung dieses Salzes ist schon erwähnt worden, als die Darstellung der freien Basis beschrieben wurde. Dasselbe kann auch auf nachstehende Weise erhalten werden.

Man kocht das Product der Einwirkung von Methylamin auf α Chlorpropionsäureäthyläther zur Zersetzung des darin enthaltenen salzsauren Methylamins mit Natronlauge und fügt hierauf Salzsäure bis zur Neutralisation hinzu. Neben der Verbindung, die gewonnen werden soll, befindet sich dann Kochsalz in der Lösung. Um dieses abzuscheiden, wird eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und abfiltrirt. Das in Alkohol unlösliche Kochsalz bleibt dabei auf dem Filter, während das salzsaure Salz der α Methylamidopropionsäure in Lösung geht. Letzteres ist jedoch, auch wenn es auf diese Weise dargestellt wird, ebenso wenig krystallinisch, wie wenn bei seiner Bereitung die früher beschriebene Methode befolgt wird.

Um mich nun zu überzeugen, ob das Salz überhaupt ganz unkrystallinisch sei, oder ob vielleicht nur beigemengte Nebenproducte die Krystallisation verhinderten, habe ich einen Theil der ganz reinen α Methylamidopropionsäure, wie ich sie zu den Analysen verwendet hatte, mit Salzsäure neutralisirt. Es gelang mir wirklich, auf diese Weise Krystalle zu erhalten. Dieselben sind aber äusserst leicht in Wasser löslich und an der Luft zerfliesslich. Sie schmelzen bei 110° . Sind sie einmal geschmolzen, so tritt erst, wenn die geschmolzene Masse bis unter 30° abgekühlt ist, wieder Erstarrung ein.

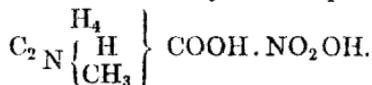
Wird der wässrigen Lösung von salzsaurer α Methylamidopropionsäure Platinchlorid zugesetzt, so bildet sich das ebenfalls schon früher erwähnte Doppelsalz:

Methylamidopropionsäure-Platinchlorid:



Dieses Salz krystallisirt sehr leicht in grossen, honiggelben triklinen rhombischen Prismen. Es enthält kein Krystallwasser und kann längere Zeit einer Temperatur von 110° ausgesetzt werden, ohne dass es sich dabei irgendwie verändert. Erhitzt man es über 110° , so erfolgt Zersetzung unter Bildung einer verkohlten Masse. Die Krystalle des Salzes sind in kaltem Wasser nicht sehr, in heissem dagegen leicht löslich. Absoluter Alkohol löst sie fast gar nicht.

Salpetersäure α Methylamidopropionsäure:



Methylamidopropionsäure wird von Salpetersäure gebunden, wenn man aus dem salzsauren Salz mit salpetersaurem Silber, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses von diesem Reagens, die Salzsäure ausfällt, oder auch, wenn man die wässrige Lösung der freien Basis mit Salpetersäure neutralisirt. Diese Verbindung krystallisirt

sehr gut in monoklinen rhombischen Prismen ohne Krystallwasser. Sie schmilzt bei 126° und ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol aber nur wenig löslich.

Eine kleine Menge der Substanz, auf dem Platinblech schnell erhitzt, verbrannte unter Verpuffung.

Das Ergebniss einer Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrom, stimmte zu der angegebenen Formel:

0,4005 Gramm Substanz lieferten 0,4235 Gramm Kohlensäure und 0,221 Gramm Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₄ = 48	28,91 pCt.	28,83
H ₁₀ = 10	6,02 „	6,13
N ₂ = 28	16,87 „	—
O ₅ = 80	48,20 „	—
	166	100

Schwefelsaure α Methylamidopropionsäure.

Dieses Salz in eine analysirbare Form zu bringen, gelang mir insofern nicht, als die freie Basis mit Schwefelsäure neutralisirt ein durchaus unkrystallinisches Product gab.

α Methylamidopropionsäure-Kupferoxyd.

Wird α Methylamidopropionsäure in wässriger Lösung mit Kupferoxyd gekocht, so löst sich das letztere unter Blaufärbung der Flüssigkeit auf. Dampft man dann zu mässiger Concentration ein und lässt erkalten, so krystallisirt die Kupferverbindung in wohl ausgebildeten, tief blau gefärbten rhombischen Prismen aus. Die Krystalle sind in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nur wenig löslich.

Einwirkung von Cyanamid auf α Methylamidopropionsäure.

Da aus den vorstehend beschriebenen Versuchen zur Genüge hervorgeht, dass die α Methylamidopropionsäure mit dem Sarkosin die grösste Aehnlichkeit zeigt, so sah

ich von der Darstellung einer grösseren Anzahl Salze ab, und benutzte die noch übrige Substanz, um zu versuchen, ob sie sich gleich dem Sarkosin auch mit Cyanamid verbindet.

Zunächst richtete ich mich dabei nach dem Volhard'schen¹⁾ Verfahren. Ich trug nämlich äquivalente Mengen von α Methylamidopropionsäure und Cyanamid in so viel absoluten Alkohol ein, als erforderlich war, sie zu lösen, und erhitzte die Lösung sodann in einer Retorte, welche mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden war, mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden.

Als ich hierauf prüfte, ob Einwirkung stattgefunden habe, zeigte sich, dass die angewendeten Substanzen noch vollkommen unverändert waren.

Der Versuch wurde nun auf eine etwas veränderte Weise wiederholt, indem äquivalente Mengen der beiden genannten Körper in wässriger Lösung, unter Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak, etwa eine Stunde lang im Kochen erhalten wurden. Als hiernach die Lösung wieder erkaltete, schied sich aus derselben eine nicht unbeträchtliche Menge schöner weisser Krystallblättchen ab. Leider bestand dieselbe, wie eine Analyse lehrte, zum grössten Theil aus Dicyandiamid.

Daneben war allerdings unter dem Mikroskop eine kleine Anzahl Krystalle von der Form zu unterscheiden, die ich später als dem gewünschten höheren Homolog des Kreatins zugehörig kennen lernte. Aber da es nicht möglich war, sie vollständig von dem Dicyandiamid zu befreien, so konnten sie auch keiner genaueren Prüfung unterzogen werden.

Mit besserem Erfolge wurde schliesslich noch das von Strecker²⁾ zur Bereitung des Glycocyamins angegebene Verfahren versucht, welches neuerdings auch Baumann³⁾

1) Zeitschr. Chem. Jahrg. 1869, S. 318.

2) Chem. Jahresber. 1861, S. 530.

3) Ann. Chem. Pharm. 167, 83.

bei der Darstellung des Alakreatins zu guten Resultaten geführt hat.

Dem entsprechend überliess ich die concentrirter wässrigen Lösungen äquivalenter Mengen von α Methylamidopropionsäure und Cyanamid, unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur in einer Krystallisirschale längere Zeit sich selbst.

Schon nach 4 Tagen setzten sich in der Flüssigkeit Krystalle ab, deren Krystallform ebenso von der des Dicyandiamids, wie der α Methylamidopropionsäure verschieden war. Dieselben wurden herausgenommen, erst mit Aether, dann mit absolutem Alkohol abgewaschen und endlich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Wasser gereinigt.

Aus der von den Krystallen befreiten Flüssigkeit schieden sich nach einigen Tagen immer neue Krystalle von derselben Gestalt ab, so dass ich nach und nach aus 15 Gramm α Methylamidopropionsäure und 6 Gramm Cyanamid etwa 10 Gramm der neuen Substanz erhielt.

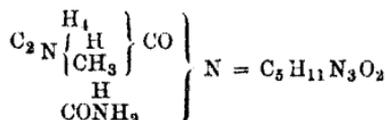
Das Ergebniss der Elementaranalyse war folgendes:

I. 0,336 Gramm Substanz mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom, unter Vorlegung von Kupferspiralen verbraunt, gaben 0,511 Grm. Kohlensäure und 0,227 Gramm Wasser.

II. 0,4785 Gramm Substanz auf dieselbe Weise verbraunt, gaben 0,725 Gramm Kohlensäure und 0,325 Gramm Wasser.

III. 0,414 Gramm Substanz mit Kupferoxyd, unter Vorlegung von Kupferspiralen, im Kohlensäurestrom verbraunt, gaben 105 Cc. Stickstoff bei 751 Mm. Barometerstand und 16°.

Der unter den angegebenen Bedingungen zu erwartende Körper, ein Kreatin, in dem statt des Radikals des Sarkosins das der α Methylamidopropionsäure enthalten ist, hat die Formel:



256 Lindenbergs: Ueber Methylamidopropionsäure

		Gefunden.	
		I.	II u. III.
C ₅ = 60	41,87 pCt.	41,47 pCt.	41,31 pCt.
H ₁₁ = 11	7,59 „	7,50 „	7,54 „
N ₃ = 42	28,97 „	— „	29,17 „
O ₂ = 32	22,07 „	— „	21,98 „
	145	100	100

Danach steht es ausser Zweifel, dass die α Methylamidopropionsäure sich mit Cyanamid ganz in derselben Weise verbindet, wie das Glycocoll oder das Sarkosin.

Die erhaltene neue Verbindung, die wohl am besten mit dem Namen Homokreatin zu belegen ist, krystallisirt in durchsichtigen, farblosen monoklinen rhombischen Prismen ohne Krystallwasser. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Alkohol löst sie fast nicht. Die wässrige Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack und reagirt alkalisch.

Die Krystalle des Körpers sind sehr beständig. Sie können bis auf 150° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Erst zwischen 150 und 160° fangen sie an, sich zu bräunen. Schnell auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

Kocht man Homokreatin — ich will mich dieses Namens von nun an bedienen — mit concentrirter Salzsäure und dampft dann ein, so krystallisirt beim Erkalten in langen feinen Nadeln das salzsaure Salz des dem Kreatinin entsprechenden Homokreatinin aus. Dieses Salz wird sowohl von Wasser als von Alkohol leicht gelöst; Aether löst es jedoch nicht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Abwaschen der Krystalle mit Aether wurde es analysirt.

0,463 Gramm der sorgfältig bei 100° getrockneten Substanz, mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, unter Vorlegung von Kupferspiralen verbrannt, lieferten 0,625 Gramm Kohlensäure und 0,26 Gramm Wasser.

Das salzsaure Homokreatinin hat folgende Formel:
 $C_5H_9N_3O.HCl$.

Das Resultat der Analyse stimmt damit recht gut überein.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₈ = 60	56,69 pCt.	56,81 pCt.
H ₁₀ = 10	6,11 „	6,24 „
N ₃ = 42	25,69 „	— „
O = 16	9,79 „	— „
Cl = 35,5	21,72 „	— „
163,5	100	

Mit Platinchlorid verbindet sich dieses Salz zu einem in wohl ausgebildeten Octaedern krystallisirenden Doppelsalz. Auch mit Chlorzink entsteht ein leicht krystallisirender Körper. Grössere und zu Analysen ausreichende Mengen konnte ich jedoch von diesen Verbindungen nicht darstellen, da ich einen guten Theil meiner reinen Substanz zu einem leider misslungenen Versuch verwendete. In der Erwartung nämlich, dass dasselbe, analog dem Kreatin, sich in α Methylamidopropionsäure und Harnstoff zerlegen sollte, kochte ich 4 Gramm des gut gereinigten Homokreatins mit Barytwasser. Dasselbe zersetzte sich nun zwar hierbei unter Ausgabe von Ammoniak, aber alle Bemühungen, einen der beiden genannten Stoffe in der Lösung nachzuweisen, schlugen fehl. Ich bin jetzt damit beschäftigt, mir grössere Mengen von α Methylamidopropionsäure darzustellen, um daraus Homokreatin zu bereiten, und hoffe bald Ausführlicheres über dieses und das Homokreatinin berichten zu können.

Einwirkung von Methylamin auf β Jodpropionsäure.

Ich mag diese Mittheilung nicht schliessen, ohne zuvor noch der Versuche Erwähnung zu thun, die ich angestellt habe, um auch die β Methylamidopropionsäure, beziehentlich das zweite isomere Homokreatin darzustellen, wenn auch das erstrebte Ziel leider nicht erreicht worden ist.

Es schien mir am zweckmässigsten, dabei ganz ebenso zu verfahren, wie bei der Gewinnung der α Verbindung.

Dazu war vor allen Dingen β Chlorpropionsäureäther

erforderlich, welcher nach Wichelhaus¹⁾ entsteht, wenn man fünffach Chlorphosphor auf Glycerinsäure oder glycerinsaures Blei einwirken lässt und das dadurch erhaltene β Chlorpropionylchlorid mit absolutem Alkohol behandelt. Es wurde deshalb zunächst nach der Methode von Debus²⁾ durch Oxydation von Glycerin mittelst Salpetersäure Glycerinsäure dargestellt. Zufällig machte ich hierbei die Wahrnehmung, dass es nicht nöthig ist, das Glycerin so langsam oxydiren zu lassen, wie Debus gethan hat, sondern dass man viel rascher zum Ziele gelangt, wenn man mit Wasser verdünntes Glycerin, in einem Cylinder über concentrirter Salpetersäure geschichtet, dem directen Sonnenlicht aussetzt. Die Reaction beginnt dann schon nach sehr kurzer Zeit und ist in etwa 12 Stunden beendet. Dabei ist die Ausbeute an Glycerinsäure eben so gut, wie bei genauer Befolgung der Vorschrift von Debus. In beiden Fällen wurde, wie Beilstein³⁾ empfiehlt, aus dem ersten Einwirkungsproduct das Bleisalz dargestellt. Die Ausbeuten konnten also leicht mit einander verglichen werden.

Mit dem so erhaltenen glycerinsauren Blei versuchte ich nun nach den Angaben von Wichelhaus⁴⁾ β Chlorpropionsäureäthyläther zu bereiten. Aber das Product, welches ich dabei erhielt, schien nicht das gewünschte zu sein, wenigstens wich es bezüglich des Siedepunktes weit von den Angaben ab, die Wichelhaus gemacht hat.

Da auch Heintz⁵⁾ berichtet, dass er bei einem Versuche, β Chlorpropionsäure darzustellen, nur eine sehr geringe Ausbeute an reiner Substanz bekommen und deshalb vorgezogen habe, bei seiner Arbeit von der β Jodpropionsäure auszugehen, so hielt ich es ebenfalls für besser, die letztgenannte Säure zu meinem Versuch zu verwenden.

Das noch zur Verfügung stehende glycerinsaure Blei

1) Ann. Chem. Pharm. **135**, 253.

2) Daselbst **106**, 80.

3) Daselbst **120**, 226.

4) Daselbst **135**, 253.

5) Daselbst **156**, 35.

wurde deshalb mit Schwefelwasserstoff zerlegt und hierauf die freie Säure nach der Beilstein'schen¹⁾ Vorschrift durch Behandeln mit zweifach Jodphosphor in β Jodpropionsäure verwandelt. Diese Umwandlung geht mit überraschender Leichtigkeit vor sich, so dass ich bald hinreichendes Material erhielt, um die beabsichtigte Zersetzung mittelst Methylamin vorzunehmen.

Hierbei wurde nun genau so verfahren, wie früher bei der Zersetzung der α Chlorpropionsäure. Es wurden nämlich je 10 Gramm der gut gereinigten β Jodpropionsäure mit 30 Gramm einer bei 15° gesättigten wässrigen Lösung von Methylamin mehrere Stunden lang in zugeschmolzener Glasröhre auf 120 bis 130° erhitzt, und der Röhreninhalt dann gerade so behandelt, wie bei der Darstellung der α Verbindung beschrieben worden ist. Leider war der Erfolg nicht so günstig wie damals.

Denn obwohl in dem Product Jodwasserstoffsäure und Methylamin nachzuweisen war, so konnte doch schliesslich daraus kein krystallinischer oder sonst zur Analyse geeigneter Körper abgeschieden werden.

Dieses Resultat war um so auffallender, als bei einem sofort angestellten Gegenversuch, Ammoniak auf β Jodpropionsäure in einer zugeschmolzenen Röhre ganz auf dieselbe Weise einwirken zu lassen, die schon von Heintz²⁾ beschriebene β Amidopropionsäure ohne Schwierigkeit in schönen Krystallen erhalten wurde.

Wenn mir erst grössere Mengen von β Jodpropionsäure, die darzustellen ich jetzt bemüht bin, zur Verfügung stehen, so gedenke ich, auch diese vorerst misslungenen Versuche zu wiederholen, denn ich gebe die Hoffnung nicht auf, dass es auf die angegebene Weise vielleicht mit nur kleinen Abänderungen gelingen soll, auch die β Methylamidopropionsäure zu erhalten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 228.

²⁾ Daselbst 156, 47.

Paracressylsäure, Carbolsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel;

von

Dr. Hermann Endemann.

Die Methode, deren ich mich bediene, um die Wirkungsfähigkeit von Desinfectionsmitteln zu bestimmen, ist gegründet auf die Beobachtung, dass Bakterien und andere Fäulnisserreger durch verdampfendes Wasser mitgerissen werden, und wenn dieselben sich in fortpflanzungsfähigem Zustande befinden, sich entwickeln, wenn sie in ein Medium gelangen, welches ihr Wachsthum und ihre Vervielfältigung befördert. Als solches Medium wende ich Cohnsche Lösung an, die in einem Liter ungefähr

10 Grm. weinsteinsaures Ammoniak

1 Grm. phosphorsaures Kali

und etwas phosphorsauren Kalk enthält. Wird Luft durch faulende Stoffe und dann durch eine solche Lösung geleitet, so wird die letztere bald trübe und mit dem Verschwinden der sauren Reaction vervielfältigen sich die Fäulnisserreger rasch. Nach 24stündiger Aspiration und weiterem 24stündigen Stehenlassen zeigt sich die Flüssigkeit gefüllt mit Bakterien, Spirillen und Mikrokokken. Diese derart in faulige Gährung gebrachte Flüssigkeit ist zugleich geeignet, die Wirkungsfähigkeit von Desinfectionsmitteln auf Fäulnisserreger zu studiren.

Der Apparat, in dem dies geschieht, hat folgende Einrichtung:

Ein Reinigungsapparat, worin die Luft, welche den Apparat durchstreicht, von fremden Organismen gereinigt wird, durch Filtriren durch Baumwolle und concentrirte Schwefelsäure, ist das erste Erforderniss.

Von hier passirt die Luft die faulige Flüssigkeit, gemengt mit Desinfectionsmitteln, und von hier durch eine reine Cohn'sche Lösung.

Haben die Desinfectionsmittel ihre Schuldigkeit ge-

than, so bleibt die reine Cohn'sche Lösung klar. Ist dagegen die Desinfection unvollkommen, so wird dieselbe bald trübe und zeigt dann unter dem Mikroskop lebende Bacterien etc.

Die Desinfectionsmittel selbst habe ich angewandt als einprocentige Lösungen.

Um eine einprocentige Lösung von Salicylsäure zu erhalten, war ein Zusatz von phosphorsaurem Natron zum Wasser erforderlich. In der hier unten folgenden Tafel sind die Resultate meiner Untersuchung enthalten, und will ich hier nur noch bemerken, dass die Aspiration, durch eine Bunsen'sche Luftpumpe bewirkt, gewöhnlich 24 Stunden hindurch in Thätigkeit blieb, und dass dann die Lösungen für mehrere Tage sich selbst überlassen wurden, um der Entwicklung der Fäulnissorganismen Zeit zu geben. Der Apparat selbst muss durch Alkohol und Erhitzen in einem Luftbad vor jedem Versuch gründlich desinficirt sein.

	Menge füllender Flüssigkeit angewandt.	Menge von 1 Proc. Desinfectionsmittel Lösung angewandt.	Proportion von Desinfectionsmittel und Wasser.	Tagen	Zustand der Probellüssigkeit nach
Carbolsäure.					
April 23	25 ^{cc}	25 ^{cc}	1 : 200	3	Flüssigk. klar. Desinfection vollständig
„ 26	25	10	1 : 350	2	„ trüb. „ unvollständ.
„ 28	25	11	1 : 927	2	„ „ „ „
„ 30	25	12	1 : 308	7	„ „ „ „
Mai 7	25	14	1 : 278	12	„ klar. „ vollständig
„ 19	25	12	1 : 308	14	„ trüb. „ unvollständ.
Juni 4	25	11	1 : 327	1	„ „ „ „
Cressylsäure.					
April 23	25 ^{cc}	25 ^{cc}	1 : 200	3	Flüssigk. klar. Desinfection vollständig
„ 26	25	10	1 : 350	2	„ „ „ „
„ 28	25	9	1 : 377	2	„ „ „ „
„ 30	25	8	1 : 412	7	„ „ „ „
Mai 7	25	7	1 : 457	12	„ „ „ „
„ 19	25	6	1 : 516	14	„ „ „ „
Juni 4	25	5	1 : 600	1	„ trüb. „ unvollständ.

				Zustand der Probedüssigkeit nach	
	Menge faulender Flüssigkeit ar- erhandl.	Menge von 1 Proc. Desinfectionsmittel- lösung angewandt.	Proportion von Desinfectionsmittel und Wasser.	Tage	
Salicylsäure.					
Juni	23	25 ^{cc}	12 ^{cc}	1 : 308	2 Flüssigk. trüb. Desinfect. unvollständ.
"	25	25	16	1 : 256	5 " " " "
"	30	25	17	1 : 247	3 " " " "
Juli	2	10	20	1 : 150	3 " klar. " vollständig
"	5	10	15	1 : 166	4 " " " "
"	7	10	10	1 : 200	2 " " " "
"		20	15	1 : 233	2 " trüb. " unvollständ.

Aus obigen Versuchen ist ersichtlich, dass unter den angegebenen Umständen in einer Flüssigkeit folgende Minimalmengen von Desinfectionsmitteln enthalten sein müssen, um vollständige Desinfection zur Folge zu haben.

Paracressylsäure 1 Theil in 516-Theilen

Carbonsäure 1 " " 278 "

Salicylsäure 1 " " 200 "

Für die Salicylsäure kann ich natürlich nicht umbin anzuführen, dass die hier angegebene Proportion ungünstig ausfiel aus mehreren Gründen. Erstens ist die faulende Flüssigkeit alkalisch und salicylsaure Salze sind keine Desinfectionsmittel. Dann aber scheint Salicylsäure selbst in ihrer Wirkung einzubüßen, wenn sie in einer Lösung mit Salzen, neutralen sowohl wie schwach sauren, zusammenkömmt.

In den oben angeführten Versuchen habe ich noch günstigere Resultate erzielt, als in einer zweiten Reihe, wo Salicylsäure zuerst mit Cohn'scher Lösung zusammengebracht, und wo nachher die faulende Lösung eingemischt wurde. Die Salicylsäure blieb bei diesen Versuchen vollständig wirkungslos¹⁾, obgleich die angewandte Cohn'sche Lösung deutlich sauer reagirte.

¹⁾ Dass die mit jener Cohn'schen Lösung vermischte Salicylsäure wirkungslos blieb, kann nicht befremden, da die Cohn'sche Lösung

Es scheint daher, dass Salicylsäure nicht augenblicklich in diese Umsetzung eingeht, sondern dass hierzu eine gewisse Zeit erforderlich ist, lange genug, um Bacterien leblos zu machen, ehe sie selbst wirkungslos wird. Dass meine Versuche mit denen von Prof. Dr. Zürn¹⁾ nicht übereinstimmen, ist leicht erklärlich, wenn wir berücksichtigen, dass derselbe annahm, dass Bacterien leblos sind, wenn sie bewegungslos erscheinen, eine Annahme, die durch die Resultate meiner Untersuchung widerlegt ist. Auch mir ist es gelungen, Bacterien durch verdünntere Lösungen bewegungslos zu machen, doch waren dieselben nicht todt, wie aus ihrem Verhalten beim Ueberführen in ein nicht desinficirtes Medium ersichtlich ist. Die sehr ungünstigen Resultate, welche Herr Prof. Zürn mit Salicylsäure erzielte, sind wohl auch zum grössten Theil der stark alkalischen Reaction seiner faulenden Flüssigkeit zuzuschreiben.

In der That habe ich bessere Resultate erzielt, wenn ich vor dem Salicylsäurezusatz der Flüssigkeit so viel Säure zusetzte, bis eine Röthung ähnlich der der $\frac{2}{3}$ phosphorsauren Salze eintrat. Ueber die unter solchen Verhältnissen mit Salicylsäure erhaltenen Resultate behalte ich mir vor, später zu berichten, wie ich überhaupt gedanke, die hier besprochene Methode, die Wirkungswerthe von Desinfectionsmitteln zu bestimmen, weiter auch bei anderen Materialien zu verwenden. Von welcher Wichtigkeit es ist, mit der Reaction von Flüssigkeiten bekannt

phosphorsaures Kali enthält, und da die phosphorsauren Salze, wie Dr. v. Meyer und ich kürzlich nachgewiesen haben (s. S. 184), beträchtliche Mengen Salicylsäure chemisch binden; Dr. Endemann, dem bei Ausstellung seiner Versuche unsere Beobachtungen noch nicht bekannt waren, vermuthet ganz richtig, dass die Salicylsäure von ihrer Wirkung einbüsst, wenn sie mit gewissen Salzen in Berührung kommt. — Dr. Endemann hat, um eine einprocentige wässrige Lösung von Salicylsäure zu bekommen, derselben phosphorsaures Natron zugefügt und damit, was ihm noch nicht bekannt war, einen Theil der gelösten Salicylsäure wirkungslos gemacht.

H. Kolbe.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 11, 215 ff.

zu sein, welche präservirt werden sollen, geht auch aus folgenden von Herrn von Gehren in meinem Laboratorium ausgeführten Versuchen hervor.

New-Yorker Bier (lager) wurde mit den von Prof. Kolbe angegebenen Mengen Salicylsäure versetzt, wurde aber wider Erwarten stetig trübe, bis eine Untersuchung erwies, dass alles Bier hier beim Einfüllen in Versandtflässer mit einem Ueberschuss von doppelt kohlensaurem Natron versetzt wird, und daher immer eine alkalische Reaction zeigt. Versuche mit nicht gedoktertem Bier gaben für Salicylsäure günstige Resultate. Es ist wohl kaum zu erwarten, dass die Industrie immer das Richtige ergreifen wird, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass viele ungünstige Resultate in der Anwendung der Salicylsäure werden erzielt werden, die jedenfalls dem Rufe des Artikels schaden müssen; hoffen wir aber, dass diese Missgriffe nicht weiter gehen als ein hiesiges Patent, dessen Inhaber Salicylic soap zur Heilung von Hautkrankheiten empfiehlt.

New-York, 29. Juli 1875.

Ueber die chemische Massenwirkung des Wassers;

von

W. Ostwald, cand. chem. aus Riga.

Eine Reaction, vermittelt welcher man die Gesetze der chemischen Massenwirkung studiren will, muss, wenn sie dieselben zu ungetrübtem Ausdruck bringen soll, folgenden Bedingungen entsprechen:

1. Die Grösse der Wirkung muss sich ohne Störung des vorhandenen chemischen Gleichgewichts bestimmen lassen.

2. An der Reaction dürfen sich nur diejenigen Stoffe betheiligen, deren Wirkung studirt werden soll; sogenannte indifferente Stoffe, Lösungsmittel und dergleichen sind auszuschliessen.

3. Die Reaction muss nach einem einzigen Schema vor sich gehen; Nebenwirkungen sind zu vermeiden.

4. Die Reaction muss der Art sein, dass die Rückbildung der ursprünglichen Stoffe aus den bei der Umsetzung entstandenen leicht und glatt stattfinden kann, da sonst die Herstellung eines chemischen Gleichgewichts nie sicher ist.

Da fast alle Reactionen, welche wir im Laboratorium vornehmen, bei Gegenwart von Wasser erfolgen, so muss, um die Bedingung 2 zu erfüllen, dem Studium der Massenwirkungen gelöster Körper eine Kenntniss des diesbezüglichen Verhaltens des Wassers vorausgehen.

Die Bedingungen 1, 3 und 4 gleichzeitig herzustellen, ist sehr schwierig; am geeignetsten erschien mir die Reaction zwischen Wismuthchlorid und Wasser, denn (ad 1) die Zersetzung setzt sich selbst eine Grenze, indem die frei werdende Salzsäure die weitere Einwirkung des Wassers aufhebt; man erhält eine Flüssigkeit, in der ein chemisches Gleichgewicht stattfindet, während der Wismuthüberschuss in Form von ganz unlöslichem BiOCl sich ausscheidet.

Ad 3. Da nur ein Oxychlorid, BiOCl , bekannt ist, so liess sich voraussetzen, dass die Reaction nur nach dem Schema $\text{BiOCl}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{BiOCl} + 2\text{HCl}$ vor sich gehen würde.

Ad 4. Die Lösung des BiOCl durch überschüssige Salzsäure findet eben so leicht statt, wie die Fällung desselben durch überschüssiges Wasser.

Nachstehende Untersuchung bezieht sich ausschliesslich auf diese Reaction.

Das Verfahren war folgendes. Eine concentrirte chemisch reine Lösung von Wismuthchlorid in Salzsäure ver-

theilte ich gleichmässig in 25 gläsernen verschliessbaren Kolben von wachsender Grösse. Die erste Portion erhielt nun einen Wasserzusatz, bis sie sich eben trübte, die zweite einen etwas grösseren, die dritte einen noch grösseren und so fort; im letzten Kolben war alles Wismuth durch Wasser gefällt worden, so dass die Flüssigkeit nichts als eine verdünnte Salzsäure war, denn Schwefelwasserstoff brachte darin nicht die geringste Färbung hervor. Die so hergestellten Flüssigkeiten wurden an einem dunklen, temperirten Orte einer sechswöchentlichen Ruhe überlassen.

Nach Verlauf dieser Zeit glaubte ich annehmen zu dürfen, dass die fällende Wirkung des Wassers auf das gelöste und die lösende der freien Salzsäure auf das gefällte Wismuth sich in's Gleichgewicht gesetzt hätten und dass die durch die Analyse festzustellende Zusammensetzung mir einen Rückschluss auf die Art und Grösse dieser Kräfte gestatten werde.

Zur Analyse wurden die klaren Flüssigkeiten durch Schwefelammon gefällt; im Filtrat geschah die Chlorbestimmung durch Titriren mit Silberlösung, das Schwefelwismuth wurde durch Auflösen in Salpetersäure, Fällen mit kohlensaurem Ammon und Glühen in Wismuthoxyd verwandelt. Bei der Auflösung bildet sich immer Schwefelsäure; sie schadet aber nichts, weil schwefelsaures Wismuth durch kohlensaures Ammon in kohlensaures verwandelt wird, und zwar ganz vollständig (nach eigenen Versuchen).

Die Analysen wurden fast durchgängig doppelt ausgeführt; sie ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

Tab. I.

No.	Chlor.			Wismuth.			Wasserstoff.	Wasser.
	Maximum.	Minimum.	Mittel.	Maximum.	Minimum.	Mittel.		
1	11,06	11,01	11,04	12,23	12,21	12,22	0,13	76,62
2	9,87	9,85	9,86	10,54	10,38	10,46	0,13	79,55
3	8,74	8,73	8,74	8,96	8,90	8,93	0,12	82,22
4	7,95	7,85	7,90	7,61	7,57	7,59	0,11	84,40
5	7,21	7,11	7,16	—	—	6,71	0,11	86,02
6	6,67	6,61	6,64	5,92	5,88	5,90	0,10	87,36
7	6,13	6,07	6,10	—	—	5,06	0,10	88,85
8	5,69	5,66	5,68	4,53	4,49	4,51	0,09	89,73
9	4,72	4,72	4,72	3,21	3,19	3,20	0,08	92,00
10	4,08	4,08	4,08	2,42	2,38	2,40	0,08	93,45
11	3,63	3,60	3,62	1,81	1,79	1,80	0,07	94,51
12	3,29	3,26	3,28	1,98	1,86	1,37	0,06	95,29
13	2,89	2,87	2,88	1,02	1,01	1,01	0,06	96,05
14	2,69	2,69	2,69	0,81	0,79	0,80	0,06	96,45
15	2,432	2,422	2,427	—	—	0,567	0,051	96,955
16	2,013	1,962	1,987	0,317	0,308	0,313	0,048	97,652
17	1,851	1,836	1,844	0,202	0,194	0,198	0,045	97,913
18	1,567	1,564	1,566	0,105	0,104	0,105	0,042	98,287
19	—	—	1,428	0,075	0,072	0,074	0,038	98,460
20	1,254	1,253	1,254	0,052	0,046	0,049	0,034	98,662
21	1,177	1,175	1,176	—	—	0,029	0,030	98,765
22	1,093	1,086	1,090	—	—	0,019	0,026	98,865
23	0,833	0,825	0,829	—	—	0,003	0,022	99,146
24	0,700	0,694	0,697	—	—	Spur	0,019	99,281
25	—	—	0,549	0,000	0,000	0,000	0,015	99,436

Jede Horizontalreihe vorstehender Tabelle enthält die Zusammensetzung je einer Flüssigkeit unter Chlor (Mittel), Wismuth (Mittel), Wasserstoff und Wasser. Der Wasserstoff ist äquivalent der nicht an Wismuth gebundenen Chlormenge (BiCl_3) berechnet worden, das Wasser aus dem Verlust. Die Rubriken mit (Maximum) und (Minimum) stammen daher, dass die meisten Analysen, wie erwähnt, zweimal gemacht worden sind. —

In vorliegender Form lässt sich die Tabelle indess für unseren Zweck nicht benutzen, da alle drei wesentlichen Werthe: Chlor, Wismuth und Wasser variiren. Um das Gesetz ihrer Abhängigkeit zu finden, haben wir eine derselben — es empfiehlt sich hierzu am meisten das Wasser — constant zu setzen und die folgende Tabelle giebt nun die Gewichtstheile Chlor und Wismuth an, die

auf je 100 Theile Wasser in den verschiedenen Flüssigkeiten vorhanden sind.

Tab. II.

No.	Chlor.	Wismuth.	No.	Chlor.	Wismuth.
1	14,40	15,95	14	2,79	0,83
2	12,40	13,16	15	2,503	0,584
3	10,62	10,86	16	2,035	0,320
4	9,36	8,99	17	1,883	0,202
5	8,32	7,80	18	1,593	0,106
6	7,61	6,75	19	1,450	0,075
7	6,86	5,70	20	1,270	0,050
8	6,32	5,03	21	1,192	0,032
9	5,13	3,48	22	1,102	0,019
0	4,37	2,57	23	0,836	0,003
11	3,83	1,90	24	0,690	Spur
12	3,44	1,44	25	0,543	0,000
13	2,99	1,06			

Um dem Einwande zu begegnen, als sei das Oxychlorid nicht immer von derselben Zusammensetzung gewesen, habe ich den Niederschlag von den Flüssigkeiten No. 4, 10, 13 und 15 abfiltrirt, zwischen Fließpapier trocken gepresst (um ihn nicht durch Auswaschen zu verändern) und analysirt; das Verhältniss $\frac{\text{Wismuth}}{\text{Chlor}}$ ergab sich

bei No. 4 zu 5,75

„ „ 10 „ 5,76

„ „ 13 „ 5,71

„ „ 15 „ 5,76

während die Formel BiOCl 5,86 verlangt. Der Unterschied dürfte der nicht völlig zu entfernenden Mutterlauge des Niederschlages zuzuschreiben sein. Nach dieser Seite ist also die Bedingung 2 erfüllt.

Construirt man aus Tab. II eine Curve (Wismuth = x, Chlor = y), so hat dieselbe im Allgemeinen die Gestalt einer Hyperbel, zwei Drittel der Curve aber, Punkt 1—9, weichen nicht mehr von der Geraden ab, als die Versuchsfehler gestatten. Dies kann in Bezug auf das Berthollet'sche Gesetz zweierlei bedeuten: entweder ist das Gesetz der Massenwirkung eine Function höheren

Grades und das Berthollet'sche Gesetz nur ein specieller Fall desselben, wo die höheren Potenzen vernachlässigt werden können, — oder aber, das Berthollet'sche Gesetz, dass die Masse der Wirkung proportional sei, hat allgemeine Geltung und die Krümmung der Curve ist nur durch fremde Einflüsse veranlasst. Persönlich hege ich die letztere Meinung; eine Störung habe ich darin bereits gefunden, dass in den verdünnteren Flüssigkeiten verhältnissmässig viel mehr Oxychlorid suspendirt war, als den concentrirteren; hierüber soll eine spätere Arbeit Eingehendes bringen.

Für 3 bis 12 Procent Wismuthgehalt gilt jedenfalls folgender Satz:

Zersetzt man eine salzsaure Wismuthlösung theilweise durch Wasser, so entzieht letzteres dem Wismuthchlorid eine seiner Menge proportionale Menge Chlor in Form von Salzsäure und zwar der Art, dass dieser constanten Verbindung¹⁾ von Salzsäure und Wasser eine ebenfalls constante Verbindung von Salzsäure und Chlorwismuth gegenübersteht; das Verhältniss zwischen diesen beiden zusammengesetzten Componenten kann sehr wechselnd sein.

Aus der Zeichnung der Curve lassen sich die Zahlenwerthe der eben erwähnten „Verbindungen“ leicht finden: 1 Theil Wasser nimmt 0,0259 Th. Chlor in Form von Salzsäure, 1 Theil Wismuth 0,739 Th. Chlor, zum Theil als Salzsäure, für sich in Anspruch; letzteres Verhältniss entspricht genau der Formel $3\text{BiCl}_3 + 4\text{HCl}$. Berechnet man gemäss der sich aus diesen Zahlen ergebenden Formel

$$y = 0,739x + 2,59; \quad x = \frac{y - 2,59}{0,739}$$

aus dem Chlorgehalt als dem schärfer bestimmten Werth den Wismuthgehalt, so ergibt sich folgende Tabelle:

1) Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass ich keineswegs hier unter „Verbindung“ ein chemisches Individuum verstehe.

270 Ostwald: Die chem. Massenwirkung des Wassers

No.	Gef.	Ber.	Diff.	No.	Gef.	Ber.	Diff.
1	15,9 ⁵	15,98	-- 0,03	6	6,75	6,79	-- 0,04
2	13,16	13,27	-- 0,11	7	5,70	5,78	-- 0,08
3	10,86	10,86	± 0,00	8	5,03	5,05	-- 0,02
4	8,99	9,16	-- 0,17	9	3,48	3,44	+ 0,04
5	7,80	7,75	+ 0,05				

Die Einfachheit des Gesetzes, welchem die Massenwirkung in diesem Falle unterworfen ist, gestattet eine Prüfung desselben, die so einfach und überzeugend ist, dass sie sich trefflich zu einem Collegienversuch eignet. Nämlich nur wenn die Wirkung proportional der Masse und die Wirkungcurve somit eine Gerade ist, tritt es ein, dass durch das Zusammengiessen zweier Flüssigkeiten von verschiedener Concentration, in welchen chemisches Gleichgewicht stattfindet, eine dritte entsteht, in der dies Gleichgewicht ebenfalls besteht. Erzeugt man nun zwei solche Flüssigkeiten, indem man eine concentrirte salzsaure Wisnuthlösung ein Mal mit wenig, ein anderes Mal mit viel¹⁾ Wasser versetzt und nach einigem Stehen filtrirt, so darf ihre Mischung weder trübe werden, noch auch zugesetztes Oxychlorid auflösen, wodurch eben das chemische Gleichgewicht bewiesen ist.

Vorliegende Arbeit ist im Universitätslaboratorium zu Dorpat unter Leitung von Prof. Dr. Carl Schmidt ausgeführt worden. Besonderen Dank schulde ich noch dessen erstem Assistenten, Mag. J. Lemberg, der den jungen Anfänger auf die freundlichste und theilnehmendste Weise bei seinem ersten Schritte unterstützt hat.

Dorpat, den 20. Mai 1875.

1) Der Wisnuthgehalt darf nur nicht unter 3% sinken.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XX. Ueber Kupfer und Silber.

A. Kupfer.

1. Das Kupfer bildet zwei genauer untersuchte Oxyde, Cu_2O und CuO , und zwei Reihen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Ich habe die Bildungswärme aller dieser Körper bestimmt, und es geht aus dieser Untersuchung hervor, dass die dem Kupferoxydul entsprechenden Verbindungen sich denjenigen der gleichen Formeln entsprechenden Verbindungen des Silbers, Quecksilbers und Thalliums genau anschliessen, während die übrigen Verbindungen sich wie die nach gleicher Formel zusammengesetzten Verbindungen der Magnesiumreihe verhalten. Schon früher habe ich die Neutralisationswärme des Kupferoxyds für verschiedene Säuren gemessen, und es resultirt deshalb auch aus dieser Abhandlung die Bildungswärme der wichtigsten Kupferoxydsalze. Der Gang dieser ziemlich umfangreichen Untersuchungen wird aus den mitzutheilenden Versuchsreihen hervorgehen.

2. Zersetzung des Kupfersulphats durch Eisen. Eine wässrige Lösung von Kupfersulphat zersetzt sich in Berührung mit metallischem Eisen in Eisensulphat und Kupfer. Wird die Wärmetönung dieses Processes gemessen, dann resultirt die Bildungswärme des Kupfersulphats, indem diejenige des Eisensulphats nach meinen Untersuchungen, Abhandlung XVIII, 18 ff., bekannt ist. Die Benutzung von Metallfüllungen für thermochemische Messungen verlangt bedeutende Vorsicht, wenn man genaue Resultate erreichen will; denn wenn die Metalle nicht richtig gewählt werden, entstehen leicht galvanische Nebenreactionen, die das Resultat illusorisch machen. Es ist dieses z. B. der Fall, wenn man eine Kupfersulphatlösung mittelst Zink reducirt; es löst sich dann stets mehr

Zink als dem Kupfer entspricht, und die Wärmetönung wird zu gross oder zu gering gefunden, je nachdem man sie nach dem Gewichte des präcipitirten oder des gelösten Metalls bestimmt. So fand Favre für diesen Process 46410° und Andrews 54960°, während der richtige Werth, wie wir unten sehen werden, 50130° ist und etwa das Mittel der beiden Zahlen bildet. Da Favre aus dem Werthe 54960° die Bildungswärme des Eisensulphats ableitet, so wird diese Grösse ungenau, wie ich schon l. c. besprochen habe. Das Eisen verhält sich aber ganz normal in den verdünnten Lösungen des Kupfers; es zersetzt nur das Metallsalz, aber nicht das Wasser, so lange die Lösung noch hinlänglich Kupfersalz enthält.

In meinen Versuchen hatte die Kupferlösung die Concentration $\text{CuSO}_4 + 400\text{H}_2\text{O} = 7359$ Grm. Für jeden Versuch wurden 750 Grm. der Lösung benutzt, dessen calorisches Aequivalent demnach $a = 735$ Grm. war. Das calorische Aequivalent des Calorimeters betrug $p = 20$ Grm. und die zu erwärmende Masse ist demnach $a + p = 755$ Grm. Das Eisen wurde als Drathnetz benutzt; es wurde in derselben Art gereinigt, wie ich es im Abschnitt „Eisen“ besprochen habe. Die Quantität des gelösten Eisens wurde durch Titriren mit übermangansaurem Kali, dessen Concentration $\text{Mn}_2\text{O}_8\text{K}_2\text{Aq} = 5.10844$ Grm. war, bestimmt; es entsprach demnach 5422 Grm. derselben Lösung einem Molekül FeSO_4 . Das Gewicht der für die Titrirung benutzten Lösung ist in der Tafel mit n , das zur Oxydation nöthige Gewicht der Manganlösung mit m bezeichnet. Das Resultat für ein Atom gelöstes Eisen berechnet sich alsdann nach der Formel

$$R = (t_b - t_a) \cdot 755 \cdot \frac{5422 \cdot n}{750 \cdot m}$$

Die Untersuchung gab folgende Werthe:

(CuSO_4Aq , Fe)

No.	T	t_a	t_b	n	m	R
789	18 ^o ,6	18 ^o ,025	19 ^o ,028	200,24 Grm.	29,54 Grm.	87110 ^o
790	18,5	17,800	18,950	302,36 „	50,81 „	87360

Das Mittel dieser beiden Versuche ist 37240°. Es stimmt dieses Resultat sehr genau sowohl mit der von Favre gefundenen Zahl 37300°, als auch mit der von Andrews bestimmten 37470° überein. Dieser Werth ist aber von den genannten Forschern nicht zur Bestimmung der Bildungswärme des Kupfersulphats, sondern des Eisensulphats benutzt worden; da ich aber die Bildungswärme des Eisensulphats direct bestimmt habe, so resultirt diejenige des Kupfersulphats; es ist nämlich

$$\begin{aligned} (\text{Fe, O, SO}^3\text{Aq}) - (\text{Cu, O, SO}^3\text{Aq}) &= 37240^\circ \\ (\text{Fe, O, SO}^3\text{Aq}) &= 93200 \text{ vide Abhandl. XVIII.} \\ \hline (\text{Cu, O, SO}^3\text{Aq}) &= 55960^\circ \end{aligned}$$

3. Die Bildungswärme des Kupfersulphats ist demnach, wenn das Salz sich in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Schwefelsäure bildet,

$$(\text{Cu, O, SO}^3\text{Aq}) = 55960^\circ.$$

Sie ist bedeutend geringer als die Bildungswärme des Wassers, welche 68360° beträgt, und das Kupfer ist demnach kein wasserzersetzendes Metall. Wird von der genannten Zahl die Wärmetönung beim Lösen des wasserfreien Kupferoxyds in verdünnter Schwefelsäure, die nach meinen publicirten Neutralisationsversuchen

$$(\text{CuO, SO}^3\text{Aq}) = 18800^\circ$$

beträgt, abgezogen, dann resultirt die Bildungswärme des wasserfreien Kupferoxyds

$$(\text{Cu, O}) = 37166^\circ.$$

Andrews fand bei der directen Verbrennung vom Kupfer in Sauerstoff den Werth 38300°, der etwas zu hoch ist, was wohl daraus entspringt, dass sich bei der Verbrennung etwas Oxydul bildet, dessen Bildungswärme, wie wir es unten sehen werden, für dieselbe Sauerstoffmenge etwas höher ist, als diejenige des Oxyds. Dagegen gaben Favre und Silbermann den Werth 43770°, der aber aus den oben entwickelten Umständen als entschieden ungenau zu betrachten ist.

Die Affinität des Sauerstoffs zum Kupfer ist demnach

gering, und das Oxyd wird leicht vom Wasserstoff reducirt, welches über 100° für jedes Atom Sauerstoff 58000° giebt. Der Ueberschuss von etwa 21000° zeigt sich im Reductionsprocess durch das Erglühen des Oxyds im Momente der Reduction.

4. Die Neutralisationswärme des Kupferoxyds habe ich für verschiedene Säuren gemessen (cfr. Pogg. Ann. **143**, 530 ff.). Sie beträgt für das wasserfreie Oxyd und

Schwefelsäure	18800°
Chlorwasserstoffsäure	15270
Salpetersäure	15250
Essigsäure	13180

und für das Hydrat, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur niederschlägt für

Schwefelsäure	18440°
Chlorwasserstoffsäure	14910
Salpetersäure	14890
Essigsäure	12820
Unterschwefelsäure	14970
Aetherschwefelsäure	14840
Chlorsäure	15550.

Werden diese Werthe zur Bildungswärme des Oxyds addirt, dann resultirt die Bildungswärme der verschiedenen Salze in wässriger Lösung, z. B.

$$(\text{Cu, O, N}^2\text{O}^5\text{Aq}) = 52410^\circ \text{ u. s. w.}$$

5. Die Bildungswärme des Kupferchlorids, -bromids und -jodids in wässriger Lösung lässt sich einfach berechnen, indem man die Lösung des Oxyds in der Wasserstoffsäure als eine Lösung des Haloidsalzes in Wasser betrachtet; z. B.

$$\begin{aligned} (\text{CuO, 2HClAq}) &= (\text{Cu, Cl}^2, \text{Aq}) + (\text{H}^2, \text{O}) - (\text{Cu, O}) - 2(\text{H, Cl, Aq}) \\ 15270 &= (\text{Cu, Cl}^2, \text{Aq}) + 68360 - 37160 - 78640 \end{aligned}$$

woraus dann resultirt

$$(\text{Cu, Cl}^2, \text{Aq}) = 62710^\circ.$$

Da nun die Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren gleich gross ist, wenn die Haloidverbindungen in Wasser löslich sind, so erhält man die Bildungswärme des Bromids und des Jodids in ähnlicher Art, indem man anstatt der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure diejenige der beiden anderen Säuren in die Gleichung einführt. Es wird dann

$$(\text{Cu, Cl}^2, \text{Aq}) = 62710^\circ$$

$$(\text{Cu, Br}^2, \text{Aq}) = 40830$$

$$(\text{Cu, J}^2, \text{Aq}) = 10410.$$

Die Affinität des Kupfers zum Jod im Jodid ist demnach sehr gering; bekanntlich zerlegt sich die Verbindung in Jodür und Jod, und, wie wir unten sehen werden, ist diese Zerlegung von einer Wärmeentwicklung begleitet, eben so wie bei der Zersetzung des Thalliumtrijodids.

Dass die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure derjenigen der Chlorwasserstoffsäure gleich ist, habe ich hier durch ein paar Versuche controlirt. Es wurde die Lösung $\text{BaBr}_2 + 400\text{H}_2\text{O}$ mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von $\text{CuSO}_4 + 400\text{H}_2\text{O}$ und in einem anderen Versuche mit einer Lösung von $\text{ZnSO}_4 + 400\text{H}_2\text{O}$ niedergeschlagen. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{16}$ Mol. jeder Flüssigkeit benutzt. Die Berechnung der Versuche wird demnach

$$R = 16((t_c - t_a) 450 + (t_c - t_b) 458).$$

No.	Reaction.	T	t _a	t _b	t _c	R
791	(BaBr ² Aq, CuSO ⁴ Aq)	18 ^o ,8	19 ^o ,115	18 ^o ,150	19 ^o ,030	5843 ^o
792	(BaBr ² Aq, ZnSO ⁴ Aq)	18,8	19,110	18,225	19,055	5693

Bei der Zersetzung von Kupfersulphat durch Brombaryum ist demnach die Wärmetönung 5843^o, während die Zersetzung mittelst Chlorbaryum 5616^o giebt (Versuch No. 422); ebenso ist die Wärmetönung bei der Zersetzung des Zinksulphats mittelst Brombaryum 5693^o, während Chlorbaryum 5504^o giebt (Versuch No. 421). Da nun die Neutralisationswärme des Baryts für Chlor- und Bromwasserstoffsäure gleich gross ist, so resultirt, dass auch

Kupferoxyd und Zinkoxyd jedes für sich mit den beiden Säuren gleich grosse Neutralisationswärme besitzen.

6. Die Lösungswärme des wasserfreien Kupferchlorids. Zur Bestimmung dieser Grösse wurde krytallisirtes Chlorid bei einer Temperatur von 160° getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor. Das zerriebene Chlorid löste sich äusserst schnell und klar in Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung. Die Wassermenge betrug 800 Grm. und der ganze Wasserwerth des Calorimeters deshalb 808 Grm. Das Gewicht des gelösten Chlorids ist in der Tafel mit n bezeichnet; da ein Molekül $\text{CuCl}_2 = 134,4$ Grm., so wird die Wärmetönung pr. Molekül

$$R = (t_b - t_a) 808 \cdot \frac{134,4}{n}.$$

Das Kupferchlorid wurde in einem bedeckten Platintiegel gewogen. Es wurde folgende Temperatur beobachtet:

(CuCl_2 , Aq)

No.	T	t_a	t_b	n	R
793	$18^{\circ},2$	170,360	180,480	10,98 Grm.	11077 ^o
794	18,2	17,545	18,462	8,99 „	11078

Die Lösungswärme des wasserfreien Kupferchlorids ist demnach

$$(\text{CuCl}_2, \text{Aq}) = 11080^{\circ}.$$

Schon früher hat Andrews (Pogg. Ann. 75, 251) diesen Werth zu bestimmen gesucht, aber nur etwa einen halb so hohen Werth 5820° gefunden; wahrscheinlich ist sein Chlorid nicht wasserfrei gewesen.

7. Die Bildungswärme des wasserfreien Kupferchlorids resultirt nun einfach aus der oben gefundenen Lösungswärme desselben und aus der oben (5) bestimmten Bildungswärme des Chlorids in wässriger Lösung 62710° ; sie wird nämlich die Differenz dieser beiden Werthe. Die Bildungswärme des wasserfreien Kupferchlorids ist demnach

$$(\text{Cu, Cl}^2) = 51630^\circ.$$

Da die Bildungswärme zweier Moleküle Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung 78640° beträgt, während diejenige des gelösten Kupferchlorids nur 62710° beträgt, so zersetzt das Kupfer nicht die verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Dagegen würde das Metall die gasförmige Säure zersetzen können, denn

$$(\text{H}^2, \text{Cl}^2) = 44000^\circ.$$

Es bildet sich aber nicht Kupferchlorid, sondern Chlorür, oder ein Gemenge desselben mit Chlorid, theils weil das Metall im Ueberschuss zugegen ist, theils weil die Bildung des Chlorürs, wie wir unten sehen werden, einer grösseren Wärmeentwicklung entspricht.

8. Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Kupferoxyduls durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure habe ich direct gemessen. Es wurde Kupferchlorür durch siedende Natronlauge zersetzt und der Niederschlag so lange ausgesüsst, bis die ablaufende Flüssigkeit kein Chlor enthielt. Das gebildete Kupferoxydulhydrat hatte eine hochrothe Farbe. Es wurde in Wasser suspendirt und mit der verdünnten Wasserstoffsäure zersetzt, so dass ein Ueberschuss des Oxyduls zugegen blieb. Die Untersuchung ist demnach nach der Mischungsmethode angestellt. Die Wasserstoffsäure befand sich im oberen Behälter gelöst in 450 Grm.; ihre Quantität betrug $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Aequivalent und ist in der Tafel mit a bezeichnet; Kupferoxydul und Wasser befanden sich im unteren Behälter und das Gewicht des Wassers mit dem calorischen Werth des Platinabehälters vermehrt ist in den Tafeln mit b bezeichnet. Die Berechnung der Wärmemenge pr. 2 Aequivalente der Wasserstoffsäure oder 1 Molekül Cu_2O geschieht nach der Formel

$$R = 2 (150 (t_c - t_a) + b (t_c - t_b)) \frac{1}{a}.$$

Für die drei Wasserstoffsäuren sind nun folgende Resultate erreicht:

(Cu²O, 2HClAq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	R
795	1/8	476 Grm.	18,7	18,590	18,180	19,375	14750
796	1/8	476 „	18,7	18,670	18,170	19,400	14620
797	1/8	476 „	19,5	18,870	18,325	19,575	14595

(Cu²O, 2HBrAq)

798	1/16	466 Grm.	18,0	17,780	17,125	18,155	20768°
799	1/16	466 „	18,0	17,782	17,410	18,300	20756
800	1/8	472 „	19,5	18,650	18,900	19,980	20790

(Cu²O, 2HJAq)

801	1/8	478 Grm.	19,4	18,982	18,360	20,930	33680°
802	1/8	478 „	18,4	18,860	18,180	20,790	33660
803	1/8	478 „	19,5	18,895	18,410	20,920	33650

Die Wärmetönung bei der Zersetzung von Kupferoxydul durch verdünnte Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, welche 700—800 Mol. Wasser enthält, ist demnach

$$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HClAq}) = 14660^\circ$$

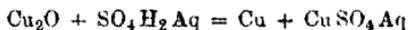
$$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HBrAq}) = 20760$$

$$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJAq}) = 33730$$

Es ist die Wärmetönung grösser für die Jodwasserstoffsäure als für die Bromwasserstoffsäure, grösser für diese als für die Chlorwasserstoffsäure. Ein ähnliches Verhalten zeigen Quecksilberoxydul, Thalliumoxydul, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd, deren entsprechende Haloidverbindungen alle schwer löslich sind. Wir werden diese Zahlen unten, nachdem wir die Bildungswärme des Kupferoxyduls bestimmt haben, benutzen, um die Bildungswärme des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs zu berechnen.

9. Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Kupferoxyduls mittelst verdünnter Schwefelsäure. Während die Wasserstoffsäuren mit dem Kupferoxydul die entsprechenden Haloidverbindungen bilden,

wirkt die verdünnte Schwefelsäure in der Art auf präcipitirtes Kupferoxydul, dass metallisches Kupfer und Kupfersulphat resultirt. Die Reaction verläuft ganz glatt. Die Concentration der Säure war $\text{SO}_3 + 100\text{H}_2\text{O}$; in jedem Versuche wurde der obere Behälter des Calorimeters mit $\frac{3}{4}$ Molekül oder 470 Grm. beschickt, welches Gewicht einem calorimetrischen Gewichte von 450 Grm. gleich ist. Das Kupferoxydul war im Wasser des unteren Behälters suspendirt; der Wasserwerth dieses Theils ist in der Tafel mit b bezeichnet. Nach Vermischung der beiden Flüssigkeiten wurde die Quantität des zersetzten Kupferoxyduls durch das Gewicht des in der Lösung enthaltenen wasserfreien Kupfersulphats bestimmt; es ist in der Tafel mit a bezeichnet. Da die Reaction



ist, so entspricht demnach jedem Molekül Kupfersulphat oder 159,4 Grm. ein Molekül zersetztes Kupferoxydul. Die Berechnung der Wärmetönung für ein Molekül Oxydul geschieht deshalb nach der Formel

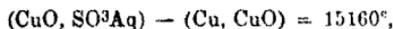
$$R = \frac{159,4}{a} (450(t_c - t_a) + b(t_c - t_b)).$$

Zwei Versuche wurden angestellt; ihr Resultat war folgendes:

(Cu_2O , SO_3Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R
804	22,80 Grm.	490,5 Grm.	19 ^o ,1	18 ^o ,855	18 ^o ,455	20 ^o ,955	15170 ^o
805	13,04 „	478,0 „	19,1	18,865	18,425	19,945	15150

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 15160^o. Die calorische Reaction ist



und da die erste Grösse nach meinen publicirten Untersuchungen 18800^o ist, so wird

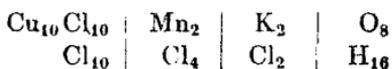
$$(\text{Cu}, \text{CuO}) = 3640^{\circ}$$

und demnach

$$(\text{Cu}_2\text{O}, \text{O}) = (\text{Cu}, \text{O}) + (\text{Cu}, \text{CuO}) = 40800^{\circ}.$$

Den erhaltenen Werth für die Bildungswärme des Kupferoxyduls habe ich durch die zwei folgenden Untersuchungen controlirt.

10. Wärmetönung bei der Oxydation des Kupferchlorürs mittelst übermangansaures Kali. Wenn in verdünnter Chlorwasserstoffsäure suspendirtes Kupferchlorür mit einer Lösung von übermangansaurem Kali vermischt wird, bildet sich Kupferchlorid, Manganchlorid, Chlorkalium und Wasser in folgender relativer Menge:



d. h. es zersetzen sich 5 Mol. Kupferchlorür, 1 Mol. übermangansaures Kali und 16 Mol. Chlorwasserstoffsäure in 10 Mol. Kupferchlorid, 2 Mol. Manganchlorid, 2 Mol. Chlorkalium und 8 Mol. Wasser. In dem Versuche wurde ein kleiner Ueberschuss von Kupferchlorür benutzt, so dass die Uebermangansäure völlig reducirt wurde. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{125}$ Mol. $\text{Mn}_2\text{O}_8\text{K}_2$ und 437 Grm. Wasser; der untere Behälter dagegen etwa 12 Grm. Kupferoxydul, $\frac{1}{7}$ Mol. HCl und 522,3 Grm. Wasser; der calorimetrische Werth des Behälters war 8 Grm. Da 1 Mol. übermangansaures Kali 5 Mol. Kupferchlorür entspricht, so wird demnach die Wärmetönung für 1 Mol. Kupferchlorür durch die Formel

$$R = 25 (437 (t_c - t_a) + 530,3 (t_c - t_b))$$

berechnet. Die Versuche sind die folgenden:



No.	T	t_a	t_b	t_c	R
806	18°,6	18°,635	18°,110	20°,950	62275°
807	18,6	18,220	17,735	20,500	61550

Das Mittel dieser beiden Versuche ist 61912°. Um die Wärmetönung kennen zu lernen, welche eintritt, wenn in Chlorwasserstoffsäure suspendirtes Kupferchlorür mit

Wasser verdünnt wird, wurde ganz derselbe Versuch wiederholt unter Hinweglassung des übermangansäuren Kalis; die Berechnung der Versuche wird demnach dieselbe wie oben.

No.	T	t _a	t _b	t _c	R
808	18 ^o ,0	18 ^o ,985	17 ^o ,700	18 ^o ,312	750 ^c
809	18,0	18,610	17,810	18,210	925

Das Mittel ist 837°; wird diese Grösse von 61912° abgezogen, dann haben wir für die oben besprochene Ueberführung des Kupferchlorürs in Kupferchlorid 61075°.

Nach meinen Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Zersetzung des übermangansäuren Kalis durch Chlorwasserstoffsäure in der Art, dass Chlor entwickelt wird, resultirt, dass die Wärmetönung für jedes entwickelte Molekül Chlor 1450° beträgt (Pogg. Ann. 151, 211), d. h. 11727 — 2(H, Cl, Aq) + (H², O). Von den in dem oben besprochenen Prozesse entwickelten 61075° sind demnach 1450° durch die Zersetzung des übermangansäuren Kalis entwickelt, während der Rest 59625° diejenige Wärmeentwicklung ist, welche der Reaction von gasförmigem Chlor auf in Wasser suspendirtes Kupferchlorür entspricht; d. h.



Denken wir nun, dass die vier Körper Cu₂, 2Cl₂, H₂ und O einerseits direkt Kupferchlorid und Wasser bilden, andererseits erst Kupferoxydul und Chlorwasserstoffsäure, alsdann die beiden Körper sich in Kupferchlorür und Wasser umsetzen und zuletzt die Vereinigung von Chlor mit Kupferchlorür, dann wird die Wärmetönung in beiden Fällen gleich gross, nämlich

$$\begin{array}{r}
 x = (\text{Cu}^2, \text{O}) \\
 78640 = 2(\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) \\
 14660 = (\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HClAq}) \\
 59625 = (\text{Cu}^2\text{Cl}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq})
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} x \\ 78640 \\ 14660 \\ 59625 \end{array}} \right\} = \left. \begin{array}{l} 2(\text{Cu}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) = 125420^\circ \\ (\text{H}^2, \text{O}) = 68860 \end{array} \right\}$$

$$152925 + x = 193780^\circ$$

Es wird demnach

$$(\text{Cu}^2, \text{O}) = 193780^\circ - 152925^\circ = 40855^\circ,$$

welcher Werth ganz mit dem oben aus der Zersetzung des Kupferoxyduls mittelst verdünnter Schwefelsäure gefundenen Werth 40800° übereinstimmt. Auch durch den folgenden Versuch ist dieselbe Grösse controlirt worden.

11. Wärmetönung bei der Reaction von Jodkalium auf schweflige Säure und Kupfersulphat in wässriger Lösung. Es bildet sich bei dieser Reaction bekanntlich Kupferjodür, wenn 2CuSO_4 , 2KJ und SO^2 in wässriger Lösung auf einander reagiren. Es enthielt der obere Behälter $\frac{1}{36}$ Mol. CuSO_4 und 400 Grm. Wasser; der untere $\frac{1}{18}$ Mol. KJ , $\frac{1}{30}$ Mol. SO^2 und 400 Grm. Wasser. Die Wärmetönung wird für 1 Mol. Cu_2J_2 nach der Formel

$$R = 36 (400 (t_c - t_a) + 408 (t_c - t_b)).$$

berechnet.

($2\text{CuSO}_4\text{Aq}$, K^2J^2 , SO^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
810	18 ^o ,4	18 ^o ,682	18 ^o ,405	19 ^o ,530	28728 ^o
811	18,4	18,620	18,335	19,460	28620

Das Mittel der beiden Resultate ist 28670°. Die Wärmetönung kann aus folgenden Gliedern zusammengesetzt gedacht werden:

$$28670^\circ = \begin{cases} - 2(\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) - 2(\bar{\text{K}}\text{Aq}, \text{HJAq}) & | - 111920^\circ - 27350^\circ \\ + (\text{Cu}^2, \text{O}) + (\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJAq}) & | + x + 33730 \\ + (\text{SO}^2\text{Aq}, \text{O}) + (2\bar{\text{K}}\text{Aq}, 3\text{SO}^3\text{Aq}) & | + 63630 + 29070 \end{cases}$$

Die den einzelnen Reactionen entsprechenden Werthe, so wie sie aus meinen publicirten Versuchen hervorgehen, habe ich rechts angegeben. Es wird demnach durch Addition derselben

$$28670^\circ = (\text{Cu}^2, \text{O}) - 12840^\circ$$

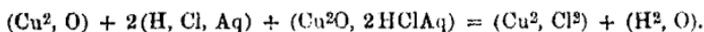
oder $(\text{Cu}^2, \text{O}) = 41510^\circ$ Dieser Werth entfernt sich um 600—700° Einheiten von den beiden oben gefundenen

40800 und 40855°; das Resultat kann aber nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch machen wie die beiden vorigen; denn in den Versuchen der ersten Reihe ist 0,225 Mol. Kupferoxydul im Calorimeter zersetzt; in der zweiten Reihe 0,080 Mol. Kupferchlorür in Chlorid übergeführt, in der dritten Reihe dagegen nur 0,055 Mol. Jodür gebildet. Bei der Berechnung der Mittelzahlen aus verschiedenen Beobachtungsreihen ist auf die Quantität Acht zu geben, weil die Genauigkeit der für 1 Molekül berechneten Werthe mit der Quantität der reagirenden Körper wächst. Das in der Art berechnete Mittel der drei Versuchsreihen wird

$$(\text{Cu}^2, \text{O}) = 40810^\circ$$

und fällt ganz mit denjenigen der beiden ersten Versuchsreihen zusammen. Es ist demnach die Bildungswärme des Kupferoxyduls 40810°.

12. Die Bildungswärme des Chlorürs, Bromürs und Jodürs des Kupfers. Aus der oben bestimmten Bildungswärme des Kupferoxyduls und der oben (8) gefundenen Wärmetönung bei der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Kupferoxydul berechnet sich nun die Bildungswärme des Kupferchlorürs, -Bromürs und Jodürs; z. B.



Ich gebe unten die Berechnung in schematischer Form.

Reaction.	R = Cl	R = Br	R = J
(Cu ² , O)	40810°	40810°	40810°
2(H, R, Aq)	78640	56760	26340
(Cu ² O, 2HR ₂ Aq)	14660	20760	83730
	134110°	118330°	100880°
(H ² O)	68360	68360	68360
(Cu ² , R ²)	65750°	49970°	32520°

Es ist demnach

$$(\text{Cu}^2, \text{Cl}^2) = 65750^\circ$$

$$(\text{Cu}^2, \text{Br}^2) = 49970$$

$$(\text{Cu}^2, \text{J}^2) = 32520.$$

Vergleichen wir diese Werthe mit denjenigen, welche wir oben für Chlorid, Bromid und Jodid gefunden haben, dann finden wir die letzten stets kleiner als jene; denn es ist

$$(\text{Cu}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) = 62710^\circ$$

$$(\text{Cu}, \text{Br}^2, \text{Aq}) = 40830$$

$$(\text{Cu}, \text{J}^2, \text{Aq}) = 10410.$$

Die Differenz beträgt 3040, 9140 und 22110°; sie ist demnach am kleinsten für die Chlorverbindungen, am grössten für die Jodverbindungen, und es folgt demnach, dass die höhere Verbindung durch Aufnahme von Metall in die niedere Verbindung, z. B. Chlorid in Chlorür, unter Wärmeentwicklung übergeht. Wird aber die niedere Verbindung durch Chlor, Brom oder Jod in die höhere Verbindung übergeführt, z. B. Chlorür durch Chlor in Chlorid, dann beträgt die Wärmetönung

$$\text{für die Chlorverbindung} + 59670^\circ$$

$$\text{„ „ Bromverbindung} + 31690$$

$$\text{„ „ Jodverbindung} - 11700$$

z. B. $2 \cdot 62710^\circ - 65750 = 59670^\circ$ u. s. w. Chlorür geht bekanntlich leicht durch Chlor und Wasser in Chlorid über, ebenso das Bromür durch Brom, und in diesen Fällen ist die Reaction auch von einer Wärmeentwicklung begleitet. Dagegen würde eine Ueberführung von Kupferjodür durch Jod in Jodid von einer starken Wärmeabsorption (-11700°) begleitet sein; die Reaction findet bekanntlich nicht statt; im Gegentheil, es zersetzen sich 2 Mol. Kupferjodid unter Abtrennung von 1 Mol. Jod in Kupferjodid, und zwar unter Wärmeentwicklung von 11700° . Theorie und Erfahrung stimmen demnach auch hier überein.

Höchst concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich bekanntlich in der Siedehitze durch Kupfer unter Entwicklung von Wasserstoff, indem sich Kupferchlorür bil-

det. Nun ist die Bildungswärme der concentrirten Chlorwasserstoffsäure 69000° für 2 Moleküle, während diejenige des Kupferchlorürs 65750° beträgt und demnach 3250° geringer ist; der Unterschied möchte aber wohl durch die höhere Temperatur und durch die Löslichkeit des Chlorürs in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeglichen werden.

13. Die wichtigsten der für die Affinitätsverhältnisse des Kupfers aus meinen Untersuchungen resultirenden Werthe sind demnach die folgenden, wenn $\text{Cu} = 63,4$ und die Temperatur etwa 18° .

Wärmetönung bei der Bildung des Oxyduls, des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs des Kupfers.

Reaction.	Wärmetönung.
(Cu^2, O)	40810°
$(\text{Cu}^2, \text{Cl}^2)$	65750
$(\text{Cu}^2, \text{Br}^2)$	49970
$(\text{Cu}^2, \text{J}^2)$	32520

Wärmetönung bei der Reaction der Wasserstoffsäure auf Kupferoxydul.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HCl})$	49300°	$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HClAq})$	14660°
$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HBr})$	60640	$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HBrAq})$	20760
$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJ})$	72150	$(\text{Cu}^2\text{O}, 2\text{HJAq})$	33730

Die Haloidverbindung tritt in diesen Reactionen als fester Körper hervor.

Wärmetönung bei der Bildung des Oxyds, des Chlorids, Bromids, Jodids und einiger Salze des Kupfers.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Cu, O)	37160°	Wasserfreies Oxyd.
(Cu, Cl ²)	51630	Wasserfreies Chlorid.
(CuCl ² , Aq)	11080	Lösungswärme des Chlorids.
(Cu, Cl ² , Aq)	62710	Bildung der Kupfersalze in wässriger Lösung.
(Cu, Br ² , Aq)	40830	
(Cu, J ² , Aq)	10410	
(Cu, O, SO ³ Aq)	55960	
(Cu, O, N ² O ⁵ Aq)	52410	

Neutralisationswärme des Kupferoxyds.

Reaction.	Wärmetönung.
(CuO, SO ³ Aq)	18800°
(CuO, N ² O ⁵ Aq)	15250
(CuO, 2HClAq)	15270
(CuO, 2C ₂ H ₄ O ₂ Aq)	18180

B. Silber.

14. Der nachfolgende Abschnitt enthält meine Bestimmungen der Bildungswärme des Silberoxyds, des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, des Nitrats und des Sulphats; die Bildungswärme des Schwefelsilbers werde ich wie diejenige der übrigen Schwefelmetalle in einem besonderen Abschnitte besprechen. Die Affinität des Silbers zum Sauerstoff ist äusserst gering, ich habe sie aus der Zersetzung einer Lösung von Silbernitrat mittelst metallischen Kupfers bestimmt. Wenn die Zersetzung schnell und vollständig verlaufen soll, ist es nothwendig, dass das Kupfer fein zertheilt ist. Ich zersetzte zu diesem Zwecke präcipitirtes und völlig ausgesüsstes Kupferoxydul mit

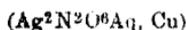
verdünnter Schwefelsäure. Wie ich es schon oben § 9 besprochen habe, zersetzt das Kupferoxydul sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, indem sich metallisches Kupfer und Kupfersulphat bilden.

Eine Lösung von Silbernitrat von der Concentration $\text{AgNO}_3 + 400\text{H}_2\text{O}$ wurde mit in Wasser suspendirtem Kupfer gemischt und die Wärmetönung gemessen. Es war etwas mehr Kupfer zugegen, als zur völligen Reduction des Silbersalzes nöthig war, und die Reaction verlief demnach rasch und vollständig, so dass alles Silber niedergeschlagen wurde.

Der obere Behälter des Calorimeters enthielt $\frac{1}{10}$ Mol. Silbernitrat und 450 Grm. Wasser, der untere Behälter 3--5 Grm. Kupfer in 450 Grm. Wasser suspendirt. Die Wärmetönung für 2 Atome präcipitirtes Silber wird dann durch die Formel

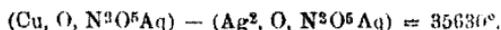
$$R = 82 (450 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b))$$

berechnet. Die speciellen Resultate der drei Versuche sind die folgenden:

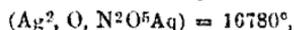


No.	T	t_a	t_b	t_c	R
812	19 ^o ,1	19 ^o ,102	18 ^o ,730	20 ^o ,140	35616 ^o
813	19,1	19,170	18,570	20,100	35808
814	19,1	19,135	19,085	20,330	35456

Das Mittel dieser drei Messungen ist demnach 35630^o; der chemische Process ist



Da nun das erste Glied nach meinen oben mitgetheilten Messungen 52410^o beträgt, erhalten wir



d. h. die Wärmetönung bei der Bildung einer wässrigen Lösung von Silbernitrat aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Salpetersäure beträgt für jede 2 Atome Metall 16780^o.

Die Neutralisationswärme des Silberoxyds ist für Schwefelsäure und für Salpetersäure nach meinen publizierten Versuchen

$$(\text{Ag}^2\text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 14490^{\circ}$$

$$(\text{Ag}^2\text{O}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) = 10880;$$

wird nun letztere Grösse von der oben gefundenen Bildungswärme des Nitrats abgezogen, so resultirt die Bildungswärme des Silberoxyds

$$(\text{Ag}^2, \text{O}) = 5900^{\circ},$$

sie ist demnach sehr gering, besonders wenn man erwägt, dass der Sauerstoff als gasförmiger Körper durch Condensation Wärme abgeben muss.

15. Die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodsilbers lässt sich nun mittelst der oben gefundenen Bildungswärme des Silbernitrats und aus der Wärmetönung berechnen, welche bei der Zersetzung einer Lösung von Silbernitrat mittelst Chlor-, Brom- oder Jodkalium stattfinden. Zu diesem Zwecke wurde eine Silbernitratlösung von der Concentration $\text{AgNO}_3 + 400\text{H}_2\text{O}$ mittelst Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodkalium, deren Concentration die doppelte, z. B. $\text{KCl} + 200\text{H}_2\text{O}$ war, niedergeschlagen. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{12}$ Aequivalent der Lösungen benutzt; der obere Behälter enthielt demnach $\frac{1}{12}$ Aeq. des Kaliumsalzes, gelöst in 300 Grm. Wasser, der untere das Silbersalz, gelöst in 600 Grm. Wasser. Die Versuche werden nach der Formel

$$R = 12(300(t_c - t_a) + 608(t_c - t_b))$$

berechnet.

($\text{AgNO}^3\text{Aq}, \text{KClAq}$)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
815	18 ^o ,0	18 ^o ,315	17 ^o ,980	19 ^o ,545	15840 ^o
816	18,0	18,150	17,800	19,365	15900

($\text{AgNO}^3\text{Aq}, \text{KBrAq}$)

817	18,0	18,190	17,855	19,820	20208
818	18,0	17,990	18,220	19,985	20052

No.	T	t _a	t _b	t _c	R
(AgNO ₃ Aq, KJAq)					
819	18,0	18,290	17,705	20,320	26376
820	18,0	18,095	17,935	20,420	26496

Die Wärmetönung bei der Zersetzung von 1 Molekül Silbernitrat in wässriger Lösung wird für

Chlorkalium	15870°
Bromkalium	20130
Jodkalium	26440.

Mit diesen Zahlen stimmen die von Hrn. Berthelot (Compt. rend. **77**, 308) gut überein; er fand nämlich bezugsweise 15670, 20300 und 26900°.

Die Berechnung der drei Haloidverbindungen des Silbers geschieht am einfachsten nach der Formel



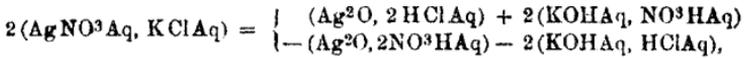
und ähnlich für die beiden anderen Fälle. Ich gebe die Berechnung unten in schematischer Form, indem ich die von mir publicirten Werthe der einzelnen Reactionen benutze.

Reaction.	Q = Cl	Q = Br	Q = J
2(AgNO ₃ Aq, KQAq)	31740°	40260°	52880°
(Ag ² , O, N ² O ⁵ Aq)	16780	16780	16780
2(K, QAq)	202340	180460	150040
	250860°	237500°	219700°
(K ² , O, N ² O ⁵ Aq)	192100	192100	192100
2(Ag, Q)	58760°	45400°	27600°

Das Resultat ist demnach

(Ag, Cl)	= 29380°
(Ag, Br)	= 22700
(Ag, J)	= 13800.

16. Die Wärmetönung bei der Reaction von Silberoxyd auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure lässt sich ebenfalls aus den oben No. 815—820 gefundenen Werthen berechnen, z. B.



und es wird dann, je nachdem man die gasförmigen Wasserstoffsäuren oder die wässrigen Lösungen derselben als reagirend annimmt:

$(\text{Ag}^2\text{O, 2HCl}) = 77220^\circ$	$(\text{Ag}^2\text{O, 2HClAq}) = 42580^\circ$
$(\text{Ag}^2\text{O, 2HBr}) = 90980$	$(\text{Ag}^2\text{O, 2HBrAq}) = 51100$
$(\text{Ag}^2\text{O, 2HJ}) = 102140$	$(\text{Ag}^2\text{O, 2HJAq}) = 63720.$

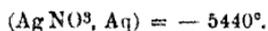
Für die Reaction der wässrigen Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd habe ich früher (Pogg. Ann. 143, 530) durch Zersetzung des Silbernitrats mittelst Chlorwasserstoffsäure den Werth 42380° gefunden, der mit dem hier erhaltenen 42580° gut übereinstimmt; dagegen ist die Bestimmung von Favre und Silbermann 45913° (Ann. ch. phys. [3] 37, 449) bedeutend zu hoch; die Zahlen für die wässrige Brom- und Jodwasserstoffsäure, l. c. 453 und 455, bezugsweise 51133 und 63986°, stimmen dagegen völlig mit meinen Messungen überein.

Sehr bedeutend ist aber der Unterschied zwischen den älteren und meinen Bestimmungen der Bildungswärme der Silberoxyd- und der Haloidverbindungen des Silbers. Während ich für die Reaction (Ag^2, O) den Werth 5900° gefunden habe, berechneten Favre und Silbermann, l. c. 443, den Werth 12226° oder etwa das Doppelte. Die Ursache dieser Differenz ist von complicirter Art; für die Zersetzung des Silbernitrats durch Kupfer fanden sie 32174°, während ich 35630°; für die Oxydationswärme des Kupfers fanden sie 43770°, während ich 37160°; ich habe oben die Ursache dieses Fehlers nachgewiesen; für die Neutralisationswärme des Kupferoxyds und des Silberoxyds für Salpetersäure, bezugsweise 12800 und 12412°, während ich 15250 und 10880° gefunden habe; ich habe früher als die Ursache dieser Differenz die fehlerhafte Bestimmung der Neutrali-

sationswärme des Kalihydrats angegeben. Alle diese Zahlen influiren auf's Resultat und bringen die besprochene Differenz hervor. Freilich fanden die genannten Forscher die Bildungswärme des Silberoxyds durch Zersetzung in der Hitze den Werth 4930°, verwarfen aber, l. c. 443, den Werth als wenig zuverlässig. Dieser Werth nähert sich aber dem von mir oben bestimmten 5900° sehr, und stimmt auch gut mit einer von mir vor 23 Jahren gemachten Bestimmung derselben Grösse durch Zersetzung des Silberoxyds in der Hitze, indem ich in 3 Versuchen von 7 bis 12 Gramm Silberoxyd im Calorimeter zersetzte, wodurch ich den Werth 5060° erhielt. Es darf demnach wohl der von mir jetzt gefundene Werth 5900° als sich der Wahrheit sehr nähernd betrachtet werden.

Dass bei dieser grossen Differenz in der für die Berechnungen benutzten Bildungswärme des Silberoxyds auch grosse Differenzen zwischen der von Favre und Silbermann und mir gefundenen Bildungswärme der Haloidverbindungen des Silbers sich herausstellen müssen, ist leicht verständlich; während ich oben für Chlor-, Brom- und Jodsilber, bezugsweise 29380, 22700 und 13800°, gefunden habe, fanden die genannten Forscher, l. c. 485, die Werthe 34800, 25618 und 18651°, die auch von anderen Differenzen, z. B. in der Bildungswärme der Wasserstoffsäuren beeinflusst werden.

17. Die Bildungswärme des Silbernitrats und des Silbersulphats lässt sich in bekannter Weise berechnen. Ausser den schon mitgetheilten Grössen ist Kenntniss zur Lösungswärme der beiden Salze nöthig für die Berechnung; diejenige des Nitrats kann leicht durch Auflösen des Salzes in Wasser bestimmt werden; sie beträgt nach meinen Untersuchungen



Diejenige des Sulphats wird dagegen am genauesten durch Zersetzung äquivalenter Lösungen von Silbernitrat und eines löslichen Sulphats bestimmt; eine directe Bestimmung durch Auflösen des Silbersulphats in Wasser ist

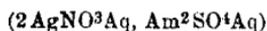
nicht zweckmässig wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes. Es wurden äquivalente Mengen der Lösungen $\text{AgNO}_3 + 100\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Am}_2\text{SO}_2 + 200\text{H}_2\text{O}$ vermischt, und die Wärmetönung gemessen. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Mol. Silbersalz benutzt; die Wassermenge jeder der beiden benutzten Flüssigkeiten war demnach 450 Grm., und es berechnet sich die Wärmetönung durch die Formel

$$r = 450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b).$$

Ein Theil des gebildeten Silbersulphats bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst, seine Menge wird durch die Analyse bestimmt, indem dasjenige Gewicht der entstandenen Flüssigkeit bestimmt wurde, welches 20 Grm. einer Chlornatriumlösung von der Concentration $\text{NaCl} + 100\text{H}_2\text{O}$ entspricht; dieses Gewicht ist in der Tafel mit n bezeichnet. Da das Totalgewicht der beiden Flüssigkeiten im Calorimeter 959 Grm. ist; ferner dasjenige eines Moleküls Silbersulphat 312 und dasjenige eines Moleküls Chlornatriumlösung 1858,5, so findet man diejenige Menge Silbersulphat, welche in den gemischten Flüssigkeiten noch gelöst bleibt, als Bruchtheil eines Moleküls ausgedrückt, durch die Formel

$$\frac{(959 - 812x) 20}{n \cdot 3717} = x, \text{ oder } x = \frac{959}{312 + 185,85 \cdot n}.$$

Der Werth ist in der Tafel angegeben.



No.	T	t_a	t_b	t_c	n	x	r
821	18°,3	18°,330	17°,950	18°,590	140,68 Grm.	0,0362	409°
822	18,3	18,260	18,255	18,700	139,43 „	0,0366	402

Da für jeden Versuch $\frac{1}{8}$ Mol. Ammonsulphat benutzt wurde, ist die ganze sich bildende Silbersulphatmenge ebenfalls $\frac{1}{8}$ Mol., während $(\frac{1}{8} - x)$ Mol. sich aus der Lösung ausgeschieden haben. Wird nun r mit $0,125 - x$ dividirt, dann resultirt für 1 Mol. präcipitirtes Silbersulphat

eine Wärmeentwicklung von 4606 und 4547°, im Mittel 4580°.

Die doppelte Zersetzung des Silbernitrats und Ammonsulphats würde, wenn alles gelöst bliebe, nach meinen publicirten Werthen der vier fungirenden Neutralisationen (Pogg. Ann. 143, 529) eine Wärmetönung von + 100° geben. Es entspricht demnach der Lösungswärme des Silbersulphats die Differenz zwischen 4580° und 100°, d. h.

$$(\text{Ag}^2\text{SO}_4, \text{Aq}) = - 4480^\circ.$$

In der oben beim Blei (XIX, 2) besprochenen Art wird nun leicht die Wärmemenge berechnet, welche der Bildung des Silbernitrats und des Silbersulphats aus Metall, Sauerstoff und den Radikalen SO_2 oder N_2O_4 entspricht.

Es wird nämlich

$$(\text{Ag}, \text{O}, \text{NO}) = 30730^\circ$$

$$(\text{Ag}^2, \text{O}^2, \text{SO}^2) = 96200.$$

18. Die erreichten Zahlenwerthe lassen sich folgendermaassen zusammenfassen, indem $\text{Ag} = 108$ und die Temperatur wie gewöhnlich etwa 18° ist.

Wärmetönung bei der Bildung des Oxyduls, der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, des Nitrats und Sulphats des Silbers:

Reaction.	Wärmetönung.
(Ag^2, O)	5900°
(Ag, Cl)	29380
(Ag, Br)	22700
(Ag, J)	13800
$(\text{Ag}, \text{O}, \text{NO}^2)$	31730
$(\text{Ag}^2, \text{O}^2, \text{SO}^2)$	96200

Lösungswärme, Neutralisationswärme und Bildungswärme des Nitrats und des Sulphats in wässriger Lösung.

Reaction.	Wärmetönung.
(AgNO ³ , Aq)	— 5400°
(Ag ² SO ⁴ , Aq)	— 4480
(Ag ² O, N ² O ⁶ Aq)	+ 10880
(Ag ² O, SO ³ Aq)	14490
(Ag ² , O, N ² O ⁵ Aq)	16780
(Ag ² , O, SO ³ Aq)	20390

Wärmetönung bei der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Silberoxydul.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(Ag ² O, 2HCl)	77220°	(Ag ² O, 2HClAq)	42580°
(Ag ² O, 2HBr)	90980	(Ag ² O, 2HBrAq)	51100
(Ag ² O, 2HJ)	102140	(Ag ² O, 2HJAq)	63720

Es ist wohl kaum nothwendig anzudeuten, dass ich, wenn die Publikation meiner Untersuchung über die Metalle beendet ist, sämmtliche für die verschiedenen Metalle erreichten Resultate von allgemeinem Gesichtspunkte vergleichend betrachten werde, während ich mich in den vorliegenden Abschnitten mehr auf eine Beschreibung der Details der Untersuchung beschränkt habe.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1875.

Ueber die Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen;

von

Dr. L. F. Nilson.¹⁾

Schon ist beinahe ein halbes Jahrhundert verflossen, dass Berzelius die Schwefelverbindungen des Arsens und deren Salze zum Gegenstande seiner Untersuchungen machte. Die Resultate dieser Untersuchungen legte er in einer Arbeit nieder²⁾, womit er das Vorhandensein der ganzen grossen Klasse von Salzen erwies, die er Schwefelsalze nannte, da sie mit Schwefel als Amphid den vorher bekannten Sauerstoffsalzen vollkommen analog waren. Diese Untersuchungen bezweckten, die Existenz und den allgemeinen Charakter genannter Salze darzulegen, so dass die detaillirten Angaben nur deshalb beigefügt sind, um als die nöthigen Belege für die Richtigkeit der gewonnenen allgemeinen Resultate zu dienen. Berzelius³⁾ sagt selbst, „er habe damals viele von den 120 Schwefelsalzen, die er zum Gegenstand seiner Behandlung gemacht, nur äusserst flüchtig untersucht, weil die Detailkenntniss dieser Körper viel weniger interessire als die Kenntniss dieser Körper im Allgemeinen.“ Ausser den Salzen der von Alters her bekannten sulfarsenigen Säure, wurden auch solche der zu diesem Zeitpunkte entdeckten höchsten Schwefelungsstufe des Arsens, der Sulfarsensäure, untersucht; weiter glaubt er Gründe zu haben, das Dasein von sogenannten untersulfarsenigen Salzen annehmen zu dürfen, in welchen das schon von den Alten gekannte Realgar den Platz des Sulfids einnähme, und ausserdem bereicherte die Untersuchung die Wissenschaft noch mit zwei bis dahin unbe-

1) Aus Swenska Wetenskapsakademiens handlingar Bd. 10, No. 2 vom Verf. in Uebersetzung mitgetheilt. (D. Red.)

2) Swenska Wetenskapsakademiens handlingar 1821, S. 60 und 1825, S. 232.

3) Ärsberüttesse 1826, S. 193.

kannten Schwefelverbindungen des Arsens: $\text{As}_6\text{S}^1)$ und AsS_{18} . Diese haben wegen ihrer ungewöhnlichen Zusammensetzungsart die Aufmerksamkeit auf sich gezogen und man hat sie mit einem gewissen Misstrauen betrachtet, welches Kühn veranlasste, eine Untersuchung über die Frage, ob sie überhaupt existiren oder nicht, anzustellen.

Seine Antwort fiel verneinend aus, aber aus Gründen, die weiter unten mitgetheilt werden sollen, dürfte man seiner Untersuchung, die ausserdem noch ein drittes Schwefelarsen ohne entsprechende Sauerstoffverbindung AsS_{10} herbeiführte, das Recht zu einem entscheidenden Votum in dieser Sache nicht beimessen können. Was dagegen die unterschwefeligen Salze betrifft, so dürfte man mit Recht behaupten können, dass Berzelius kaum zureichende Belege für die Annahme beigebracht hat, dass das Arsenbisulfür als Sulfid auftreten kann, unwahrscheinlich schon dadurch, dass er zeigt, dass dasselbe bei der Behandlung mit Schwefelkalium unter Abscheidung von schwarzem Schwefelarsen As_6S zerfalle. Zu zwei anderen Reactionen, wobei gleichfalls untersulfarsenige Salze gebildet werden sollten, dürfte ebenfalls dieselbe Anmerkung gemacht werden: wenigstens hat er keine analytische Data beigelegt, welche ihre Entstehung beim Concentriren der Lösungen der sulfarsenigen Alkalien und bei der Lösung der sulfarsenigen Säure in kochender concentrirter Sodalösung bestätigen. Die Salze der sulfarsenigen Säure und Sulfarsensäure hat er zwar studirt, doch, wie oben erwähnt, ganz oberflächlich, und von der grossen Anzahl, die er dargestellt hat, ist nur ein verschwindend kleiner Theil analytisch untersucht. Cloëz hat ausserdem durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf arsensaures Kali ein ganz anderes Product erhalten als Berzelius, welches erwähnt zu werden verdient, weil der letztgenannte vor-

1) Die hier angewandte Bezeichnungsweise bezieht sich auf die Wasserformel HO mit $\text{H} = 1$. Bei Berechnung der Analysen sind die in der Anleit. z. quant. ch. Analyse von Fresenius 5. Aufl. vorkommenden Äquivalentzahlen benutzt worden.

zugswise diese Methode benutzt zu haben scheint, um Salze der Sulfarsensäure zu erhalten.

Der unerörterte Zustand, worin also verschiedene Fragen, die Schwefelverbindungen des Arsens und ihre Salze betreffend, sich befanden, hat mich veranlasst, zu versuchen, diesem Mangel abzuhelpfen. Die Resultate der Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, werde ich nun auseinandersetzen und hierbei, so weit es möglich ist, der Ordnung folgen, dass jede Schwefelverbindung besonders behandelt wird, und mache ich den Anfang mit

I. Arsenbisulfür AsS_2 .

Die mehrfachen Benennungen, — Arsenbisulfid, Arsensulfid, Arsensubsulfür, untersulfarsenige Säure etc. — welche man diesem in der Natur als das Mineral Realgar vorkommenden Schwefelarsen zugetheilt hat, deuten an, dass man keineswegs über die Erklärung seiner Natur eingig gewesen ist. So deutet ja der zuletzt angeführte Name der angenommenen Nomenclatur gemäss an, dass dasselbe elektronegativer Art sei, eine Eigenschaft, welche wieder gelängnet wird, wenn man dasselbe Subulfür nennt, denn dadurch wird demselben eine indifferente Natur beigelegt.

Um dasselbe künstlich darzustellen, sind mehrere Wege angegeben. Berzelius¹⁾ erhielt es einestheils durch Zusammenschmelzung der Elemente in geeigneten Gewichtsverhältnissen, anderntheils durch Erhitzen von arseniger Säure mit Schwefel in einem gewöhlichen Destillationsgefässe und in einer Menge, welche von der Reactionsformel $2\text{AsO}_3 + 7\text{S}^2) = 2\text{AsS}_2 + 3\text{SO}_2$ angegeben wird, wobei folglich ein Theil des Schwefels als Reductionsmittel dient und Arsenbisulfür als Rückstand bleibt, welches „durch Destillation vollkommen rein erhalten wird“. Um nach dieser Methode die Verbindung zu erhalten,

1) Lehrb. d. Chemie 5. Aufl. Bd. 2, S. 268.

2) A. a. O. steht 5S, offenbar ein Druckfehler.

wurde arsenige Säure und Schwefel in Gewichtsverhältnissen, welche durch oben angeführte Formel angegeben sind, zusammengerieben, und die Mischung zuerst in einem Glaskolben, dann in einer mit Thon überzogenen Retorte in Lühme's Ofen erhitzt, wobei man ein völlig amorphes, glasartiges, rubinrothes Destillat erhielt, ohne Rückstand in Kalilauge löslich. Schon dadurch zeigte es sich, dass das Destillat kein Arsenbisulfür enthalten konnte; eine quantitative Bestimmung fiel so aus, dass:

0,6322 Grm. nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 1,9775 Grm. schwefelsauren Baryt gab, einem Schwefelgehalt von 0,2715 Grm. oder 42,94 pCt. entsprechend.

Diese hohe Zahl wird dadurch erklärt, dass bei den oben angeführten, in sehr grossem Maassstabe unternommenen Versuche eine bedeutende Menge arseniger Säure verflüchtigt wurde, ohne auf den Schwefel einwirken zu können.

Dieses schwefelreiche Produkt wurde dann mit einer zur Bildung von Bisulfür geeigneten Menge arseniger Säure zusammengerieben und die Mischung von Neuem in Lühme's Ofen destillirt. Das Produkt zeigte, auch nach erneuerter Destillation, in einer Atmosphäre von Kohlensäure ganz dasselbe Aussehen, als das vorher erhaltene; sogar sehr dicke Stücke waren vollkommen durchsichtig, von allerklarster rubinrother Farbe, hart, spröde, schwerflüchtig, so dass es schon im Retortenhalse erstarrte, aber es löste sich nur theilweise in Kalilauge, dabei einen braunen, amorphen Rückstand absetzend. Eine Bestimmung seines Schwefelgehaltes gab folgendes Resultat:

0,7085 Grm. in oben genannter Weise behandelt lieferte 1,94 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2664 Grm. Schwefel oder 37,60 pCt. der abgewogenen Menge, ein Schwefelgehalt, der zwischen Bisulfid und Trisulfid liegt, deren Formel AsS_2 und AsS_3 , respective 29,91 und 39,02 pCt. erfordern.

Bekanntlich hat Hausmann¹⁾ gefunden, dass auch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 198 (1850).

eine geringe Einmischung sulfarseniger Säure hinreicht, um das Arsenbisulfür daran zu hindern, seiner entschiedenen Krystallisationstendenz zu folgen. Das Produkt war ein solches rubinrothes Arsenikglas, und da mehrere Versuche, die auf die von Berzelius angegebene Weise ausgeführt wurden, nur solche glasige Produkte gaben, bald von rubinrother, bald von dunklerer Farbe¹⁾, deren Schwefelhalt niemals geringer, aber oft grösser als 36 pCt. war, so würde ich die Hoffnung aufgegeben haben, auf diesem Wege ein reines Bisulfür zu gewinnen, zumal da er an einer anderen Stelle²⁾ angiebt, er habe dasselbe durch Erhitzen von arseniger Säure und Schwefel mit Kohlenpulver vermischt bekommen, wenn meine Aufmerksamkeit nicht darauf gerichtet worden wäre, dass bei mehreren der angestellten Versuche, wenn die Hitze im Retortenhalse nicht zu stark war, ein rothgelbes, krystallinisches Product dort in blättrigen Aggregaten gebildet wurde, welches unter dem Mikroskope oft sehr schön ausgebildete, glänzende Krystalle von prismatischer Gestalt mit Pyramidenflächen derselben Ordnung, von Prisma und Pyramide zweiter Ordnung nebst der basischen Fläche abgestumpft, zeigten. Mit Alkalilauge behandelt hinterliess es einen schwarzbraunen, unlöslichen, amorphen Rückstand und bestand es also aus Arsenbisulfür, was auch von der Krystallform, die sich gar zu wohl mit derjenigen, welche dem natürlichen Realgar eigenthümlich ist, in Uebereinstimmung bringen liess, nicht widersprochen wurde.

Dies veranlasste mich, Versuche in kleinerem Maassstabe und in der Weise anzustellen, dass kein Bestandtheil der Mischung, weder die arsenige Säure noch der Schwefel, sich verflüchtigte; ohne auf den anderen eingewirkt zu haben und so, dass die Luft vollkommen ausgeschlossen war, was alles in einem gewöhnlichen Destil-

1) Bei einer Destillation wurde ein ganz schwarzer, spiegelnder, glasartiger Retortenrückstand erhalten, der in sehr dünnen Splitterchen mit braunrother Farbe durchscheinend und aus 37,79 pCt. Schwefel und 62,09 pCt. Arsen zusammengesetzt war.

2) Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1825, S. 297.

lationsgefässe schwerlich auszuführen wäre. Zu diesem Zwecke wurde ein schwerflüssiges Glasrohr von geeignetem Caliber an mehreren Stellen ausgezogen, so dass eine Anzahl Kugeln mit Verengungen dazwischen gebildet wurden. An dem einen Ende des Rohres wurden 3,95 Grm. arsenige Säure vorher mit 2,234 Grm. sehr fein gepulvertem Schwefel eingelegt, dann wurde die Luft durch einen Strom trockner Kohlensäure ausgetrieben, den ich nachher während der ganzen Zeit der Erhitzung sehr langsam durch das Rohr streichen liess. Den Gasstrom abwechselnd von dem einen oder dem anderen Ende des Rohres leitend, konnte man nun die Bestandtheile der schmelzenden Masse zwingen, auf einander ohne oder wenigstens mit einem verschwindend kleinen Verlust einzuwirken. Die ganze Operation hindurch entwickelte sich schweflige Säure. Anfänglich war die Masse sehr strengflüssig und schwerflüchtig, in starrer Form glasartig, rubinroth, durchscheinend, geschmolzen schwarz bis schwarzbraun, gasförmig sah sie wie Chlorgas aus. Nach und nach wurde sie leichter schmelzbar und nahm in der Flamme einer Bunsen'schen Lampe ziemlich leicht Gasform an. Diese Veränderung war von einer anderen begleitet: anstatt glasartig und amorph wurde die Masse beim Erstarren nämlich immer mehr grobkrystallinisch und die Farbe beinahe zinnoberroth. Doch konnte man nicht die ganze Materie vollständig zu einer solchen Veränderung bringen, obwohl das Erhitzen ungefähr sieben Stunden dauerte, wobei die Masse ungefähr 25 Mal von der einen Kugel in die andere destillirt wurde. Indessen erhielt man den unvergleichbar grössten Theil in dieser krystallinischen Gestalt, und da dieser weit leichter schmelzbar und flüchtig war, als die glasartige, so war es nicht schwierig, beide ziemlich genau von einander zu trennen. Die krystallinische Verbindung zeigte mit Kalilauge das charakteristische Verhalten des Arsenbisulfüres durch den dabei zurückbleibenden, schwarzen amorphen, unlöslichen Rückstand, und schon das Aussehen legte an den Tag, dass jene Verbindung sich gebildet hatte. Mit einer

sehr schönen und grobkristallinischen Probe wurden folgende quantitative Versuche angestellt:

0,5105 Grm. wurden mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die noch schwach saure Lösung mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag wog 1,0795 Grm. = 0,1483 Grm. Schwefel; das Filtrat wurde vom überschüssigen Chlorbaryum mit Schwefelsäure und von Salpetersäure durch Abdampfen bis zur Trockenheit im Wasserbade befreit, dann das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt, welche bei 105° getrocknet 0,8965 Grm. = 0,354 Grm. Arsen wog. Oder procentisch

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel AsS ₂ .	
Schwefel	29,05	32	29,91
Arsen	69,34	75	70,09
	98,39	107	100,00

Das Produkt war also fast reines Arsenbisulfür. Der Verlust bei der Analyse wird durch einen kleinen Gehalt arseniger Säure erklärt, die noch nicht durch den Schwefel zersetzt worden war.

Aus diesem Versuche geht indessen einleuchtend hervor, dass die von Berzelius angegebene Methode der Darstellung des Arsenbisulfürs ihre hinlängliche Berechtigung hat, mag es auch sein, dass sie nicht im Grossen anwendbar ist oder von praktischer Bedeutung werden kann, denn dazu fehlt ihr ein wesentlicher Vortheil, den eine andere Darstellungsweise besitzt: leicht und schnell ausführbar zu sein.

Bei den Destillationsversuchen, die oben angeführt sind, sah man ein paar Mal in den Verengerungen des Glasrohres einen schwärzlichen Absatz, eine Erscheinung, die andeuten könnte, dass Arsen reducirt worden wäre und als Metallspiegel sich abgesetzt hätte. In Folge des gelben eingemischten Sublimats konnte es doch schwerlich, nicht einmal mit einem Scheine von Wahrheit, entschieden werden, ob dies wirklich der Fall war, und es war mir um so viel mehr zweifelhaft, als es Fournet¹⁾ unter ganz denselben Umständen, die sich hier vorfanden, d. i. beim

¹⁾ Dies Journ. 2, 267.

Zusammenschmelzen von Realgar und arseniger Säure nicht gelungen ist, reducirtes Metall zu erhalten. Die Beobachtung des soeben genannten metallspiegelähnlichen Absatzes veranlasste mich, seinen Versuch zu wiederholen. Derselbe wurde unter ganz ähnlichen Umständen als der obige zur Darstellung von Arsenbisulfür aus arseniger Säure und Schwefel ausgeführt. In's Rohr wurden fein zusammengeriebene arsenige Säure und Schwefel eingebracht, im Gewichtsverhältnisse mit der Formel $3\text{AsS}_2 + 4\text{AsO}_3 = 7\text{As} + 6\text{SO}_2$ übereinstimmend. Beim Erhitzen, wodurch die Mischung von der einen in die andere Kugel getrieben wurde und wobei sich stets schweflige Säure entwickelte, zeigte sich bald ein schwarzer unverkennbarer Arsenspiegel und es dauerte nicht lange, als dem blossen Auge deutliche Krystalle von metallischem Arsen in den am wenigsten erhitzten Theilen des Rohrs sich abzusetzen anfangen, leicht erkennbar an der eigenthümlichen Farbe. Bei den beiden Versuchen, welche angestellt wurden, zersprangen jedoch die Rohre; die Destillation konnte deshalb nicht so andauernd fortgesetzt werden, bis eine beträchtlichere Quantität Arsen sich ausgeschieden hätte; doch wurde etwa so viel gewonnen, dass die Reaction vollkommen bewiesen war. Die gebildeten Krystalle zeigten bei Vergrösserung die reine Farbe und die glänzenden Flächen des Arsens und waren schön ausgebildet.

Die Einwirkung also, welche die Verbindungen des Arsens mit Schwefel und Sauerstoff — man kann hier im Allgemeinen sprechen, denn es ist wahrscheinlich gleichgültig, welche Verbindungen man wählt, nur dass sie in geeigneten Verhältnissen gemischt werden — auf einander ausüben, stimmt vollkommen mit derjenigen überein, welche die entsprechenden Verbindungen des Bleies untereinander zeigen, eine Einwirkung, die man so vortheilhaft benutzt hat bei der metallurgischen Darstellung dieses Metalls. Es liegt jedoch auf der Hand, dass die Reduction von metallischem Arsen, welche oben erwähnt ist, keine praktische Bedeutung erhalten kann.

Wie schon erwähnt, wurde schweflige Säure bei den

Destillationsversuchen mit arseniger Säure und Schwefel oder Arsenbisulfür die ganze Zeit der Erhitzung hindurch entwickelt. Eine solche Erscheinung schien mir das Vorhandensein von Oxysulfüren des Arsens darzulegen, die nur ein anhaltendes Erhitzen durch die Oxydation des Schwefels zum Zerfallen bringen könnte. Aber schon die Darstellungsweise legte ein Hinderniss in den Weg, solche Verbindungen von bestimmter atomistischer Zusammensetzung hervorzubringen. Schon Fournet¹⁾ glaubte Gründe zu haben, das Vorhandensein eines solchen Oxysulfürs anzunehmen. Beim Rösten von gemischtem Eisen- und Arsenkiese erhielt er nämlich ausser anderen Produkten einen durch seine orangegelbe Farbe und vollkommene Durchsichtigkeit ausgezeichneten Körper, von welchem nach erneuerter Destillation in der Retorte als Rückstand eine Gummigutta ähnliche Masse ohne Spuren von freier arseniger Säure blieb, die er geneigt ist, für eine Oxysulfür anzusehen. Da die Verbindung aber bei Behandlung mit Wasser ihren Zusammenhang verlor, arsenige Säure ausgezogen wurde und ein gelbes Pulver ungelöst blieb, so glaubte er, dass dieser Körper nicht genug beständige Eigenschaften darböte, um als Verbindung betrachtet werden zu können. Auch Hausmann²⁾ scheint es unentschieden zu lassen, ob eine solche Verbindung existire. Er giebt an, dass arsenige Säure in beiden Modificationen in der Hitze Schwefelarsen aufnehme und sagt dabei, dieses dürfte als eine Mischung der beiden Verbindungen angesehen werden, aber weiter unten erwähnt er deutlich eines Arsenikglases „als eine Verbindung von arseniger Säure mit Schwefelarsen“.

Um über diese Frage etwa Aufschluss zu erhalten, wurden diejenigen Produkte, die man bei den oben angegebenen Destillationsversuchen nebst Arsen und Arsenbisulfür erhielt, quantitativ analysirt. Bei den Versuchen, das Metall aus arseniger Säure und Bisulfür darzustellen,

1) Dies Journ. 2, 268.

2) Ann. Chem. Pharm. 74, 199.

wurden ziemlich leicht schmelzbare, undurchsichtige, ganz amorphe, harte, glasartige, carneolfärbige Produkte erzeugt. Davon wurden zwei Proben analytisch untersucht; die erste wurde genommen zu einer Zeit, wo die Destillation ungefähr halb so lange gedauert hatte, als da, wo die zweite genommen wurde; im letzten Falle hatten sich schon deutliche Arsenkrystalle abgesetzt.

- 1) 0,51 Grm. gab, nach vorhergegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure, 0,9445 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1297 Grm. Schwefel und 0,9315 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,3677 Grm. Arsen, oder auf 100 Theilen 25,43 Schwefel und 72,10 Arsen.
- 2) 0,497 Grm. lieferte ebenso 0,809 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1111 Grm. Schwefel, und 0,94 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,371 Grm. Arsen oder 22,35 pCt. Schwefel und 74,69 pCt. Arsen.

Die so erhaltenen Zahlen geben bei einer Vergleichung mit der Zusammensetzung des Arsenbisulfürs an, dass der Schwefelgehalt vermindert, der Arsengehalt dagegen mit der Dauer der Destillation vergrössert wird. Die vorhandene Menge arseniger Säure scheint in beiden Fällen ungefähr gleich gross gewesen zu sein, da der Sauerstoffgehalt oder der Verlust bei den Analysen nicht mehr als bis um 0,5 pCt. variirt. Wenn man auch nicht berechtigt sein dürfte zu behaupten, dass die Sauerstoff- und Schwefelverbindung dieser glasartigen Produkte chemisch verbunden wären, so wird doch hierdurch wenigstens Hausmann's¹⁾ Vermuthung bestätigt, dass eine geringe Einmischung arseniger Säure genügt, um Arsenbisulfür zu verhindern, krystallinische Gestalt anzunehmen, ein Verhältniss, das, wie oben schon erwähnt, auch die Folge ist von eingemischter sulfarseniger Säure.

Das rubinrothe Glas, welches neben Arsenbisulfür erhalten wurde bei Darstellung von diesem aus arseniger Säure und Schwefel in der Hitze, konnte man, Hausmann's²⁾ Angaben in dieser Richtung nach, sicher als eine

1) Ann. Chem. Pharm. 74, 198.

2) Daselbst.

zusammengeschmolzene Mischung von Arsenbi- und trisulfür betrachten. Aber weil er die Frage unentschieden gelassen, ob ein solches rothes Arsenikglas zugleich arsenige Säure enthält, wenn es unter solchen Umständen gebildet ist, dass sie darin vorkommen könnte, so glaubte ich dieses Produkt analytisch untersuchen zu dürfen, in welches arsenige Säure, wie aus der Darstellungsart einleuchtend hervorgeht, gar wohl eingehen könnte.

0,2815 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt, gaben 0,71 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0975 Grm. Schwefel; aus dem Filtrat erhielt man nach Entfernung des Barytüberschusses eine Fällung von arsensaurer Ammon-Magnesia, welche bei 105° getrocknet 0,4685 Grm. wog = 0,1849 Grm. Arsen. Das Glas enthielt folglich in 100 Theilen

Schwefel	34,64
Arsen	65,68
	100,32

also keine arsenige Säure.

Vermuthlich war ein geringer Antheil davon mit dem Kohlensäurestrom beim Versuche weggerissen worden, ohne also auf die geringe Menge Arsenikglas, welches in krytallisiertes Arsenbisulfür nicht verwandelt werden konnte, einwirken zu können. Von ungefähr 6 Grm. arseniger Säure und Schwefel, einer Menge, die, wie schon oben erwähnt, angewandt, resultirte nur das Arsenikglas, welches zur Analyse benutzt wurde.

Oben ist bemerkt, dass es mit Schwierigkeiten verbunden war, eine etwas grössere Menge von Arsenbisulfür durch Erhitzen von arseniger Säure mit Schwefel zu bereiten. Bei den Versuchen, welche in einem gewöhnlichen Destillationsgefässe angestellt wurden, erhielt ich rubinrothe Arsenikgläser durch Schmelzen mit Arsen, welche zur Darstellung von Bisulfür benutzt wurden. Hierbei wurde eine bedeutende Wärmemenge frei gemacht, die Masse weit leichter schmelzbar und flüchtiger als vorher. Nach dem Erkalten hatte sie sich in zwei wohl begrenzte Schichten getheilt, die obere gelbroth, krystallinisch a, die untere rubinroth, amorph b, welche ohne Schwierigkeit durch mechanische Mittel sich von einander trennen

liessen. Das krystallinische wurde einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei man nach dem Erkalten einen glasartigen, leberbraunen, undurchsichtigen Retortenrückstand e erhielt, der von einigen rubinrothen Adern durchzogen war. Der Schwefelgehalt dieser mit a, b, c bezeichneten Produkte wurde bestimmt, wobei

0,548 Grm. von a 1,1545 Grm. schwefelsauren Baryt gaben, 0,1585 Grm. oder 28,92 pCt. Schwefel entsprechend;

0,516 Grm. von b 1,443 Grm. schwefelsauren Baryt gaben, 0,1982 Grm. oder 38,37 pCt. Schwefel entsprechend;

0,4358 Grm. von c 1,169 Grm. schwefelsauren Baryt gaben, 0,1605 Grm. oder 36,83 pCt. Schwefel entsprechend;

alles nach vorhergegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure; desgleichen wurde der Arsengehalt in c bestimmt, wobei

0,4445 Grm. 0,7045 Grm. arsensaure Magnesia gaben, 0,2781 Grm. oder 62,56 pCt. Arsen entsprechend.

Es war folglich: a ein etwas zu schwefelarmes Arsenbisulfür, b ein von wenig Bisulfür verunreinigtes Arsentrisulfid, c ein mit einer grösseren Menge Bisulfür zusammengeschmolzenes Trisulfid. Dass das Arsenbisulfür weniger Schwefel als die Formel verlangt (29,91 pCt.) enthielt, konnte dadurch erklärt werden, dass die Luft bei der Destillation desselben nicht ausgeschlossen war, wodurch eine Einmischung arseniger Säure bewirkt werden konnte. Durch Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure glaubte ich diesen Uebelstand beseitigen zu können. Nach einem solchen Versuche ergab von dem Destillate:

- 1) 0,532 Grm., mit rauchender Salpetersäure oxydirt, 1,087 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1493 Grm. Schwefel.
- 2) 0,536 Grm., ebenso 0,95 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,375 Grm. Arsen, oder procentisch

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel AsS_2 .	
Arsen	69,96	75	70,09
Schwefel	28,04	32	29,91
	98,00	107	100,00

Der Schwefelgehalt war also noch geringer geworden

und der Grund dazu ist natürlich darin zu suchen, dass ein Theil des Schwefels, in völliger Uebereinstimmung mit dem oben Angeführten, mit vorhandenem Sauerstoff sich in schweflige Säure verwandelt hatte. Der Verlust bei der Analyse hatte natürlicherweise seinen Grund in dem anwesenden Sauerstoff, der sich auf diesem Wege nicht entfernen liess. Um das Bisulfür von dieser Verunreinigung zu befreien, entschloss ich mich, dasselbe mit Wasserstoffgas zu destilliren, von der Voraussetzung ausgehend, dass in diesem Falle nur die arsenige Säure zu Metall reducirt und dann das Bisulfür als leichter flüchtig abdestillirt werden könnte. Schon im Anfange dieser Operation fesselte das meine Aufmerksamkeit, dass das Destillat ein ganz neues Aussehen bekam. Es behielt nämlich nicht mehr seine krystallinische Gestalt bei, war durchsichtig, glasartig, sehr hart, beim Reiben sehr electricisch und beinahe wie das rothe Arsenikglas gefärbt. An der Luft aufbewahrt erlitt es eine Veränderung, die ungefähr derjenigen entspricht, welcher die glasartige arsenige Säure unterworfen ist; es wurde nämlich undurchsichtig von der Peripherie gegen das Centrum, gelblich, der Gummigutta sehr ähnlich. Im Retortenhalse war ein unbedeutender, schwarzer, metallglänzender Spiegel abgeschieden, von dem ich annahm, dass er in reducirter arseniger Säure seinen Ursprung hatte. Aber wie das veränderte Aussehen des Destillats erklären? Ohne Zweifel war auch eine Reaction zwischen dem Arsenbisulfür und dem Wasserstoff vorgegangen, obwohl es mir nirgends möglich war, eine Angabe über ein solches Verhalten zu finden. Ich wurde in meinem Glauben durch eine Angabe von H. Rose bestärkt, die ich hier unten erwähnen werde. Während des Versuchs zündete ich das abgeleitete Wasserstoffgas an und beobachtete freilich, dass es mit bläulicher Flamme brannte und dass dabei schweflige Säure gebildet wurde, glaubte aber, dass diese ihr Entstehen einer geringen Menge mit dem Strome fortgerissenen Schwefelarsens zu danken habe. Auch auf dem Porzellan, welches in die Flamme eingeführt wurde, setzten sich gelbe Flecke ab.

Indessen ging aus einer Analyse des Destillats hervor, dass dasselbe eine bedeutende Menge Schwefel hierbei verloren hatte, denn

0,4475 Grm. lieferten nur 0,863 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1185 Grm. oder 26,48 pCt. Schwefel, und

0,436 Grm. gaben 0,811 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,3201 Grm. oder 73,42 pCt. Arsen.¹⁾

Bei genauer Untersuchung des Destillationsapparates fand sich in den Theilen des mit der Vorlage mittelst eines Gypsputums verbundenen Retortenhalses, die in die Vorlage sich erstreckten, verschiedene ziemlich grosse Krystalle von der Form und dem Ansehen des Arsens. Es war also schon dadurch erwiesen, dass eine Reduction der Schwefelverbindung bei ihrem Glühen stattgefunden hatte. Um dies ganz unzweifelhaft zu machen, wiederholte ich den Versuch, dabei das bei oben erwähneter Destillation erhaltene schwefelarme Arsenbisulfür benutzend und die Reductionsretorte so hinstellend, dass nichts überdestillirte, sondern dass alles, was in den oberen Theilen der Retorte condensirt wurde, wieder zurückfloss, um unaufhörlich von Neuem gasförmige Gestalt anzunehmen und auf diese Weise eine Einwirkung von einem ruhigen, nicht zu schnellen Strome von Wasserstoffgas zu erleiden. Das entströmende Gas wurde von der Vorlage in eine Lösung von essigsauerm Bleioxyd hinabgeleitet, worin sogleich ein schwarzer Niederschlag präcipitirte und immer reicher wurde; auch roch das Gas deutlich nach Schwefelwasserstoff. In dem Retortenhalse schied sich auch, ganz wie im vorhergehenden Versuche, ein schwarzer, spiegelnder Körper von demselben Aussehen wie der Arsenspiegel ab, den man bei der Berzelius-Marsh'schen Arsenprobe erhält, und binnen Kurzem waren in den kälteren Theilen des Apparates grosse, ausgezeichnet schöne Arsenkrystalle abgeschieden, welche mit der diesem Me-

¹⁾ Daraus geht hervor, dass Arsenbisulfür auch durch Verlust von Schwefel, oder mit anderen Worten durch Einmischung von Arsen, seine Krystallisationstendenz verliert, ganz wie es der Fall ist durch eingemischte höhere Schwefelverbindung oder arsenige Säure.

talle eigenthümlichen Farbe und Glanz hervortreten, sobald man einen Punkt der Retortenseiten erhitzt, wobei die sie sonst bedeckende Schicht von Schwefelarsen gasförmige Gestalt annahm. Nach 4—5 Stunden war endlich nur Arsenmetall übrig und innerhalb dieser Zeit war in einer kleinen schwerflüssigen Reductionsretorte nicht weniger als ungefähr 10 Grm. Arsen reducirt, das, nach erneuerter Destillation mit Wasserstoff, auf Schwefel durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Lösung in Wasser und Versetzen mit Barytsalz geprobt wurde, wobei die Lösung, auch nach längerer Zeit, vollkommen klar blieb. Das auf diese Weise erhaltene Metall war folglich vollkommen schwefelfrei und die Reduction war vollständig vor sich gegangen.

Diese Versuche haben also die Reducirbarkeit des Schwefelarsens beim Erhitzen mit Wasserstoff völlig an den Tag gelegt. Ich habe Gelegenheit gehabt, durch Versuche mich davon zu überzeugen, dass auch die übrigen Schwefelverbindungen dieses Metalls unter denselben Umständen sich ebenso verhalten; doch wird das Trisulfid und besonders das Pentasulfid weit schwieriger als das Bisulfür reducirt. Es zeigte sich beim Untersuchen des schwarzen Niederschlages, den das abgeleitete Gas in Bleisalzlösung verursachte, dass hierbei nur Schwefelwasserstoff sich entwickelte, denn dasselbe enthielt nicht die geringsten Spuren von Arsen, wovon ich durch Arsenprobe nach dem Berzelius-Marsh'schen Verfahren mich überzeugte.

Wie soeben erwähnt, wurde ich in meiner Vermuthung, dass Wasserstoff ohne alle Einwirkung auf Schwefelarsen sei, durch eine Angabe von H. Rose bestärkt, welche zwar diese Frage nicht gerade betrifft, aber woraus man doch mit Fug und Recht eine solche Folgerung herleiten kann. Berzelius¹⁾ gab nämlich schon 1828 eine Methode an, wodurch alles Arsen ohne Verlust direct aus Schwefelarsen gewonnen werden konnte, und welche darin be-

1) Årsberättelse etc. 1828, S. 126.

stand, dass das Schwefelarsen mit kohlen saurem Natron zusammengerieben in einem geeigneten Glasrohre erhitzt wurde, durch welches er einen moderirten Strom trocknen Wasserstoffs leitete. Die Erklärung lautete so, dass auch das gebildete Sulfosalz zerfiel und Natriumsulphhydrat zurückblieb. Ueber diese Methode äussert sich Berzelius: „das Arsen kann auf diese Weise metallisch und an seinen Eigenschaften erkennbar aus nicht wägbaren Theilchen von Schwefelarsen hergestellt werden.“ Gegen diese Ansicht von der Zerlegung, welche bei dieser Reaction vorgeht, trat H. Rose¹⁾ 1853 auf. Nach angestellten Versuchen gelangt er zu der Ueberzeugung, dass „das Schwefelarsen AsS_3 , wenn es mit einem alkalischen Schwefelmetalle zu einem Schwefelsalze verbunden ist, durch's Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas nicht verändert wird. Denn in den alkalischen Schwefelsalzen des Arsens wird das Schwefelarsenik durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur nicht angegriffen. Wurde Schwefelarsenik AsS_3 mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlen saurem Kali und kohlen saurem Natron in einer Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas geschmolzen, so verflüchtigte sich nur der überschüssige Schwefel, aber keine Spur von Arsenik; das im letzten Falle abgeleitete Wasserstoffgas war so rein von Arsenik und Arsenik-Wasserstoffgas, dass, nachdem es angezündet worden, auf weissem Porzellan keine Arsenikflecke hervorgebracht werden konnten.“

Da mir dies bekannt war und da sonst keine Angaben über den fraglichen Gegenstand vorliegen, war ich zu der Ansicht geneigt, dass auch freies Schwefelarsen beim Erhitzen mit Wasserstoff unveränderlich sein würde und es war in Folge dieses Dafürhaltens, dass ich mir vornahm, erhaltenes sauerstoffhaltiges Arsenbisulfür von dieser Verunreinigung auf schon oben erwähnte Weise zu befreien. Da aber das Resultat dieses Verfahrens ein ganz unerwartetes und entgegengesetztes war, so veranlasste

¹⁾ Pogg. ³ n. 90, 567.

dieses mich zur Untersuchung, ob nicht H. Rose's von Berzelius' Ansicht abweichende Meinung, betreffend das Verhalten des Alkalisulfarsenats zum glühenden Wasserstoffgas, auf einem Irrthume beruhe. Mir schien es gar nicht unwahrscheinlicher, dass hierbei Natriumsulphydrat generirt wurde, als dass man nach Soubeiran¹⁾ durch Erhitzen von arsensaurem Natron mit Wasserstoffgas unter vollständiger Reduction des Arsens einen Rückstand von Natronhydrat erhalten soll.

In ein solches Rohr, welches Fresenius²⁾ zur Arsenprobe empfiehlt, wurde ein völlig unwägbares Theilchen eines Krystalls von Natriumsulfarsenat $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}_5 + 15\text{HO}$ hineingelegt, und nachdem die Luft mittelst des hindurch geleiteten Stromes von Wasserstoffgas verdrängt war, wurde das Rohr erhitzt, erst gelinde, um das Krystallwasser des Salzes auszutreiben, dann heftiger, wobei ein gelbes Sublimat (Schwefel?) sich verflüchtigte, welches aus dem Rohr ausgetrieben wurde, und der Rückstand von Neuem erhitzt, wobei in der Verengung des Rohres der allerdeutlichste Arsenspiegel sich zeigte, den man sich wünschen kann. Dieser Versuch ist mehrmals wiederholt, ohne dass eine Verschiedenheit der gewonnenen Resultate bemerkt werden konnte; damit ist also bewiesen, dass H. Rose's, nachher in allen Lehrbüchern aufgenommene Untersuchung in einiger Hinsicht fehlerhaft sein muss. Vielleicht hat er mit allzu grossen Quantitäten und zu wenig andauerndem Erhitzen oder dergleichen gearbeitet, und dadurch ist möglicher Weise die Reduction von Arsen ihm entgangen, die wirklich stattfindet und die Berzelius vollkommen richtig als hier eintreffend angegeben hat.

Nachdem der Sauerstoffgehalt des Arsenbisulfürs durch Wasserstoff, dem oben Angeführten nach, vollständig entfernt war, wobei dasselbe gleichwohl etwas Schwefel verloren hatte, so bekam ich endlich eine grössere Menge ganz reinen Bisulfürs mittelst Zusammenschmelzens dieses

¹⁾ Gmelin, Handb. d. Chemie 4. Aufl. 2, S. 720.

²⁾ Anleit. z. qual. chem. Anal. 12. Aufl. S. 177.

schwefelarmen Produkts mit einer geeigneten Menge Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Ausser den beiden Wegen, die ich also benutzt habe, um diese Verbindung zu erhalten, giebt es noch einen dritten, von Senarmont¹⁾ herrührend, welcher behauptet, dieselbe erhalten zu haben durch's Erhitzen von Arsentrisulfid mit zweifach kohlensaurem Natron in einem zugeschmolzenen Rohre, eine Verfahrungsweise, die er auch angewandt hat, um aus pulverförmigem Arsenbisulfür krystallisirtes hervorzubringen. Eine solche Darstellungsart lässt sich doch mit den Versuchen gar nicht vereinigen, die H. Rose²⁾ über das Verhalten der sulfarsenigen Säure zum glühenden kohlensauren Alkali angestellt hat, bei welcher Reaction er gezeigt hat, dass nur Arsen sich verflüchtigt und dass daneben arsensaures und sulfarsensaures Salz gebildet wird, eine Reaction, die er für so charakteristisch und sicher hält, dass er überhaupt keine andere zu kennen glaubt, mittelst welcher sulfarsenige Säure von Sulfarsensäure besser qualitativ zu trennen ist. Die einzige Verschiedenheit der Versuche beider Chemiker ist, so weit ich finden kann, dass Senarmont saures kohlensaures Natron im zugeschmolzenen Rohre, Rose kohlensaures Natronkali benutzt hat, eine Verschiedenheit, die von gar keinem Einflusse sein kann. Indessen veranlasste mich Senarmont's Angabe, ein paar Versuche unter ganz denselben Umständen wie die seinigen, doch mit Anwendung von kohlensaurem Natronkali, welches leichter als das Natronsalz allein schmilzt, zu unternehmen, und ich hatte dabei Gelegenheit, die Ueberzeugung von der Richtigkeit der Rose'schen Beobachtungen zu gewinnen. In dem oberen Theile des knieförmig gebogenen Rohrs schieden sich die allerunverkennbarsten Arsenkrystalle ab, und kein anderes Sublimat war übrigens zu entdecken.

Endlich bleibt es mir übrig, eine vorher unbekannte Darstellungsweise anzuführen, wodurch das Arsenbisulfür

1) Ann. ch. phys. [3] 32, 129; Ann. Chem. Pharm. 80, 218 (1851).

2) Pogg. Ann. 90, 566.

auf nassem Wege leicht gewonnen werden kann, und in einer mir sehr gelegenen Form, die nämlich ganz besonders geeignet war für die Versuche über das Verhalten dieses Sulfürs zur Alkalilauge, zu denen ich eben übergehen werde.

Bekanntlich behauptete Berzelius¹⁾, dass er bei Lösung von Arsentrisulfid in kohlen saurem Alkali sogenannte Hyposulfarsenite erhalten habe als einen braunen, voluminösen Niederschlag aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit. Wird diese Reaction vorgenommen, so erhält man auf die angegebene Weise einen solchen braunen Niederschlag, zu dem ich, wie auch zu den übrigen hierbei gebildeten Produkten, bei der Besprechung der sulfarsenigen Verbindungen noch einmal zurückkommen werde. Setzt man die sulfarsenige Säure nach und nach zu der kochenden, concentrirten Lösung des kohlen sauren Alkalis, so wird sie nicht vollständig gelöst, sondern es schlägt sich ein schweres, lebhaft rothgelbes krystallinisches Pulver nieder, dessen Menge von der Quantität der zugesetzten sulfarsenigen Säure abhängig ist. Die Lösung wird sogleich gelb gefärbt, die Kohlensäure wird frei und daneben entweicht ein Gas, welches Bleisalz mit schwarzer Farbe fällt. Der rothgelbe Niederschlag muss bald aus der Lösung weggenommen werden, um das Kochen fortsetzen zu können, weil sie sehr heftig stösst. Wenn derselbe nicht mehr warm ist, so ist seine Farbe heller, gelb; er löst sich nicht in Wasser, kohlen saurem Natron oder Ammoniak; mit Wasser abgewaschen giebt er nichts an kochende Salzsäure ab. Beim Erhitzen in einem engen Glasrohre schmilzt er zu einer rothen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt; an der Luft erhitzt verhält er sich ebenso und verbrennt bei gesteigerter Hitze, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Bei + 100° erleidet der Körper nur die Veränderung, dass die Farbe dunkler, rothgelb wird. Zwischen Löschpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet erleidet er

1) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1825, S. 295.

keinen Verlust bei 100°. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure findet eine so lebhaft oxydation statt, dass sich Lichtentwicklung zeigt; die Lösung enthält Schwefel- und Arsensäure. Kalilauge löst die Verbindung mit gelber, Natronlauge mit Purpurfarbe, aber die Lösungen entfärben sich binnen einigen Augenblicken, dabei einen schwarzen bis schwarzbraunen, unlöslichen, schweren Niederschlag absetzend; die Lösung enthält arsenigsaures und sulfarsenigsaures Salz, denn nach Behandlung mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd und Entfernung des niedergeschlagenen Schwefelsilbers erhält man, nach vorhergegangener Neutralisation mit Ammoniak, eine gelbe Fällung.

Alle diese Reactionen zeigten hinlänglich genau an, dass die fragliche Verbindung Arsenbisulfür war; auf die Erklärung dieser Bildungsart werde ich weiter unten zurückkommen und dieselbe in ihrem Zusammenhang mit den übrigen Produkten anführen, die ihre Entstehung begleiten, wobei ich auch Gelegenheit finden werde, die Frage zur Behandlung aufzunehmen, ob das Arsenbisulfür überhaupt fähig sei, Salze zu bilden.

Aus quantitativen Bestimmungen des Arsen- und Schwefelgehalts geht hervor, dass das erhaltene Bisulfür völlig rein war; hierbei erhielt man nämlich nach vorhergegangener Trocknen bei 100° folgende Werthe:

- 1) 0,5065 Grm. gaben nach Lösung in rauchender Salpetersäure 1,087 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1492 Grm. Schwefel.
- 2) 0,507 Grm. gaben ebenso 1,1215 Grm. Barytsalz = 0,154 Grm. Schwefel.
- 3) 0,7415 Grm. lieferten 1,306 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,5155 Grm. Arsen.
- 4) 0,389 Grm. gaben 0,8525 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,117 Grm. Schwefel und 0,6895 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2722 Grm. Arsen.

Procentisch berechnet werden diese Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
Schwefel	29,96	30,37	—	30,09
Arsen	—	—	69,52	69,97

während die Formel AsS_2 erfordert:

Schwefel	32	29,91
Arsen	75	70,09
	107	100,00

Die am meisten charakteristische Eigenschaft des zweifachen Schwefelarsens besteht ohne Zweifel in der Reaction, die dasselbe mit Alkalihydraten zeigt. Berzelius¹⁾ beobachtete zuerst, dass Lösung hierbei eintrete unter Abscheidung von einem schwarzen, unlöslichen, getrocknet dem Bleisuperoxyd sehr ähnlichen Pulver, welches er aus 96,56 pCt. Arsen und 3,44 pCt. Schwefel bestehend fand. Demzufolge betrachtete er es als eine Verbindung von der Formel As_6S , welche er schwarzes Schwefelarsen nannte. Ihre Bildungsweise erklärte Berzelius²⁾ dadurch, dass gleichzeitig arsenignsaurer Kali und Kaliumhyposulfarsenit gebildet werden sollten nach der Formel:



Einer solchen Auffassung der Reaction bei der Zerlegung des Bisulfürs mit Kalilauge gegenüber hat Kühn³⁾ die gegründete Bemerkung aufgestellt, dass die nach der angegebenen Reactionsformel berechnete Menge von schwarzem Schwefelarsen, welches man in der Regel erhalten sollte, bedeutend geringer ist, als sie bei Versuchen ausfällt, denn man erhält nach Kühn von 25 bis 40 pCt.⁴⁾ unlöslichen Rückstand von der angewandten Menge Bisulfür, und einen so geringen Theil wie den berechneten konnte er niemals bekommen.

Ferner zeigt Kühn⁵⁾, dass die Lösung kein hyposulfarseniges Salz enthalten kann, denn nach ihrer Zerlegung mit Salzsäure und Lösung des niedergeschlagenen Schwefelarsens in Ammoniak wurde erst mit Silbersalz

1) Kongl. Wetenskaps Akad. Handl. 1825, S. 297.

2) Lehrb. d. Chemie 5. Aufl. Bd. 2, S. 268.

3) Arch. d. Pharm. [2] 71, 1 (1852).

4) Bei Berzelius' Versuch gaben 52 Grm. Realgar 22 Grm. Rückstand oder 42,30 pCt., S. 297.

5) A. a. O. S. 2.

Schwefelsilber gefällt und dann nach Hinzufügung von Salpetersäure gelbes arsenigsäures Silberoxyd. Dem zufolge giebt er an, dass die wirkliche Reactionsformel hierbei ist: $3\text{AsS}_2 = 2\text{AsS}_3 + \text{As}$, nach welcher also metallisches Arsen und Trisulfid sich bilden sollten; das letztere giebt sodann mit dem Alkali arsenig- und sulfarsenigsäures Salz. Aber die Versuche, die er anzuführen hat, um seine Ansicht zu beweisen, stimmen sehr schlecht damit überein. Vor Allem ist es unerklärlich, dass sämtliche Versuche einen weit grösseren unlöslichen Rückstand hinterliessen, wie soeben erwähnt, 25—40 pCt. vom Gewichte des verwendeten Realgars, da die Formel nur 23,36 pCt. verlangt. Denn es scheint mir durchaus unbefugt, die Erklärung hierzu in dem möglichen Vorhandensein einer von Berzelius angegebenen Verbindung zwischen hyposulfarseniger Säure und 1, 2, 3 Aeq. Schwefelkalium¹⁾ zu suchen, da die fragliche Verbindung nach Berzelius²⁾ in Kalilauge unter denselben Erscheinungen wie Realgar selbst löslich ist. Aber nicht nur hinsichtlich der Menge unlöslichen Rückstandes haben Kühn's Versuche in hohem Grade variirende Resultate geliefert, sondern dies ist auch der Fall mit dem darin eingehenden Schwefelgehalte, welcher bei vier quantitativen Bestimmungen so ausfiel, dass auf 1 Aeq. Schwefel 8, 5,4, 4 und 3 Aeq. Arsen³⁾ sich vorfinden sollten; bei zwei qualitativen Versuchen erhielt er nach Oxydation mit Salpetersäure eine Lösung, die im einen Falle von Chlorbaryum getrübt wurde, im anderen hingegen sich klar erhielt. Unter solchen Umständen und da man ausserdem über die Methode, welche er bei Bestimmung des Gewichts von dem unlöslichen Rückstande benutzt hat, in Ungewissheit schwebt, da nur sein Schwefel-, aber nicht sein Arsengehalt quantitativ bestimmt worden ist, da keine Untersuchung über die Reinheit des von ihm angewandten natürlichen Realgar unternommen

1) Kühn, a. a. O. S. 3.

2) Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. 2, 296.

3) A. a. O. S. 4.

ist, da der oxydirende Einfluss der Luft auf fein vertheiltes Arsen nicht in Betracht gezogen zu sein scheint, obwohl hierin und in der Einwirkung der warmen Kalilauge auf fein vertheiltes Arsen, nach meiner Meinung die nächste Ursache der wechselnden Resultate gesucht worden sein könnte, weil bekanntlich nach v. Bonsdorff¹⁾ das Arsen schon unter lufthaltigem Wasser in arsenige Säure übergeht (dass die Neigung dazu durch Gegenwart von Alkali gesteigert werden muss, ist offenbar); da man also mit einem Worte über den Grad der Genauigkeit und Sorgfalt, womit Kühn seine Versuche angestellt hat, in Ungewissheit schwebt, so scheint es, als ob man nicht aus diesem Grunde berechtigt wäre, Berzelius' sogenanntes schwarzes Schwefelarsen aus der Anzahl der chemischen Verbindungen auszumastern.

Alles dies gab mir Veranlassung, diese Frage zu erneuerter Untersuchung aufzunehmen, und sie führte folgendes Resultat herbei.

Voraussetzend, dass die Umsetzung beim Erhitzen von Arsenbisulfür mit kochender Alkalilauge nach Kühn's Reactionsformel so stattfände, dass Arsen abgeschieden würde, suchte ich zuerst zu bestimmen, ob dessen Menge wirklich so wechselte, wie er angiebt. Dazu wurde ein künstliches, auf trockenem Wege bereitetes, pulverisirtes und geschlämmtes Arsenbisulfür benutzt, von dessen Reinheit ich dem Vorhergehenden nach mich überzeugt hatte.

1) 1,112 Grm. von diesem Arsenbisulfür wurden mit Kalilauge von 1,30 spec. Gew. behandelt, ein Concentrationsgrad, den ich auch zu allen folgenden Versuchen benutzte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur färbte sich das Bisulfür braun und der Rückstand beinahe schwarz. Nach dem Erhitzen von einigen Stunden unter lebhaftem Kochen wurde derselbe aus der schwach gelbbraun gefärbten Lösung durch Filtriren abgeschieden und nach Auswaschen mit ausgekochtem Wasser nebst Filtrum mit rauchender Salpetersäure und endlich mit chlorsaurem

¹⁾ Pogg. Ann. **32**, 573 (1834).

Kali und Salzsäure oxydirt, der Ueberschuss von Säure durch Abdampfen bis zur Trockniss im Wasserbade abgedampft, die Arsensäure dann mit schwefeliger Säure reducirt und nach vollständigem Austreiben des Reductionsmittels durch Kochen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die hierbei erhaltene sulfarsenige Säure wog nach Trocknen bei 100° 0,417 Grm., entsprechend 0,2543 Grm. Arsen oder 22,87 pCt. vom verwendeten Bisulfür. Von der alkalischen Lösung wurde eine Probe mit Salzsäure versetzt, das erhaltene gelbe Schwefelarsen nach Aussüssen mit Wasser (vollständig und leicht) in Ammoniak gelöst, und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Nach Abscheiden von dem niedergeschlagenen Schwefelsilber zeigte sich bei Hinzufügung von Salpetersäure ein hellgelber Niederschlag, wodurch die Beobachtung Kühn's sich bestätigte, dass in der Lösung kein Arsenbisulfid als solches sich vorfindet. Als der Rückstand der schwach gelbbraunen Lösung sich selbst in der Luft überlassen wurde, entfärbte er sich bald, während sich ein unbedeutender schwarzer Niederschlag bildete.

Bei einem anderen ebenso unternommenen Versuche (2) erhielt ich von 1,128 Grm. Arsenbisulfür einen unlöslichen Rückstand, welcher 0,6895 Grm. bei 105° getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2722 Grm. oder 24,13 pCt. Arsen lieferte.

Das Mittel der beiden Versuche giebt einen Werth an ungelöstem Arsen von 23,50 pCt., welcher beinahe vollkommen mit dem, was die Formel $3\text{AsS}_2 = 2\text{AsS}_3 + \text{As}$ verlangt, oder mit 23,36 pCt. übereinstimmt. Die Erhitzung war hierbei nicht sehr andauernd.

3) Bei einem dritten Versuche wurden 1,1335 Grm. Arsenbisulfür angewandt und das Kochen viel längere Zeit fortgesetzt, als in den beiden obigen Versuchen. Der dabei erhaltene, unlösliche Rückstand war ganz schwarz und gab nach vollständigem Auswaschen und Oxydation mit rauchender Salpetersäure eine Lösung, die kochend zwar von Chlorbaryum nicht sogleich getrübt

wurde, worin aber nach kurzer Zeit ein unbedeutender Niederschlag sich absetzte.

Das vom Alkali aufgenommene Arsen wurde durch Versetzen mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff bestimmt (das letztere, weil beim Versetzen mit der Säure etwas Schwefelwasserstoff frei wurde), das erhaltene Schwefelarsen wurde auf ein gewogenes Filter gelegt, bei 100° getrocknet und wog so 0,993 Grm. = 0,6055 Grm. Arsen oder 53,42 pCt. von dem Gewicht des angewandten Arsenbisulfürs. Da dies 70,09 pCt. Arsen enthält, so folgt daraus, dass nur 16,67 pCt. davon ungelöst geblieben sind und dass also die Menge des ungelösten Rückstandes mit der Dauer des Erhitzens bedeutend abnimmt.

4) Ungefähr dasselbe Resultat gaben 1,1554 Grm. Arsenbisulfür, ebenfalls nach längerem Erhitzen. Ich überzeugte mich, dass auch der hier erhaltene ungelöste Rückstand nach seiner Lösung in rauchender Salpetersäure schwefelhaltig war, denn die Flüssigkeit wurde vom Chlorbaryum, wiewohl äusserst schwach, getrübt; das Alkali hatte hierbei 0,6134 Grm. Arsen gelöst, welches ebenso, wie im obigen Versuche, als sulfarsenige Säure bestimmt, 1,006 Grm. wog, entsprechend 53,09 pCt. von dem Gewichte des angewendeten Arsenbisulfürs; also waren nur 17,00 pCt. Arsen ungelöst geblieben.

Bei allen angeführten Reactionsversuchen ist ein krystallisirtes Bisulfür nach vorhergegangenem Pulverisiren und Abschlümmen angewandt worden. Oben ist schon bemerkt, dass man mittelst Lösung von sulfarseniger Säure in kohlenurem Alkali ein vollkommen reines, zweifach Schwefelarsen erhielt, das wegen seines äusserst fein vertheilten Zustandes zu Versuchen über sein Verhalten zu Alkali sehr geeignet war. Bei den nachfolgenden Versuchen habe ich ein solches Bisulfid benutzt. Dabei habe ich versucht, mögliche Fehler durch die oxydirende Einwirkung der Luft gänzlich zu vermeiden, nicht nur beim Erhitzen, das, wie alle obigen Versuche, in einem mit einer wohl schliessenden Platinschale bedeckten Platintiegel, unternommen wurde, sondern auch beim Auswaschen

des ungelösten Rückstandes, das mit genau ausgekochtem, luftfreien, warmen Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre geschah. In einer Glasglocke, oben mit einer Oeffnung versehen, unten luftdicht durch eine Glasplatte geschlossen, hatte ich nämlich mittelst eines Kautschukstöpsels ein Pipettchen befestigt, das einen in der mit Kohlensäure gefüllten Glocke placirten Trichter fast erreichte, in dessen Filtrum der ungelöste Rückstand so schnell wie möglich in die Luft übergeführt wurde. Das Auswaschen fand nun so statt, dass das Wasser, womit das Pipettchen gefüllt wurde, nach und nach durch seine fein ausgezogene Spitze herunterfloss.

5) 0,7205 Grm. Arsenbisulfür 5 Stunden in Kalilauge erhitzt, hinterliessen einen Rückstand, der nebst Filtrum mit rauchender Salpetersäure oxydirt und woraus das Arsen, nach Entfernung des Säureüberschusses durch Abdampfen zur Trockne im Wasserbade als arsensaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen wurde; dieselbe wog nach vorhergegangeneinem Trocknen 0,4335 Grm., entsprechend 0,8711 Grm. Arsen oder 23,75 pCt. von dem angewendeten Bisulfür. Die von dem Alkali in Lösung gebrachte Schwefelmenge wurde nach Oxydation mit Chlor als schwefelsaurer Baryt bestimmt, der 1,519 Grm. wog, 0,2086 Grm. Schwefel oder 28,95 Grm. vom Gewichte des verwendeten Bisulfürs entsprechend, dessen ganzer Schwefelgehalt aus 0,2154 Grm. bestand; folglich enthielt der ungelöste Rückstand 0,1711 Grm. Arsen und 0,0068 Grm. Schwefel, das ist procentisch ausgedrückt 96,18 Arsen und 3,82 Schwefel.

6) 0,657 Grm. auf nassem Wege dargestelltes Bisulfür wurden 8 Stunden mit Kalilauge gekocht. Ebenso behandelt wie im Versuche 5 lieferte das Ungelöste 0,36 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia, 0,1421 Grm. Arsen oder 21,48 pCt. vom angewendeten Material entsprechend. Das Alkali hatte 0,1908 Grm. Schwefel aufgenommen, denn nach Oxydation mittelst Chlor erhielt man 1,389 Grm. schwefelsauren Baryt; procentisch beträgt dieser Schwefel 29,04 vom verwendeten Bisulfür, das 0,1964 Grm. Schwefel enthielt. Der vom Alkali unangegriffene Rückstand be-

stand in diesem Versuche also aus 0,1421 Grm. Arsen und 0,0056 Grm. Schwefel, eine Zusammensetzung, die mit dem Resultate von dem Versuche 5 genau übereinstimmt, denn procentisch wird sein Arsengehalt 96,21 und der Schwefelgehalt 3,79. Hier wurde auch das in die Lösung gegangene Arsen bestimmt; nach Entfernung von dem Barytüberschusse mit Schwefelsäure und von Salpetersäure durch Abdampfen zur Trockne im Wasserbade wurde arsenisaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen und wog, gehörig getrocknet, 0,7995 Grm., was 0,3156 Grm. Arsen oder 48,04 pCt. vom angewendeten Arsenbisulfür entspricht. Hieraus geht hervor, dass die Summe von dem nicht Gelösten und dem vom Alkali aufgenommenen Arsen bis an 69,52 pCt. von dem Gewichte des Bisulfürs beträgt, und da dieses 70,09 pCt. davon enthält, so ist der Unterschied nicht grösser, als dass er auf Rechnung der unvollkommenen Bestimmungsmethode geschrieben werden kann. Berechnet man wieder, wie viel Arsen in Gestalt von sulfarseniger Säure von dem in die Lösung eingegangenen Schwefel, 0,1908 Grm., gebunden werden könnte, und als solche ist es ja in die Lösung gebracht worden, so findet man, dass es nur 45,37 pCt. von dem Gewichte des zerlegten Bisulfürs ausmacht. Der Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Arsenmenge, 2,67 pCt., kann natürlich sich nur daraus herleiten, dass das Alkali Arsen in Gestalt von arseniger Säure aufgelöst hat. Erhöht man den Arsengehalt des ungelösten Rückstandes damit, so erhält man eine Zahl 24,17, die mit dem im vorigen Versuche gefundenen Arsengehalte im ungelösten, oder 23,74, sehr genau übereinstimmt. Hieraus geht also einleuchtend hervor, dass das Alkali sich damit nicht begnügt, das Bisulfür in Arsen und sulfarsenige Säure zu zerlegen, sondern auch, dass das freie Arsen durch länger fortgesetzte Einwirkung angegriffen wird, und da dies ohne Verlust von Arsen (als Arsenwasserstoff) vor sich geht, so kann es wohl auf keine andere Weise stattfinden, als durch Wasserzerlegung und Wasserstoffentwicklung, da der Sauerstoff der Luft durch Wasserdampf ausgeschlossen war,

welcher das Gefäss, worin die Reaction vorgenommen, erfüllte. Ein oben angeführter (Versuch 1) Umstand scheint doch meinem Vermeynen nach anzudeuten, dass die Lösung des Arsens möglicherweise auch auf Kosten des Kalis stattfinden könnte, so dass sich Arsenkalium bildet. Hierin sehe ich nämlich eine Erklärung der Entfärbung, welche die gelbbraune von dem unlöslichen Rückstande befreite Lösung in der Luft bald erlitt, natürlich durch Oxydation des braunen Arsenikkaliums. Eine solche Annahme gewinnt auch Stütze durch Soubeiran's¹⁾ bekannte Beobachtung über das Verhalten des Arsens beim Schmelzen mit Alkalihydrat, wobei er die Bildung von arsenigsauerm Salz und braun gefärbtem Arsenalkalimetall an den Tag gelegt hat. Angestellte Versuche haben mir die Ueberzeugung gegeben, dass auch die wässrigen Lösungen der Alkalien dieselbe Einwirkung auf Arsen ausüben. Sie wurden mit fein vertheiltem Metall in einem Glaskölbchen unternommen, woraus die Luft mittelst eines Wasserstoffgasstromes ausgetrieben wurde, den ich mit mässiger Geschwindigkeit durch den Apparat streichen liess, und zwar die ganze Zeit, die zu den Versuchen erforderlich war. Das entströmende Gas wurde nach vorhergegangnem Trocknen durch ein glühendes Glasrohr geleitet, aber obgleich das Erhitzen mehrere Stunden dauerte, so konnte man doch keine Spur von Arsenspiegel entdecken, die alkalische Flüssigkeit färbte sich tief gelbbraun, wurde aber nach und nach in der Luft entfärbt und nach Uebersättigung mit Salzsäure wurde daraus mit Schwefelwasserstoff ein reichlicher gelber Niederschlag präcipitirt.

Aus folgenden beiden Versuchen geht noch deutlicher hervor, dass die Menge des ungelösten Rückstandes mit der Dauer der Erhitzung abnimmt:

7) 0,515 Grm. Arsenbisulfur hinterliessen nach 18stündigem Kochen mit Kalilauge einen unlöslichen Rückstand, worin sich 0,08185 Grm. Arsen vorfand, denn derselbe

¹⁾ Ann. ch. phys. 48, 401.

gab dem entsprechend 0,2073 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia; die Lösung euthielt 0,1531 Grm. Schwefel, der 1,115 Grm. schwefelsaurem Baryt entspricht, welcher daraus nach Oxydation mit Chlor gefällt wurde. Werden diese Werthe in Procenten des angewandten Bisulfürs berechnet, so macht das Arsen 15,90, der Schwefel 29,13 aus. Folglich befand sich der ganze Schwefelgehalt des Arsenbisulfürs bis auf 0,18 pCt. (29,91 — 29,13) in der Lösung, aber die Menge des ungelösten Rückstandes hatte sich bedeutend vermindert. Es enthält also auf 0,08185 Grm. Arsen nur 0,00088 Grm. Schwefel, das ist procentisch 98,94 Arsen und 1,06 Schwefel. Eine noch geringere Menge von ungelöstem Rückstand, aber bedeutend mehr schwefelhaltig, erhielt man durch folgenden Versuch.

8) 0,5155 Grm. geschlümmtes zweifaches Schwefelarsen, auf trockenem Wege gewonnen, wurden 24 Stunden lebhaft mit Alkali gekocht. In dem ungelösten Rückstande wurde sowohl der Schwefel als auch das Arsen bestimmt. Der schwefelsaure Baryt wog 0,0465 Grm. = 0,00639 Grm. Schwefel, die arsensaure Ammon-Magnesia 0,1515 Grm. = 0,0598 Grm. Arsen, weshalb die Zusammensetzung, procentisch ausgedrückt, 9,65 Schwefel und 90,35 Arsen wird und das Ungelöste war bis zu 11,60 pCt. vom Gewichte des verwendeten Bisulfürs vermindert.

Aus den Ziffern, welche diese acht verschiedenen Versuche ergeben haben, dürfte man berechtigt sein, die Folgerung zu ziehen, dass die Umsetzung unter den fraglichen Umständen nach der von Kühn angegebenen Formel $3\text{AsS}_2 = 2\text{AsS}_3 + \text{As}$ wirklich stattfindet, da nämlich vier dieser Versuche, 1, 2, 5 und 6 (bei denen sämmtlich die Reaction ungefähr eben so lange gedauert hatte) einen Werth in ungelöstem Arsen gegeben haben, der nur unbedeutend auf beide Seiten hin von dem von der Formel verlangten variirt. Dass dasselbe so hartnäckig Schwefel zurückhält und dass dieser Gehalt von 9,65 bis 1,10 pCt. in den quantitativen und bis auf beinahe nur unmerkbare Spuren bei den qualitativen Versuchen wechselt, beweist nur, dass das zweifache Schwefelarsen mit Alkali ausser-

ordentlich schwer vollständig zu zerlegen ist, eine Schwierigkeit, die mit derjenigen zu vergleichen ist, welche wie oben erwähnt stattfindet, wenn man durch Erhitzen eine Mischung von arseniger Säure und Schwefel in schweflige Säure und Bisulfid oder von arseniger Säure und Bisulfid in schweflige Säure und Metall vollständig zu verwandeln sucht. Ohne Zweifel übt auch die krystallinische Natur des Bisulfürs ihren Einfluss auf die Zusammensetzung des Rückstandes aus, da man sich einen centralen, unangegriffenen Kern altzu wohl, wie Kühn¹⁾ schon bemerkt hat, als den variirenden Schwefelgehalt veranlassend denken kann.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass nur die beiden Versuche 5 und 6 dem von Berzelius erhaltenen Resultate sich nähern; in 7 verhält sich in dem unlöslichen Rückstande $\text{As}:\text{S} = 1,311:0,066$ und in 8 $= 1,205:0,608$, ein Verhältniss, das zu den wenig wahrscheinlichen Formeln As_{20}S und As_2S leiten würde.

Dem Obigen und auch der ungewöhnlichen und allein stehenden Zusammensetzungsart des sogenannten schwarzen Schwefelarsens zufolge ist nicht mehr daran zu zweifeln, dass es nur als eine Mischung zufälliger Art von Arsen mit Arsenbisulfür angesehen werden muss.

Eine Farbenveränderung, der das Arsenbisulfür unterworfen ist, besonders wenn dasselbe in pulverförmiger Gestalt in Berührung mit der Luft, sowohl trocken wie unter Wasser, war, zog meine Aufmerksamkeit besonders auf sich. Anstatt durch und durch ziegelroth zu sein, wird es nämlich oberflächlich hellgelb und nimmt die Farbe der sulfarsenigen Säure an. Diese Farbenveränderung könnte eben so wohl von der Bildung dieses Sulfids als von der oxydirenden Einwirkung der Luft herrühren, denn $3\text{AsS}_2 + 3\text{O} = 2\text{AsS}_3 + \text{AsO}_3$, und dies war um so wahrscheinlicher, als das Bisulfür nur oberflächlich seine Farbe veränderte, während die unteren von der Luft unerreichten Schichten ihre ziegelrothe Farbe

¹⁾ A. a. O. S. 2.

beibehielten. Es war nun nicht schwierig, zu entscheiden, ob dies auch wirklich der Fall wäre. Denn auf nassem Wege eben erhaltenes Bisulfür ist in einer kochenden, mässig concentrirten Lösung von kohlen saurem Natron ganz unveränderlich, da eine solche Lösung nicht einmal nach andauerndem Kochen bei Uebersättigung mit Salzsäure die allergeringste Spur von Schwefelarsen absetzt, was auch aus der Darstellungsart des Arsenbisulfürs dem Obigen nach völlig klar ist. Rührte dagegen die genannte Farbenveränderung, der besonders das auf nassem Wege gebildete Bisulfür in der Luft unterworfen ist, wirklich von der oxydirenden Einwirkung derselben her, so müsste sowohl die arsenige als die sulfarsenige Säure unter Austreibung der Kohlensäure von der kochenden Sodalösung aufgenommen werden, die mit Salzsäure versetzt einen Niederschlag sulfarseniger Säure geben würde, dessen Menge durch hineingeleiteten Schwefelwasserstoff vergrößert werden müsste. Gleichfalls sollte beim Behandeln des veränderten Arsenbisulfürs mit verdünnter Salzsäure arsenige Säure ausgezogen und die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden; das mit Salzsäure behandelte Bisulfür sollte dann beim Kochen mit Sodalösung eine Flüssigkeit geben, woraus Säuren sulfarsenige Säure niederschlagen müssten. Bei den Versuchen, die mit Arsenbisulfür von verschiedener Bildungsweise angestellt wurden, das pulverförmig eine längere Zeit, sowohl trocken als unter Wasser (geschlümmt), der Luft ausgesetzt war, zeigten sich diese Voraussetzungen völlig übereinstimmend mit dem wirklichen Verhältnisse. Alle die genannten Reactionen wurden hervorgerufen. Sogar das grob-kry stallinische und in grossen Stücken in wohl geschlossenen Glasgefässen aufbewahrte Arsenbisulfür scheint dem Streben der Luft, es in arsenige und sulfarsenige Säure umzuwandeln, nicht entgangen zu sein; auch dieses hatte sich oberflächlich mit einem schön hellgelben Pulver bedeckt und die verschiedenen Stücke waren so zerbrechlich geworden, dass sie bei gelindestem Brechen leicht zerfielen.

Ich kann nicht umhin, ein solches Verhältniss mit dem natürlichen Vorkommen des Realgars und Auripigments in Verbindung zu setzen. Bekanntlich kommen sie mehrentheils an denselben Stellen und unter denselben Umständen zusammen vor¹⁾ und eine Stufe Realgar enthält, wie Berzelius²⁾ bemerkt, immer freie arsenige Säure eingemischt, welche mittelst Salzsäure ausgezogen werden kann, und aller Wahrscheinlichkeit nach findet man in demselben auch immer Auripigment. Dieser Umstand führt ungezwungen zu der Ansicht, dass das Auripigment ein secundäres Produkt ist, durch Einwirkung der Luft auf Realgar gebildet, eine Annahme, die noch wahrscheinlicher wird, wenn man sich erinnert, dass jenes in weit geringeren Quantitäten in der Natur als dieses vorkommt, und die, wie soeben erwähnt, immer vorhandene arsenige Säure ist davon ein unabweisliches Zeugniß. Quenstedt's³⁾ Bemerkung, dass Stufen von Realgar im Sonnenlichte nach längerer Zeit zerfallen, findet nun ihre natürliche Erklärung in der Oxydation, die, wie oben erwähnt, nach und nach in der Luft mit arseniger und sulfarseniger Säure als Endprodukt stattfindet.

Bekanntlich hat H. Rose⁴⁾ durch Einwirkung von Chlor auf gewisse Schwefelmetalle sehr interessante Verbindungen erhalten, worin das vorher unbekannte und in freiem Zustande nicht existirende Schwefelsuperchlorür SCl_2 sich vorfindet. Die Verbindungen $\text{Sn}\text{Cl}_2 + 2\text{S}\text{Cl}_2$ und $\text{Ti}\text{Cl}_2 + 2\text{S}\text{Cl}_2$ und $\text{Sb}\text{Cl}_3 + 3\text{S}\text{Cl}_2$ sind von ihm dargestellt und nachher hat Weber⁵⁾ $\text{Al}_2\text{Cl}_3 + \text{S}\text{Cl}_2$ erhalten. Die sulfarsenige Säure lieferte hingegen keine analoge Verbindung, aber als Endprodukt der Einwirkung erzielte er eine Verbindung in Gestalt einer braunen Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{As}\text{Cl}_3 + 3\text{S}\text{Cl}_2$, worin der Schwefel folglich als einfacher Chlorschwefel einginge. Die

1) Quenstedt, Handb. d. Mineralogie, 2. Aufl. S. 700.

2) Schweigger's Journal 22, 274.

3) A. a. O. S. 701.

4) Pogg. Ann. 42, 517 (1837).

5) Pogg. Ann. 104, 421 (1852).

Ursache einer solchen Verschiedenheit, glaubte Rose, liege darin, dass das zweifache Chlorür SCl_2 sich nur mit den höchsten Chlorverbindungen der Metalle verbinden kann und es ist kein Pentachlorid AsCl_5 bekannt.

Auch Arsenbisulfür giebt nach Rose¹⁾ mit Chlor eine anfangs gelbliche Flüssigkeit, die dann durch Absorption von Chlor braun gefärbt wird. Eine Untersuchung über die dabei gebildeten Produkte ergab folgendes Resultat.

Das Arsenbisulfür erleidet auch in sehr grossen Stücken vom Chlorgase eine sehr lebhaft e Einwirkung, bei schnellem Strom bis zur Entzündung. Die Temperatur erhöht sich jedenfalls so, dass eine schwach gelbliche Flüssigkeit überdestillirt, indem das Bisulfür nach und nach sich verflüssigt. Wenn Chlor im Ueberschusse einwirkt, bekommt man eine rothbraune Flüssigkeit; versetzt man diese mit mehr Arsenbisulfür, so entfärbt sie sich bald, einen gelben Niederschlag absetzend, der beim Erwärmen verschwindet, aber alsdann destillirt bei $+134^\circ$ eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, einen klebrigen, durchsichtigen, gelbbraunen Retortenrückstand zurücklassend. Nachdem alles bei dieser Temperatur Flüchtige überdestillirt war, wurde die Hitze zu 255° erhöht, wobei in dem Retortenhalse sich gelbe, ölartige Tropfen absetzten, welche bald zu prismatischen, schwefelgelben Krystallen erstarrten, die beim Erhitzen leicht zu einer bernsteingelben Flüssigkeit schmolzen, welche bei noch höher gesteigerter Temperatur sich braun färbte, um dann in gasförmige Gestalt überzugehen. Dieses Destillationsprodukt, welches sich langsam in rauchender Salpetersäure zu einer Flüssigkeit löste, die Schwefelsäure und Spuren von Arsensäure, aber nicht Chlor enthielt, und das auch beinahe vollständig von Schwefelkohlenstoff und ohne Rückstand von Kalilauge aufgenommen wurde, im letzten Falle eine Lösung gebend, die mit Salzsäure einen weissen Niederschlag nebst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff gab, bestand demnach aus einem von Schwefelarsen verun-

1) A. a. O. S. 546.

reinigten Schwefel, was auch durch folgende Bestimmungen bestätigt wurde:

- 1) 0,4722 Grm. lieferten nämlich nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 3,44 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4724 Grm. oder 100,04 pCt. Schwefel.
- 2) 0,2805 Grm. gaben 2,043 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2806 Grm. Schwefel oder 100,03 pCt.
- 3) 0,3767 Grm. gaben nur unwäg bare Spuren von Arsen als arsen-saure Ammon-Magnesia.

Die schwachgelbe Flüssigkeit, die zu Anfang der Reaction überdestillirte, und nachdem ein Ueberschuss von Arsenikbisulfür zu dem rothbraunen Produkte gesetzt worden war, liess sich nach erneuerter Destillation, wobei sie beinahe wasserhell wurde, mit einer geringeren Quantität Wasser vermischen; bei Hinzufügung von mehr Wasser trat Zerlegung ein, indem sich ein Niederschlag von weissen, octaëdrischen, in Salzsäure löslichen Krystallen bildete; die Lösung wurde sogleich durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Das Destillat bestand also aus Arsen-superehlorür, doch nicht vollkommen rein, denn nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure fällte mit Chlorbaryum etwas schwefelsaurer Baryt. Nach fractionirter Destillation bei ungefähr 120° lieferte es doch ein schwefelfreies Produkt, von welchem

0,592 Grm. 1,4 Grm. Chlorsilber = 0,34614 Grm. oder 58,47 pCt. Chlor gaben, während die Formel AsCl_3 58,65 verlangt.

Demnach war das Resultat von der Zerlegung des Arsenbisulfürs mit Chlor theils ein beinahe arsenfreier Schwefel, theils ein völlig reines Chlorarsen.

Da Chlor also aus Schwefelarsen das Arsen auflöst, den Schwefel als Rückstand hinterlassend, so dürfte man ein solches Verfahren mit Erfolg benutzen können, um aus einem arsenhaltigen Schwefel einen arsenfreien zu bekommen.

Der Versuch zeigt auch¹⁾, dass, wenn Chlorschwefel

¹⁾ Vollkommen übereinstimmend mit Baudrimont's Versuche, der aus Schwefelarsenchlorür und Arsentrisulfid Schwefel und Chlorarsen gewann: $3\text{S}_2\text{Cl} + \text{AsS}_3 = \text{AsCl}_3 + 9\text{S}$ (Compt. rend. 64, 368).

mit Arsenbisulfür behandelt wird, man einen Niederschlag von Schwefel und eine Lösung von Chlorarsen gewinnt; Schwefelarsen zerlegt also Chlorschwefel eben so leicht wie es das Metall selbst thut (Steinecke).¹⁾

Ein solches Resultat wie das soeben erwähnte hatte ich keineswegs erwartet, denn mit Kenntniss von der oben angegebenen Rose'schen Verbindung $\text{AsCl}_3 + 3\text{SCl}$ nahm ich an, dass diese möglicherweise sich bilden und nur ein Drittel des Arsens als Chlorarsen sich ausscheiden würde ($3\text{AsS}_2 + 9\text{Cl} = 2(\text{AsCl}_3 + 3\text{SCl}) + \text{AsCl}_3$), aber der Versuch zeigte, dass es vollständig in dieser Gestalt sich ausgeschieden hatte. Ein solches Verhalten brachte mich dahin, die Existenz von Rose's soeben erwähnter Verbindung zu bezweifeln, und aus Folgendem geht auch hervor, dass sie nur eine Mischung von Chlorarsen und Chlorschwefel war, die ja, wenn Chlor bis zur vollen Sättigung auf sulfarsenige Säure einwirkt, nothwendig durch eine Formel wie $\text{AsCl}_3 + 3\text{SCl}$ sich ausdrücken lässt, ganz wie man auf dieselbe Weise von Arsenbisulfür $\text{AsCl}_3 + 2\text{SCl}$ und von Sulfarsensäure $\text{AsCl}_3 + 5\text{SCl}$ erhalten muss.

Die rothbraune Flüssigkeit, welche man bei Einwirkung des Chlors bis zu voller Sättigung auf Arsenbisulfür erhält, besitzt dasselbe Aussehen wie Schwefelchlorid SCl , dessen Geruch und übrige Eigenschaften. Eine solche Flüssigkeit wurde bei $60-70^\circ$ in einem Chlorstrom der Destillation unterworfen, um den Schwefel als das bei dieser Temperatur flüchtige Chlorid SCl stets anwesend zu haben oder um das Zerfallen desselben in freies Chlor und Semichlorür zu vermeiden. Hierbei destillirte eine tief rothbraune Flüssigkeit ab, und der Retortenrückstand wurde immer heller gefärbt. Nachher wurde die Temperatur zu 100° gesteigert und das dabei erhaltene Destillat besonders aufgesammelt. Endlich blieb auf diese Weise in der Retorte eine hellgelbe Flüssigkeit übrig, welche aus beinahe reinem Chlorarsen bestand, denn

¹⁾ Nach Otto's Lehrb. d. Ch. 4. Auf. I. S. 733.

0,3752 Grm. gaben, oxydirt mit rauchender Salpetersäure, nur 0,014 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,00192 Grm. oder 0,05 pCt. Schwefel, entsprechend einem Schwefelchloridgehalt von 0,16 pCt.

Das bei 60—70° erhaltene Destillat enthielt 20,41 pCt. Schwefel, denn

0,3788 Grm. gaben ebenso 0,5628 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0773 Grm. Schwefel.

Von der bei +100° überdestillirten Flüssigkeit lieferten 0,5291 Grm. 0,8275 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,045 Grm. Schwefel oder 8,50 pCt. vom angewandten Material.

Da nun die Formel $AsCl_3 + 3S\dot{C}l$ 14,29 pCt. Schwefel verlangt und die Formel $S\dot{C}l$ 31,09, so zeigt sich also, dass das erste Destillat aus einem von Chlorarsen verunreinigten Schwefelchlorid, das zweite aus einem von Schwefelchlorid verunreinigten Chlorarsen bestand, und dass der Retortenrückstand ein Chlorarsen war, nur mit einem geringen Gehalt von Chlorschwefel behaftet.

Auf sulfarsenige Säure übt Chlor ganz dieselbe Einwirkung wie auf Bisulfür aus; doch ist die Reaction weit weniger energisch, auch wenn man die Schwefelverbindung als feines Pulver anwendet. Es fängt bald an, aus der Retorte, in welche es eingelegt ist, eine hellgelbe Flüssigkeit zu destilliren, und in der Retorte zeigte es sich deutlich, dass die sulfarsenige Säure unter Abscheiden von Schwefel zerlegt wurde, was durch die weit hellere Farbe des letzteren leicht zu beobachten war. Bei Anwendung von Chlor im Ueberschusse erhält man das von Rose beschriebene Liquidum, das ich einer fractionirten Destillation bei 100° unterwarf, wobei es sich ähnlich wie das entsprechende Produkt des Arsenbisulfürs verhielt. In der Retorte blieb eine schwach gelbliche Flüssigkeit und das Destillat war rothbraun von dem Aussehen des Schwefelchlorids.

0,323 Grm. vom Retortenrückstande gaben 0,7508 Grm. Chlorsilber = 0,18563 Grm. oder 57,47 pCt. Chlor; Chlorarsen verlangt 58,65 pCt.

0,337 Grm. von dem rothbraunen Destillate gaben, oxydirt mit rauchender Salpetersäure, einen Niederschlag von 0,4185 Grm. schwefelsaurem Baryt = 0,0575 Grm. oder 17,06 pCt. Schwefel.

Da nun die Formeln $AsCl_3 + 3SsCl$ 14,29 pCt. und $SsCl$ 31,09 pCt. Schwefel verlangen, so bestand also das Destillationsprodukt aus gemischtem Chlorarsen und Schwefelchlorid und lässt sich nicht durch eine chemische Formel ausdrücken.

Es scheint demnach, als ob man diesen Versuchen zufolge zu der Annahme berechtigt wäre, dass keine solche Verbindung, wie die von Rose angegebene $AsCl_3 + 3SsCl$, existire. (Fortsetzung folgt.)

Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure;

von

C. Neubauer.

(Dritte Abhandlung.)¹⁾

Durch eine Reihe mit Bierwürze ausgeführter Gährversuche sieht sich Herr Hofrath Fleck²⁾ in Dresden veranlasst, die Resultate meiner mit Weinmost über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure angestellten Untersuchungen zu verdächtigen, ja als unrichtig hinzustellen. Da nun Jedermann weiss, dass Bierwürze und Weinmost himmelweit verschiedene Dinge sind und bereits Kolbe³⁾ es unternommen hat, die in der Fleck'schen Schrift niedergelegten Versuche und Schlussfolgerungen einer scharfen Experimentalkritik zu unterwerfen, so lag für mich eigentlich kein Grund mehr vor, noch einmal auf die Fleck'sche Arbeit zurückzukommen. Wenn ich es

¹⁾ Die erste Abhandlung findet sich Bd. 11, S. 1, die zweite Bd. 11, S. 354. D. Red.

²⁾ Benzoësäure, Carbolsäure, Salicylsäure etc. von Dr. H. Fleck, München bei R. Oldenbourg, 1875.

³⁾ Dieses Journal [2] 12, 161.

dennoch thue, so geschieht es lediglich aus dem Grunde, um nochmals durch eine Reihe mit Most und Würze vergleichend durchgeführter Gährversuche zu zeigen, wie vornehmlich Fleck in seinen Schlussfolgerungen gewesen ist, und wie richtig Kolbe gleich beim ersten Versuch die Fleck'schen Fehler erkannt hat.

Schon in einer seiner ersten Arbeiten über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure hebt Kolbe mit Nachdruck hervor, dass nur die freie Salicylsäure und nicht die gebundene gährungshemmend wirkt. Hätte Fleck nach diesem ganz bestimmten, durch Versuche erhärteten Ausspruch Kolbe's daran gedacht, dass der Säuregehalt der Bierwürze höchstens 0,09 % beträgt, während Moste mit 0,6—0,8 % Säure schon zu den besseren Jahrgängen zählen, so sollte man glauben, dass die gänzlich verschiedenen Resultate, welche er mit Würze, ich mit Most erhielt, ihm zu weiterem Nachdenken genügende Veranlassung gegeben hätten. Mir war es wenigstens beim ersten Lesen der Fleck'schen Schrift sofort klar, dass nur in der chemischen Verschiedenheit des Mostes und der Würze die Ursache dieser differenten Resultate liegen könne, und anstatt die Richtigkeit der Fleck'schen Experimente zu bezweifeln, wie er es mit meinen Arbeiten gethan hat, zog ich es vor, zunächst vergleichende Versuche mit Most und Würze auszuführen. Denselben, doch wohl allein richtigen, eines Mannes der Wissenschaft würdigen Weg schlug Kolbe ein, dessen mit Zuckerlösung ausgeführte Gährversuche Fleck ebenfalls, und zwar in einer der Wissenschaft nicht würdigen Weise, zu verdächtigen sucht.

Ehe ich noch mit der Lecture der Fleck'schen Schrift zu Ende war, erhielt ich schon von Kolbe brieflich die Bestätigung meiner Vermuthung, dass nämlich die chemische Differenz zwischen Most und Würze die alleinige Ursache der abweichenden Resultate sei. Kolbe und von Meyer hatten bereits gefunden, dass die Bierwürze verhältnissmässig grosse Mengen von Salicylsäure selbst schon in der Kälte löst, dass die Salicylsäure in der Würze

unzweifelhaft Stoffe findet, mit denen sie sich, bei dem äusserst geringen Gehalt an freier Säure, chemisch verbindet, wodurch ihre gährungshemmende Wirkung bekanntlich sistirt wird, und endlich, dass ein minimaler Zusatz von Salzsäure etc., welcher selbst die Gährung nicht hemmt, die Salicylsäure in der Würze ebenso zur Wirkung kommen lässt, wie im Most und in reinem Zuckerwasser.

Die folgenden Versuchsreihen werden hierfür weitere Beweise bringen:

I. Versuchsreihe.

Zu diesen Versuchen diente eine bei 75° bereitete, später nicht gekochte Bierwürze. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

Spec. Gew.	1,0515
Extractgehalt	12,642 %
Freie Säure	0,072 „ (als \bar{A} berechnet)
Stickstoff	0,0896 „
Asche	0,218 „

Die benutzte Hefe war frisch in Most gezüchtet und enthielt in 1 Cc. 0,0456 Grm. Trockensubstanz.

A. Ohne Salzsäure. Es wurden folgende Ansätze gemacht:

1. 100 Cc. Würze mit 2 Tropfen gährendem Most.
2. 100 Cc. Würze, 2 Tropfen Hefe und 0,01 Grm. Salicylsäure
3. 100 „ „ 2 „ „ „ 0,02 „ „
4. 100 „ „ 2 „ „ „ 0,04 „ „
5. 100 „ „ 2 „ „ „ 0,06 „ „

B. Mit Salzsäure. 1 Liter Würze erhielt einen Zusatz von 2 Cc. Salzsäure von 1,012 spec. Gew.

1. 100 Cc. Würze mit 2 Tropfen gährendem Most.
2. 100 Cc. Würze, 2 Tropfen Hefe und 0,01 Grm. Salicylsäure
3. 100 „ „ 2 „ „ „ 0,02 „ „
4. 100 „ „ 2 „ „ „ 0,04 „ „
5. 100 „ „ 2 „ „ „ 0,06 „ „

Je 1000 Liter Würze enthielten also in beiden Ver-

suchen Zusätze von 100, 200, 400 und 600 Grm. Salicylsäure.

Diese Versuche wurden am 14. Juli Morgens ange-
stellt und am 21., also nach 7 Tagen, unterbrochen.

Wie oben angegeben, wurde zu dieser Reihe eine bei 75° bereitete, später nicht gekochte Würze benutzt, die sich aber ihrer sehr schnell eintretenden Zersetzung wegen sehr wenig zu derartigen Versuchen eignet. In der Versuchsreihe A ohne Salzsäure hatten sich sehr schnell, namentlich in No. 1, 2 und 3 Bacterien und später Mycoderma aceti gebildet, so dass die Flüssigkeiten schliesslich gar nicht mehr klar zu filtriren waren. In sämtlichen Proben war schnell Essiggährung eingetreten und zwar enthielt No. 1 ohne Salicylsäure 0,888%, No. 4 mit 0,04 Grm. Salicylsäure 0,156% und endlich No. 5 mit 0,06 Grm. Salicylsäure 0,138% Essigsäure. Der Vergährungsgrad liess sich daher gar nicht mehr bestimmen; die Salicylsäure zeigte sich, wie in den Fleck'schen Versuchen, von sehr geringer Wirksamkeit.

Die Versuchsreihe B mit Salzsäure ergab dagegen ganz andere Resultate:

Die spec. Gewichte der filtrirten Flüssigkeiten betragen, bei 15° bestimmt:

	Spec. Gew. mit Alkohol.	Ohne Alkohol.
No. 1.	1,0160	1,0225
„ 2.	1,0165	1,0223
„ 3.	1,0172	1,0224
„ 4.	1,0336	1,0360
„ 5.	1,0493	1,0497

Es waren darnach von den ursprünglich vorhandenen 12,642% Extract der Würze vergohren:

No. 1. (12,642—5,625)	7,017 %
„ 2. (12,642—5,575)	7,067 „
„ 3. (12,642—5,600)	7,042 „
„ 4. (12,642—8,925)	3,717 „
„ 5. (12,642—12,214)	0,428 „

Bei einem Salicylsäuregehalt von 100—200 Grm. pro 1000 Liter Würze war also in dieser Reihe die Vergäh-

rung nahezu gleich; 400 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Würze aber hatten die Vergärung nahezu auf die Hälfte reducirt und bei einem Gehalt von 600 Grm. pro 1000 Liter war in einer Flüssigkeit, die wie ungekochte Würze, was leichte Zersetzbarkeit anbetrifft, kaum ihres Gleichen hat, so zu sagen gar keine Gärung mehr eingetreten, wenigstens war die Hefenmenge, die sich in No. 5 während 7 Tage gebildet hatte, quantitativ nicht zu bestimmen.

Die gewachsenen Hefenmengen betragen bei 100" getrocknet:

No. 1.	Ohne Salicylsäure	0,4689 Grm.
„ 2.	100 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter	0,3865 „
„ 3.	100 „ „ „ „ „	0,1817 „
„ 4.	400 „ „ „ „ „	0,0726 „
„ 5.	600 „ „ „ „ „	nicht wägbar.

C. Conservirter Most. Die Analyse dieses Mostes ergab:

Spec. Gew.	1,0825
Extractgehalt	21,282 %
Freie Säure	0,860 „
Stickstoff	0,045 „
Zucker	16,620 „
Asche	0,303 „

Von diesem Most wurden am 14. Juli folgende Ansätze gemacht:

No. 1.	100 Cc. Most mit 2 Tropfen Hefe, ohne Salicylsäure.
„ 2.	100 Cc. Most, 2 Tropfen Hefe, 0,01 Grm. Salicylsäure
„ 3.	100 „ „ 2 „ „ 0,02 „ „
„ 4.	100 „ „ 2 „ „ 0,03 „ „
„ 5.	100 „ „ 2 „ „ 0,04 „ „
„ 6.	100 „ „ 2 „ „ 0,06 „ „
„ 7.	100 „ „ 2 „ „ 0,08 „ „

Schon nach 24 Stunden zeigte sich in No. 1 ohne Salicylsäure sehr schönes Hefenwachsthum. Am 16. Juli hatte die Gärung in No. 1 begonnen; alle anderen waren noch absolut ruhig.

Am 17. war in No. 1 bereits eine erhebliche Hefenmenge gewachsen; auch No. 2 zeigte jetzt Wachsthum und leise Spuren beginnender Gärung, alle anderen da-

gegen waren absolut ruhig. Am 18. war 1 und 2 in Gährung; die Hefenbildung in No. 1 sehr massenhaft, in No. 2 erheblich geringer. Am 20. trat in No. 1 Klärung ein, No. 2 war noch in Gährung. Am 21. war die Gährung in No. 1 beendet, die Hefe hatte sich gut abgesetzt und der Wein war klar. No. 2 dagegen war noch in schwacher Gährung begriffen. Da sich in allen übrigen (No. 3—7) bis jetzt weder Hefenwachsthum noch Gährung zeigte, so erhielten sämmtliche Proben am 21. Juli einen weiteren Zusatz von je 3 Tropfen gärenden Mostes, in welchem sich frisch gewachsene Hefenzellen massenhaft befanden. Da auch hierdurch weder Hefenwachsthum noch Gährung eingeleitet wurde, so setzte ich sämmtlichen Proben am 24., am 26. und am 27. Juli abermals je 3 Tropfen Hefenwein mit frischen Hefenzellen zu, allein ohne Erfolg. Die Hefe setzte sich schnell zu Boden und zeigte unter dem Mikroskop fast keinen Sprossenverband. Sämmtliche Zellen waren stark granulirt und von Wachsthum, geschweige denn gar von Gährung, war nicht die leiseste Spur wahrzunehmen. Am 23. Juli wurden Versuch No. 1 und 2 unterbrochen.

Die spec. Gewichte betragen:

	Mit Alkohol.	Ohne Alkohol.
No. 1. Ohne Salicylsäure	0,9968	1,0105
No. 2. Mit 0,01 Grm. Salicylsäure	0,9982	1,0124

Die gewachsenen Hefenmengen wogen:

No. 1. Ohne Salicylsäure	0,5644 Grm.
No. 2. Mit 0,01 Grm. Salicylsäure	0,3477 Grm.

In diesem mit Most ausgeführten Versuch genügten also, wie auch schon bei früherem, 200 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most (No. 3), um auch nach wiederholter Aussaat frischer Hefenzellen sowohl das Hefenwachsthum wie die Gährung vollständig zu verhindern, und zwar bei hoher Sommertemperatur.

Als sich auch am 2. August, also nach 19 Tagen, in den Proben 3—7, mit 0,02—0,08 Grm. Salicylsäure, selbst nach wiederholtem Zusatz neuer Hefenmengen, keine Spur

von Gährung zeigte, wurden sämtliche Flüssigkeiten vereinigt, von den zur Lösung der Salicylsäure verwendeten Alkoholspuren durch Kochen befreit, wieder auf $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt, filtrirt und darauf das spec. Gewicht bestimmt. Dieses wurde zu 1,0820 gefunden, war also von dem ursprünglichen spec. Gewichte des Mostes 1,0825 kaum verschieden.

Der so erhaltenen klaren Flüssigkeit setzte ich darauf am 2. August 5 Cc. einer frischen Bierhefe aus der Mainzer Actienbrauerei mit 0,1622 Grm. Trockensubstanz zu, allein auch diese war absolut ohne Wirkung. Gährung trat nicht einmal spurenweise ein; die Hefe lag nach kurzer Zeit vollständig wirkungslos am Boden.

Diese Versuche schon zeigen den himmelweiten Unterschied zwischen Most und Bierwürze in schlagender Weise.

II. Versuchsreihe.

Zu diesen Versuchen diente eine bei 75° bereitete und darauf $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekochte Würze.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Spec. Gewicht	1,0475
Extractgehalt	11,690 $\frac{0}{10}$
Stickstoff	0,0745 „
Asche	0,202 „
Freie Säure	0,0720 „

Es wurden folgende Ansätze gemacht:

A. Ohne Salzsäurezusatz.

No. 1.	100 Cc. Würze mit 2 Tropfen Hefenwein		
„ 2.	100 Cc. Würze, 2 Tropfen Hefenwein, 0,04 Grm. Salicylsäure		
„ 3.	100 „ „ 2 „ „	0,06	„ „
„ 4.	100 „ „ 2 „ „	0,08	„ „
„ 5.	100 „ „ 2 „ „	0,10	„ „

B. Mit Salzsäure. 1 Liter Würze erhielt einen Zusatz von 2 Cc. Salzsäure von 1,012 spec. Gew.

No. 1.	100 Cc. Würze mit 2 Tropfen Hefenwein		
„ 2.	100 Cc. Würze, 2 Tropfen Hefenwein, 0,04 Grm. Salicylsäure		
„ 3.	100 „ „ 2 „ „	0,06	„ „
„ 4.	100 „ „ 2 „ „	0,08	„ „
„ 5.	100 „ „ 2 „ „	0,10	„ „

Die Ansätze wurden am 17. Juli gemacht und sämtliche Kölbchen mit Baumwolle lose verstopft.

Am 18. Juli zeigte sich in No. 1 ohne Salzsäure starkes Hefenwachsthum, in den übrigen schwaches. Die Probe No. 1 mit Salzsäure zeigte ebenfalls starkes Wachsen der Hefe, welches in den übrigen dagegen kaum wahrnehmbar war.

Am 19. Juli waren No. 1, 2 und 3 ohne Salzsäure in Gährung. Hefenwachsthum in No. 3 sichtlich geringer. No. 4 und 5 keine Gährung.

No. 1 mit Salzsäure in starker Gährung mit starker Hefenvermehrung. No. 2—5 absolut ruhig.

Am 20. Juli. No. 1, 2, 3 ohne Salzsäure in Gährung. No. 4, 5 absolut ruhig.

No. 1 mit Salzsäure in starker Gährung. No. 2—5 absolut ruhig.

Am 21. Juli. In No. 1, 2 und 3 ohne Salzsäure war die Gährung beendigt und die Hefe hatte sich abgesetzt. Auch in No. 1 mit Salzsäure war die Gährung zu Ende, während alle anderen Proben mit Salzsäure auch jetzt noch nicht die leisesten Spuren von Gährung zeigten.

Um zunächst den Einfluss der Salzsäure auf den Vergährungsgrad kennen zu lernen, wurden am 22. Juli die Versuche No. 1 mit und ohne Salzsäure und ohne Salicylsäurezusatz unterbrochen.

	Ohne Salzsäure.	Mit Salzsäure.
Spec. Gewicht mit Alkohol	1,0215	1,0217
Spec. Gewicht ohne Alkohol	1,0262	1,0260
Extractabnahme	5,154 ‰	5,202 ‰
Gewachsene Hefenmenge	0,3472 Grm.	0,2673 Grm.

Die Salzsäure hatte also in diesem Falle, unter sonst absolut gleichen Bedingungen, das Hefenwachsthum um 0,0799 Grm. verringert, allein in dem Vergährungsgrad liess sich eine Abnahme nicht nachweisen; die Differenz in dem vergohrenen Extractgehalt betrug nur 0,048 ‰.

Am 23. Juli wurden auch die übrigen Proben, da keine Gährung mehr zu constatiren war, unterbrochen und auf ihren Vergährungsgrad geprüft.

Es ergaben sich folgende Resultate:

A. Ohne Salzsäure.

No.	Spec. Gew. mit Alkohol.	Ohne Alkohol.	Vergärung.
No. 1.	1,0215	1,0262	5,154 %
„ 2.	1,0200	1,0255	5,323 „
„ 3.	1,0220	1,0280	4,715 „
„ 4.	1,0355	1,0396	1,886 „
„ 5.	1,0368	1,0410	1,548 „

In dieser Versuchsreihe hatte also selbst ein Gehalt von 600 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Würze (No. 3) eine kaum bemerkbare Abschwächung der Gärung bewirkt. Erst bei einem Gehalt von 800—1000 Grm. pro 1000 Liter Würze machte sich die gärungshemmende Kraft in nachweisbarem Grade bemerklich.

Durchaus andere Resultate ergab die Reihe B mit Salzsäure. Während No. 1, wie schon oben angeführt, in demselben Grade bei etwas geringerem Hefenwachstum wie die Probe No. 1 ohne Salzsäure vergohren war, zeigten sämtliche übrigen Nummern nicht die leisesten Spuren von Gärung.

Nachdem No. 2—5 von den geringen Mengen Alkohol, welche zum Lösen der zugesetzten Salicylsäure gedient hatten, durch Abdampfen befreit und wieder auf je 100 Cc. verdünnt waren, schwankte das spec. Gew. der einzelnen Proben zwischen 1,0470 und 1,0473, während das spec. Gew. der ursprünglichen Würze 1,0475 betrug. Gärung hatte also in keiner Probe stattgefunden. — In dieser Versuchsreihe hatten also abermals 400 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Würze vollständig genügt, um die Hefe absolut unwirksam zu machen und die Gärung vollständig zu verhindern.

III. Versuchsreihe.

Zu dieser Versuchsreihe, welche am 23. Juli angesetzt wurde, diente eine gekochte Bierwürze von 1,0532 spec. Gew., also mit einem Extractgehalt von 13,047 %/o. — 1200 Cc. derselben erhielten einen Zusatz von 2 Cc. Salzsäure von 1,012 spec. Gew. und wurden darauf mit 22

340 Neubauer: Ueber die gährungsheimmende

Tropfen Hefenwein, in welchem sich Unmassen frisch gezogener Hefenzellen befanden, versetzt.

Es wurden folgende Ansätze gemacht:

No. 1.	100 Cc. ohne Salicylsäure.				
„ 2.	100 Cc. mit 0,012 Grm. Salicylsäure,	120 Grm. pro 1000 Liter			
„ 3.	100 „ „ 0,024 „ „	240 „ „ „ „			
„ 4.	100 „ „ 0,036 „ „	360 „ „ „ „			
„ 5.	100 „ „ 0,048 „ „	480 „ „ „ „			
„ 6.	100 „ „ 0,060 „ „	600 „ „ „ „			
„ 7.	100 „ „ 0,072 „ „	720 „ „ „ „			
„ 8.	100 „ „ 0,084 „ „	840 „ „ „ „			
„ 9.	100 „ „ 0,096 „ „	960 „ „ „ „			
„ 10.	100 „ „ 0,108 „ „	1080 „ „ „ „			
„ 11.	100 „ „ 0,120 „ „	1200 „ „ „ „			

Am 24. zeigte No. 1 unter dem Mikroskop sehr lebhaftes Wachsen der Hefe. No. 2 schwächer.

Am 25. war No. 1 in starker, No. 2 in schwacher Gährung. In No. 3 liess sich Wachsen der Hefe nachweisen. Alle anderen waren absolut ruhig.

Am 26. befanden sich 1 und 2 in starker Gährung; die gewachsene Hefe hatte sich schon massenhaft am Boden abgesetzt. No. 3 befand sich ebenfalls in Gährung, aber die Hefenmenge war auffallend geringer. Alle übrigen waren absolut ruhig.

Am 27. liessen No. 1, 2 und 3 in der Gährung nach. Da alle übrigen noch keine Spur von Gährung zeigten, so erhielt jede Probe einen weiteren Zusatz von 3 Tropfen desselben Hefenweins.

Am 29. war in No. 1, 2 und 3 die Gährung beendet. No. 4 zeigte die ersten leisen Spuren von Gährung.

Da sich am 30. Juli, also nach 7 Tagen, keine weiteren Veränderungen zeigten, die Gährung in No. 1, 2, 3 beendet war, so wurde der Versuch unterbrochen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

No.	Ohne Salicylsäure	Spec. Gew. mit Alkohol.	Spec. Gew. ohne Alkohol.	Vergährung.
No. 1.	Ohne Salicylsäure	1,0230	1,0280	6,072 %
„ 2.	Mit 0,012 Grm. Salicyls.	1,0210	1,0272	6,267 „
„ 3.	„ 0,024 „ „	1,0345	1,0380	3,634 „
„ 4.	„ 0,036 „ „	1,0418	1,0440	2,190 „

Die gewachsenen Hefenmengen betragen:

No. 1.	Ohne Salicylsäure	0,3211 Grm.
„ 2.	Mit 0,012 Grm. Salicylsäure	0,1756 „
„ 3.	„ 0,024 „	„ 0,0872 „
„ 4.	„ 0,036 „	„ 0,0480 „

Die übrigen Proben (5—11) wurden am 30. Juli, da sich keine Spur von Gährung gezeigt hatte, gemischt, gewogen und die zum Lösen der zugesetzten Salicylsäure benutzten Spuren von Alkohol verdunstet. Nachdem nach dem Erkalten das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt war, wurde die Flüssigkeit filtrirt und mit der klaren Würze das spec. Gew. bestimmt. Es ergab sich fast genau dieselbe Zahl wie zu Anfang des Versuchs, nämlich 1,0533 anstatt 1,0532.

Am 2. Aug. erhielt diese gemischte Würze, welche in 700 Cc. 0,588 Grm. Salicylsäure enthielt, einen Zusatz von 5 Cc. Bierhefe mit 0,1622 Grm. Trockengewicht, und abermals am 6. Aug. einen weiteren Zusatz von 10 Cc. Bierhefe mit 0,795 Grm. Trockengehalt, allein ohne Erfolg, von Gährung war selbst nach Wochen keine Spur zu bemerken.

IV. Versuchsreihe ..

Um zu sehen, welche Hefenmengen durch bestimmte Quantitäten von Salicylsäure unwirksam gemacht werden können, wurden noch die folgenden Versuche mit Most und Würze ausgeführt.

A. Mit Most.

Der Most war derselbe, dessen Analyse bereits oben mitgetheilt wurde.

Am 27. Juli wurden folgende Ansätze gemacht:

No. 1.	100 Cc. Most, 2 Tropfen Hefenwein, keine Salicylsäure
„ 2.	100 „ „ 1 Cc. Hefenwein, 0,02 Grm. Salicylsäure
„ 3.	100 „ „ 2 „ „ 0,02 „ „
„ 4.	100 „ „ 1 „ „ 0,04 „ „
„ 5.	100 „ „ 2 „ „ 0,04 „ „
„ 6.	100 „ „ 4 „ „ 0,08 „ „

Der zu diesen Versuchen benutzte Hefenwein befand sich in vollster Gährung und enthielt in 1 Cc. 0,0456 Grm. Trockensubstanz.

Schon am 29. befand sich No. 1 nach starkem Hefenwachsthum in voller Gährung. Alle anderen waren absolut ruhig.

Am 3. Aug. war die Gährung in No. 1 beendigt und die Flüssigkeit hatte sich geklärt. Das spec. Gew. derselben mit Alkohol betrug 0,9982, ohne Alkohol 1,011 und die gewachsene Hefenmenge wog 0,5246 Grm.

Als am 6. Aug., also nach 10 Tagen, die Ansätze 2—6 noch absolut ruhig waren und keine Spur von Gährung zeigten, erhielt jede einen weiteren Zusatz von 5 Cc. Bierhefe mit 0,3975 Grm. Trockensubstanz. Allein auch diese nicht unbedeutende Hefenmenge war nicht im Stande, selbst bei hoher Sommertemperatur, die Gährung einzuleiten.

Am 14. Aug., also nach weiteren 8 Tagen, wurde der Versuch unterbrochen, da von eingetretener Gährung keine Spur zu bemerken war. Sämtliche Flüssigkeiten waren klar und die zugesetzte Hefe hatte sich fest am Boden abgelagert.

In dieser Versuchsreihe hatte also eine Salicylsauremenge von 0,02 Grm. hingereicht, um selbst bei hoher Sommertemperatur 0,4887 Grm. trockne Hefenzellen in 100 Cc. Most vollständig unwirksam zu machen.

B. Mit Bierwürze.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit gekochter Bierwürze ausgeführt, die auf 1 Liter einen Zusatz von 2 Cc. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. erhalten hatte. Das spec. Gew. dieser Würze betrug 1,05, der Extractgehalt also 12,285 %.

Am 5. Aug. wurden folgende Ansätze gemacht:

No. 1.	100 Cc.	Würze, ohne Salicylsäure	mit 2 Tropfen Hefe					
2.	100	„	„	mit 0,05 Grm. Salicylsäure	und 2 Tropfen Hefe			
3.	100	„	„	0,05	„	„	6	„
4.	100	„	„	0,05	„	„	0,5 Cc.	„
5.	100	„	„	0,05	„	„	1	„
6.	100	„	„	0,05	„	„	2	„
7.	100	„	„	0,05	„	„	3	„
8.	100	„	„	0,05	„	„	4	„
9.	100	„	„	0,05	„	„	5	„
10.	100	„	„	0,05	„	„	6	„

Die benutzte Bierhefe enthielt in 1 Cc. 0,0795 Grm. Trockensubstanz.

In No. 1 war bereits am 6. Aug. lebhaftes Hefenwachsen nachzuweisen. Am 9. war die Gärung beendet. Das spec. Gew. der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit betrug 1,0236; es waren also $12,285 - 5,9 = 6,385$ % Extract vergohren.

Alle anderen Proben kamen auch nach längerem Stehen nicht in Gärung. Nach 12 Tagen wurden dieselben vereinigt und durch Verdunsten wieder auf das ursprüngliche Volum von 900 Cc. gebracht. Das spec. Gew. dieser Flüssigkeit betrug 1,0495, war also von dem ursprünglichen kaum verschieden.

In dieser Versuchsreihe hatten also 0,05 Grm. Salicylsäure genügt, um in 100 Cc. Würze, in welchen dieselbe durch einen Zusatz von je 0,2 Cc. Salzsäure wenigstens zum Theil im freien Zustande erhalten wurde, 0,477 Grm. trockne Hefenzellen absolut unwirksam zu machen.

Ich bin mir wohl bewusst, dass diese Resultate die mannigfaltigsten Veränderungen erleiden können, und zwar sowohl nach Qualität der Hefe, als nach Qualität des Mostes oder der Würze oder anderer Gährflüssigkeiten, die man in Anwendung zieht. Immerhin aber zeigen die erzielten Resultate klar und unzweideutig, dass selbst erhebliche Mengen von Hefe durch Salicylsäure unwirksam gemacht werden können, wenn von letzterer eine genügende Menge gleich zu Anfang des Versuchs zugesetzt wird.

Sowohl Kolbe wie ich haben aus unseren früheren Versuchen den Schluss gezogen, dass die Hefenkeime durch die Salicylsäure wirklich getödtet werden, denn das vollständige Erlöschen ihrer wichtigsten Lebensthätigkeit lässt kaum eine andere Deutung zu. Auch die in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultate, woselbst erhebliche Mengen von Hefe unter den günstigsten Lebensbedingungen, Bierwürze und hohe Sommertemperatur, durch verhältnissmässig geringe Quantitäten von Salicylsäure in

ihrer gährungserregenden Kraft vollständig gehemmt wurden, möchten kaum eine andere Deutung zulassen.

Herr Fleck jedoch kommt durch seine Versuche zu anderen Resultaten. Auf S. 53 seiner Schrift heisst es kurz und bündig: „Die Salicylsäure tödtet die Hefe nicht“, aber Herr Fleck lässt uns auch nicht ohne Aufklärung darüber, wie die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure zu Stande kommt. Auf S. 8 und 45 seiner Schrift heisst es wörtlich:

„Stellen wir daher die Pilze als Vermittler, ja sogar als Beförderer eines Fäulniss- oder Gährungsvorganges hin, so wird immerhin deren Existenz eine von letzterem abhängige sein und zum Erlöschen kommen, sobald wir den Boden, auf dem der Pilz gedeiht, vernichten, oder die darauf gebotene Nahrung zu seinem Nachtheil verändern.“

Von einem Vernichten des Bodens, auf dem der Pilz gedeiht, kann in unseren Gährversuchen wohl keine Rede sein, also wird nach Fleck die gebotene Nahrung zum Nachtheil des Pilzes verändert und dadurch dessen Existenz zum Erlöschen kommen.

Ich muss nun gestehen, dass ich zwischen einer todtten Hefenzelle und einer solchen, deren Existenz erloschen ist, keinen Unterschied zu machen weiss, ausserdem haben aber bereits Kolbe und von Meyer (S. 178 ff.) ausführlich darauf geantwortet, welche Bewandniss es mit dieser vernichteten Hefennahrung hat.

Auch die Resultate der Versuche, welche Fleck anstellt, um zu beweisen, dass die Salicylsäure etc. keine Hefengifte sind, lassen wohl eine andere Deutung zu. Fleck lässt kleine Hefenmengen mit Salicylsäurelösung 24 Stunden lang in Berührung, filtrirt ab, wäscht aus und bringt diese Hefe in frische Bierwürze.

Fleck referirt nun wörtlich (S. 54):

„Die hierauf gesammelte und gewaschene Hefe brachte in der Würze nach 3- bis 5tägigem Stehen eine unterdrückte Gährung bei 15—20° hervor. Sobald dieselben Flüssigkeiten aber einer Gährungstemperatur

von 30° ausgesetzt waren, trat eine eben so stürmische Kohlensäureentwicklung ein, als wenn frische Hefe angewendet worden wäre.“

Jeder Vorurtheilsfreie wird aus diesem Versuch doch wohl zunächst folgern, dass eine so behandelte Hefe, nach 24stündigem Verweilen in einer Salicylsäurelösung, bereits sehr krank war, denn sonst hätte sie nicht erst nach 3- bis 5tägigem Stehen unter den günstigsten Lebensbedingungen, nämlich in frischer Bierwürze und bei einer Temperatur von 15—20°, eine unterdrückte Gärung hervorrufen können, sondern sie würde in nicht mit Salicylsäure behandeltem Zustande unter den gebotenen Verhältnissen in wenigen Stunden, jedenfalls nach 24 Stunden, lebhaftere Gärung erzeugt haben. Als Fleck aber die kranke Hefe in eine entsprechende Behandlung nahm, ihr die kräftigste Nahrung, eine Würze von 18,6% Extractgehalt, darbot und ausserdem noch warme Umschläge von 30° machte, siehe da erholte sich der Patient und wurde von seiner Krankheit geheilt. Das Alles hat nichts Befremdendes, nimmt seinen natürlichen Verlauf. Allein aus der Thatsache, dass viele mit Strychnin Vergiftete durch rechtzeitige und entsprechende Behandlung vom Tode gerettet werden, den Schluss zu ziehen, „Strychnin ist kein Menschengift“, dürfte nicht gewagter sein, als die Schlussfolgerung, welche Fleck aus dem oben mitgetheilten Versuch zieht: „Salicylsäure ist kein Hefengift“.

Indess der ganze Versuch lässt eine viel einfachere Erklärung zu, denn hätte sich Fleck, ehe er an die Schlussfolgerung ging, zuvor in der Literatur umgesehen, so würde er in Balling's Gärungschemie, 3. Aufl. Band 2, S. 196 folgende Angabe gefunden haben:

„Ueberlässt man eine Bierwürze von passender Concentration, z. B. von 12% Malzextractgehalt, bei einer Temperatur von 10—12° der Ruhe, so beobachtet man, dass sich an ihrer Oberfläche allmählich ein weisser Schaum bildet; es beginnt eine Entwicklung von kohlen-saurem Gas, die Gärung hebt von selbst an.“

und weiter, dass in Belgien die Selbstgährung der Malz-Getreide-Bierwürzen noch theilweise üblich ist.

Um also die giftige Wirkung der Salicylsäure auf Hefe nachzuweisen, ist Bierwürze ein absolut ungeeignetes Material. Kolbe und von Meyer kamen daher auch, als sie mit Zuckerwasser operirten, zu ganz anderen Resultaten. Hefe, die mit Salicylsäure ihre Eigenschaft, Zuckerlösung in Gährung zu versetzen, eingebüsst hat, ist dieser Kraft dauernd verlustig geworden (dies. Journ. [2] 12, 140).

Zum Schluss muss ich Fleck auf seine Behauptung (S. 80): „In jedem Falle aber ist die Salicylsäure nicht geeignet, in der Weintechnik oder Bierbrauerei eine hervorragende Rolle zu spielen, wo z. B. durch das Schwefeln oder durch Anwendung schwefligsaurer Salze weit sicherer wirkende Desinfectionsmittel geboten sind“ antworten, dass weder Fleck, noch Kolbe, noch ich zu einem derartigen bestimmten Ausspruch berechtigt sind, sondern lediglich und allein die Herren der Praxis selbst, nachdem dieselben mit verschiedenen Weinen und unter verschiedenen Verhältnissen die Wirkung der Salicylsäure, namentlich was Haltbarkeit und Geschmack der Weine betrifft, geprüft haben werden.

Zur richtigen Würdigung des obigen Ausspruchs von Fleck bemerke ich noch für diejenigen, welche die Flecksche Schrift nicht gelesen haben, dass Fleck mit Wein und Most auch nicht einen einzigen Versuch angestellt hat, sondern aus zum Theil sehr oberflächlichen Versuchen wie z. B. der oben über die vergiftende Wirkung der Salicylsäure mitgetheilte) mit Bierwürze, Wein und Fleischbrühe, sich zu jenem kategorischem Ausspruch berechtigt glaubt.

Dass sich übrigens selbst sehr junge Weine durch Salicylsäure conserviren lassen, lehrt folgender Versuch. Ein 1874er Neroberger Wein, welcher in meinem Keller nach dem Lüftungsverfahren vergohren war, wurde am 3. Mai filtrirt, auf Flaschen gefüllt und mit 0,02 bis 0,07 Grm. Salicylsäure pro $\frac{3}{4}$ Liter versetzt. Eine weitere

Flasche erhielt keinen Salicylsäurezusatz, sondern diente zum Vergleich mit den übrigen. Die Flaschen wurden darauf einfach mit Korkstopfen verschlossen und stehend im Laboratorium aufbewahrt. Bereits am 12. Mai war die Flasche ohne Salicylsäure trübe geworden, während alle übrigen bis zu diesem Tage absolut klar blieben. Am 23. Juli hatte sich die Trübung in der ersten Flasche stark vermehrt, während die übrigen sich auf der Oberfläche mit einer leichten Decke von *Mycoderma vini* bedeckt hatten, im Uebrigen aber klar waren. Die sehr geringen Zusätze von 0,02—0,07 Grm. Salicylsäure waren also nicht im Stande, die Bildung des Kahmpilzes bei stehender Flasche gänzlich zu verhindern. Am 23. Juli wurden darauf sämmtliche Weine nochmals filtrirt, nun aber versiegelt und darauf liegend im Laboratorium aufbewahrt. So haben sie die heissen Sommertage durchgemacht und sind bis auf den heutigen Tag, den 7. October, vollständig klar, mit Ausnahme der Flasche ohne Salicylsäure, in welcher sich bereits wieder eine starke Trübung gebildet hat.

Ueber die quantitative Bestimmung des Wassers;

(II. Theil)

von

H. Laspeyres in Aachen.

(Hierzu eine Figurentafel.)

In einer unter gleichem Titel in diesem Journal ([2] 11, 26) veröffentlichten Arbeit habe ich im Vorjahre ausgeführt, dass die bisherigen Methoden, das Wasser direct quantitativ zu bestimmen, einen Fehler enthielten, welcher vom Apparate und der Zeit wesentlich abhängig ist, welcher deshalb sehr schwankend und bei vielen Analysen von grossem Einflusse sein kann, welchen man aber fast vollkommen vermeiden kann, wenn man die Fehlergrösse des betreffenden Apparates in der bestimmten Zeit ermittelt und in Abzug bringt, wie ich es an drei mitgetheilten Beispielen bewiesen habe.

Es wird durch diese experimentelle Ermittlung der Grösse des Fehlers, man könnte sie der Kürze wegen die Titerstellung des Apparates nennen, die genaue Wasserbestimmung bei Analysen zeitraubender als bisher, sobald man nur vereinzelte Bestimmungen anstellt; dasselbe ist bei jeder maassanalytischen Methode auch der Fall.

Nimmt man jedoch eine Reihe von Wasserbestimmungen hinter einander vor, oder nimmt man stets genau denselben Apparat und richtet sich denselben den früher von mir aufgezählten Anforderungen entsprechend richtig und bequem ein, so wird die genaue Wasserbestimmung kaum mehr Zeit in Anspruch nehmen, als die bisher üblichen. Der nach meinen nun bald zweijährigen Erfahrungen am bequemsten und geeignetsten zusammengesetzte Apparat, mit welchem ich alle directen Wasserbestimmungen und Methodenprüfungen vornehme, ist auf Tafel II skizzirt gegeben.

Nimmt man zu den directen Wasserbestimmungen von der Substanz so viel, dass höchstens 0,0500 — 0,0600 Grm. Wasser entweichen, und wendet man einen langsamen und erwärmten Luftstrom an, um das im Ende des Glühröhrs condensirte Wasser durch Wiederverdunsten in das Absorptionsrohr zu schaffen, so genügt dazu erfahrungsmässig ganz sicher in allen Fällen 5 Liter Luft, welche ich deshalb stets in etwa 3 Stunden durch den Apparat streichen lasse. Das Gasometer G muss deshalb mindestens diesen Inhalt haben und an dem Wasserstandszeiger die Calibrirung zeigen. Ein Ausströmungshahn regulirt die Stromstärke, welche im Grossen am Wasserstandszeiger des Gasometers, im Kleinen dadurch bemerkbar gemacht wird, dass der Luftstrom am Ende des Apparates mittelst eines spitz ausgezogenen Glasrohres (q) durch concentrirte Schwefelsäure hindurch gehen muss. An der Zahl der darin geworfenen Luftblasen innerhalb einer Minute controlirt man am feinsten die Geschwindigkeit.

Die aus dem Gasometer streichende, mit Wasserdampf gesättigte Luft verliert in dem kleinen Chlorcalciumrohre (a), welches zum Schutze des Chlorcalciums im eigentlichen

Trockenrohre (b b' b'') dient, das meiste Wasser, es muss deshalb das Chlorcalcium darin öfters erneuert werden, weil das Chlorcalcium der Schutzrohre am besten gleichwerthig mit dem der Trocken- und Absorptionsrohre ist. Dasselbe gilt auch von dem Schutzrohre (p) hinter dem Absorptionsrohre (o).

Bei den Trockenrohren (b b') und Absorptionsrohren (o) kommt es vor Allem darauf an, dass sie die gehörige Länge und Menge von Chlorcalcium haben, dass sie immer so viel als möglich gleichwerthiges Chlorcalcium enthalten und dass sie eine bequeme Gestalt haben. Um mit leichter Mühe das Chlorcalcium von Zeit zu Zeit durch gleichmässiges und gleichzeitiges Erhitzen der Trocken- und der Absorptionsrohre bei 150—160° gleichwerthig zu erhalten, sind sie so construirt, dass sie ineinandergelegt gerade in einen sogenannten Thermostaten passen. Da diese Temperatur sehr hoch für organische Körper ist, sind die Rohre ohne die Stopfen zu erhitzen, und statt der Watte befindet sich in den Rohren unter den Stopfen Asbest. Das Trockenrohr besteht aus 4 hinter einander communicirenden, zu einer Batterie durch die Glasrohre und Drahtgeflecht fest mit einander verbundenen U-förmigen grossen Chlorcalciumrohren von ca. 15 Mm. Durchmesser und ca. 34 Cm. Chlorcalciumlänge. Die gesammte Trockenlänge beträgt mithin 1,36 Mm. Darin wird selbst ein lebhafter Luftstrom vollständig Chlorcalcium-trocken.

Das Absorptionsrohr (o) muss ebenfalls den eintretenden Luftstrom wieder vollständig Chlorcalcium-trocken machen, es muss aber wegen der Wage möglichst leicht sein. Man hat deshalb das Chlorcalcium darin recht gleichmässig und porös, und Gefäss und Stopfen recht leicht zu nehmen. Die äussere Form ist so gewählt, dass man es nicht nur bequem mit dem Trockenrohre in den Thermostat bringen kann, sondern auch, dass man es gut an dem Wagebalken aufhängen kann. Zwei kleine U-förmige durch Platindraht und ein Verbindungsglasrohr gekreuzt verbundene Chlorcalciumrohre von 10—11 Mm. lichtigem Durchmesser und zusammen ca. 35 Cm. Chlor-

calciumlänge haben sich als vollkommen gross genug erwiesen und haben mit allen Verschlusstheilen nur ein Gewicht von ca. 50 Grm.

Zwischen Trockenrohr und Absorptionsrohr befindet sich das Glührohr (cc). Dasselbe besteht, wenn die Substanz bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (schwache Rothgluth) alles Wasser abgibt, aus einem Rohre von schwerschmelzbarem Glase, in welches mittelst eines Platinschiffchens die Substanz geschoben wird, um neben dem Wassergehalte den Glühverlust ermitteln zu können. In der Steindrucktafel ist das Glasglührohr (c) durch einen Platinapparat ersetzt, von dem nachher die Rede sein wird. Nach den in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand gemachten Mittheilungen scheinen alle organischen Körper wegen ihrer Hygroskopie den Wasserdampf aus der Atmosphäre in das Chlorecalciumrohr diffundiren zu lassen und nahezu in gleichem Grade; es ist deshalb ganz gleich, ob man am Apparate die luftdichte Verbindung der einzelnen Glastheile mittelst Kautschuk oder Korken herstellt. Da Kautschukstopfen und Rohre einen leichter anzulegenden und dauerhafteren Verschluss bilden, habe ich am ganzen Apparate, mit Ausnahme zwischen dem Glührohr (c) und dem Glasrohre, welches zum Trockenrohre (b) führt, Kautschukstopfen gewählt. Zwischen 2 gleich weiten Glastheilen, welche unmittelbar aneinanderstossen müssen, besteht die Verkoppelung aus Kautschukrohr.

Die luftdichte Verbindung zwischen den Trocken-, Glüh- und Absorptionsrohren wird unter Wasser bei comprimirtter Luft im Apparate geprüft; an keiner Verbindungsstelle dürfen sich Luftbläschen entwickeln. Nach diesem Versuche sind die genässten Theile des Apparates andauernd bei 100—105° im sog. Thermostat wieder vollständig zu trocknen. Die Ermittlung der Fehlergrösse dieses in allen Beziehungen unveränderlichen Apparates wurde in derselben Weise wie früher auf das Sorgfältigste und vielfach wiederholt ausgeführt, um zugleich meine früheren Versuche nochmals zu prüfen.

Auf die oben mitgetheilte Weise waren alle Chlor-

calciumrohre mit gleichwerthigem, bei 150—160° getrocknetem Chlorcalcium gefüllt. Bei dieser Temperatur ist an eine Zersetzung des Chlorcalciums zu Calciumoxyd nicht zu denken, deshalb wurde niemals schärfer getrocknetes oder gar ausgeglühtes Chlorcalcium genommen. Durch langes Hindurchleiten von trockner Luft wurde die erhitzte und überaus poröse Chlorcalciummasse mit Luft gesättigt, um sicher zu sein, dass spätere Gewichtszunahmen nicht von verdichteten Gasen der Luft, sondern von der Aufnahme von Wasserdampf herrühren.

Die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres des so zusammengestellten Apparates ohne Durchleiten von Luft, also bei geschlossenem Gasometerhahn, betrug:

Versuchsreihe A.	10.—12. April	0,00060, also pro Tag	0,00030 Grm. Wasser
	12.—13. „	0,00025 „ „	0,00025 „ „
	13.—14. „	0,00025 „ „	0,00025 „ „
	14.—15. „	0,00025 „ „	0,00025 „ „
	15.—16. „	0,00060 „ „	0,00060 „ „
Im Mittel			0,00033

Ausserhalb des Apparates, aber gut verschlossen an beiden Enden, betrug die Gewichtszunahme desselben Absorptionsrohres:

Versuchsreihe B.	24.—29. März	0,00200, also pro Tag	0,00040 Grm. Wasser
	29.—1. April	0,00060 „ „	0,00030 „ „
	1.—3. „	0,00100 „ „	0,00050 „ „
	3.—8. „	0,00130 „ „	0,00026 „ „
	8.—10. „	0,00050 „ „	0,00025 „ „
Im Mittel			0,00034

Die z. Th. grossen Schwankungen um das Mittel sind zum kleinsten Theile Beobachtungsfehler, theils erklären sie sich durch die Temperaturschwankungen bei den Wägungen, zum grössten Theile sind sie aber wohl auf den schwankenden Feuchtigkeitsgrad der Luft im Zimmer zu beziehen.

Dass Letzteres der Fall ist und dass die Gewichtszunahme von diffundirtem Wasserdampfe nicht von condensirten Gasen herrührt, beweist folgende Versuchsreihe C.

Das gut verschlossene Absorptionsrohr wurde nicht an freier Luft aufbewahrt, sondern in der Wage, welche im Glaskasten mit einem offenen Gefässe Chlorcalcium sich befindet und der Glaskasten ist gegen den Staub mit einem Pappkasten überdeckt.

Man sollte nun wohl erwarten, dass die immerhin beschränkt in die Wage dringende feuchte Luft alle Feuchtigkeit an das offene Chlorcalcium, nicht an das des Absorptionsrohres abgebe; dem ist aber nicht so, das Absorptionsrohr zeigt dieselbe, und unter Umständen eine grössere Gewichtszunahme als bei unbeschränktem Luftzutritte:

	16.—17. April	0,00040,	also pro Tag	0,00040	Grm. Wasser	
	17.—19. „	0,00100	„ „ „	0,00050	„ „	
	19.—22. „	0,00150	„ „ „	0,00050	„ „	
	22/4.—13. Juni	0,02420	„ „ „	0,00047	„ „	
Versuchs- reihe C.	13.—14. „	0,00040	„ „ „	0,00040	„ „	
	14.—15. „	0,00070	„ „ „	0,00070	„ „	
	15.—29. „	0,00860	„ „ „	0,00061	„ „	
	29/6.—5. Juli	0,00490	„ „ „	0,00081	„ „	
	5.—6. „	0,00120	„ „ „	0,00120	„ „	
	6.—8. „	0,00220	„ „ „	0,00110	„ „	
			Im Mittel	0,00067		

Während dieser Versuchsreihe war das frisch in die Wage eingesetzte Chlorcalcium schliesslich in dem warmen regnerischen Juni und namentlich Juli vollständig zerflossen und dadurch wohl die Luft in der Wage sehr feucht geworden. Nur so lässt sich die in der letzten Zeit der Versuchsreihe so auffallend vorschreitende Gewichtszunahme erklären, während sie in den ersten Wochen die oben gefundene normale mittlere (0,00034) wenig überstieg. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, wurde das Chlorcalcium in der Wage erneuert und sofort betrug die Gewichtszunahme wieder nur noch:

9.—10. Juli	0,00030,	also pro Tag	0,00030	Grm. Wasser
10.—12. „	0,00060	„ „ „	0,00025	„ „

Die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres, bei Luftstrom in diesem Apparate, d. h. die Fehlergrösse des letzteren bei den Wasserbestimmungen wurde in der folgenden Versuchsreihe D ermittelt:

Versuchs- reihe D.	1.	In $4\frac{1}{2}$ Stunden bei 2,50 Liter Luft	0,0006 Grm. Wasser
	2.	„ 3 „ „ 4,60 „ „	0,0010 „ „
	3.	„ 5 „ „ 4 „ „	0,0011 „ „
	4.	„ $3\frac{1}{2}$ „ „ 5 „ „	0,0012 „ „
	5.	„ $3\frac{1}{4}$ „ „ 5,25 „ „	0,0012 „ „
	6.	„ $3\frac{1}{4}$ „ „ 5,25 „ „	0,0012 „ „
	7.	„ $3\frac{1}{3}$ „ „ 5,75 „ „	0,0012 „ „
	8.	„ $4\frac{3}{4}$ „ „ 5,50 „ „	0,0013 „ „
	9.	„ $3\frac{1}{4}$ „ „ 5,25 „ „	0,0015 „ „
	10.	„ 3 „ „ 5 „ „	0,0016 „ „
	11.	„ $3\frac{1}{2}$ „ „ 5,25 „ „	0,0019 „ „
	12.	„ $3\frac{1}{3}$ „ „ 6 „ „	0,0022 „ „
Sa. $43\frac{1}{2}$ Stund. bei 59,35 Liter Luft			0,0160 Grm. Wasser.

Hieraus scheint sich zu ergeben, dass die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres wesentlich abhängt von der Menge der durchgeleiteten Luft (im Mittel pro Liter 0,00027 Grm., Maximum 0,00036, Minimum 0,00021); die Zeit scheint weniger Einfluss auf die Zunahme zu haben.

Zur Ermittlung der Fehlergrösse des Apparates nimmt man am besten die in Zeit und Luftmenge nahe liegenden Beobachtungen 2, 4—7 und 9—11, dann ist der Fehler im Mittel bei $3\frac{1}{4}$ Stunden und $5\frac{1}{4}$ Liter = 0,0014 Grm.

Vergleicht man diese neuen Beobachtungen mit den im Vorjahre mitgetheilten, so wird man finden, dass sie genau in demselben Sinne Resultate gegeben haben. Dass die letzteren quantitativ nicht ganz genau stimmen, ist natürlich, weil im Vorjahre ein ganz anderer Apparat angewendet wurde. Die Grössenwerthe sind unter gleichen Umständen in beiden Jahren genau gleich. So waren die 2 Absorptionsrohre im vorjährigen Versuche B der VI. Versuchsreihe Seite 17 ziemlich gleich dem Absorptionsrohre des obigen Apparates, und beide haben dieselbe Fehlergrösse von 0,0014 Grm.

Die von Neuem bestätigte Thatsache, dass die Gewichtszunahmen der Chlorcalciumrohre bei durchgehendem Strome innerhalb gleicher Zeiten fast 40 Mal grösser sind als ohne Strom, eine Beobachtung, welche ich mir im Vor-

jahre noch nicht erklären konnte¹⁾, findet wohl in dem physikalischen Satze eine befriedigende Erklärung: „Lässt man Gas oder Luft in die äussere Atmosphäre ausströmen, so dass in der Ausflussöffnung der Druck gleich dem der äusseren Atmosphäre ist, so wird an allen Stellen, an welchen das ausströmende Gas einen Querschnitt passirt, der kleiner ist als die Ausströmungsöffnung, der Druck kleiner als derjenige der Atmosphäre.“²⁾

Solche Stellen sind die Austritte aller Capillarräume der organischen Verschlussmittel, in welchen die von Aussen nach Innen gerichtete Diffusion des Wasserdampfes durch diesen in gleichem Sinne gerichteten, wenn gleich nur schwachen Druck der äusseren Atmosphäre unterstützt werden dürfte.

Wenn aus einer Substanz der Austritt von Wasser ganz oder theilweise erst bei einer Temperatur erfolgt, welche höher ist als die Erweichungstemperatur des schwer schmelzbaren Glases, so ist der Apparat in der bisherigen Form unbrauchbar, und bis vor Kurzem konnte dann an eine directe Bestimmung des Wassers nicht gedacht werden, man begnügte sich mit der indirecten, d. h. mit dem Glühverlust der Substanz im Platintiegel über der einfachen Gas- oder Gebläselampe.

Viele, man kann wohl sagen die meisten, Substanzen verändern sich aber bei so hoher Temperatur nicht blos in Bezug auf den Austritt von Wasser, sondern sie verlieren oder absorbiren ausserdem noch andere Bestandtheile, namentlich werden Oxydationen der niederen Oxyde (besonders Eisenoxydulsalze) oder Reductionen der Superoxyde (Braunstein u. s. w.) und Austritt von Fluorverbindungen sich häufig einstellen. In solchen Substanzen konnte man bisher den Wassergehalt weder direct noch indirect ermitteln. Meines Wissens war es E. Ludwig,

¹⁾ l. c. S. 15.

²⁾ Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 1874, Bd. 1, S. 481.

welcher bei seiner Arbeit über die chemische Formel des Epidots¹⁾, der erst beim Glühen im Gebläsefeuer das letzte Wasser austreten lässt, zuerst eine Methode ersann, um auch bei solchen Hitzegraden eine directe Wasserbestimmung ausführen zu können; er nahm das Glühen in einem Platinrohr vor:

„In ein Stück Platinrohr von 20 Cm. Länge, 12 Mm. Lumen und 0,5 Mm. Wandstärke wurden an beiden Enden passende Glasröhren luftdicht eingefügt, das bei 150° getrocknete, in einem Schiffchen aus sehr dünnem Platinblech befindliche Mineral wurde in das Platinrohr eingeschoben, an dem einen gläsernen Ende des Apparates das Zuleitungsrohr für trockene Luft, an dem anderen ein gewogenes Chlorcalciumrohr mittelst Korken befestigt. Während durch den so vorbereiteten Apparat ein langsamer Strom von getrockneter Luft ging, wurde das Platinrohr über der Flamme des Glasbläserisches bis zu beginnender Weissgluth erhitzt.“

„Diese Methode der Wasserbestimmung“, schliesst Ludwig, „erlaubt keinerlei Einwände; sie ist ferner so einfach und rasch auszuführen, dass ich sie für alle Mineralien, die erst in sehr hoher Temperatur ihr Wasser verlieren und bei denen aus irgend welchen Gründen eine directe Wasserbestimmung wünschenswerth erscheint, empfehlen möchte.“

Als ich bei meinen Arbeiten dieser Ludwig'sehen Methode näher trat, erlaubte ich mir dreierlei Einwände:

1. Der Fehler in der directen Bestimmung des Wassers, welcher bei niedrigen Glühtemperaturen in Glasrohren begangen wird, muss auch bei dieser Methode sich zeigen, sei er gleich, sei er grösser oder kleiner.

2. Da Platin ein sehr hohes, Glas ein sehr geringes Wärmeleitungsvermögen besitzt, so wird das aus 2 Glas- und einem Platintheile zusammengesetzte Glühröhr an den Zusammensetzungsstellen, die luftdicht schliessen müssen, sehr verschiedene Temperatur haben und auf jeden Fall

1) Zeitschr. d. deutschen geologischen Gesellschaft 1872, 24, 465 ff.

eine ziemlich hohe. Da fragt es sich denn sehr, ob bei dieser Temperatur und bei der Verschiedenheit der Temperatur die bei etwa 30° luftdicht zusammengesetzten Rohre noch luftdicht sind; denn man weiss nur, dass beide Stoffe zwischen 0° und 100° nahezu gleichen Ausdehnungscoefficient besitzen, welcher bei Glas nicht unwesentlich von der Sorte und Verarbeitungsart beeinflusst wird.¹⁾

3. Liegt die Frage nahe, ob an dem bis zur Weissgluth durch das Gasgebläse erhitzten Platinrohre der Wasserdampf, sei es derjenige, welcher aus der Substanz im Glührohre sich entwickelt, sei es der, welcher durch die Verbrennung des Gases entsteht und sich mit dem der Atmosphäre vereinigt, um das Platinglührohr von Aussen zu umspülen, nicht zersetzt wird, und ob, wie Deville²⁾ gezeigt hat, das so entstandene Wasserstoffgas durch das weissglühende Platin diffundire, ehe es sich an den weniger heissen Theilen des Platinglührohres wieder mit dem in der Atmosphäre oder mit dem in dem trocknen Luftstrome des Apparates vorhandenen Sauerstoff verbinden kann.

Bei Diffusion von Wasserstoff von Innen nach Aussen fiel demnach die direct bestimmte Wassermenge zu klein, bei einer entgegengesetzten Diffusion zu gross aus. Beide Fehlerquellen können möglicher Weise nicht unbedeutend sein.

Der erste Einwand lässt sich dadurch beseitigen, dass man den oben beschriebenen Apparat auch in diesem Falle anwendet und experimentell in ganz derselben Weise die Fehlergrösse dieses so umgestalteten Apparates bestimmt und in Rechnung zieht. Den zweiten Einwand hob ich bei meinen Arbeiten dadurch auf, dass ich das Glührohr aus einem Stücke Platin anfertigen liess und die beiden Platin-Enden desselben direct in die Stopfen der Ab-

¹⁾ Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 1875 3, 98 f.

²⁾ Will, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, S. 23 ff., giebt über diese Deville'sche Untersuchung genauen Literatur-Nachweis.

sorptions- und Trockenrohre einfügte, wie es in der Zeichnung dargestellt ist, wo mit c das Platinglührohr bezeichnet ist.

Diese beiden Stopfen müssen aber durchaus kalt bleiben, um nicht Wasserdämpfe durch Austrocknung oder Verbrennung dem Absorptionsrohre zuzuführen, und um am Absorptionsrohre durch Erhitzung nicht Gewicht zu verlieren. Da nun das Wärmeleitungsvermögen des Platins so sehr gross ist, so müsste deshalb, wenn man, wie von mir geschah, keine anderen Mittel zur Kühlhaltung der Enden des Glührohres anwendet, das Letztere eine bedeutende Länge erhalten. Dadurch würde der Apparat nicht nur unbequem zu handhaben, sondern auch bei den immerhin hohen Platinpreisen ausserordentlich kostspielig.

Ich liess mir deshalb durch die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Rössler in Frankfurt a/M. in der Fabrik für Platinapparate von Johnson, Matthey u. Comp. in London, das in der zweiten Figur in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse, im Längsschnitte dargestellte Platinglührohr mit Wasserkühlung der beiden Enden darstellen und gab dem ganzen Apparate die in der ersten Zeichnung dargestellte Anordnung.

Das Glührohr (cc') hat nur eine Länge von 19 Cm. und einen äusseren Durchmesser von 10 Mm. bei schwach 0,5 Mm. Wandstärke und ist aus einem Stücke Platin gehämmert, mit Ausnahme der Ringscheiben (e' e'' e''' e^{IV}), welche mit Gold aufgelöthet sein können, was den Apparat billiger macht. Das dem Absorptionsrohre zugekehrte Ende verjüngt sich in den letzten 4,5 Cm. allmählich bis auf 3—4 Mm. äusseren Durchmesser, um den Kautschukstopfen des Absorptionsrohres möglichst wenig zu schwächen, den es zweckmässig 5—8 Mm. durchragen muss. Das andere dem Trockenrohre zugekehrte Ende erweitert sich ganz wenig zuletzt, um bequem den Korkstopfen aufzunehmen, mittelst dessen die Verbindung mit dem Trockenrohre hergestellt wird. Die Einführung der gewogenen Substanz erfolgt in einem kleinen 2,5 Cm. langen, 7—8 Mm. weiten, dem Glührohre möglichst angepassten

Platinschiffchen aus dünnem Blech, welches mit einem dicken graduirten Glasstabe genau in die Mitte des Glührohres hineingeschoben und von dem entgegengesetzten Ende aus mit einem dünnen Glasstabe herausgeschoben wird. Ein Anschweissen des Schiffchens an das Platinrohr hat bei der stärksten Gebläsehitze nicht stattgefunden; ein wenig ausgeglühte Magnesia im Glührohre würde das schlimmsten Falles verhindern. Um die von den inneren glühenden Platinwänden und dem Schiffchen ausstrahlende Wärme von den beiden Endstopfen abzuhalten, werden beiderseits vom Schiffchen und möglichst weit von demselben entfernt (am besten gerade an den durch Wasser gekühlten Stellen des Rohres) hohle ganz geschlossene, ca. 2 Cm. lange Glasylinder ($f' f''$) eingeschoben, welche so dicht dem Platinrohre anliegen, dass der langsame Luftstrom dazwischen gerade unbehindert hindurch kann. Dass zwischen dem vorderen Glasylinder (f'') und dem Stopfen ein Luftraum bleiben muss, damit die Wärme des ersteren nicht auf letzteren geleitet wird, versteht sich von selbst. Bei decrepitirenden Substanzen wird das Platinschiffchen mit Platinfolie zugedeckelt, oder die Substanz in einer Patrone von Platinfolie statt im Schiffchen eingebracht, wenn, was immer sich empfohlen wird, zugleich der Glühverlust bestimmt werden soll.

Die Kühlung der beiden Enden des Platinrohres erfolgt nun, wie Figur 1 zeigt, dadurch, dass in einiger Entfernung (am vorderen Ende im Mittel 2,5 Cm., am hinteren spitzeren im Mittel 5 Cm.) von den Stopfen kaltes Wasser aussen über das Platinrohr geleitet wird; bei kurzem und schwächerem Glühen tropfenweise, bei langem und lebhaftem Glühen in ununterbrochenem Strome.

Damit das aufliessende Wasser am Rohre weder zu dem glühenden Theile des Rohres, noch zu den Stopfen am Ende des Rohres fliesst, sind die beiden 2 Cm. langen Theile des Rohres, welche gekühlt werden sollen, beiderseits von 2 scheibenförmigen Flanschen ($e' e'' e''' e^{IV}$) von aufgelöthetem Platinblech mit 22 Mm. Durchmesser begrenzt. Bei den folgenden Vorsichtsmaassregeln über-

schreitet selbst ein sehr rascher Wasserstrom niemals diese Dämme.

Der Wasserzufluss erfolgt durch ein zweischenkelig endendes Glasrohr ($g g'$) so, dass die beiden Ausflussöffnungen zwischen je 2 Flanschen unmittelbar auf der Firste des Platinrohrs zu liegen kommen (also nicht so hoch darüber, wie der Verständlichkeit wegen die erste Figur sie liegen lässt), damit das Wasser an beiden Seiten um das Rohr herumfließt, um unten abzutropfen.

Dass beide Kühlstellen gleich gekühlt werden, d. h. gleich viel Wasser erhalten, lässt sich durch den Korken (i), welcher um und auf dem Stative (h) beweglich ist und in welchem der Zuflussschenkel des Glasrohres ($g g'$) verschiebbar und drehbar ist, leicht ausprobieren. Zieht man ferner noch durch die beiden Ausflussschenkel ($g g'$) einen gemeinsamen Hanfdocht längs hindurch, so dass die beiden aufgedrieselten Enden aus den Ausflussöffnungen so weit herausragen, dass sie als Büschel von oben das Platinrohr etwas umfassen, so kann man den Wasserzufluss bei jeder Stromstärke, die man durch den nahe befindlichen Glashahn (k) verändern kann, gleichmässig auf beide Kühlstellen lenken.

Eben so wenig wie der Wasserzufluss durch freies Auffliessen, darf der Wasserabfluss vom Glührohr nicht ohne Weiteres durch freies Abtropfen stattfinden, sondern das Wasser muss regelmässig abgeleitet werden, nachdem es die ganze Kühlstelle berieselt hat.

Zu dem Ende wickelt man ein- oder zweimal einen flachen Hanfdocht (ll) nahezu von der Breite der Kühlstelle um jede ganz lose, aber nicht abrutschbar, herum und führt die beiden herunter hängenden Dochtenden zusammen in einen Trichter (m), welcher mit dem Wasserablaufrohre in Verbindung steht. An diesem herumgeschlungenen Dochte breitet sich das Wasser an den Kühlstellen vollkommen aus und wird unten so ruhig abgeleitet, dass die Schutzflanschen äusserlich niemals getrennt werden.

Wenn man den Trichter und das Zuflussrohr richtig

anordnet, so hindern sie die Erhitzung des Platinrohres durch die etwas schief nach oben gerichtete Gebläseflamme in keiner Weise.

Die beiderseitigen doppelten Platinflanschen halten die von der Glühstelle ausstrahlende Wärme von den beiden Stopfen am Ende des Platinrohres ab. Sicherer aber ist es immerhin und zugleich dienlich zur Abhaltung der von der Gebläseflamme ausstrahlenden Wärme noch zwischen Absorptionsrohr und letzter Platinflansche — nach Bedürfniss auch vor der ersten zum Schutz des Korkens am Trockenrohre — einen Papp- oder Korkschirm (n) einzuschalten.

Erhitzt man nun das Glühröhr so andauernd und stark, wie man es mit dem Gase der städtischen Gasanstalt und mit gutem Luftgebläse kann, genau in der Mitte zwischen beiden Kühlstellen und sorgt für hinreichenden Wasserzufluss, so dass selbst an den beiden inneren Flanschen das Wasser nicht Zeit findet, zum Kochen zu kommen, so befinden sich die mittelsten 2,5 Cm. des Glühröhres, so weit also, wie die Substanz im Schiffchen reicht, in Weissgluth, dann folgt beiderseits 1 Cm. im Tageslicht sichtbare Rothgluth, darauf beiderseits 1 Cm. nur im Dunkeln erkennbare Rothgluth. Zwischen hier und den inneren Flanschen ist die Hitze im Innern des Rohres, wenn man von dem eingesteckten Thermometer die strahlende Wärme möglichst durch Platin und Glas abhält, höchstens 300°, an den inneren Flanschen noch nicht 100° und an den Enden, wo die Stopfen sich befinden, merkt man beim Anfassen kaum die Erwärmung des Glühröhres, wenn die das Glühröhr tragenden Arme aus dem gut wärmeleitenden Kupfer gemacht sind, welches ebenfalls von Zeit zu Zeit leicht gekühlt werden kann.

Mit Hilfe dieses Platinglühröhres, welches 72 Mark gekostet hat und 49 Grm. wiegt, ist die Ludwig'sche Wasserbestimmungsmethode wesentlich vereinfacht und verbessert.

Nun blieb noch der dritte Einwand zu prüfen. Das konnte natürlich nur experimentell geschehen und zwar

mittelst des oben besprochenen Apparates, nachdem für Glasglührohre die oben mitgetheilte durchschnittliche Fehlergrösse von 0,0014 Grm. in $3\frac{1}{4}$ Stunden bei $5\frac{1}{4}$ Liter Luft des Apparates möglichst genau ermittelt war.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Platinglührohr Wasserstoff bildete und diffundiren liesse, war also durch Versuche zu ermitteln, ob die Differenz zwischen dem direct und indirect bestimmten Wassergehalte einer Substanz bei sonst ganz gleichen Umständen gleich gross ist bei Anwendung eines Glührohres von Glas oder von Platin.

In der ersten Mittheilung¹⁾ habe ich mit Hilfe des Gypsspathes von Friedrichsrode in Thüringen, welcher bei 200° alles Wasser verliert und bis zur Dunkelrothgluth sonst unveränderlich ist²⁾, gezeigt, dass bei Anwendung eines Glasglührohres diese Differenz gleich dem oben ermittelten Fehler des Apparates ist.

Nimmt man die Erhitzung desselben Gypsspathes im Platinglührohr vor, welches in der Mitte so stark als möglich im Gasgebläse geglüht wird, so muss man natürlich, weil bei dieser Temperatur das Calciumsulphat zersetzt wird, den Gypsspath im Schiffchen an die Stelle des Glührohres schieben, wo die Temperatur, wie oben mitgetheilte Temperaturuntersuchungen ergeben haben, höchstens bis 300° steigt. Bringt man das Platinrohr möglichst rasch von hinten nach vorn gerichtet, zuletzt in der Mitte zum Weissglühen, so müssen alle aus dem Gyps sich entwickelnden Wasserdämpfe bei langsamem Luftstrom des Apparates diese Stelle des glühenden Platins passiren, können unter Umständen hier zersetzt werden, und der gebildete Wasserstoff kann, wenn er sonst will, durch das Platin hier diffundiren.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Glühung des Platinrohres 20 Minuten unterhalten, denn nach dieser Zeit war man sicher, dass alles Wasser aus dem Gyps ge-

¹⁾ l. c. S. 17.

²⁾ Dieses Journ. 88, 487; Zeitschr. anal. Chem. 7, 244; Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse 1871, S. 155.

trieben diese Stelle passirt hatte; nachher wurde das Glührohr von Platin, wie bei früheren Versuchen das Glasrohr, nur noch bis zur dunklen Rothgluth erwärmt, um sicher mit $5\frac{1}{4}$ Liter Luft im Ganzen in $3\frac{1}{4}$ Stunden alles im kühlen Ende des Glührohres condensirte Wasser als Wasserdampf dem Absorptionsrohre zuzuführen. Nur in der letzten halben bis dreiviertel Stunde ging der Luftstrom ungewärmt durch das Absorptionsrohr, um dasselbe sofort nach Beendigung des Versuches wiegen zu können.

Versuchsreihe E.

					Direct Grm.	Indirect. Grm.	Differ. Grm.
I. Vers.	0,2093	Grm. luftrockn.	Gypsgab.	Wasser	0,0461	0,0435	0,0026
II. „	0,2008	„	„	„	0,0467	0,0418	0,0049
III. „	0,1937	„	„	„	0,0443	0,0395	0,0048
IV. „	0,1956	„	„	„	0,0434	0,0403	0,0031
V. „	0,1982	„	„	„	0,0433	0,0409	0,0024
VI. „	0,2017	„	„	„	0,0441	0,0417	0,0024
VII. „	0,2001	„	„	„	0,0439	0,0413	0,0026

Die Differenz im Mittel von 0,00326

ist also mehr wie doppelt so gross als bei Anwendung des Glasglührohres (0,0014 Grm.). Das Absorptionsrohr hat also bei jedem Versuche im Mittel 0,00186 Grm. Wasser mehr aufgenommen, die ihm nur von aussen her auf irgend welche Weise zugeführt sein können.

Diese Zunahme spricht ganz entschieden gegen eine Diffusion von zersetzten, aus dem Gyps stammenden Wasserdämpfen durch das glühende Platinrohr. Denn wenn eine solche von Innen nach Aussen gerichtete Diffusion stattgefunden hätte, so hätte dieser Wasserverlust nur durch eine grössere Diffusion von Aussen nach Innen nicht nur gedeckt, sondern verdeckt werden müssen. Eine Annahme von zwei verschieden starken, entgegengesetzt gerichteten Diffusionen von Wasserstoff durch dasselbe Platin ist sicher nicht wahrscheinlich, zumal da man am benachbarten Stopfen des Absorptionsrohres eine Diffusion von Wasserdampf von Aussen nach Innen nachweisen kann.

Aus der letzten Versuchsreihe E geht deshalb hervor:

1. Entweder gestattet das Platinglührohr eine Zersetzung der bei der Gasverbrennung gebildeten, bezüglich der in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdämpfe und eine Diffusion von Aussen nach Innen des dabei entstandenen Wasserstoffs, welcher sich im Glührohre wieder mit Sauerstoff des Luftstromes verbindet;

2. Oder es findet keine Zersetzung des Wassers und Diffusion von Wasserstoff im Platin statt, sondern nur eine grössere nach Innen gerichtete Diffusion von Wasserdampf durch den benachbarten Stopfen des Absorptionsrohres, weil in Folge der Verdampfung von vielem Kühlwasser in unmittelbarer Nähe des Stopfens die Luft um denselben sehr viel feuchter ist; denn schon mauchmal ist im Verlaufe dieser Mittheilung darauf hingewiesen worden und wird es noch mehrfach, dass die Grösse der Differenz zwischen direct und indirect bestimmter Wassermenge vom Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre abhängt.

Dass bei den Versuchen E die Differenzen gegen einander ziemlich verschieden sind, erklärt sich wohl leicht durch die bald grössere, bald kleinere Diffusion sowohl bei Annahme von Wasserstoff als auch von Wasserdampf.

Zur Entscheidung des oben besprochenen Entweder-Oder wurden folgende Versuche angestellt. Zuerst musste nachgewiesen werden, dass das nicht glühende Platinrohr sich in allen Beziehungen wie ein Glasrohr im Apparate verhalte, d. h. dass bei dieser Construction der Apparat auch in $3\frac{1}{4}$ Stunden bei $5\frac{1}{4}$ Liter Luft einen durchschnittlichen Fehler von $+0,0014$ Grm. besitzt; das erfolgte durch die Versuchsreihe F:

1.	In $3\frac{1}{4}$ Stunden	$5\frac{1}{4}$ Liter Luft	0,0015 Grm. Wasser.
2.	" "	" "	0,0012 " "
3.	" "	" "	0,0012 " "

Im Mittel 0,0018 Grm. Wasser.

Machte man bei einem vierten Versuche G, ohne sonst etwas zu ändern, die Atmosphäre in der Nähe des Absorptionsrohres feuchter dadurch, dass man über die Kühlstellen des nicht erhitzten Platinrohrs $3\frac{1}{4}$ Stunden lang einen lebhaften Strom Wasser leitete, so stieg die Zunahme

des Absorptionsrohres auf 0,0024, was wieder dafür spricht, dass die Stärke der Wasserdampfdiffusion durch organische Substanzen von dem Feuchtigkeitsgrade der Luft abhängt.

Zweitens musste nachgewiesen werden, dass die Zunahme des Absorptionsrohres um die mittlere Differenz zwischen der directen und indirecten Wassermenge (0,00326 Grm.) unabhängig von den durch das glühende Platin streichenden Wasserdämpfen aus der erhitzten Substanz ist, d. h. dass diese Zunahme nur ein Fehler des Apparates ist. Wenn das der Fall ist, so muss der Fehler desselben, wenn $5\frac{1}{4}$ Liter Luft in $3\frac{1}{4}$ Stunden durch das 20 Minuten geglühte und $2\frac{1}{2}$ Stunden zu schwacher Rothgluth erhitzte leere Platinrohr ohne darin befindliche wassergebende Substanz streichen, im Mittel 0,00326 Grm. betragen. Die Versuche H ergaben:

1.	In $2\frac{1}{2}$ Stunden	$4\frac{1}{2}$ Liter	= 0,0027 Grm.
2.	„ 3	„ $5\frac{1}{4}$	„ = 0,0041 „
3.	„ $3\frac{1}{4}$	„ $5\frac{1}{4}$	„ = 0,0027 „
4.	„ $3\frac{1}{3}$	„ $5\frac{1}{4}$	„ = 0,0024 „
Mittel in 3		Stunden 5	Liter = 0,0030 Grm.

mithin fast dieselbe mittlere Zahl mit denselben Schwankungen wie oben in der Versuchsreihe E.

Drittens wurde, genau wie bei diesen Versuchen H, mit glühendem, bezüglich erhitztem und stark gekühltem Platinrohr der Luftstrom nicht durch das Platinrohr vom Trockenrohr zum Absorptionsrohr geleitet, sondern durch ein kaltes Glasglührohr, welches so neben das Platinrohr gelegt wurde, dass Trockenrohr, Platinglührohr und Absorptionsrohr kaum aus der früheren Lage gerückt waren. Die Zunahme des Absorptionsrohres betrug nun in der Versuchsreihe J:

1.	In $3\frac{1}{3}$ Stunden	$5\frac{1}{4}$ Liter,	20 Min. Glühen	= 0,0025 Grm. Wasser ¹⁾
2.	„ $3\frac{1}{4}$	„ $5\frac{1}{4}$	„ 20 „ „	= 0,0019 „ „
3.	„ $3\frac{1}{4}$	„ $5\frac{1}{4}$	„ 20 „ „	= 0,0013 „ „
In Mittel				0,0019 Grm. Wasser

Diese Versuchsreihen F—J entscheiden das obige Entweder-Oder dahin, dass in Folge der feuchteren Luft um

¹⁾ Der analoge Versuch G ergab ebenfalls 0,0024 Grm.

das Absorptionsrohr dessen Zunahme durch vermehrte Diffusion von Wasserdampf durch das organische Verschlussmittel nur wenig vergrößert wird, und dass, wie nach den Beobachtungen von Deville zu erwarten stand, nicht unbedeutend eine Diffusion von Wasserstoffgas oder Wasserdampf (?) durch das weissglühende Platinglührohr von Aussen nach Innen stattfindet.¹⁾

Die von Ludwig in Vorschlag gebrachte, directe Wasserbestimmungsmethode ist mithin selbst in der von mir verbesserten Weise keine ganz richtige und nicht ohne Weiteres anwendbar.

Bei den oben unter E mit Gyps angestellten Versuchen beträgt nämlich der begangene Fehler, d. h. die Differenz zwischen direct und indirect in Procenten der angewendeten Substanz beim

I. Versuch	1,242	0/10	Wasser
II. „	2,440	„	„
III. „	2,478	„	„
IV. „	1,585	„	„
V. „	1,211	„	„
VI. „	1,189	„	„
VII. „	1,299	„	„
Im Mittel		1,629	0/10 Wasser

Berücksichtigt man nur den durchschnittlichen Fehler 0,0014 Grm. des kalt benutzten Apparates, so beträgt der Fehler immer noch

beim	I. Versuch	0,573	0/10	Wasser
„	II. „	1,748	„	„
„	III. „	1,756	„	„
„	IV. „	0,869	„	„
„	V. „	0,505	„	„
„	VI. „	0,495	„	„
„	VII. „	0,598	„	„
Im Mittel		0,929	0/10	Wasser

Man hat somit keine Methode, mit Zuverlässigkeit in einer Substanz, welche erst bei hohen Hitzegraden das

¹⁾ Einer der Versuche von Deville, welcher den meinigen ganz analog ist, gab dieselben Resultate.

letzte Wasser ausgiebt, direct diese Wassermenge zu bestimmen. Würde man statt des unschmelzbaren Platinglührohrs ein im Gasgebläse ebenfalls nicht schmelzbares Porzellan-glührohr anwenden, so würde man nach den Untersuchungen von Brongniart (1848), von Deville (1872) und von Salvétat (1873) wohl eine ganz ähnliche Diffusion durch das Porzellan beobachten.¹⁾ Ich habe deshalb und weil es wohl schwierig sein dürfte, solche Porzellanrohre in geeigneter Form von den Fabriken zu erhalten, von den Versuchen mit solchen Rohren Abstand genommen.

Obwohl, wie namentlich aus der Versuchsreihe E hervorgeht, die Diffusion des glühenden Platinrohres eine schwankende ist, so dürfte doch vielleicht annähernd das Mittel aus einer grösseren Anzahl von Versuchen eine constante Grösse sein, welche es dann ermöglichen würde, den Wassergehalt einer Substanz bei hohen Hitzegraden mit Hilfe des Platinglührohrs annähernd richtig zu ermitteln, indem man die Wasserbestimmung der Substanz mehrfach ausführt, das Mittel davon nimmt und den mittleren Fehler des Apparates dann in Rechnung zieht.

Zu diesen Versuchen eignet sich wohl keine Substanz besser als der von Ludwig mit seiner Methode untersuchte Epidot von Sulzbach. Reine, sonst nicht werthvolle Krystallstücke desselben sind nämlich leicht zu beschaffen, sie sind mehrfach chemisch möglichst genau untersucht, sie verlieren das letzte Wasser erst beim Glühen im Gebläsefeuer, und enthalten nur 0,92 % Eisenoxydul, welches beim Glühen in 1,02 % Eisenoxyd übergeht durch Aufnahme von 0,10 % Sauerstoff.

Die folgenden Versuche K ergaben immer bei 20 Minuten Glühen $3\frac{1}{4}$ Stunden $5\frac{1}{4}$ Liter Luftstrom:

	Direct.	Indirect.	Differenz.
I. Versuch 105° trockner Epidot			
= 0,5266 Grm. gaben Wasser	0,0140 Grm.	0,0103 Grm.	0,0037 Grm.
oder in Proc. 100 % gab. Wass.	2,659 %	1,956 %	0,703 %

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1878, S. 798. — Polytechnisches Journal 209, 468.

	Direct.	Indirect.	Differenz.
II. Versuch 105° trockner Epidot = 0,6229 Grm. gaben Wasser	0,0166 Grm.	0,0122 Grm.	0,0044 Grm.
oder in Proc. 100 % gab. Wass.	2,665 %	1,958 %	0,707 %
III. Versuch 105° trockner Epidot = 0,2581 Grm. gaben Wasser	0,0079 Grm.	0,0050 Grm.	0,0029 Grm.
oder in Proc. 100 % gab. Wass.	3,061 %	1,937 %	1,124 %

Bringt man bei der indirect bestimmten Wassermenge die 0,1 % aufgenommenen Sauerstoff in Ansatz, so betragen obige Werthe:

I. direct	0,0140 Grm.,	indirect	0,0108 Grm.,	also wahre Differ.	0,0032 Grm.
II. „	0,0166 „	„	0,0128 „	„	0,0038 „
III. „	0,0079 „	„	0,0053 „	„	0,0026 „
				Im Mittel	0,00320 Grm.

also eben so viel als der in der Versuchsreihe E ermittelte durchschnittliche Fehler des Apparates bei 20 Min. Glühen, $3\frac{1}{4}$ Stunden, $5\frac{1}{4}$ Liter Luftstrom = 0,00326 Grm. Man kann mithin diese auf mehrfache Wiederholung basirte Methode benutzen, um ziemlich annähernd richtig das Wasser direct zu bestimmen.

Bei den 3 Versuchen mit Epidot berechnet sich wie folgt die Wassermenge desselben:

	I.	II.	III.	Mittel.
Direct gefunden	0,0140 Grm.	0,0166 Grm.	0,0079 Grm.	
Davon ab mittlerer Fehler des Apparates	0,0033 „	0,0033 „	0,0033 „	
Mithin wirkl. Wassermenge	0,0107 Grm.	0,0133 Grm.	0,0046 Grm.	
Oder in Procenten	2,032 %	2,185 %	1,782 %	1,983 %
Indirect gefunden bei 0,1 % Sauerstoff-Correction	2,056 „	2,058 „	2,037 „	2,050 „

Die mittlere Differenz zwischen dem corrigirten direct und indirect beträgt nur 0,067 %, womit man wohl in allen Fällen zufrieden sein kann.

Der Fehler des Apparates ist bei allen Versuchen, wie gezeigt, nahezu eine constante Grösse (0,0014 resp. 0,0033) und unabhängig von der Menge der analysirten Substanz; der Fehler der Wasserbestimmung in der Analyse wird mithin bei den bisherigen Methoden der directen Wasserbestimmung um so kleiner, je mehr Substanz man zu letzterer nimmt.

Viele Chemiker nahmen deshalb früher, und thun es noch heute, grosse Mengen Substanz zur Analyse; ich folge darin aber meinem Lehrer Bunsen, dem Meister in der quantitativen Analyse, und nehme wenig Substanz, weil diese zu sorgsamem Arbeiten zwingt, und weil man in vielen Fällen nur wenig Substanz zur Disposition hat.

Ganz besonders empfehlenswerth ist es trotz des eben Gesagten, bei Wasserbestimmungen wenig Substanz zu nehmen, weil man dann auch nur wenig Wasser, welches sich im Ende des Glührohres condensirt hat, wieder zu verdampfen hat, was lange Zeit in Anspruch nimmt. Bei sehr vielen Analysen bleibt dann leicht solches Wasser im Glührohre oder es geht bei nicht gut auf ihren dichten Verschluss geprüften Apparaten während des langen Durchleitens von Luft durch die undichten Stellen verloren statt in das Absorptionsrohr. Hierdurch kann allerdings der aus der Diffusion des Apparates entspringende Fehler verkleinert, ja, wenn es der Zufall will, gerade aufgehoben, oder in eine entgegengesetzte Grösse verwandelt werden.

Das geht am schlagendsten aus den Wasserbestimmungen des Epidots von Ludwig¹⁾ hervor, welcher zu denselben durchschnittlich über 2 Gramm (0,7450—4,5457 Grm.) genommen hat. Der Glühverlust ist nämlich dabei bald gleich, bald grösser, bald kleiner als die direct bestimmte Wassermenge. Es kann also nur solcher Zufall und Folge der grossen Menge angewendeter Substanz sein, dass der nach seiner nachweislich fehlerhaften Methode ermittelte Wassergehalt des Epidots von Sulzbach im Mittel 2,05 $\frac{0}{0}$ fast ganz mit meinen durchschnittlichen Resultaten übereinstimmt.

In Folge meiner Untersuchungen des letzten und dieses Jahres kann man unbedenklich behaupten, dass alle bisherigen directen Wasserbestimmungen mehr oder minder unzuverlässig sind. Erweisen sie sich als richtig, so sind sie es nur durch Zufall in Folge gegenseitig sich aufhebender, bei der Analyse begangener Fehler.

Ebenso unbedenklich darf man behaupten, dass durch dieselben Untersuchungen sich eine Methode gefunden hat, um, wenn es darauf ankommt, in allen Fällen ganz genau oder wenigstens genau genug direct das Wasser quantitativ zu bestimmen, welches sich bei irgend einer Temperatur aus irgend einer Substanz entwickelt.

Aachen, im October 1875.

¹⁾ l. c. S. 470.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium;

von

Theodor Morawski,¹⁾

Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Die Vorgänge, welche in Lösungen von citraconsaurem Natrium stattfinden, wenn Chlor in dieselben eingeleitet wird, in eingehendster Weise zu studiren, hatte sich Herr Professor Gottlieb seit Jahren bemüht festzustellen, und dabei viele interessante Beobachtungen angestellt, deren Beschreibung den Inhalt seiner letzten Publicationen bildete.

Zuerst fand er unter den Einwirkungsproducten die Monochlorcitramalsäure, deren Identität mit der von Carrius so genannten Säure er gleichzeitig nachwies, und kürzlich erst die durch tiefgehende Zersetzung entstehende Trichlorbuttersäure (Wien. Akad. Ber. Bd. 71, Februarheft; dies. Journ. 12, 1), mit deren Studium er sich trotz der drückenden Last anderweitiger Berufspflichten mit wahrer Hingebung beschäftigte. Leider war es ihm nicht mehr gegönnt, das Ziel dieser wissenschaftlichen Bestrebungen zu erreichen, den Zusammenhang zu ermitteln, in welchem diese Substanzen mit den Körpern stehen, aus welchen sie sich bilden, und insbesondere noch ein Product in den Kreis dieser Untersuchungen hineinzuziehen, welches in bedeutenden Mengen als indifferentes Oel auftritt und möglicherweise seiner Bildung nach mit der Entstehung der Trichlorbuttersäure in nahem Zusammenhange steht.

Der vor einiger Zeit, für die Wissenschaft und den Unterricht nur zu früh, erfolgte Tod des Herrn Professor Gottlieb war für mich die Veranlassung, die von ihm in so ausgezeichnete Weise eingeleiteten Arbeiten fortzu-

¹⁾ Aus Wien. Akad. Ber. Bd. 72, Juniheft 1875, vom Verfasser mitgetheilt.

setzen, unter theilweiser Benutzung seiner hinterlassenen Aufzeichnungen und Präparate. Wenn ich nun heute glaube, den ursächlichen Zusammenhang der bei der Wechselwirkung von Chlor und citraconsaurem Natrium auftretenden Erscheinungen gefunden zu haben, so trugen die von Herrn Professor Gottlieb durchgeführten Vorarbeiten wesentlich dazu bei, mich dem angestrebten Ziele in so kurzer Zeit nahe zu führen. Ausserdem war mir aber der Umstand günstig, dass ich während meines nahezu dreijährigen Zusammenseins mit Herrn Professor Gottlieb, viele von ihm gemachte Wahrnehmungen gleichzeitig mit ihm beobachten konnte. Das Material, welches mir während dieser Zeit zumeist zum Ausgangspunkte bei meinen Arbeiten diente, war grösstentheils die Monochlorcitramalsäure, die ich auch der grösseren Menge nach aus citraconsaurem Natrium gewann, während die nebenbei entstehenden öligen Producte von Herrn Professor Gottlieb übernommen wurden, welcher, wie dies seiner letzten Abhandlung zu entnehmen ist, den Verlauf der Einwirkung des Chlors stets sorgfältig beobachtete, da ihm zunächst hauptsächlich daran gelegen war, die Entstehungsbedingungen der Trichlorbuttersäure kennen zu lernen. So konnte nach und nach eine Reihe von Beobachtungen aufgezeichnet werden, welche von grossem Werthe erschienen bei Lösung der noch offenen Fragen.

Dies vorausgeschickt — um das Verdienst, welches Herrn Professor Gottlieb bei dieser Untersuchung zukommt, in entsprechender Weise hervorzuheben — kann ich nun daran gehen, die Versuche zu beschreiben, welche ich anstellte, im Verfolg der Absichten Gottlieb's, welche, wie bereits erwähnt, zunächst darauf abzielten, der Art der Entstehung der Trichlorbuttersäure auf die Spur zu kommen und fernerhin das indifferente, ölartige Product zu untersuchen, welches möglicherweise mit der Trichlorbuttersäure sich gleichzeitig bildet aus einer Muttersubstanz.

Was nun die Entstehung der Trichlorbuttersäure betrifft, so dachte sich Gottlieb dieselbe in dreierlei Weise

möglich und theilte seine Ansichten darüber am Schlusse seiner Abhandlung (a. a. O.) in Kürze mit, ohne dabei einer dieser Ansichten den anderen gegenüber bevorzugenden Werth beizulegen; jedoch äusserte er sich mir gegenüber wiederholt dahin, dass er die erste der von ihm aufgestellten Möglichkeiten für die mindest wahrscheinliche halte. Die nach der Fixirung von zwei Chloratomen erforderliche Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor zur Bildung einer Trichlorpyroweinsäure, die dann in Kohlensäure und Trichlorbuttersäure zerfallen könnte, hat in der That einen so geringen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, dass ich es vorzog, zunächst die beiden anderen in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten der experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Was nun zunächst jene anbelangt, welche einen Zusammenhang der Bildung der Trichlorbuttersäure mit jener der indifferenten öligen Substanz voraussetzt, so war es nothwendig, den Nachweis zu geben, dass diese zwei Substanzen auch in der That gleichzeitig entstehen, und ich richtete deshalb meine Aufmerksamkeit in erster Linie darauf, durch Unterbrechung der Einwirkung des Chlors nach gewissen Zeiträumen mir die Möglichkeit zu verschaffen, zu untersuchen, ob bis dahin schon eines oder beide ölartige Producte entstanden seien.

In allen Fällen wendete ich genau neutralisirte Lösungen von citraconsaurem Natrium an, welchen ich die Dichte 1,16 gab, wie dies auch Gottlieb immer that, und verwendete stets zu diesen Versuchen, um ja gewiss reine Citraconsäure zu benützen, das saure Natriumsalz dieser Säure zur Reinigung derselben. Dieses Salz, welches Gottlieb in schönen Krystallen erhielt, deren Messung Herr Professor v. Lang (Wien. Akad. Ber. Bd. 70, Juliheft) ausführte, zeichnet sich durch geringe Löslichkeit in kaltem Wasser aus und lässt sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren. Diesen Umstand benutzte ich nun zur vollkommenen Reinigung der Citraconsäure und gebrauchte das saure Natriumsalz in der Weise, dass ich es in Wasser eintrug und so lange kohlenensaures Natrium zufügte, bis

die Lösung vollkommen neutral war. Eine derartige Lösung von der bezeichneten Dichte wurde hierauf mit Chlor in einem ziemlich raschen Strome behandelt, wobei Erwärmung der Flüssigkeit eintrat und reichliche Kohlensäureentwicklung zu bemerken war, wie dies schon Gottlieb seiner Zeit beschrieb. Lange noch, bevor die Flüssigkeit sich zu trüben begann, oder gar sich durch überschüssiges Chlor färbte, wurde das Einleiten des Chlors ausgesetzt und versucht, ob nicht der Zusatz einer Mineralsäure die Abscheidung eines Oeles zur Folge habe. Diese trat nun auf Hinzufügen von Salzsäure in der That ein und wurde eine reichliche Menge eines schweren Oeles ausgeschieden, welches, nachdem es sich am Boden des Gefässes gesammelt hatte, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde.

Das derart von den anhaftenden Salzen befreite Oel wurde hierauf mit wenig Wasser überschichtet und langsam kohlen-saures Natrium eingetragen. Dabei trat heftige Entwicklung von Kohlensäure ein und löste sich das Oel vollkommen zu einem offenbar sehr leicht löslichen Natriumsalze. Dieses Salz gab mit Kalk gekocht und concentrirt auf Zusatz von Salzsäure die charakteristischen Nadeln der Dichlorcrotonsäure, war also unzweifelhaft das Natriumsalz der Trichlorbuttersäure. Der Umstand, dass dieses Oel auf Zusatz von kohlen-saurem Natrium völlig in Lösung ging, beweist nun deutlich, dass sich in demselben noch gar nichts von dem indifferenten Oele fand, welches bei dieser Behandlung ungelöst hätte zurückbleiben müssen. Nachdem nun auch der Beweis gewonnen ist, dass jenes saure Oel nichts anderes sein kann als Trichlorbuttersäure, so dass also die Trichlorbuttersäure fertig gebildet ist, bevor noch nachweisliche Mengen des indifferenten Oeles entstanden sind, ist nicht mehr zu zweifeln, dass zwischen diesen beiden Substanzen kein einfacher genetischer Zusammenhang bestehe, in dem Sinne, dass sie gleichzeitig aus einer und derselben Muttersubstanz entstünden oder dass allenfalls die Trichlorbuttersäure aus dem indifferenten Oele gebildet worden wäre. Es wäre in

dieser Beziehung nur noch möglich, dass sich aus der Trichlorbuttersäure das indifferente Oel bilde; allein auch dagegen liegen entschiedene Beweise vor, indem es mir gelang, den Nachweis zu liefern, das jenes indifferente Oel aus Monochlorcitramalsäure dargestellt werden kann, wenn diese als neutrales Salz mit Chlor behandelt wird.

Was nun die Entstehung der Trichlorbuttersäure nach alledem betrifft, so erübrigt nur noch die dritte Möglichkeit, jene nämlich, welcher die Entstehung einer Monochlorcrotonsäure vorausgeht, welche dann im Stande ist, durch additionelle Aufnahme zweier Chloratome Trichlorbuttersäure zu bilden. Meine Aufgabe war es nun, die vorübergehende Existenz einer solchen Monochlorcrotonsäure nachzuweisen, und ich modificirte deshalb die Chlorungsversuche in der verschiedensten Art. Worauf ich dabei achtete, war, dass vor Allem die Concentration der Flüssigkeiten wechselte, dass einmal genau neutralisirte, dann übersättigte oder noch saure Lösungen zur Anwendung kamen, ferner die Temperatur und endlich die Schnelligkeit des eingeleiteten Chlorstromes geändert wurden. Eine grosse Anzahl von derart variirten Versuchen ergab endlich, dass die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Trichlorbuttersäure dann gegeben sind, wenn die genau neutralisirte Lösung von 1,16 Dichte mit einem raschen Chlorstrom bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird. Dabei tritt durch die chemische Action eine merkliche Erwärmung der Flüssigkeit ein und findet die Ausscheidung der Kohlensäure in reichlicher Menge statt. In dieser Weise vorgehend, ist man nun auch im Stande, thatsächlich die vermuthete Monochlorcrotonsäure aufzufinden, und hängt es einzig und allein von der eingeleiteten Menge des Chlors ab, ob sich Monochlorcrotonsäure aus der Flüssigkeit ausscheidet oder nicht. Ich hatte, wie angedeutet, schon aus einem anderen Grunde Ursache gehabt, die Behandlung der Lösung von citraconsaurem Natrium mit Chlor wiederholt zu unterbrechen, und wenn ich dann über Nacht die Flüssigkeit ruhig stehen liess, schieden sich in einigen Fällen äusserst feine, schön seiden-

glänzende Nadeln aus, von welchen ich nun nicht mehr zweifelte, dass sie der gesuchten Mono-chlorcrotonsäure angehören. Auf einem Filter wurden nun diese Nadeln gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und dann aus kleinen Retörtchen umsublimirt. So gereinigte Säure hatte dann einen Schmelzpunkt von $58,5^{\circ}$ und erstarrte bei 51° , also nahe übereinstimmend mit Gottlieb's Mono-chlorcrotonsäure.

Die geringen Mengen aber, die mir zu Gebote standen, liessen eine besonders sorgfältige Untersuchung nicht zu, und ich musste mich begnügen, die folgenden analytischen Daten zu sammeln. Ich bereitete aus der ganzen Menge der Säure, über die ich verfügte, das Silbersalz, welches durch Umkrystallisiren in eben solchen flachen Nadeln erhalten wurde, wie das mono-chlorcrotonsäure Silber, und trocknete es über Schwefelsäure.

0,2000 Grm. gaben dann, in einem Rohre mit Salpetersäure auf 180° erhitzt, 0,1245 Grm. AgCl und 0,001 Grm. Ag, woraus sich berechnet, dass in der Substanz 47,35% Silber und 15,56% Chlor vorhanden sind. Das Filtrat vom Chlorsilber enthielt, wie ich mich überzeugte, weder Chlor noch Silber.

Ferner gaben 0,281 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt 0,064 Grm. H_2O und 0,223 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $C_4H_4ClAgO_2$	Gefunden in 100 Theilen
C_4	21,09	21,63
H_4	1,76	2,52
Cl	15,60	15,56
Ag	47,47	47,35
O_2	14,08	—
	100,00	

Diesen Zahlen allein hätte ich jedoch nicht genug Beweiskraft zugeschrieben, wenn sie nicht noch auf anderem Wege Bestätigung gefunden hätten. Herr Professor Gottlieb hat, bevor er die Chlorung der Citraconsäure in der hier erörterten Weise vornahm, durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Citraconsäure die Wechselwirkung letzterer Säure mit Chlor veranlasst und bei dieser Gelegenheit im Destillat (die Operation wurde

in Retorten unter Erwärmen vorgenommen) eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche er lange Zeit für Monochlorbuttersäure hielt, welche aber auch nichts anderes ist als Monochlorcrotonsäure. Gottlieb bereitete seiner Zeit das Silbersalz und berechnete aus der Silberbestimmung als das Molekulargewicht jenes der Monochlorbuttersäure. Da nun aber die Molekulargewichte von Monochlorbuttersäure und Monochlorcrotonsäure nahezu gleich sind, so konnte auf diese einzelne Bestimmung nicht allzu grosser Werth gelegt werden. Ob man es mit der einen oder andern Säure zu thun habe, konnte vor allem der Wasserstoffgehalt entscheiden, und deshalb führte ich eine sorgfältige Analyse des reinen Silbersalzes der Säure aus.

- I. 0,6075 Grm. gaben, über Schwefelsäure getrocknet, 0,104 Grm. H_2O und 0,471 Grm. CO_2 .
 II. 0,351 Grm. gaben 0,214 Grm. $AgCl$ und 0,002 Grm. Ag .

Ferner rühren folgende Bestimmungen noch von Herrn Professor Gottlieb her, der sie vor mehreren Jahren ausführte.

- III. 0,8335 Grm. Silbersalz gaben 0,5154 Grm. $AgCl$ und 0,037 Grm. Ag .
 IV. 0,2275 Grm. gaben 0,1328 Grm. $AgCl$ und 0,0065 Grm. Ag .
 V. 0,3427 Grm. gaben 0,278 Grm. CO_2 und 0,062 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_4H_4ClAgO_3$	Gefunden in 100 Theilen				
		I	II	III	IV	V
C_4	21,09	21,14	—	—	—	22,11
H_4	1,76	1,89	—	—	—	2,01
Ag	47,47	—	—	47,06	—	—
Cl	15,60	—	15,27	—	15,38	—
O_3	14,08	—	—	—	—	—
	100,00					

Aus Gottlieb's Bestimmungen geht hervor, dass der Säure noch kleine Mengen einer kohlenstoffreicheren Substanz beigemischt waren, welche den Silbergehalt des Salzes etwas herabdrückten und so zum Molekulargewicht 229,5 führten, während das Molekulargewicht des monochlorcrotonsäuren Silbers 227,5 ist. Was aber von grösserer

Tragweite ist, das ist der Wasserstoffgehalt des Silbersalzes, den Gottlieb zu 2,01 % ermittelte, und für den ich, durch Anwendung einer grösseren Menge des Silbersalzes die Versuchsfehler verkleinernd, die noch besser stimmende Zahl 1,89 fand. Für monochlorcrotonsaures Silber berechnet sich, wie oben schon gezeigt, ein Wasserstoffgehalt von 1,76 %, während er für monochlorbutter-saures Silber 2,62 % beträgt, in Folge dessen kein Zweifel mehr obwalten kann, dass das Salz in der That einer Monochlorcrotonsäure angehöre.

In der Absicht, zu ermitteln, welche Monochlorcroton-säure vorliege, bestimmte ich den Schmelzpunkt der Säure, fand ihn bei 58,5° und ermittelte die Erstarrungstempe-ratur mit 52°. Ich versuchte nun auch, ob das Baryum-salz dieser Säure übereinstimme mit jenem der Gottlieb-schen Monochlorcrotonsäure, welches sich durch den Ge-halt von 4 Molekülen Wasser $[(C_4H_4ClO_2)_2Ba + 4H_2O]$ von den Isomeren unterscheidet, ebenso wie durch die Fähigkeit, dieses Wasser durch Verwitterung leicht zu verlieren. Mit kohlen-saurem Baryum wurde nun auch ein Salz gewonnen, welches sich aus ganz concentrirten Lö-sungen in gleicher Weise abschied, wie das oben erwähnte Baryumsalz und wie dieses leicht verwitterte.

0,522 Grm. lufttrocknen Salzes verloren über Schwefelsäure 0,0825 Grm. oder 15,80 % Wasser, während das Salz von obigem Wasserge-halte 16,07 % Wasser verlangt.

Die Bildung der Monochlorcrotonsäure aus citracon-saurem Natrium und auch aus Citraconsäure ist durch diese Thatsachen sichergestellt, und möchte ich bezüglich ihres Auftretens nur noch bemerken, dass die Umstände für die Isolirung dieser Säure sehr verschieden günstig sind. Während nämlich die Behandlung der Citraconsäure mit Chlor, welches aus Salzsäure und chlorsaurem Kali in der Flüssigkeit entwickelt wird, in einer heissen stark sauren Lösung geschieht, aus welcher die gebildete Mono-chlorcrotonsäure mit den Wasserdämpfen entweicht, um sich in der Vorlage wieder zu condensiren und so sich der weiteren Einwirkung des Chlors entzieht, hängt die

Auffindung der Monochlorcrotonsäure bei der Behandlung wässriger Lösungen von citraconsaurem Natrium mit Chlor in erster Linie davon ab, ob man zufälligerweise in einem günstigen Zeitpunkte das Einleiten des Chlors unterbrochen hat. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Flüssigkeit, in welcher ganz ansehnliche Mengen von Monochlorcrotonsäure in feinen Nadeln herumschwimmen, neuerdings mit Chlor behandelt, was zur Folge hat, dass diese Nadeln bald verschwinden, um offenbar in Trichlorbuttersäure sich umzuwandeln. Dass dann in der Flüssigkeit wirklich reichliche Mengen von Trichlorbuttersäure vorhanden sind, ist leicht nachzuweisen, denn auf Zusatz von concentrirter Salzsäure entsteht sofort eine ölige Ausscheidung derselben, welche als Trichlorbuttersäure zu erkennen nicht schwer fällt, weil sie so leicht in die charakteristische Dichlorcrotonsäure umgewandelt werden kann.

Als Swarts (Bull. d. l'Acad. roy. d. Belg. 33, 38) die Citraconsäure in freiem Zustande mit Chlor behandelte, fielen ihm keinerlei Nebenprocesse auf, welche neben der Bildung von Citradichlorpyroweinsäure verliefen, und Herr Professor Gottlieb, der ganz speciell darauf ausging, bei dieser Einwirkungsweise mögliche Bildung von Trichlorbuttersäure zu constatiren, war auch nicht im Stande, solche aufzufinden, ausser in höchst zweifelhafter Weise durch ihr, nicht mit vollkommener Sicherheit spurenweise gefundenes Umsetzungsproduct, die Dichlorcrotonsäure. Es fragt sich nun, warum bei diesem Vorgange die Bildung der Trichlorbuttersäure nicht erfolgt, während sie in beträchtlichen Mengen in Lösungen von citraconsaurem Natrium stattfindet. Wie Swarts es ausführlich besprach und wie ich selbst oft Gelegenheit hatte wahrzunehmen, findet die Bindung des Chlors durch die Lösung des Citraconsäurehydrates ziemlich träge statt, und die Erwärmung der Flüssigkeit ist eine weitaus unbedeutendere, als wenn citraconsaures Natrium unter den wiederholt bezeichneten Umständen gechlort wird. Es ist also im letzteren Falle durch die höhere Temperatur schon

mehr Gelegenheit geboten, den Zerfall der Citradichlorpyroweinsäure zu veranlassen, und kommt in diesem Falle noch der Umstand hinzu, dass die Metallatome vorhanden sind, welche in ganz bestimmter Weise die Einwirkung modificiren.

Durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Citradichlorpyroweinsäure in freiem Zustande zerfällt diese nach Swarts unter Mitwirkung von Wasser in Monochlorcitramalsäure und Salzsäure, während sie als Salz erhitzt in Kohlensäure, monochlorcrotonsaures Salz und Chlormetall sich zerlegt. Ein dem letzteren gleicher Vorgang wird nun auch stattfinden, wenn eine concentrirte Lösung von citraconsaurem Natrium mit Chlor behandelt wird, wobei die Gegenwart des Natriums möglicherweise die Aufnahme des Chlors in's Molekül erleichtert, dadurch die Reaction zu einer intensiveren, von bedeutenderer Wärmeentwicklung begleiteten macht und letztere die Veranlassung sein wird zum Zerfalle des Moleküls des citradichlorpyroweinsäuren Natriums. Für andere Moleküle dieses Salzes, und es scheint dies die grössere Menge derselben zu sein, mag aber die Wärme nicht ausreichend sein, um so tiefgehenden Zerfall zu ermöglichen, und diese zerlegen sich dann unter Mitwirkung des Wassers in saures monochlorcitramalsäures Natrium und Chlornatrium. Dieses saure Salz kann aber leicht Veranlassung geben zur Abscheidung der Monochlorcrotonsäure, die dann in feinen Nadeln aus der Flüssigkeit krystallisirt. Dass die Flüssigkeit kurze Zeit nach Beginn der Einwirkung des Chlors ein saures Salz enthält, beweist der Umstand, dass sich hierbei häufig aus Lösungen, welche eine grössere Dichte besitzen, als 1,16, reichliche Krystallisationen von saurem citraconsaurem Natrium ausscheiden.

Fassen wir nun die Beobachtungsergebnisse bezüglich der Entstehung der Trichlorbuttersäure in wenigen Worten zusammen, so ergibt sich, dass diese Säure entsteht durch Addition von Chlor zu einer Monochlorcrotonsäure, welche letztere durch Zerfall von citradichlorpyroweinsäurem Natrium durch Wärme entsteht.

Obwohl wir nun die Processe kennen, welche die Bildung zweier Hauptproducte veranlassen, können wir doch noch nicht die geschlossene Reihe der chemischen Umwandlungen mittheilen, welche bei der Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium stattfinden, weil wir ein Product, welches in grossen Mengen auftritt, dessen Zusammensetzung und Entstehungsweise wir nicht kennen, von dem es noch nicht einmal entschieden ist, ob es nicht ein Gemisch mehrerer Körper sei, noch gar nicht in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen, jenes indifferente Oel nämlich, von welchem sich bei anhaltendem Chloren bedeutende Mengen ausscheiden und dessen Untersuchung Herr Prof. Gottlieb als eine der nächsten Arbeiten in Aussicht genommen hatte.

Von diesem indifferenten Oele standen mir nun ganz ansehnliche Mengen zu Gebote und verhalfen mir einige Beobachtungen, die theilweise noch von Herrn Prof. Gottlieb herrühren, theilweise von mir selbst in letzterer Zeit gesammelt wurden, zu baldigem Einblicke in die Zusammensetzungsverhältnisse dieses chlorhaltigen Oeles. Nach Allem war es nicht unwahrscheinlich, dass dieses Oel entstehe aus monochlorcitramalsäurem Salze. Darauf deutet einestheils der Umstand, dass das Oel sich erst abscheidet, wenn längst alles citraconsaure Natrium zersetzt sein muss und andernteils die Wahrnehmung, dass reines monochlorcitramalsäures Natrium, in wässriger Lösung mit Chlor behandelt, reichliche Mengen eines gleichfalls indifferenten Oeles giebt, welches wie das erst erwähnte indifferente ölartige Product mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und mit geringen Mengen von Wasser sich aus Wasserbädern abdestilliren lässt. Es war nicht unwahrscheinlich, dass beide Oele identisch seien, und dann war auch zu hoffen, dass das aus citraconsaurem Natrium durch Chlor gebildete Oel ein chemisches Individuum sei. Besitzen wir dann eine eingehende Kenntniss dieses ölartigen Productes, so lässt sich über die Vorgänge, welche in Lösungen von citraconsaurem Natrium durch anhaltende Behandlung mit Chlor eingeleitet werden, ein abgerundetes

Bild geben, was bei der Complication dieser Umsetzungsverhältnisse gewiss sehr erwünscht erscheint.

Ich bin nun in Folge dessen weiterhin bemüht gewesen, dieses ölarartige Product zu untersuchen. Meine Bemühungen hatten bald den gewünschten Erfolg. Die Vermuthung, dass das Oel, welches aus monochlorcitramalsäurem Natrium entsteht, identisch sei mit dem in Lösungen von citraconsäurem Natrium sich bildenden, war Veranlassung, dass ich zunächst das erstere einer sorgfältigen Untersuchung unterzog.

Dieses Oel stellte ich mir dar, indem ich reine Monochlorcitramalsäure in der etwa zehnfachen Menge Wassers löste, mit kohlen-säurem Natrium neutralisirte und anhaltend mit Chlor behandelte. Dabei wurde lange Zeit das Chlor verschluckt in der Flüssigkeit, und erst nachdem sich eine ansehnliche Menge eines schweren Oeles ausgeschieden hatte, färbte sich die Flüssigkeit von überschüssigem Chlor gelblich; aber nicht eher, als das Oel von gelöstem Chlor intensiv gelb gefärbt war, wurde das Einleiten von Chlor unterbrochen. Mit einem Scheidetrichter wurde hierauf das Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Es reagirte dann nur ganz schwach sauer, welche saure Reaction durch Schütteln mit einer kleinen Menge von Sodalösung beseitigt wurde. Es wurde nun neuerdings gewaschen und aus einer Retorte, in welcher es mit wenig Wasser überschichtet war, abdestillirt, indem die Retorte mit kochendem Wasser umgeben wurde. Das Oel sammelte sich unter wenig Wasser in der Vorlage und reagirte nun vollkommen neutral. Es wurde neuerdings geschieden von Wasser und mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, um es vollständig zu entwässern.

So vorbereitet, ergab sich seine Zusammensetzung wie folgt:

- I. 0,5095 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 1,342 Grm. AgCl und 0,011 Grm. Ag.
- II. 0,8595 Grm. gaben in gleicher Weise 2,263 Grm. AgCl und 0,006 Grm. Ag.

- III. 0,655 Grm., mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,5465 Grm. CO_2 und 0,187 Grm. H_2O .
 IV. 0,685 Grm. gaben desgleichen 0,5675 Grm. CO_2 und 0,127 Grm. H_2O .

Daraus berechnet sich die Formel $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$, eines Trichloracetons.

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$	Gefunden in 100 Theilen			
		I	II	III	IV
C	22,29	—	—	22,75	22,58
H	1,86	—	—	2,32	2,05
Cl	65,94	65,87	65,86	—	—

Die Bildung eines substituirtten Acetons bietet aber nichts Auffallendes, wenn die Abscheidung von Aceton selbst in Betracht gezogen wird, welche erfolgt, wenn monochlorcitramalsäure Salze in neutraler Lösung gekocht werden (s. Wien. Akad. Ber. Bd. 69, Abth. II, S. 469). So wie dort scheinen auch hier die Metallatome im Salze den Zerfall des Moleküls zu veranlassen unter Zerstörung der Carboxylgruppen. Dass hier in der That die Metallatome gewissermaassen die Angriffspunkte bilden, lässt sich direct beweisen, wenn man die, wie oben beschrieben, behandelte Flüssigkeit, welche vom Oel getrennt wurde, einer wiederholten Chlorung unterwirft, die nur dann zu neuerlicher Bildung von Oel führt, wenn man die Flüssigkeit zuvor neutralisirt. Wenn man die einmal gechlorte Flüssigkeit untersucht, so findet man darin viel freie Säure; wird nun alle freie Säure in der Flüssigkeit durch Soda abgestumpft, so kann durch Zusatz von Chlorbaryum gezeigt werden, dass noch viel unzersetzte Monochlorcitramalsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, und es ist eben diese, die bei nun wieder eingeleiteter Chlorzuführung zersetzt wird.

Das Freiwerden von Monochlorcitramalsäure, was zur Folge hat, dass Chlor sie nicht mehr zersetzt, lässt sich oft mehrmals verfolgen, da eben die bei Bildung von Chloracetone entstehende Salzsäure in grosser Menge auftritt. Ein nach zweimaligem Neutralisiren erhaltenes Oel reinigte ich auch für die Analyse wie oben und erhielt mit dem Obigen nahe übereinstimmende Werthe, so dass

die Identität der in den verschiedenen Stadien entstehenden öligen Producte nicht zweifelhaft ist.

Eine weitere Untersuchung dieses Oeles vorzunehmen, hätte es grosser Mengen von Monochlorcitramalsäure bedurft, und es erschien deshalb zweckmässiger abzuwarten, ob das in Lösungen von citraconsaurem Natrium entstehende Oel nicht von gleicher Zusammensetzung sei; letzteres wäre dann weitaus leichter in grossen Mengen zu gewinnen gewesen. Nun standen mir aber davon ohnehin grosse Quantitäten zur Verfügung, und es handelte sich nur darum, diese zweckmässig zu verwerthen.

Vorläufige Chlorbestimmungen gaben für das Oel niedrigere Chlorgehalte, als sie der dem anderen Oele entsprechenden Formel zukommen. Bezüglich der Gewinnung dieses Oeles ist nun aber zu bemerken, dass es von Operationen herrührte, welche zum Hauptzweck hatten, viel Monochlorcitramalsäure zu liefern. Nun war aber schon bekannt, dass, je mehr Oel sich bilde, desto weniger Monochlorcitramalsäure gewonnen werden könne, und es wurde das Einleiten von Chlor deshalb oft unterbrochen, wenn erst wenig Oel entstanden war, und dies keineswegs von überschüssigem Chlor goldgelbe Färbung zeigte. So wurde wohl während zwei Jahren viel von diesem Oele gewonnen, aber es war wegen seiner Bereitungsweise nicht unwahrscheinlich, dass in manchen Antheilen desselben die Chlorung nicht bis zum Abschlusse gelangt war, dass also das Oel, welches ich zu verarbeiten hatte, ein Gemisch verschieden hochgechlorter Producte sei. Zu ihrer Trennung versuchte ich nun die fractionirte Destillation anzuwenden. Als ich die Oele das erste Mal in der Retorte erhitzte, begann bei 80° ein Uebergehen von Flüssigkeit in die Vorlage, und unter beständigem Steigen des Quecksilberfadens ging nach und nach Alles in die Vorlage über ohne wahrnehmbare Siedebewegung, bis schliesslich das Thermometer 160° zeigte, als sich in der Retorte nur mehr geringe Mengen einer sich bräunenden Substanz befanden. Das Destillat hatte ich in drei Partien aufgefangen, den Temperaturen bis 100, bis 130 und bis 160° entsprechend.

Die Partie bis 100° wurde dann neuerdings destillirt, und nun fand die Bildung von Dampfblasen in der Flüssigkeit ganz regelmässig statt. Es wurde dabei das Destillat in zwei Partien gesammelt, die sich aber auch nur willkürlich nehmen liessen, denn ganz bestimmte Siedeperioden waren dabei nicht wahrzunehmen.

Den niedrigst siedenden Antheilen widmete ich zunächst meine Aufmerksamkeit, und ich ging daran, sie nochmals zu destilliren; auch in diesem Falle war merkwürdigerweise ein eigentliches Sieden nicht wahrzunehmen. Die ersten Partien, die, während das Thermometer einige Grade über 80° zeigte, übergingen, wurden wieder getrennt aufgefangen und nun auf ihre Zusammensetzung untersucht, nachdem sie während mehrerer Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert worden waren. Die Zahlen, welche dabei resultirten, waren jenen nahelegend, welche Monochloraceton erfordert, jedoch dürfte diese Fraction schon aus einem Gemenge bestanden haben aus einfach und zweifach gechlortem Aceton, weil der Chlorgehalt um mehrere Procente differirte, während Kohlenstoff und Wasserstoff wenig abweichend gefunden wurden. Der Siedepunkt des Monochloracetons liegt bekanntlich bei 117°, während mein Product zwischen 80 und 90° übergang; jedoch war dies kein eigentliches Sieden und die Möglichkeit der Identität der Substanz mit Monochloraceton scheint dadurch nicht ausgeschlossen. Seine Menge war ein geringer Bruchtheil der ganzen Quantität des Oeles und deshalb die Wahrnehmung des charakteristischen Siedepunktes nicht möglich. Wie schwierig es überhaupt sei, aus diesem Gemenge durch Destillation reine Producte zu erhalten aus den Mengen, die mir zu Gebote standen, überzeugte ich mich auch mit den höchst siedenden Antheilen der ölartigen Producte. Die Partie, welche ohne zu sieden zwischen 130 und 160° übergegangen war, wurde nämlich neuerdings erhitzt, um daraus, wo möglich, durch bestimmte Siedepunkte charakterisirte Fractionen zu erhalten, wobei nun auch in dieser ein ganz deutliches regelmässiges Sieden eintrat. Jedoch ging jetzt Alles unter

Sieden über, ohne dass das Thermometer eine höhere Temperatur anzeigte als 135° . Dabei gelangte ich zu Fractionen von $120\text{--}125^{\circ}$, von $125\text{--}127^{\circ}$ und dann bei allmählichem Steigen des Thermometers von $127\text{--}135^{\circ}$. Diese Destillate zeigten alle eine schwach saure Reaction, die mit kleinen Mengen von kohlensaurem Natrium leicht benommen werden konnte, und es wurden dann die zwei letzten Fractionen mit Chlorcalcium entwässert. Ihre Chlorgehalte differirten unter einander um etwa 1 Procent Chlor, jedoch erreichte der höhere Chlorgehalt nur 62% , so dass also auch diese letzten Fractionen vermuthlich Gemische vorstellten und zwar von Di- und Trichloraceton. Durch eine kleine Menge des Oeles, welches ich getrennt bereitet hatte, indem ich auf volle Sättigung mit Chlor Bedacht nahm, hatte ich mich überzeugt, dass der Chlorgehalt auch 64% erreichen könne, weshalb ich mich entschloss, alle Fractionen wieder zusammenzugießen und einer neuerlichen Chlorung zu unterziehen, damit das Endproduct der Einwirkung von Chlor allein gebildet werde. Ich überschichtete das Gemisch aller Fractionen mit Wasser und leitete wieder einen raschen Chlorstrom hindurch. Es fand eine reichliche Absorption von Chlor statt, welche von deutlicher Wärmeentwicklung begleitet war; endlich aber war das Oel von überschüssigem Chlor intensiv gefärbt und nun wurde mit dem Einleiten von Chlor aufgehört. Das Oel wurde mit Sodalösung geschüttelt, um die anhängende Salzsäure zu entfernen und dann aus einem Wasserbad mit Wasser destillirt, hierauf geschieden und mit Chlorcalcium getrocknet. Eine vollständige Analyse wies nun $64,02\%$ Chlor, $23,93\%$ Kohlenstoff und $2,30\%$ Wasserstoff nach, so dass also der Körper dann auch noch nicht reines Trichloraceton war.

Eine kleine Partie des indifferenten Oeles, welche ich mit grosser Sorgfalt aus citraconsaurem Natrium bereitete, in ganz ähnlicher Weise, wie bisher beschrieben, und die, nachdem sie mit Chlor übersättigt war, noch während mehrerer Tage mit Chlor behandelt wurde, ergab nach dem Entwässern folgende Zahlen:

Kohlenstoff	21,74 %
Wasserstoff	2,04 „
Chlor	67,58 „

Während nun Kohlenstoff und Wasserstoff gut für Trichloraceton stimmen, hat der Chlorgehalt denjenigen des Trichloracetons bereits um 1,5 % überschritten. Durch die Reindarstellung der Substanz gelang es mir also nicht nachzuweisen, dass das Endproduct der Einwirkung von Chlor Trichloraceton sei, jedoch glaube ich nicht daran zweifeln zu sollen, dass der Hauptantheil des indifferenten Oeles dennoch Trichloraceton sei und dass es nur verunreinigt sei durch Einwirkungsproducte, welche aus den der Citraconsäure hartnäckig anhaftenden Substanzen durch das Chlor entstehen. Letztere Substanzen, die von der Destillation der Citraconsäure herrühren, sind in der That nur schwierig vollständig zu entfernen. Die Gründe, welche mich zwingen, an der Meinung festzuhalten, das indifferente Oel bestehe der Hauptsache nach aus Trichloraceton, sind mannichfach und schwer wiegend. Nicht übersehen darf dabei das Verhalten von Monochlorcitramalsäure als Salz werden, wenn sie der Einwirkung von Chlor ausgesetzt wird, und ich kann hier sofort auch anführen, dass ich aus mesaconsaurem Natrium durch die gleiche Einwirkung gleichfalls ein indifferentes Oel erhielt, dessen Zusammensetzung der Formel des Trichloracetons entsprach. Die auf diesen drei verschiedenen Wegen erhaltenen indifferenten Oele dürften, wie aus ihrer Entstehungsweise zu schliessen ist, sonach wohl identisch sein, da in allen drei Flüssigkeiten, aus welchen sie entstehen, monochlorcitramalsaures Natrium vorhanden ist, wie ich für den letzten Fall noch speciell nachweisen werde.

Was nun den Nachweis betrifft, dass der seiner empirischen Formel nach als Trichloraceton angesprochene Körper thatsächlich ein Derivat des Acetons sei, so dachte ich denselben in zweierlei Art führen zu können. Beide Wege, die mir dazu offen standen, benutzte ich mit günstigem Erfolge, und gelang es mir dabei überdies zur Ueberzeugung zu gelangen, dass das Trichloraceton, welches

mir vorlag, ein solches sei, in welchem eine unsubstituirte Methylgruppe sich finde, neben einer anderen, in welcher alle drei Wasserstoffatome durch Chlor vertreten sind. Der Körper dürfte also identisch sein mit jener Substanz, welche Krämer (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 285) vorschlägt, als Methylchloral zu bezeichnen. Es gelang mir wohl nicht, das krystallisirte Hydrat darzustellen, welches Krämer, der mit grossen Quantitäten arbeitete und in Folge dessen reine Substanzen erhalten konnte, beschreibt, dafür scheint mir aber die Umsetzung des chlorhaltigen Oeles, welches ich für Methylchloral halte, mit Barythydrat um so entscheidender. Durch entsprechend geleitete Einwirkung von Barythydrat erhielt ich aus diesem Oele Chloroform und Essigsäure in so bedeutenden Quantitäten, dass ihr Nachweis keine Schwierigkeiten bot. Ueberdies erhielt ich aus dem Oele durch Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung Aceton, wie ich später ausführlich beschreiben werde.

Zunächst sei noch einiger Eigenschaften meines chlorhaltigen Oeles Erwähnung gethan. Wenn das Oel mit Chlorcalcium entwässert wurde, so stellt es eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vor, von schwachem nicht unangenehmem Geruch, während das Product ursprünglich mit einer stark zu Thränen reizenden Substanz verunreinigt war. Wird das gereinigte Oel erwärmt, so zeigt sich dann der Dampf von scharfem stechenden Geruch. Das Oel ist in Wasser nicht ganz unlöslich und die wässrige Lösung desselben zeigt die Eigenthümlichkeit, schon durch die Handwärme trübe zu werden, wie dies auch Städeler bei seinen gechlorten Acetonderivaten wahrnahm; es ist also auch dieses Product in kaltem Wasser löslicher als in warmem. Wenn das Oel auf ein Uhrgläschen gebracht wird, so verdunstet es äusserst rasch; eine dünne Schichte derselben verschwindet nach kurzer Zeit vollständig. Endlich hebe ich hier noch die Eigenthümlichkeit des Oeles hervor, sich in concentrirter Salpetersäure vollständig zu lösen, um beim Verdünnen unverändert ausgeschieden zu werden. Das gleiche Ver-

halten beobachtete Krämer beim Anhydride des Methylchlorals.

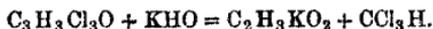
Um nun auf die Umsetzungen überzugehen, welche ich mit dem Oele vornahm, will ich mit der Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe beginnen. Das Oel wurde mit Wasser überschichtet und zur Eliminirung des Chlors successive Natriumamalgam eingetragen. Da die Menge des Oeles, welche ich zu diesem Reductionsversuche verwenden konnte, etwa 10 Grm. betrug und überdies der hohe Chlorgehalt des Oeles in Betracht zu ziehen ist, so konnte ich nur eine geringe Ausbeute erwarten, um so mehr, als das Reactionsproduct durch fractionirte Destillation aus dem Wasser, welches es gelöst enthielt, erst abgeschieden werden musste. Nun war als erstes chlorfreies Product das Aceton zu erwarten, während aus diesem in zweiter Linie Isopropylalkohol sich bilden konnte. Zieht man in Erwägung, dass die Siedepunktsdifferenz zwischen Aceton und Wasser nahezu zwei Mal so gross ist als jene zwischen Isopropylalkohol und Wasser, so ist begreiflich, dass es mir daran gelegen sein musste, Aceton zu bilden, da dieses durch fractionirte Destillation leichter zu gewinnen war. Der Umstand, dass, wie Linnemann zeigte, die Umwandlung des Acetons in Isopropylalkohol nur sehr allmälig erfolgt, war mir in der Beziehung besonders günstig. Dadurch, dass ich endlich die Flüssigkeit während der Reduction immer sauer erhielt, glaubte ich die Bedingungen für die Bildung von Isopropylalkohol noch ungünstiger zu gestalten. In die Flüssigkeit konnte viel Natriumamalgam eingetragen werden, bevor eine starke Gasentwicklung begann, sobald aber diese eintrat, wurde die Flüssigkeit, welche angenehm roch und sehr viel Chlornatrium enthielt, vom Amalgam abgegossen. Es war während der Einwirkung des letzteren die Menge des Oeles immer geringer geworden unter schwacher Bräunung der Flüssigkeit, und als endlich entschiedene Gasentwicklung eintrat, war das Oel vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit wurde in eine Retorte gebracht und etwa ein Dritttheil abdestillirt. Dieses Destillat kam dann in An-

wendung zur Abscheidung des Acetons durch aufmerksam geleitete Destillation. Durch dreimaliges Destilliren der bezüglichen ersten Destillationsantheile erhielt ich daraus eine sehr angenehm riechende, leicht flüchtige Substanz, die durch zweimaliges Zusammenstellen mit geschmolzenem Chlorcalcium vollkommen entwässert werden konnte. Der Geruch war entschieden der des Acetons, und die procentische Zusammensetzung fand sich gleichfalls übereinstimmend. Zwei Verbrennungen ergaben dies, wie folgt:

- I. 0,3910 Grm. gaben 0,8865 Grm. CO_2 und 0,362 Grm. H_2O .
 II. 0,2465 Grm. gaben 0,5585 Grm. CO_2 und 0,237 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	I	II
C	62,09	61,83	61,79
H	10,33	10,65	10,66

Ist nun durch diese Ergebnisse bewiesen, dass dieser ölartige Körper in der That ein gechlortes Aceton sei, so gewann ich auf anderem Wege die noch beachtenswerthere Gewissheit, dass der Hauptantheil des indifferenten Oeles dem Trichloraceton $\text{CH}_3\text{—CO—CCl}_3$ angehört. Dies geht hervor aus dem Verhalten des öligen Productes gegen Kalihydrat in wässriger Lösung. Bringt man das Oel mit concentrirter Kalilauge zusammen, so lässt sich beim Erhitzen sofort der Geruch des Chloroforms unverkennbar nachweisen. Nach und nach verschwindet das Oel vollständig, während eine tiefbraune wässrige Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses Auftreten des Chloroforms im Zusammenhange mit der Vermuthung, dass das Oel Trichloraceton sei, lässt sich nur durch folgendes Schema ausdrücken:



Das Chloroform ist dann, ausser durch seinen Geruch, durch seine Zersetzung in Ameisensäure und Chlorkalium durch alkoholische Kalilauge leicht nachweisbar, während der Nachweis der Essigsäure auch keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Um in dieser Richtung rasch zum Ziele zu gelangen,

schlug ich folgenden Weg ein: Ich wog eine bestimmte Menge des Oeles in einen Kolben, welcher so vorbereitet war, dass er schnell mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht werden konnte, und bereitete anderntheils eine Lösung von Barythydrat in heissem Wasser. Diese Lösung enthielt eben so viel Baryum, als zur Bildung von essigsauerm Baryum erforderlich ist, wie das früher gegebene Schema andeutet. Als alles Baryumhydrat gelöst wor, wurde die Lösung schnell mit dem Oel gemischt und der Kolben mit dem Kühler verbunden. Sofort begann durch das entstandene Chloroform heftige Siedebewegung und das Chloroform ging der grössten Menge nach in die Vorlage, ohne dass ein weiteres Erhitzen nothwendig gewesen wäre. Jedoch wurde der Rest des Chloroforms noch durch nachträgliches Erwärmen entfernt und die Flüssigkeit, die zurückblieb, hierauf erkalten gelassen. Sie wurde dann mit Schwefelsäure zersetzt, vom Baryumsulphat abfiltrirt und neuerdings in einem Kolben erhitzt. Das Destillat enthielt eine flüchtige Säure, die, in's Natriumsalz umgewandelt, mit Silbernitrat in concentrirten Lösungen schwerlösliche Nadeln gab. Das nadel förmige Silbersalz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Es schied sich beim Erkalten in feinen langen Nadeln aus, die über Schwefelsäure getrocknet wurden:

I. 0,4945 Grm. gaben 0,318 Grm. Silber oder 64,30% und

II. 0,518 Grm. gaben 0,3325 Grm. Silber oder 64,19%.

Für essigsaueres Silber berechnen sich 64,67% Silber. Das Natriumsalz, aus dem dies Silbersalz gewonnen wurde, gab mit Eisenchlorid die charakteristische rothe Färbung. Der Geruch der Essigsäure beim Zusatz von Schwefelsäure zum Natriumsalze war desgleichen unverkennbar.

Es handelte sich deshalb nur noch um die Ameisensäure, die als Zersetzungsproduct des Chloroforms sich finden sollte. Das in die Vorlage mit wenig Wasser übergegangene Product wurde in alkoholische Kalilauge eingetragen, worin starke Erwärmung erfolgte. Die Flüssigkeit wurde nach längerem Digeriren durch Erhitzen im

Wasserbade von der Hauptmenge des Alkohols befreit und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es wurde dann von der so erhaltenen Flüssigkeit etwa die Hälfte abdestillirt, und es fand sich im Destillat neuerdings eine flüchtige Säure, welche ich als Ameisensäure durch das Bleisalz am leichtesten nachzuweisen im Stande war. Es wurde deshalb dieses saure Destillat mit Bleicarbonat gekocht, filtrirt und eingedampft. Aus der eingegangenen Flüssigkeit schieden sich dann in der That feine Nadeln eines in kaltem Wasser schwer löslichen Bleisalzes ab, welches mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

0,5295 Grm. gaben 0,539 Grm. PbSO_4 , entsprechend 69,53% Blei, während sich für ameisen-saures Blei 69,69% berechnen.

Die kochende Lösung dieses Bleisalzes reducirte sowohl Silber-, als Mercuronitratlösungen und gab mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung, so dass bezüglich dieser Säure nicht gezweifelt werden kann, dass sie Ameisensäure sei.

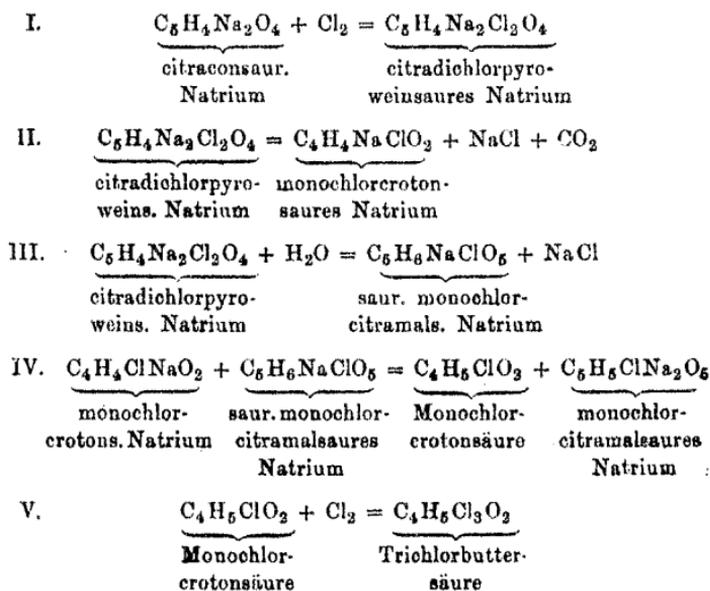
Durch diesen Nachweis der Bildung von Essigsäure und Chloroform glaube ich nun Gewissheit gewonnen zu haben, dass mein Trichloracetone vollkommen dem von Krämer als Methylchloral beschriebenen entspricht. Zieht man dabei in Betracht, dass Krämer's Trichloracetone aus Isobutylaldehyd entsteht, so verdienen auch die nahen Beziehungen hervorgehoben zu werden, in welchen eine grössere Anzahl von Citraconsäurederivaten zur Isobuttersäure steht.

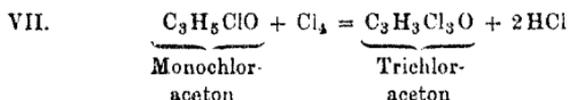
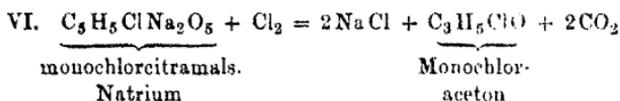
Ich erwähne hier nur Kekule's Monobromcrotonsäure, Gottlieb's Dichlorcrotonsäure, und möchte schliesslich der Methacrylsäure gedenken, welche Fittig (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 19) als diejenige Crotonsäure erkannte, welche aus Citramonochlorbrenzweinsäure gebildet wird durch Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure mittelst Natronlauge. Die Methacrylsäure wurde wohl noch nicht in Isobuttersäure umgewandelt, jedoch scheint mir es nicht zweifelhaft, dass diese Umwandlung leicht gelingen wird. Vermuthlich werden sich die beiden oben genannten ge-

bromten und gechlorten Säuren auch als Derivate der Methacrylsäure erweisen, in welcher Beziehung das Verhalten dieser Säuren gegen geschmolzenes Kaliumhydrat entscheidend sein dürfte.

Wenn nun am Schlusse dieser Arbeit die darin gewonnenen Erfahrungen überblickt werden und man in den Kreis dieser Betrachtungen jene Wahrnehmungen mit einbezieht, welche den Arbeiten des Herrn Prof. Gottlieb entstammen, so kann man wohl annehmen, dass das Thema der Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf Lösungen von citraconsaurem Natrium ziemlich vollständig gelöst ist und nur ganz untergeordnete Nebenproducte der experimentellen Erforschung entgangen sind.

Um schliesslich ein Resumé aller in dieser Richtung angestellten Beobachtungen zu geben, liesse sich dieses in aller Kürze durch die folgenden sieben Gleichungen in ungezwungener Weise wiedergeben.





Mesaconsaures Natrium und Chlor;

von

Theodor Morawski¹⁾,

Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Die bedeutende Verschiedenheit der Erscheinungen und Producte, welche zum Vorschein gelangt, je nachdem freie Citraconsäure oder ein neutrales Salz derselben mit Chlor behandelt wird, war für mich die Veranlassung, einen ähnlichen Vergleich anzustellen für die Mесаconsäure und für mesaconsaure Salze.

Vor Kurzem habe ich gezeigt (Wien. Akad. Ber. Bd. 71, Febr.-Heft), dass Mесаconsäure sich beim Chloren der Citraconsäure sehr ähnlich verhält, und dass sie wie diese in Monochlorcitramalsäure umgewandelt werden kann. Es erübrigte mir deshalb nur noch das Verhalten zu untersuchen, welches den Lösungen neutraler mesaconsaurer Salze zukommt, wenn diese anhaltend mit Chlor behandelt werden. Dabei trachtete ich eine möglichste Gleichheit der Bedingungen einzuhalten und wendete in Folge dessen das mesaconsaure Natrium, wie dies stets auch beim citraconsauren Natrium geschah, in einer Lösung von 1,16 Dichte an. Es wurde auch in sonstigen Beziehungen

¹⁾ Aus Wien. Akad. Ber. Bd. 72, Juniheft 1875, vom Verfasser mitgetheilt.

unter thunlichst ähnlichen Umständen operirt und nun der Verlauf der Einwirkung aufmerksam beobachtet.

Eine so auffallende Wärmeentwicklung, wie sie sich stets bei citraconsaurem Natrium zeigte, war dabei während der Einwirkung des Chlors nicht wahrzunehmen, so wie überhaupt die Aufnahme des Chlors eine viel trägere schien. Nach längerem Einleiten von Chlor trat nun auch hier eine Trübung der Flüssigkeit ein und allmählig schieden sich Tropfen eines schweren Oeles aus. Nun wurde so lange mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren, bis die sich augenscheinlich nicht mehr vermehrende Menge des Oeles sich deutlich von überflüssigem Chlor gefärbt zeigte.

Bevor die Ausscheidung dieses Oeles eintrat, wurden wiederholt Proben der unvollkommen gechlorten Flüssigkeit herausgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dabei war keine deutliche Trübung wahrnehmbar; es war somit nicht, wie bei citraconsaurem Natrium eine grössere Menge von Trichlorbuttersäure gebildet. Von dieser Säure konnte nur so viel vorhanden sein, als ihrer Löslichkeit in Wasser entspricht. Um deshalb die Trichlorbuttersäure, falls sich welche gebildet hatte, nachzuweisen, musste dieselbe in der Flüssigkeit vorläufig belassen werden, um sie späterhin aus ihrem Umsetzungsproducte mit Basen, der Dichlorcrotonsäure zu erkennen.

Die mit Chlor schliesslich übersättigte Flüssigkeit wurde nun im Wasserbad erhitzt, wobei das in der Flüssigkeit befindliche Oel unter eigenthümlicher Siedebewegung mit Wasser in die Vorlage überging. Betrachten wir zunächst das ölartige Product, so war es durch Zusammenbringen von seiner schwach sauren Reaction durch wenig Natriumcarbonat leicht zu befreien und dabei konnte möglicherweise vorhandene Trichlorbuttersäure entfernt werden.

Hierauf wurde Aether zur Flüssigkeit gebracht und es löste sich das indifferente Oel mit grosser Leichtigkeit in Aether auf. Die ätherische Lösung wurde abgezogen und der Aether im schwach erwärmten Wasserbad grössten-

theils vertrieben und dann das zurückgebliebene Oel mit Wasser überschichtet. Die Retorte, worin sich dann die beiden Flüssigkeiten befanden, wurde gleich darauf in ein heftig kochendes Wasserbad eingesetzt und eine laugsame Destillation der darin enthaltenen Flüssigkeiten eingeleitet. Wegen des möglicherweise noch vorhandenen Aethers musste eine grosse Menge der ersten Destillate geopfert werden. Das zuletzt mit Wasser übergehende Oel wurde aber gesammelt, vom Wasser getrennt und hierauf mit Chlorcalcium entwässert. Es zeigte dann gleiche Zusammensetzung mit dem aus Monochlorcitramalsäure gewonnenen Oele, mit dem es auch sicherlich identisch ist.

- I. 0,4165 Grm. gaben mit Bleichromat verbrannt: 0,347 Grm. CO_2 und 0,083 Grm. H_2O .
 II. 0,6455 Grm. gaben mit Kalk geglüht: 1,704 Grm. AgCl und 0,008 Grm. Ag .

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$	Gefunden in 100 Theilen:	
		I.	II.
C	22,29 %	22,72	—
H	1,86 „	2,20	—
Cl	65,84 „	—	65,71

Es zeigt dieses Oel also auch die Zusammensetzung des Trichloracetons.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Oel nach dem Behandeln mit Sodalösung durch Aether extrahirt wurde, konnte möglicherweise trichlorbuttersaures Natrium enthalten. Deshalb wurde sie mit Kalk versetzt und auf einem Sandbad sehr weit eingeeengt. War Trichlorbuttersäure vorhanden, so musste sie sich dann als Dichlorcrotonsäure zeigen, somit auf Zusatz von Salzsäure wiederfinden. Das Ansäuern mit Salzsäure hatte jedoch nur ganz zweifelhafte Spuren von Ausscheidungen zur Folge, auf welche hin ich die Anwesenheit von Dichlorcrotonsäure nicht behaupten könnte.

Gehen wir nun zurück zur Untersuchung jener Flüssigkeit, welche nach Uebersättigen der Lösung des mesoconsauren Natriums mit Chlor in eine Retorte gebracht wurde, um das in der Flüssigkeit vorhandene mit Wasser-

dämpfen flüchtige Oel zu entfernen, so finden wir sie nach dem Auskühlen nahezu farblos und in ihr muss die Hauptmenge der Einwirkungsproducte des Chlors vorhanden sein. Diese Flüssigkeit wurde nun genau so behandelt wie Gottlieb es bei dem citraconsaurem Natrium durchführte, also mit Kreide gesättigt, filtrirt und mit Chlorbaryum versetzt. Bald begannen die Krystallisationen des monochlorcitramalsauren Baryums sich auch hier einzustellen, die schon in ihrem Auftreten ganz charakteristisch sind, die aber als dem genannten Salze angehörig, durch zwei Bestimmungen der grösseren Vorsicht halber identificirt wurden.

Mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde eine Baryumbestimmung und eine Chlorbestimmung vorgenommen:

0,9976 Grm. gaben 0,655 Grm. BaSO_4 , entsprechend 38,61% Baryum.

0,498 Grm. gaben, mit Wasser kurze Zeit gekocht, auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat, 0,182 Grm. AgCl und 0,018 Ag; daraus berechnen sich 9,89% Chlor.

Für das Salz $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBaO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 38,76% Baryum und 10,04% Chlor.

Das monochlorcitramalsaure Baryum wandelte ich endlich in oxycitraconsaures Baryum um und es wurde dessen Wassergehalt und die Baryummenge im wasserhaltigen Salz bestimmt:

I. 0,479 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,099 Grm. H_2O , entsprechend 20,66%; während die Berechnung 20,89% verlangt.

II. 0,479 Grm. gaben 0,319 Grm. BaSO_4 , entsprechend 33,14% Baryum.

Für das Salz $\text{C}_3\text{H}_4\text{BaO}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich aber 20,39% Krystallwasser und 38,81% Baryum.

In Filtrate von monochlorcitramalsaurem Baryum wurde nun schliesslich noch Dichlorcrotonsäure aufgesucht in der von Herrn Professor Gottlieb beschriebenen Weise. Auch hier war aber nur eine äusserst geringe Ausscheidung feiner Nadeln wahrnehmbar, welche als Dichlorcrotonsäure sicher zu erkennen nicht möglich war.

Die Einwirkung von Chlor auf mesaconsaures Natrium ist nach alledem eine weitaus einfachere als bei citraconsaurem Natrium, und dies scheint am richtigsten auf die Verschiedenheit der Intensität zurückzuführen zu sein, mit der die Säuren der beiden Salze sich mit Chlor verbinden. In beiden Fällen mag zuerst ein dichlorpyroweinsaures Salz entstehen. Im letzteren Falle ist aber die Bildung desselben von so hoher Wärmeentwicklung begleitet, dass diese theilweise den Zerfall des dichlorpyroweinsauren Salzes in monochlorcrotonsaures Salz, Chlornatrium und Kohlensäure veranlasst. Bei mesaconsaurem Natrium ist aber die Wärmeentwicklung weitaus geringer und es erleidet das zunächst gebildete dichlorpyroweinsaure Salz einen allmäligen Zerfall unter Mitwirkung von Wasser in monochlorcitramalsaures Natrium und Chlornatrium. Das monochlorcitramalsäure Natrium ist aber dann die Substanz, aus welcher das indifferente Oel entsteht, welches seiner Zusammensetzung nach auch als Trichloraceton angesprochen werden muss. Dass es in der That dasselbe Oel ist, welches auch aus citraconsaurem Natrium sich schliesslich, vermuthlich durch das Zwischenglied der Monochlorcitramalsäure hindurch bildet, wird wohl kaum angezweifelt werden.

Schliesslich spreche ich Herrn Josef Koglek, welcher die auf den Nachweis der Monochlorcitramalsäure sich beziehenden Bestimmungen ausführte, hierfür meinen besten Dank aus.

Als ich diese kurze Mittheilung niederschrieb, welche als bescheidener Beitrag zur Vermehrung unserer Kenntnisse über Mesaconsäure nicht ganz ohne Werth sein dürfte, bekam ich das chemische Centralblatt (Heft 23) zur Hand, in welches S. 353 ein Auszug aus einer (im Bull. Soc. chim. Par. veröffentlichten) Arbeit Henry's aufgenommen wurde.

Henry legt darin seine Ansichten über die Constitution der Citrongruppe angehörigen Säuren nieder

und verspricht durch Inangriffnahme einiger geeigneter Versuche unsere Kenntnisse über die Atomgruppierung in diesen Körpern zu erweitern. Im Anschlusse an die zuerst von Meilly ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Citra- und Itaconsäure versucht Henry auch eine Formulirung der Mesaconsäure.

Was die Formeln für Citra- und Itaconsäure betrifft, so sind sie in der That diejenigen, die den Reactionen der beiden Säuren am besten entsprechen, hingegen scheint mir bezüglich der Mesaconsäure diejenige Auffassung nicht sehr wahrscheinlich, welche Henry in den Vordergrund stellte, weshalb mir mit Bezug darauf einige Bemerkungen gestattet werden mögen. Uebrigens will ich hier gleich anfügen, dass diese Bemerkungen nur durch Thatsachen veranlasst wurden, von welchen Herr Henry noch nicht Kenntniss genommen haben konnte, als er seine Abhandlung niederschrieb.

Zu einem, wie Henry meint, für Mesaconsäure zutreffenden Schema, gelangt dieser Forscher durch Ableitung der drei theoretisch möglichen zweibasischen Säuren von der Formel $C_5H_6O_4$, welche sich aus Aconitsäure entwickeln lassen. Zwei dieser Formeln kommen unzweifelhaft der Citra- und Itaconsäure zu, während die dritte Formel: $COOH - CH = CH - CH_2 - COOH$ der Mesaconsäure entsprechen soll. Diese Ableitung, welche mir insofern nicht vollkommen berechtigt erscheint, als eine Umwandlung der Aconitsäure in Mesaconsäure bisher nur durch die Citraconsäure als Zwischenglied geschah, zwingt Henry fernerhin zur Voraussetzung, dass in dem aus Mesaconsäure durch Electrolyse abgeschiedenen Allylen, dem er zunächst die Formel $CH_2 - CH = CH$ geben muss, eine Atomwanderung stattfindet, welche zur Bildung des Kohlenwasserstoffs $CH_3 - C \equiv CH$ führt.

Aus Henry's Mesaconsäureformel ginge ausserdem als Consequenz hervor, dass die Derivate, welche vier Kohlenstoffatome enthalten, im Zusammenhange stehen müssten mit der normalen Buttersäure, während jene,

welche von Citraconsäure abstammen, in Beziehungen stehen zur Isobuttersäure.

Kekule's Angaben (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 109) über die aus Mesabibrombrenzweinsäure entstehende Monobromcrotonsäure, welche es ziemlich wahrscheinlich machen, dass diese Säure identisch sei mit der aus Citrabibrombrenzweinsäure gebildeten, hätten gewiss in dieser Beziehung in erster Linie Beachtung verdient. Nachdem Geromont (Ber. Berl. chem. Gesellsch. Bd. 5, S. 402) gezeigt hatte, dass die der Citraconsäure entsprechende Monobromcrotonsäure, die in Folge der Fittig'schen Wahrnehmungen als Monobrommethacrylsäure betrachtet werden kann, durch nascirenden Wasserstoff in Isobuttersäure übergeht, hätte ein Versuch angestellt werden sollen, wie sich die der Mesaconsäure entsprechende Monobromcrotonsäure gegen Natriumamalgam verhält.

Mit Studien über Mesaconsäure beschäftigt, habe ich vor einiger Zeit in den Ber. d. Wien. Akad. angekündigt, dass ich den bezeichneten Versuch in Angriff genommen habe, und ich hätte die Mittheilung der Resultate, die ich schon vor mehreren Wochen erhielt, für eine spätere umfangreichere Mittheilung über Mesaconsäure zurückbehalten, wenn mir es nicht jetzt zweckmässig erschiene, meine gemachten Beobachtungen mitzutheilen, um nicht etwa zu spät damit hervorzutreten.

Die aus Mesabibrombrenzweinsäure entstehende Monobromcrotonsäure, welche höchst wahrscheinlich identisch ist mit der aus der ersteren isomeren Säure erzeugten, giebt, mit Natriumamalgam behandelt, in wässriger Lösung auch Isobuttersäure, die ich durch die nachstehenden Bestimmungen nachwies. Ein vergleichendes Studium der Salze beider Monobromcrotonsäuren scheint deren Identität ganz entschieden zu beweisen.

Das Calciumsalz der mit Natriumamalgam erzeugten Säure ergab den Wassergehalt des isobuttersauren Calciums:

- I. 0,366 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1065 Grm. H_2O , entsprechend 29,09 %.

II. 0,4315 Grm. verloren 0,1235 Grm. Wasser oder 28,62 %₀. Berechnet sind für $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ 29,60 %₀ Krystallwasser.

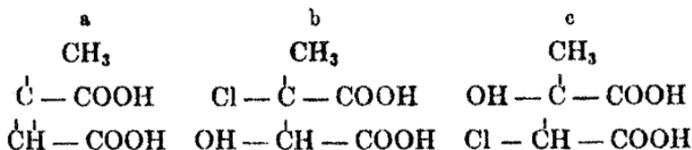
Aus dem Calciumsalze wurde das in Blättchen krystallisirende Silbersalz dargestellt und dieses gab folgende Daten:

0,1800 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0995 Grm. Ag oder 55,28 %₀ Silber.

0,2865 Grm. gaben 0,257 Grm. CO₂; Wasserstoff ging verloren. Es berechnen sich somit 24,46 %₀ Kohlenstoff. Theoretisch sind 55,38 %₀ Silber und 24,61 %₀ Kohlenstoff erforderlich.

In neuester Zeit erfuhr man nun auch durch Fittig's Mittheilung, dass die aus Mesaconsäure entstehende Crotonsäure übereinstimmend sei mit der aus Citraconsäure herrührenden, also mit Methacrylsäure, und für Methacrylsäure ist ganz entschieden nur mit der Isobuttersäure ein einfacher Zusammenhang denkbar.

Die Unzulässigkeit der Henry'schen Ansicht über die Constitution der Mesaconsäure geht aber auch noch aus einer anderen Thatsache hervor, die Herrn Henry noch nicht bekannt sein dürfte, da die Mittheilung, welche davon Erwähnung thut, bisher nur in den Ber. d. Wien. Akad. im Druck erschien. Ich meine damit die von mir gemachte Beobachtung, dass Mesaconsäure, als Hydrat in wässriger Lösung mit Chlor behandelt, Monochlorcitramalsäure bildet. Die Monochlorcitramalsäure ist nun ein Product, welchem entschieden, im Zusammenhang mit der Citraconsäure, eine der unter b und c gegebenen Formeln entsprechen muss:



Welche dieser beiden Formeln der Monochlorcitramalsäure zukommt, werde ich demnächst zu beleuchten versuchen, nachdem ich einige in Aussicht genommene Versuche mit Citraweinsäure und Oxycitraconsäure abge-

geschlossen habe, jedoch geht heute schon, was ich hier hervorheben wollte, aus den vorliegenden Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Monochlorcitramalsäure eine Methylgruppe enthalte, und dass fernerhin eine solche auch in der Mesaconsäure vorhanden sein werde, was übrigens auch aus der Bildung von Methacrylsäure hervorzugehen scheint.

Henry führt als eine zweite Möglichkeit für die Erklärung der Isomerie der Mesaconsäure die Vorstellung an, dass die Mesaconsäure durch Condensation, etwa der Citraconsäure entstanden gedacht werden könne. Zur Lösung der Frage in diesem Sinne will sich Henry der Dampfdichtenbestimmung für Säurehydrat und Aether bedienen, und es dürfte in der That mit deren Zuhilfenahme die Entscheidung am schnellsten herbeigeführt werden. Die Versuche aber, welche ich angekündigt habe, welche über Identität oder Verschiedenheit von Citra- und Mesabrombrenzweinsäure entscheiden sollen, dürften in dieser Richtung auch von nicht untergeordneter Bedeutung sein, und hoffe ich, darüber bald Bericht erstatten zu können.

Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt am Main;

von

R. Fresenius.

Geschichtliches über den Grindbrunnen.

Der Grindbrunnen liegt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde unterhalb Frankfurts und etwa 5 Minuten oberhalb des Gutleuthofs, fast unmittelbar am Ufer des Mains. Die seit vielen Jahrhunderten bekannte, in manchen Zeiten gepriesene und viel benutzte, in anderen vernachlässigte und gering

geachtete Quelle wurde im Jahre 1818 von Dr. med. K. Ch. Nonne, ausübendem Arzte in Frankfurt am Main, in Betreff ihrer Heilwirkungen und ihres richtigen Gebrauches eingehend besprochen¹⁾. In dem Schriftchen findet sich eine chemische Untersuchung des Grindbrunnenwassers von Dr. Joh. Phil. Burggrav²⁾ aus dem Jahre 1751 erwähnt. Es ist dies, wie es scheint, die erste, welche überhaupt angestellt worden ist.

1835 ernannte die Gesellschaft zur Beförderung nützlicher Künste und deren Hilfswissenschaften zu Frankfurt am Main eine Commission zur Beurtheilung des Grindbrunnens in allen seinen Beziehungen. Als Frucht der Commissionsarbeiten erschien 1835 ein Schriftchen von Dr. med. Georg Fresenius, welches interessante geschichtliche Notizen, eine Analyse des Wassers von Mettenheimer, eine weitere im Auftrage der Commission neu ausgeführte Analyse von Klattenhoff (welche sich aber nicht auf alle Bestandtheile erstreckte), eine Bestimmung der Wassermenge, welche die Quelle lieferte, und eine Würdigung der Heilkräfte des Grindbrunnenwassers enthält.

1837 endlich erschien eine neue chemische Untersuchung des Grindbrunnenwassers von Alexander de Bary³⁾, deren erster Theil von den Schwefelwassern überhaupt handelt, während der zweite eine physikalisch-chemische Untersuchung des Wassers und der dritte eine darauf sich gründende Untersuchung seiner Heilkräfte enthält.

Aus dem Eingange der zweiten Abtheilung ergibt

¹⁾ Darstellung der sehr bedeutenden Heilkräfte der schwefelhaltigen Mineralquelle, genannt Grindbrünnehen bei Frankfurt am Main, von Dr. K. Ch. Nonne, ausübendem Arzte, Frankfurt am Main bei Ferd. Boselli 1818.

²⁾ Dr. J. Phil. Burggravii de Aëre, aquis et locis urbis Francofurtanae (ad Moenum) commentatio 1751.

³⁾ Disquisitio chemica aquae fontis, qui est prope Francofurtum, appellati Grindbrunnen, Dissertatio inauguralis etc. Francofurti ad Moenum, typis Stockmari et Wagneri MDCCCXXXVII.

sich, dass in Folge der zuvor besprochenen Beurtheilung der Commission des Vereins zur Beförderung nützlicher Künste etc. der Grindbrunnen zwischen 1835 und 1837 in seiner äusseren Fassung neu umgestaltet worden war.

Der Brunnen und seine Umgebung hatte nach de Bary's Schilderung damals folgendes Ansehen:

„Drei Wege, breit und eben, die zwischen grünendem Rasen und Blumenbeeten sanft abfallen, führen zu dem Brunnen, welcher gegen Osten durch eine zehn Fuss hohe Mauer im Halbkreis umfriedigt ist. Ringsumher sind zur Bequemlichkeit der Trinkenden Bänke angebracht. Der Boden ist, damit der Zugang zum Brunnen erleichtert sei, mit Steinplatten gepflastert. Das Wasser ergiesst sich durch zwei Röhren in ein rundes Becken von Sandstein. Es ist schade, dass das Wasser nicht reichlicher abfließt, denn als ich die Quelle untersuchte, gab sie nur 2600 Schoppen¹⁾. Diese Menge genügt zwar für die an der Quelle Schöpfenden, aber nach Auswärts kann nur wenig Wasser verschickt werden. Damit den Besuchern des Brunnens Wasser nicht fehle, ist eine Pumpe angebracht, damit durch diese auch bei in Folge der Trockenheit eintretendem Wassermangel Wasser beschafft werden könne.“

In Betreff des Namens der Quelle bemerkt de Bary: „Der Name des Brunnens „Grindbrunnen“ scheint der einzig wahre und echte zu sein; der in neuerer Zeit gebildete „Grünborn“ oder „Gründbrunnen“ ist abzuweisen, da es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass das Wasser von seiner Wirksamkeit gegen Ausschlag seinen Namen, erhalten hat.“

Nach der Dissertation de Bary's ist, so weit mir bekannt, eine weitere Publikation über den Grindbrunnen nicht erschienen.

Im Winter 1873/74 ersuchte der Verein zur Förderung des öffentlichen Verkehrslebens zu Frankfurt den physikalischen Verein daselbst um Vornahme einer neuen Analyse

¹⁾ Die Angabe bezieht sich offenbar auf den Zeitraum von 24 Stunden.

des Grindbrunnens. Der Vorstand des physikalischen Vereins, dessen Mitglied ich bin, übertrug mir dieselbe und ich unternahm in Folge dessen im vergangenen Sommer eine genaue und umfassende Untersuchung des Grindbrunnenwassers.

Da der Grindbrunnen gegenwärtig eine ganz andere Fassung und Gestalt hat, als früher, denn die Quelle ist vollkommen geschlossen und unzugänglich und ihr Wasser wird gänzlich mit einer Pumpe zu Tage gefördert, so zog ich zunächst in Betreff dieser veränderten Fassung Erkundigungen ein und erfuhr hierdurch, dass der Brunnen vor mehreren Jahren bis zur Terrainhöhe aufgemauert und überwölbt worden ist. Das Saugrohr der Pumpe geht durch das Gewölbe in den Brunnen hinab und eine Besteigung desselben ist ohne Aufbrechen des Gewölbes nicht thunlich.

Da die Nähe des Mains es nicht unmöglich erscheinen liess, dass das Wasser des Grindbrunnens mit dem Main in irgend welcher Verbindung stehen könne, so unternahm ich in den Monaten Januar und Februar zunächst Untersuchungen des Grindbrunnenwassers auf Gehalt an Chlor und an gelösten Bestandtheilen im Ganzen und überzeugte mich hierdurch, dass der Gehalt des Wassers an diesen Bestandtheilen ein fast vollkommen constanter war. Die Fassung der Quelle konnte somit als genügend betrachtet und die genaue Untersuchung begonnen werden.

Die Ergebnisse derselben sind im Folgenden niedergelegt.

A. Geognostische Verhältnisse in der Nähe des Grindbrunnens.

Der Vollständigkeit wegen schiebe ich hier Mittheilungen ein in Betreff der geognostischen Verhältnisse in der Nähe des Grindbrunnens, welche ich meinem Freunde, dem Herrn Landesgeologen Dr. Karl Koch, verdanke.

„Die Oberfläche des Bodens in dem Umkreise des Grindbrunnens besteht aus dem jüngeren Diluvial-Sande

des Frankfurter Waldes, welcher an besagter Stelle hin und wieder streifenförmig lehmig wird. Der zu Tage austretende Lehm gehört (wie auch die sandigen Schichten) einer jüngeren Formation der Diluvial-Gebilde an als der typische Löss; vielleicht wären diese oberflächlichen Schichten besser zu dem Main-Alluvium zu rechnen, denn in den gleichen Schichten in der Nähe von Schwanheim findet sich *Helix hortensis*, eine Schnecke, welche nicht bis in den Löss hinab vorkommt.

Unter diesen oberflächlichen Schichten lagert ein älterer Diluvial-Löss, welcher bei der Ausgrabung des Frankfurter Winterhafens zum Vorschein kam und neben charakteristischen Löss-Conchylien einige Schädel von *Castor Fiber* (Bieber) enthielt.

Die Fundamente der nächstliegenden Eisenbahnbrücke stehen in dem Litorinellen-Kalke des Mainzer Beckens, und zwar in der dunkel blaugrauen Form mit oolithischen Gebilden, welche zwischen bituminösen Thonen, in welchen Septarien vorkommen, einlagern. Derselbe Litorinellenkalk kam auch in dem Tiefsten des Winterhafens zum Vorschein und zwar in den zu oberst lagernden Cyprisschichten; auch fanden sich dieselben Gebilde in gleicher oder ähnlicher Form in den Kanalbauten des grösseren Theiles der Stadt Frankfurt, wo sie in den dem Grindbrunnen zunächst liegenden Stadttheilen überlagert waren von einer blaugrauen Thon- und Sandschichte, welche *Limnaeus* und *Planorbis* der jetzt lebenden Fauna führen, also auf ein altes versumpftes Mainbett schliessen lassen, das sich über den kleinen Hirschgraben hinweg nach dem heutigen Main-Neckar-Bahnhofs zog und vielleicht noch weiter abwärts anzutreffen sein dürfte.

So weit sind die Schichten in der Nähe des Grindbrunnens bekannt; dessen Quelle liegt aber ohne allen Zweifel tiefer in den älteren Schichten des Mainzer Beckens, wahrscheinlich zwischen den unteren Meeresthonen (Rupelthone oder Septarienthone) und den zunächst liegenden Meeres- oder Brackwasserschichten. Der Meeressand liegt unter den Rupelthonen, die Cyrenenmergel darüber.

Was die Schichten älterer Gesteine unter den Ablagerungen des Mainzer Beckens betrifft, sind keine Anhaltspunkte zur sicheren Beurtheilung in nächster Nähe des Grindbrunnens vorhanden. In dem Maine zwischen Frankfurt und Offenbach, sowie in Dr. Volger's Wasserschacht am Röder Wäldchen, steht das Rothliegende des Permischen Systems an; da nun diese Schichten auch sporadisch an dem Südostabhange des Taunus bekannt sind, kann angenommen werden, dass Permische Schichten auch an der gedachten Stelle die Unterlage des Mainzer Beckens bilden, und es wäre nicht unmöglich, dass der Salzgehalt des Grindbrunnenwassers permischen Ursprungs ist.

Wahrscheinlicher will es mir aber scheinen, dass dieser Salzgehalt aus den tieferen marinen Schichten des Mainzer Beckens kommt, und dass die Reduction der schwefelsauren Salze zu Schwefelalkalimetallen in den bitumenreichen Schichten der Rupelthone oder Cyrenenmergel vor sich geht.

Ueber diesen Schichten findet man noch an vielen anderen Stellen ähnliche Schwefelquellen, so z. B.:

- 1) im Maine oberhalb des Grindbrunnens bei der Kleeblatt'schen Badeanstalt;
- 2) in der Schüppengasse am kleinen Hirschgraben;
- 3) unter der Bornheimer Haide, dicht bei Frankfurt;
- 4) im Nieder Walde bei Höchst;
- 5) am Bahnhofe Flörsheim;
- 6) zu Bad Weilbach;
- 7) am Bahnhofe von Mittelheim.

Oberhalb des letzteren Ortes tritt Cyrenenmergel mächtig zu Tage aus.“

B. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser des Grindbrunnens wird gegenwärtig, wie sich aus dem oben Gesagten ergibt, mittelst einer Pumpe der Quelle entnommen. Es erscheint anfangs vollkommen klar, schmeckt weich, schwach salinisch, stark nach Schwefelwasserstoff. Der letztere Bestandtheil giebt sich aus dem Geruche sofort in sehr auffallender Weise zu erkennen.

Schüttelt man das Wasser in halbgefüllten Flaschen, so findet nur eine sehr geringe Gasentwicklung statt; der Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt alsdann in verstärktem Maasse hervor.

Die Temperatur des Wassers fand ich nach längerem Auspumpen bei 21° R. oder $26,25^{\circ}$ C. Lufttemperatur gleich $11,1^{\circ}$ R. oder $13,87^{\circ}$ C.

Klattenhoff fand 1835 die Temperatur der damals offenen und frei abfließenden Quelle zu 10° R. = $12,5^{\circ}$ C. und denselben Temperaturgrad fand 1837 de Bary.

Aus meinem Befunde lässt sich in keiner Weise schliessen, dass das Wasser des Grindbrunnens seine Temperatur verändert habe; denn ein mittelst einer Pumpe entnommenes Wasser muss ja, in Folge des erwärmenden oder abkühlenden Einflusses der Pumpe, bei hoher Lufttemperatur eine etwas höhere, bei niederer eine etwas niedrigere Temperatur zeigen als in dem Brunnenschachte.

Die Wassermenge, welche die Quelle zu liefern vermag, konnte ich — bei der dermaligen Beschaffenheit der Quelle — nicht ermitteln und ich will in dieser Hinsicht hier nur mittheilen, dass nach Angabe des Brunnenaufsehers der Brunnen selbst beim stärksten Gebrauch und in den trockensten Jahren nie Wassermangel zeigte.

Von älteren Wassermessungen habe ich oben schon die des Herrn Dr. de Bary erwähnt, — die der früher genannten Commission theile ich nachstehend mit. Es heisst in dem Berichte derselben vom Ende September 1835, Seite 14:

„Man fand (nachdem der Brunnen ausgeleert und gereinigt war), dass der Hauptzufluss von der Nordseite und ein zweiter minder starker von Westen her auf und zwischen Felsen einströmte; Gasentwickelungen wurden auf jeder Seite des Bodens bemerkt. Das Resultat der Beobachtung des Zuflusses, welche während mehrerer Stunden von Viertelstunde zu Viertelstunde wiederholt wurde und worüber das Nähere in dem besonderen Berichte verzeichnet ist, war Folgendes. Der Zufluss betrug nach entleertem Brunnen 59 Maass in einer Viertelstunde, bei ge-

fülltem Brunnen $5\frac{1}{2}$ Maass; das Mittel zwischen der stärksten und schwächsten Zuströmung wäre demnach $32\frac{1}{4}$ Maass für die Viertelstunde und würde sich auf einem Wasserstande von 3 Fuss 4 Zoll finden. Nimmt man nun die gefundenen Zuströmungen als fortdauernd an, so würde man, wenn der Brunnen bis auf die Tiefe von 3' 4" benutzt wird, in 24 Stunden $34\frac{1}{3}$ Ohm, und auf der Tiefe von 15 Zoll 55 Ohm in derselben Zeit abziehen können; ein Wasserquantum, welches freilich im Vergleich mit dem Ergebniss anderer Mineralquellen als unbedeutend erscheint, für die Benutzung des Brunnens als Trinkquelle aber vollkommen ausreicht."

Das specifische Gewicht des Grindbrunnenwassers fand ich bei 17° C. gleich 1,002649.

C. Chemische Verhältnisse.

In vollkommen angefüllten Flaschen hält sich das Grindbrunnenwasser längere Zeit hindurch ganz unverändert. Wirkt aber atmosphärische Luft darauf ein, so zersetzt sich der Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung und das Wasser wird erst opalisirend, dann trüblich, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr und mehr abnimmt und endlich ganz verschwindet. Wirkt Luft in reichlicherer Menge ein, so oxydirt sich der ausgeschiedene fein zertheilte Schwefel wieder mehr oder weniger vollständig, und es enthält alsdann der am Boden der Flaschen sich absetzende sehr geringe Niederschlag entweder keinen Schwefel oder höchstens einen geringen Antheil des in Form von Schwefelwasserstoff vorhanden gewesenen.

Hat eine nicht ganz gefüllte Flasche mit Grindbrunnenwasser etwa 14 Tage gestanden, so ist das Wasser vollkommen geruchlos; der am Boden der Flasche befindliche geringe weissliche Niederschlag löst sich beim Umdrehen der Flasche leicht vom Boden ab. Er hat ein flockiges Aussehen und sammelt man ihn auf einem Asbestfilter und glüht ihn nach dem Trocknen, so giebt er seine organische Natur sogleich zu erkennen.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier verändert sich im Wasser nicht, Curcumapapier bleibt im Wasser ebenfalls unverändert; beim Trocknen wird es aber entschieden bräunlich.

Salzsäure bewirkt eine geringe Entwicklung von Kohlensäure; nach längerem Stehen erscheint das mit Salzsäure versetzte Wasser in Folge eintretender Schwefel- ausscheidung schwach weisslich getrübt.

Ammoniak färbt das Wasser in Folge der Ausscheidung einer sehr geringen Menge äusserst fein suspendirten Schwefeleisens grünlich-schwärzlich.

Chlorbaryum trübt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser nicht; allmählich tritt weissliche Trübung ein, aber keine stärkere als durch Salzsäure allein.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser bei geringem Zusatz einen schwärzlichen, dann bei weiterem reichlichem Zusatz einen starken weissen Niederschlag; fügt man nun Ammoniak zu, so löst sich das Chlorsilber unter Zurücklassung einer sehr erheblichen Menge von Schwefelsilber.

Oxalsaures Ammon bewirkt sofort starke Trübung, allmählich weissen Niederschlag.

Gallussäure lässt das Wasser anfangs unverändert; allmählich aber wird es blauviolett.

Kalkwasser bewirkt in mässiger Menge zu einer grösseren Quantität Grindbrunnenwasser gesetzt, an den Berührungsstellen starke weisse Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet; also enthält das Wasser freie Kohlensäure.

Mit Salzsäure versetztes Kupferchlorid veranlasst sofort braune Trübung; beim Stehen bildet sich ein erheblicher schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer.

Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure veranlasst starke gelbe Trübung. Beim Stehen setzt sich dann gelbes Arsensulfür ab.

Leitet man durch das der Quelle frisch entnommene,

nicht erwärmte Wasser vollkommen reines (durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge, Quecksilberchlorid- und Silberlösung gereinigtes) Wasserstoffgas, so entführt dies den Schwefelwasserstoff aus dem Wasser, aber nur sehr allmählich. Selbst nachdem ein starker Wasserstoffstrom 50 Stunden lang das Wasser (etwa 2 Liter) durchstrichen hatte, bräunte das austretende Gas Bleipapier nach langer Einwirkung noch ein wenig. Mit Salzsäure und Kupferchlorid versetzt, bräunte sich das so durch Wasserstoff vom Schwefelwasserstoff befreite Wasser nur noch ganz wenig und erst bei langem Stehen setzten sich ganz geringe Spuren von Schwefelkupfer ab, so dass man mit vollem Rechte sagen kann, der Schwefelwasserstoff sei in dem Grindbrunnenwasser vollständig oder so gut wie vollständig in freiem Zustande enthalten.

Versetzt man eine grössere Probe von Grindbrunnenwasser, welches durch Stehen in einer nicht ganz gefüllten Flasche, also durch Luftwirkung, seinen Geruch nach Schwefelwasserstoff eben eingebüsst hat, nach Zusatz von Stärkekleister mit einer verdünnten Auflösung von Jod in Jodkalium, so gebraucht man bis zum Eintreten der Jodamylumreaction nicht mehr Jodlösung als bei reinem mit einer Spur doppelt-kohlensauren Natrons versetzten Wasser; also enthält das durch Luftwirkung geruchlos gewordene Grindbrunnenwasser kein unterschwefligsaures Natron.

Versetzt man durch Luftwirkung geruchlos gewordenes Grindbrunnenwasser mit etwas Salzsäure und Chlorbaryum, so entsteht sehr bald weisse Trübung und allmählich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; also geht der Schwefel des Schwefelwasserstoffs unter Luftwirkung schliesslich in Schwefelsäure über.

Destillirt man das durch Luftwirkung eben geruchlos gewordene Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure, so bläuen die erst übergehenden Antheile des Destillates mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumstärkekleister sehr deutlich; also enthält das Grindbrunnenwasser, wenigstens nachdem es durch Luftwirkung geruchlos geworden, salpetrigsaure Salze in leicht nachweisbaren Spuren.

410 Fresenius: Analyse des Grindbrunnens

Die qualitative Analyse des Wassers, im Wesentlichen ausgeführt nach meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 14. Auflage § 211 ff., ergab folgende Bestandtheile:

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Borsäure)
Baryt	Salpetersäure
Strontian	(Salpetrige Säure)
Magnesia	Chlor
(Thonerde)	Brom
Eisenoxydul	Jod
(Manganoxydul).	Schwefelwasserstoff (flüchtige Fettsäuren).

Indifferente Bestandtheile:

Harzartige organische Substanzen
Humusartige organische Substanzen
Stickstoff.

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt. Bei Aufsuchung der flüchtigen Fettsäuren schlug ich einen neuen Weg ein, der unten besprochen werden soll.

Das Wasser zur quantitativen Analyse entnahm ich am 23. April 1874 selbst dem Brunnen. Es wurde in Flaschen mit Glasstopfen in mein Laboratorium transportirt. Die Bestimmungen des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure wurden von mir an der Quelle selbst ausgeführt, beziehungsweise vorbereitet. Im Wesentlichen befolgte ich bei der Analyse die Methode, welche ich in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Auflage § 206 ff. beschrieben habe. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

Ich theile hier nur die Zusammenstellung der Resultate mit und verweise in Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse auf den Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt am Main für das Rechnungsjahr 1873—1874 S. 76 u. folg.

Zusammenstellung der Resultate.

In dem Wasser des Grindbrunnens sind in 1000 Gewichtstheilen enthalten:

a) Die kohlen-sauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Chlornatrium	2,846899 p. M.
Chlorkalium	0,032886 „
Bromnatrium	0,003970 „
Jodnatrium	0,000500 „
Salpetersaures Natron	0,002240 „
Phosphorsaures Natron	0,000201 „
Schwefelsaures Kali	0,004450 „
Kohlensaures Natron	0,257504 „
„ Lithion	0,004170 „
„ Ammon	0,015491 „
Kohlensaurer Kalk	0,212191 „
„ Strontian	0,005898 „
„ Baryt	0,002975 „
Kohlensaure Magnesia	0,213003 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,001250 „
Kieselsäure	0,011190 „
Harzartige organische Substanzen	0,000296 „
Humusartige „ „	0,008105 „
Summe der festen Bestandtheile	3,122719 p. M.
Schwefelwasserstoff	0,009332 „
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,324214 „
Kohlensäure, völlig freie	0,032925 „
Summe aller Bestandtheile	3,489190 p. M.

β In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

- Phosphorsaure Thonerde, Spuren.
- Kohlensaures Manganoxydul, Spuren.
- Borsaures Natron, Spuren.

412 Fresenius: Analyse des Grindbrunnens

Salpetrigsaures Natron, starke Spuren.
 Flüchtige Säuren, äusserst geringe Spuren.
 Stickstoff, geringe Menge.

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie
 Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Chlornatrium	2,346399	p. M.
Chlorkalium	0,032886	„
Bromnatrium	0,003970	„
Jodnatrium	0,000500	„
Salpetersaures Natron	0,002240	„
Phosphorsaures Natron	0,000201	„
Schwefelsaures Kali	0,004450	„
Doppelt kohlensaures Natron	0,364312	„
„ „ Lithion	0,006648	„
„ „ Ammon	0,022585	„
„ kohlensaurer Kalk	0,305555	„
„ „ Strontian	0,007657	„
„ „ Baryt	0,003639	„
„ kohlensaure Magnesia	0,324576	„
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,001724	„
Kieselsäure	0,011190	„
Harzartige organische Substanzen	0,000296	„
Humusartige „	0,008105	„
	Summe	3,446933 p. M.
Schwefelwasserstoff	0,009332	„
Kohlensäure, völlig freie	0,032925	„
	Summe aller Bestandtheile	3,489190 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Siehe a.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentempe-
 ratur und Normalbarometerstand:

Die völlig freie Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser	17,59 Cc.
Die freie und halbgebundene Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser	190,92 „
Der Schwefelwasserstoff in 1000 Cc. Wasser . .	6,46 „

D. Vergleichung der neuen Analyse des Grindbrunnenwassers mit früheren Analysen.

Da es bei der Beurtheilung eines Mineralwassers stets von grossem Werthe ist, festzustellen, ob sich dasselbe im Laufe der Zeiten gleich bleibt oder ob es sich in seinem Gehalte mehr oder weniger verändert, so will ich es nicht unterlassen, diese Frage, so weit es möglich ist, auch bei dem Grindbrunnen zu beantworten.

Der Gedanke liegt nahe, dass man die Antwort auf die Frage einfach erhalte durch directe Vergleichung der Resultate früherer Analysen mit der neu ausgeführten. Berücksichtigt man aber, wie wesentlich sich die Methoden der Mineralwasseranalyse seit 30, 40 oder 50 Jahren verbessert haben und wie abweichend oft ältere Analysen von neueren in Betreff der Art sind, in welcher Basen und Säuren zu Salzen verbunden erscheinen, so erkennt man, dass der Zweck nur erreicht wird, wenn man sichere und von aller Berechnung möglichst unabhängige Werthe mit einander vergleicht und hierbei so weit thunlich auf die Originalzahlen zurückgeht.

Die älteste Analyse des Grindbrunnens, welche sich überhaupt zur Vergleichung eignet, ist die Mettenheimer'sche. Sie ist in dem Berichte der oben mehrfach erwähnten Commission vom September 1835 in ihren Schlussergebnissen mitgetheilt ohne Angabe des Zeitpunktes ihrer Ausführung. Da ich die Originalzahlen derselben nicht erhalten konnte, so begnüge ich mich damit, hier anzuführen, dass die Summe der fixen Bestandtheile in 16 Unzen zu 21,957 Gran angegeben ist, was 2,859 p. M. entspricht. Da das Eisen als Eisenoxyd aufgeführt ist, auch bei der Zahl 0,138 Kieselsäure und Verlust steht, muss ich vermuthen, dass die Zahl 2,859 p. M. eine durch directe Bestimmung des Rückstandes erhaltene ist.

Mit derselben stimmt fast genau überein die von Klattenhoff 1835 gefundene Summe der fixen Bestandtheile. Es heisst in Betreff derselben S. 10 des oben erwähnten Berichtes, dass 64 Unzen Wasser 88 Gran Rück-

stand lieferten. Derselbe war in einem Porzellantiegel so lange erhitzt worden, bis alle Feuchtigkeit entfernt und alles Organische verkohlt war. Das Resultat entspricht 2,864 p. M.

Diese Angabe lässt vermuthen, dass auch die Kohlensäure aus der kohlen-sauren Magnesia ausgetrieben worden war. Zieht man nun von der S. 411 unter α angegebenen Summe 3,122719 ab die Mengen des kohlen-sauren Ammons, der an Magnesia und Eisenoxydul gebundenen Kohlensäure und die organischen Materien, so bleibt 2,986780 p. M. und zieht man weiter ab die an Kalk gebundene Kohlensäure, in Betreff deren es zweifelhaft bleibt, ob dieselbe bei der Klattenhoff'schen Bestimmung ganz oder theilweise ausgetrieben wurde, so resultirt 2,893416 p. M.

Al. de Bary erhielt 1837 bei seiner Analyse 3,4095 p. M. Abdampfungsrückstand, der aber nach seiner Angabe noch nicht vollkommen wasserfrei war. — Die Menge des Chlors, welche er fand, betrug 1,4837 p. M., während meine neue Analyse 1,4379 p. M. ergab.

Die Menge des Schwefelwasserstoffs fand Klattenhoff gleich 0,0127 und de Bary gleich 0,0192, — 0,0183 und 0,0183 p. M., — während meine neue Analyse 0,009332 p. M. ergab.

Aus diesen Zahlen lässt sich klar erkennen, dass zu Zeiten der Klattenhoff'schen und de Bary'schen Analysen, d. h. 1835 und 1837, das Grindbrunnenwasser in seinem Gehalte an fixen Bestandtheilen nicht wesentlich abwich von dem Wasser, welches der Brunnen gegenwärtig liefert, und der Umstand, dass die älteren Analysen scheinbar mehr Schwefelwasserstoff ergaben als meine neu ausgeführte, dürfte einfach auf die unvollkommenen Bestimmungsmethoden des Schwefelwasserstoffs zurückzuführen sein, deren man sich vor 40 Jahren bediente und von denen es bekannt ist, dass sie zu hohe Resultate lieferten.

E. Charakter des Grindbrunnens.

Der Grindbrunnen gehört zu den starken Schwefelquellen, mit erheblichem Kochsalzgehalt und einem mässigen Gehalte an doppelt kohlensaurem Natron und doppelt kohlensauren alkalischen Erden. Er ist weiter ausgezeichnet durch einen sehr beachtenswerthen Gehalt an Bromnatrium, Jodnatrium und kohlensaurem Lithion und nimmt somit unter den Schwefelquellen eine ganz besondere Stelle ein.

Zur Begründung des Gesagten erwähne ich, dass der Grindbrunnen an Schwefelwasserstoff noch etwas reicher ist als die Weilbacher Schwefelquelle; denn während diese nach meiner 1855 vorgenommenen Analyse 0,007550 p. M. Schwefelwasserstoff enthält, beträgt der Gehalt des Grindbrunnens 0,009332. — Im Gehalte an Kochsalz erreicht der Grindbrunnen mit 2,346399 p. M. beinahe die Aachener Schwefelthermen, deren daran reichste, die Kaiserquelle, nach Liebig's Analyse 2,63940 p. M. enthält, — und im Gehalte an Jodnatrium und Bromnatrium stimmt der Grindbrunnen mit dieser Quelle fast genau überein, denn es enthält

	der Kaiserbrunnen zu Aachen	der Grindbrunnen
Jodnatrium	0,00051 p. M.	0,00050 p. M.
Bromnatrium	0,00360 „	0,00397 „

Im Gehalte an doppelt kohlensaurem Natron, wie an doppelt kohlensaurem Kalk und doppelt kohlensaurer Magnesia kommt der Grindbrunnen der Schwefelquelle zu Weilbach sehr nahe und im Gehalte an doppelt kohlensaurem Lithion erreicht er fast die Natron-Lithionquelle zu Weilbach, wie sich aus der nachfolgenden Zusammenstellung ergibt, in welche nur die in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile aufgenommen worden sind.

Es enthalten 1000 Gewichtstheile:

	Weilbacher Schwefel- quelle.	Weilbacher Natron- quelle.	Grind- brunnen.
Chlornatrium	0,271311	1,25882	2,346399
Chlorkalium	0,027759	—	0,032886
Bromnatrium	—	0,00073	0,003970
Jodnatrium	—	0,0000118	0,000500
Salpetersaures Natron	—	—	0,002240
Phosphorsaures „	—	—	0,000201
Schwefelsaures Kali	0,098848	0,05512	0,004450
„ Natron	—	0,22360	—
Doppelt kohlensaures Natron	0,406750	1,35886	0,364312
„ „ Lithion	0,000845	0,00938	0,006648
„ „ Ammon	0,006977	0,01654	0,022585
„ kohlensauren Baryt	0,001239	—	0,003639
„ „ Strontian	0,000131	—	0,007657
„ „ Kalk	0,378884	0,14070	0,305555
„ kohlensaure Magnesia	0,359198	0,11037	0,324576
„ kohlensaures Eisenoxydul	—	0,00346	0,001724
„ „ Manganoxydul	—	0,00069	—
Phosphorsaure Thonerde	0,000193	—	—
Phosphorsauren Kalk.	0,000348	—	—
Kieselsäure	0,014550	0,01228	0,011190
Humusartige organ. Substanzen	0,004845	—	0,008105
Harzartige „ „	—	—	0,000296
Summe	1,511758	3,1905618	3,446933
Freie Kohlensäure	0,182712	0,28607	0,032925
Schwefelwasserstoff	0,007550	0,00034	0,009332
Summe aller Bestandtheile	1,702020	3,4769718	3,489190

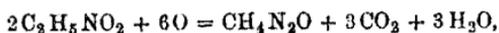
Die erfahrungsmässig festgestellten Heilwirkungen des Grindbrunnenwassers finden somit in seinem Gehalte an wirksamen Bestandtheilen volle Erklärung, und da auch festgestellt ist, dass der Gehalt des Wassers ein sich gleichbleibender oder doch nur wenig veränderlicher ist, so verdient der Grindbrunnen mit allem Rechte die grössere Beachtung, welche ihm in neuerer Zeit wieder geworden ist.

Ueber die Oxydation von Glycocoll, Leucin und Tyrosin, sowie über das Vorkommen der Carbaminsäure im Blute;

von

Dr. E. Drechsel¹⁾.

Es ist eine bemerkenswerthe und auch von Anderen bereits hervorgehobene Thatsache, dass alle stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte, welche man durch die Einwirkung von Säuren oder auch Verdauungsfermenten auf Eiweissstoffe in letzter Reihe erhält, nur je ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten. Es ist dies um so merkwürdiger, als nach den Versuchen von Schultzen und Nencki²⁾ derartige Verbindungen, wie Glycocoll, Leucin und Tyrosin beim Durchgang durch den thierischen Organismus eine bedeutend vermehrte Harnstoffausscheidung bewirken, also Veranlassung zur Bildung einer Verbindung geben, welche zwei Atome Stickstoff im Molekül enthält. Ueber die Art und Weise, wie unter diesen Umständen Harnstoff aus den genannten Körpern entsteht, kann man sich verschiedene Vorstellungen machen; so giebt Schultzen z. B. folgende Gleichung als möglich für diesen Process:



wonach also aus je zwei Molekülen Glycocoll 1 Molekül Harnstoff erhalten würde. Man kann sich indessen auch denken, dass nicht beide Stickstoffatome des Harnstoffs vom Glycocoll stammen, sondern nur eines, und dass das andere von 1 Molekül Ammoniak geliefert wird, welches gleichzeitig mit dem Glycocoll der Oxydation unterliegt.

¹⁾ Aus den Berichten der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften (Sitzung vom 21. Juli 1875) vom Verf. mitgetheilt.

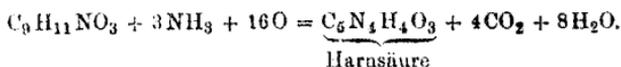
(D. Red.)

²⁾ Zeitschr. f. Biologie 8, 124.

Aus Glycocoll und Leucin könnte so Harnstoff gebildet werden nach der Gleichung für Glycocoll:



während das Tyrosin unter gleichen Umständen Veranlassung zur Entstehung von Harnsäure und deren Verwandten, Guanin, Xanthin und Sarkin geben würde, indem durch die Oxydation der aromatische Kern desselben gewissermaassen gesprengt und die hierbei freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten vom Stickstoff im Entstehungszustande gesättigt würden, nach der Gleichung:



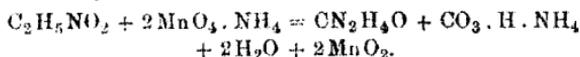
Um die Richtigkeit dieser Vermuthungen experimentell zu prüfen, habe ich mannichfache Versuche angestellt, indem ich Glycocoll, Leucin und Tyrosin in ammoniakalischer Lösung mittelst übermangansauren Ammons oxydirte. Letzteres war durch Zersetzung von übermangansaurem Silberoxyd mit Chlorammonium dargestellt worden; die erhaltene Lösung zersetzte sich nach Zusatz von etwas Ammoniak vollständig beim Kochen unter Gasentwicklung und Abscheidung eines braunen Körpers. Von den zahlreichen Versuchen genüge es, folgende anzuführen.

Glycocoll wurde in wässrigem Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von übermangansaurem Ammon versetzt es fand sofort Einwirkung statt und als dieselbe fast beendigt war, wurde von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand in Wasser gelöst gab mit Oxalsäure und auch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd Niederschläge; letztere wurden abfiltrirt, ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, mit kohlensaurem Baryt versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, filtrirt und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade verdampft: der Alkohol

hatte keinen Harnstoff aufgenommen. Aus diesem Versuche geht also hervor, dass unter diesen Umständen kein Harnstoff aus Glycocoll entsteht.

Um die gebildeten Oxydationsproducte kennen zu lernen, wurde folgender Versuch angestellt. Glycocoll wurde wiederum in Ammoniak gelöst und mit übermangansaurem Ammon oxydirt; die Flüssigkeit erwärmt sich während der Reaction, jedoch entwickelt sich kein Gas. Nach beendigter Einwirkung (die Flüssigkeit war schwach röthlich gefärbt) wurde abfiltrirt, mit einer Lösung von salpetersaurem Kalk versetzt und nach einiger Zeit von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Dieser erwies sich als ein Gemenge von kohlensaurem und oxalsaurem Kalk. Das Filtrat von demselben zum Kochen erhitzt schied noch mehr kohlensauen und oxalsauen Kalk aus. Als Producte der Oxydation des Glycocolls waren also entstanden: Kohlensäure, Oxalsäure, Carbaminsäure, Oxaminsäure und Wasser.

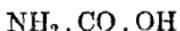
Zunächst handelte es sich nun darum, zu untersuchen, welche der genannten Verbindungen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd den vorhin erwähnten weissen Niederschlag zu erzeugen vermöchte. Zu diesem Zwecke wurden 2 Grm. Glycocoll in wässrigem Ammoniak gelöst und eine Lösung von übermangansaurem Ammon hinzugefügt, welche durch Zersetzung von 12 Grm. übermangansauren Silberoxyds mit 3 Grm. Salmiak erhalten worden war; diese Gewichtsmengen entsprechen sehr annähernd folgender Gleichung:



Die Mischung erwärmte sich stark, es fand vollständige Reduction statt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat eingedampft; aus der Flüssigkeit schied sich ein wenig eines krystallinischen Silbersalzes ab, nach dessen Entfernung das klare Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem völligen Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung abfiltrirt und auf

dem Wasserbade eingedampft, wobei ein krystallinischer Rückstand blieb. Die Lösung desselben mit Barytwasser gekocht entwickelte Ammoniak und schied oxalsauren Baryt aus; die fragliche Substanz war also Oxaminsäure. Der Rest derselben wurde mit kohlensaurem Baryt auf dem Wasserbade eingedampft und mit Alkohol ausgezogen, dieser nahm jedoch keinen Harnstoff auf.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass aus Glycocoll durch Oxydation mittelst Uebermangansäure, selbst bei Gegenwart von viel überschüssigem Ammoniak, Harnstoff nicht gebildet wird. Was die aufgeführten Oxydationsproducte anlangt, so ist die Oxaminsäure bereits von Engel¹⁾ nachgewiesen, dagegen das Auftreten von Carbaminsäure noch nicht beobachtet worden. Diese Säure steht in allernächster Beziehung zum Harnstoff; dieser ist das Amid derselben:



Carbaminsäure



Carbaminsäureamid oder Harnstoff.

Bisher war nur eine Entstehungsweise dieser Säure bekannt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ammoniak. Lässt man beide Gase in absolutem Alkohol zusammentreten, so vereinigen sie sich zu carbaminsaurem Ammon, und nach Kolbe²⁾ soll sich dieses Salz auch bilden beim Einleiten von Kohlensäure in wässriges Ammoniak. Hier schien eine neue Bildungsweise vorzuliegen, insofern die Carbaminsäure unter den Oxydationsproducten des Glycocolls auftrat, und es handelte sich zunächst darum, festzustellen, ob die genannte Säure ein wirkliches directes und unmittelbares Oxydationsproduct sei oder ob sie ihre Entstehung nur einem secundären Prozesse, nämlich der gegenseitigen Einwirkung von Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande verdanke.

Zur Entscheidung dieser Frage seien noch folgende Versuche angeführt.

1) Compt. rend, 79, 808.

2) Chem. Handwörterbuch, Suppl. S. 157.

Glycocoll wurde in wässriger Lösung mit so viel einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, dass etwa die Hälfte oxydirt wurde; nach beendigter Reaction wurde die klare Flüssigkeit abfiltrirt, in einem Stöpselcylinder mit etwas frisch bereiteter Kalkmilch versetzt und mit Chlorcalcium gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde wiederum filtrirt und die Gegenwart der Carbaminsäure, sowie die Abwesenheit des Ammoniak durch folgende Versuche erwiesen:

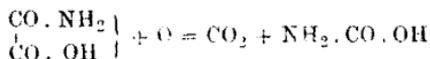
die Flüssigkeit in einer sehr langhalsigen kleinen Retorte zum Sieden erhitzt, trübt sich stark durch Ausscheidung von kohlen saurem Kalk; die während des Kochens entweichenden Dämpfe bläuen stark Lakmus;

ein Stöpselcylinder wurde bis zum Halse mit der Lösung gefüllt und luftdicht verschlossen; am folgenden Tage hatten sich an den Wandungen lauter kleine Kryställchen von kohlen saurem Kalk angesetzt, während die Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt und filtrirt mit dem Nessler'schen Reagens eine starke gelbbraune Fällung gab; —

die Flüssigkeit unmittelbar mit Kalilauge versetzt gab einen weissen Niederschlag, das Filtrat von diesem mit Nessler'schem Reagens keine Reaction in der Kälte, beim Kochen aber trat sofort gelbbraune Fällung ein; wurde die Flüssigkeit zuerst einmal aufgekocht und dann mit Kalilauge und Nessler'schem Reagens versetzt, so entstand sofort ein starker hellbrauner Niederschlag. —

Bei diesem Versuche war also Carbaminsäure entstanden, trotzdem dass von Anfang an kein Ammoniak zugegen war; Ammoniak wurde ferner während des Processes auch nicht gebildet, oder es wäre wieder vollständig zur Bildung von Carbaminsäure verwandt worden. Da nun nachweislich auch Oxaminsäure durch Oxydation aus Glycocoll entsteht, und man sich die Carbaminsäure recht

422 Drechsel: Oxydation v. Glycocoll, Leucin u. Tyrosin, wohl durch weitere Oxydation aus jener gebildet denken kann:



so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass die Carbaminsäure wirklich als ein Oxydationsproduct des Glycocolls aufzufassen sei. Um aber über die Bedingungen, unter denen sich Carbaminsäure bei Oxydationsprocessen bilden kann, völlig in's Klare zu kommen, erübrigte nur noch, eine stickstofffreie Substanz in ammoniakalischer Lösung zu verbrennen; ich wählte hierzu der Einfachheit halber die Ameisensäure. Ameisensaures Natron wurde in kohlenstofffreiem Ammoniak aufgelöst und hierauf so lange übermangansaures Kali hinzugefügt, bis die Flüssigkeit schwach rosa gefärbt erschien; nach dem Filtriren wurde sie auf die schon beschriebene Art und Weise auf Carbaminsäure geprüft und es fand sich, dass letztere in ziemlicher Menge gebildet worden war. Beiläufig möchte ich an dieser Stelle erwähnen, dass die Versuche mit Leucin, Tyrosin und Albumin zu denselben Ergebnissen führten, wie die mit Glycocoll angestellten, immer fand sich unter den Oxydationsproducten Carbaminsäure.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass sich Carbaminsäure überall da bildet, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischer Lösung verbrannt werden, oder noch allgemeiner ausgedrückt, wo überhaupt Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen. Ein solcher Ort aber, wo diesen Bedingungen Genüge geleistet wird, ist der Organismus: hier werden fortwährend stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischen Flüssigkeiten verbrannt, hier ist Kohlensäure und auch Ammoniak im Entstehungszustande gegeben; ja, letzteres kommt eben deshalb nicht zur Erscheinung, weil es vermuthlich vollständig zur Bildung von Carbaminsäure verwendet wird. Waren diese Vermuthungen und Schlüsse richtig, so war Aussicht vorhanden, Carbaminsäure im Serum des Blutes

nachzuweisen¹⁾; ich habe zu diesem Zwecke mehrere Versuche mit Hundebutserum angestellt und bin dabei folgendermaassen verfahren.

Das farblose, klare, centrifugirte Serum wurde zunächst mit dem dreifachen Volum käuflichen absoluten Alkohols gefällt; man nimmt am besten eine grössere Quantität, etwa 150—200 Cc. auf einmal in Arbeit. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Eiweiss ab und versetzt die alkoholische Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von Chlorcalcium; es entsteht zunächst eine geringe Trübung, welche sich schnell zu grossen Flocken zusammenballt und absetzt. Dieser Niederschlag, welcher albuminoide Körper enthält, wird abfiltrirt und die Flüssigkeit mit so viel einer reinen wässrigen Kalilauge (von 20%) versetzt, bis die Reaction deutlich alkalisch wirkt; unter diesen Umständen entsteht ein voluminöser kleisterähnlicher Niederschlag, welcher Kalkhydrat, etwas kohlensauen und carbaminsauen Kalk enthält, letzteren vielleicht als basisches Salz:



und etwas Extractivstoff. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn einmal mit absolutem Alkohol, presst ihn möglichst zwischen Fliesspapier ab und trocknet ihn über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Der ganz trockne Niederschlag wird nun fein gerieben und in einem luftdicht verschlossenen Gefässe einige Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt; man lässt absitzen und bringt die klar filtrirte Flüssigkeit in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Retorte, wobei man sich zweckmässig folgender kleinen Vorrichtung bedient: An eine mit einem Hahn versehene Trichterröhre löthet man unterhalb des Hahnes seitlich eine Gasleitungsröhre an und setzt das Ganze in den Tubulus der Retorte ein; die Flüssigkeit filtrirt man zweckmässig

1) Bekanntlich hat auch Schultzen die Vermuthung ausgesprochen, dass Carbaminsäure im Organismus gebildet werde, und E. Sal-kowski die Taurocarbaminsäure im Harn nach Genuss von Taurin gefunden (Ber. Berl. chem. Ges. 6, 744).

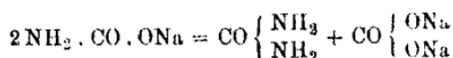
direct in den Trichter, während man die Retorte mit Wasserstoffgas füllt, und ist dies geschehen, so öffnet man den Hahn und die Flüssigkeit fliesst in die Retorte, ohne dass Luft mit hineingelangt.

Nachdem die Flüssigkeit in die Retorte gefüllt ist, wird sie allmählich zum Sieden erhitzt, wobei der entweichende Gasstrom durch verdünnte reine Salzsäure streichen muss; letztere wurde nach viertelstündigem Sieden gewechselt. Schon bevor die Flüssigkeit in's Kochen geräth, trübt sie sich und während des Siedens bildet sich stets ein Niederschlag in grösserer oder geringerer Menge; nach halbstündigem Kochen wurde der Versuch unterbrochen, und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Der Niederschlag wurde nach dem Absitzenlassen und Decantiren der überstehenden Flüssigkeit in ein Probirröhrchen gebracht, schnell etwas erwärmt und ein Tropfen conc. Salzsäure hinzugefügt: er löste sich unter schwachem Aufbrausen. Der an der inneren Wandung der Retorte sitzen gebliebene Antheil des Niederschlages wurde rasch mit Wasser abgespült, so viel als möglich abtropfen gelassen und ebenfalls mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure geprüft, auch hier fand Lösung unter schwachem, aber vollkommen deutlichem Aufbrausen statt. Zu bemerken ist noch, dass dieser an der Retortenwandung festsetzende Theil des Niederschlages deutlich krystallinisch erschien. In der vorgeschlagenen Salzsäure liess sich leicht nach Uebersättigen mit Kalilauge durch Néssler'sches Reagens Ammoniak nachweisen und zwar in der ersten Partie immer viel mehr als in der zweiten, welche nur Spuren davon enthielt.

Durch die mitgetheilten Versuche, welche nicht nur einmal, sondern mehrere Male angestellt wurden und mit Ausnahme eines einzigen zweifelhaften stets dasselbe positive Resultat ergeben haben, ist mit voller Sicherheit nachgewiesen, dass im Serum des Hundebldes Carbinensäure, resp. ein Salz derselben vorkommt. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass eine verdünnte Lösung von reinem carbinensaurem Ammon mit

3 Vol. Alkohol und etwas Chlorcalcium versetzt ganz klar bleibt, dass aber der gelatinöse Niederschlag, welcher durch Kalilauge in dieser Flüssigkeit erzeugt wird, nach dem Waschen und Trocknen, überhaupt auf dieselbe Art und Weise untersucht, wie oben für den Niederschlag aus Serum angegeben wurde, ebenfalls die Reactionen der Carbaminsäure zeigt, beim Kochen seiner Lösung scheidet sich kohlen-saurer Kalk aus unter Entweichen von Ammoniak. Eine Verwechslung eines anderen Körpers mit Carbaminsäure ist nicht möglich; Harnstoff wird unter den obwaltenden Umständen nicht gefällt, auch Cyansäure ist ausgeschlossen, denn als eine Portion des fein geriebenen Niederschlags in eine Lösung von schwefelsaurem Ammon eingetragen und einige Zeit mit dieser erhitzt wurde, konnte im Filtrat durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, Abdampfen auf dem Wasserbade, Ausziehen mit Alkohol, Filtriren und Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit kein Harnstoff nachgewiesen werden; der Rückstand war nur ein wenig mit einer Spur organischer Substanz verunreinigtes Ammonsalz.

Die Thatsache, dass Carbaminsäure sich überall bildet, wo Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen, sowie dass diese Säure sich im Blute findet, ist wohl geeignet, ein neues Licht auf die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus zu werfen. Aus carbaminsauren Salzen hat man schon mehrfach Harnstoff dargestellt, so Basarow¹⁾ durch einfaches Erhitzen des carbaminsauren Ammons in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130—140°, ferner habe ich²⁾ nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Wasser auf Natriumcyanid bei ca. 150° das zunächst gebildete carbaminsaure Natron zerfällt in Harnstoff und kohlen-saures Natron:



es liegt also der Schluss nahe, es möchte das im Serum

1) Ann. Chem. Pharm. **146**, 142.

2) Dies. Journ. [2] **11**, 329.

vorhandene carbaminsaure Salz im lebenden Organismus eine ähnliche Zersetzung erleiden, etwa durch ein Ferment. Unter dieser Annahme würde sich für die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper folgender Weg ergeben: Zersetzung der albuminoiden Körper in die längst gekannten Producte: Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Ammoniak u. s. w. Diese liefern bei der Oxydation direct und indirect Carbaminsäure, welche mit dem vorhandenen Natron in Verbindung tritt. Das entstandene carbaminsaure Salz aber zerfällt dann unter dem Einfluss irgend eines Fermentes in Harnstoff und kohlensaures Salz. Ich bin noch mit Versuchen beschäftigt, um diese Zersetzung thatsächlich nachzuweisen und behalte mir spätere Mittheilungen hierüber vor.

Leipzig, den 20. Juli 1875.

Zur Verständigung.

Wiederholt habe ich mich in den letzten Jahren über die Moden der modernen Chemie, und über die Oberflächlichkeit, womit chemische Versuche nach gegebenen Schablonen ausgeführt und dann für chemische Untersuchungen ausgegeben werden, so wie über die Unbefangenheit ausgesprochen, womit aus solchen Versuchen die verwegenen Schlussfolgerungen gezogen werden.

Ich habe dabei absichtlich vermieden, Namen zu nennen. Herr Hübner in Göttingen scheint jedoch instinctiv empfunden zu haben, dass meine Ausstellungen und Vorwürfe auch ihn treffen; er hat im 8. Hefte der diesjährigen Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft S. 568 eine „Abwehr“ veröffentlicht von folgendem Wortlaut:

„In neuerer Zeit werden die Chemiker, welche „den neuesten Ansichten huldigen, sehr häufig der

„Oberflächlichkeit angeklagt und doch scheint mir,
 „werden die Untersuchungen derselben im Durch-
 „schnitt immer genauer und sorgfältiger, wie dies von
 „jeder späteren Arbeit den früheren gegenüber selbst-
 „verständlich verlangt werden muss.¹⁾“

„Auch über die Aufstellung sehr gewagter For-
 „meln wird geklagt, während auch dieser grosse
 „Fehler eher ab, als zuzunehmen scheint (? H. K.).
 „Zudem wird jeder zugeben, der die Abhandlungen
 „der Vertreter älterer Richtungen liest, dass er auf
 „manche fragwürdige Formel gestossen ist. Ich glaube,
 „es ist nicht gut, wenn solche Beschuldigungen, die
 „das Kind mit dem Bade ausschütten, unwiderlegt,
 „wiederholt von sehr bedeutenden Forschern ausge-
 „sprochen werden, und erlaube mir daher, die folgen-
 „den, mich betreffenden thatsächlichen Berichtigungen
 „hier aufzuführen.“

„Die Verurtheilung der neueren Arbeiten und
 „worauf ich hier hinweisen möchte, der Art der
 „neueren Untersuchungen ist besonders oft von Kolbe
 „ausgegangen ...“

Diese gegen mich gerichtete Abwehr des Hrn. Hübner nöthigt mich, für die Richtigkeit meiner bisher allgemein gehaltenen Behauptung²⁾, dass die chemische Forschung in Deutschland im Rückgange begriffen sei, dass die frühere gepriesene deutsche Gründlichkeit mehr und mehr der Einseitigkeit, Oberflächlichkeit und Flüchtigkeit Platz mache etc., dass einen hervorragenden Theil der Schuld hieran die Lehrer der Chemie selbst tragen etc., den Beweis zu liefern. Ich beschränke mich für jetzt darauf, blos den Hrn. Hübner selbst zum Zeugen zu nehmen und seine Leistungen für mich sprechen zu lassen.

¹⁾ Sollte Hr. Hübner wirklich meinen, seine an Einseitigkeit und Gedankenarmuth reichen Arbeiten seien genauer und sorgfältiger ausgeführt, als Wöhler's und Liebig's Untersuchungen über die Benzoylverbindungen und als die aller derer, die vor ihm über diesen Gegenstand gearbeitet haben?

²⁾ S. dies Journal [2] 8, S. 417 ff.

Ich mag denen, welche sich für diese Frage interessieren, nicht zumuthen, die Publicationen, welche Hr. Hübner allein oder in Gemeinschaft mit seinen Schülern während der letzten Jahre in den Annalen der Chemie niedergelegt hat, aufmerksam zu lesen, um sich ein Urtheil zu bilden. Diese Publicationen sind eben nicht zu lesen, weil Inhalt und Form gegen die ersten Regeln der Logik und des Styls verstossen, und weil der Verfasser überhaupt nicht klar und logisch zu denken gelernt hat. Ich bitte die Fachgenossen, aus einer der letzten Abhandlungen des Hrn. Hübner, welche er im Sommer 1873 in den Annalen der Chemie Bd. 169, S. 56 ff. veröffentlicht hat, nur Einiges aufmerksam und mit dem ernstesten Willen zu lesen, den Inhalt zu begreifen. Um dem Leser diese Lectüre zu erleichtern, lasse ich hier den wörtlichen Abdruck mehrerer Seiten daraus folgen.

Seite 58 und 59 ist Folgendes zu lesen:

Das flüssige hier untersuchte Bromtoluol ist von dem krystallisirten sehr scharf durch seine ihm eigenthümliche Sulfisäure unterschieden, und da es nur eine Sulfisäure liefert, so muß ein Wasserstoffatom in ihm, wie gesagt, besonders geneigt sein sich durch saure Bestandtheile vertreten zu lassen.

Lassen wir nun folgende Annahmen gelten, so ergeben sich folgende Beziehungen für die Lage der Bestandtheile (CH_3 , Br, SO_2OH) im Benzol. Es läßt sich dann angeben, ob diese Bestandtheile benachbart oder möglichst fern oder in einer mittleren Lage zwischen diesen zwei äussersten Lagen zu einander liegen.

Nehmen wir zunächst nur um die Verhältnisse anschaulich zu machen an:

1. Das Benzol habe eine der von Kekulé aufgestellten Formeln oder doch eine sehr ähnliche, da diese Formeln alle Eigenschaften des Benzols umfassen, besonders wenn man mit Kekulé die Kohlenstoffatome des

Benzols zu den benachbarten Kohlenstoffatomen hin gleichartig gebunden erachtet¹⁾.

2. Es giebt nur je drei isomere Abkömmlinge vom Benzol mit je zwei von Wasserstoff verschiedenen Bestandtheilen, (also nur je drei isomere Abkömmlinge vom Toluol mit einem von Wasserstoff verschiedenen Bestandtheile).

3. Die Salicylsäure und die Verbindungen, welche sich durch Vertretung ihrer COOH- und OH-Gruppe bilden lassen, gehören in die sogenannte Orthoreihe (1:2).

4. Das Brom vertritt, wenn es auf Toluol einwirkt, dieselben Wasserstoffatome wie die Schwefelsäure und die Salpetersäure, wenn diese auf Toluol einwirken.

Weiter steht in dem Kapitel, welches von „Gesetz-mässigkeiten im Krystallwassergehalt; sogenannte Molekularverbindungen; Werthigkeit“ handelt, S. 64 bis 69 Folgendes:

Man pflegt jetzt zu unterscheiden zwischen chemischen Verbindungen, bedingt durch die sogenannte Werthigkeit der Grundstoffe, und zweitens Molekular-Anlagerungen, d. h. eine Vereinigung durch eine Anziehung, die von gesättigten Verbindungen ausgeht.

Diese zweite Art der Verknüpfung ist meiner Ansicht nach jedenfalls immer noch eine chemische Vereinigung, d. h. eine solche, die bedingt wird durch Anziehung von als Einheit auftretenden kleinen Massen, die sich daher in bestimmten Verhältnissen vereinigen, nicht aber wie bei den sonstigen Molekularanziehungen durch die Gesamtwirkung willkürlich zu verändernder Massen; z. B. durch Zusammenpressen der Stoffe, d. h. indem man mehr Atome als vorher in ihren gegenseitigen Wirkungskreis drängt (wie dies bei Aenderung der Dichtigkeit und Festig-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei es mir zu bemerken gestattet, dass meiner Ansicht nach die unsern thatsächlichen Wissen weit voraussetzende Auffassung der Formeln als Bewegungsgesetze nicht zwei oder unendlich viele Formeln einschliesst. Das Bewegungsgesetz ist dann eben die Formel, nicht aber eine bestimmte Lage der Atome, ebenso wenig wie die verschiedenen Lagen eines bewegten Senkels verschiedene Senkelgesetze bedingen.

keit vieler Stoffe geschehen kann); oder durch das Einlagern in Zwischenräume, vielleicht unter Mitwirkung einer Art von Massenanziehung auch wohl äusserer Druckwirkungen, sowie man sich den Hergang beim Lösen denken kann.

Also auch hier bei den sogenannten Molekular-Verbindungen verbinden sich durch die Natur der Stoffe bedingte Einheiten in bestimmten Verhältnissen. Fragen wir, wo kommen diese den chemischen Kräften ganz gleichartig wirkenden Bindungskräfte dieser Verbindungen her, so werden wir gezwungen den Atomen diese Kraftwirkungen zuzuschreiben, da jede Massenwirkung mit Kräften begabte Einheiten voraussetzt. Die Atome waren also vordem für diese Verhältnisse nicht vollständig gebunden oder nur in leicht (ohne Spaltung) sich lösender Art vorknüpft, sie konnten also noch Bestandtheile aufnehmen; ein oder viele Atome der Verbindung konnten andere Atome aufnehmen, oder wie dies auch bei anerkannten chemischen Verbindungen vorkommt, es konnte durch die vereinte Wirkung gleicher oder verschiedenartiger Atome auf ein hinzutretendes Atom eine Verbindung entstehen. Wollen wir also nicht ganz künstliche Annahmen machen über die Herkunft der nach Art der chemischen Kräfte wirkenden Anziehungen von (für andere Verhältnisse) sogenannten gesättigten Verbindungen, so müssen wir die Bindungskraft auf die Atome zurückführen. Damit fallen die Molekular-Verbindungen mit einer Art der gewöhnlichen chemischen Verbindungen zusammen, und zweitens müssen wir dann den chemischen Atomen aber nur unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Werthigkeit zuschreiben.

Es wird häufig befürchtet, dass wenn diese zweite Annahme richtig ist, der Begriff der Werthigkeit unsicher wird, es würde dies natürlich für die Erkenntniss dieser Verhältnisse vollständig nebensächlich sein. Diesem Glauben möchte ich aber entgegengetreten durch folgende Darlegung meiner Ansicht über die Werthigkeit.

Die Werthigkeit drückt die Anzahl der Haftpunkte

(Pole) chemischer Atome im Gaszustand aus (d. h. in dem letzten Zustand, in den die auseinander rückende Wärme die Stoffe zu versetzen vermag), gemessen durch irgend eine gemeinsame Einheit.

Man kann sich nun denken, dass bei den einfachsten Verbindungen, die nur aus zwei Grundstoffen bestehen, im Gaszustand beim Erhitzen bis vor dem Zerfall in die Grundstoffe nur die stärksten Anziehungskräfte zur Wirkung kommen. Wir stellen also in diesen sicher bestimmten Grundlagen die Anzahl der stärksten Anziehungskräfte zwischen zwei Grundstoffen fest, und zwar hat man bisher keinen Grund, diese Kräfte für ungleich gross zu halten. Wir bestimmen aber hierdurch nicht die Gesamtzahl der Haftpunkte auch für niedere Wärmegrade. Bei Verbindungen mit mehr als zwei Grundstoffen kann die Wirkung der Atome auf einander zu verschiedenartig sein, um hier benutzt werden zu können.

Diese stärksten Anziehungswirkungen können nun entweder wirklich kräftiger sein als die übrigen, müssen dann aber immer in derselben Reihenfolge sich sättigen und Umlagerungen bedingen, wenn nicht die stärksten Anziehungskräfte sich gegenseitig binden, damit nicht verschiedenartige Sättigungen der schwachen und starken Zugkräfte durch dieselben Atome nicht beobachtete Isomeren anzeigen. [z. B. $\text{PCl}_3 \cdot \text{Br}_2$ verschieden von $\text{PCl}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{ClBr}$ u. s. w.]

Wahrscheinlicher ist wohl, dass alle die Zugkräfte gleich stark sind, bei der Vereinigung von zwei Grundstoffen in verschiedenen Verhältnissen aber eine gewisse Anzahl der Kräfte nur kräftiger erscheint, da die wachsende Abstossung der in grosser Anzahl zugeführten gleichen (oder chemisch gleichartigen) Grundstoffe eine Grenze schaffen muss, bei deren Ueberschreitung ein Theil derselben sich ablöst. Die die Zerlegung einer Verbindung unterstützenden Wirkungen können natürlich diese Grenze verschieben.

Die letzte Grenze der Werthigkeit für die höchsten Wärmegrade ist als sichere Grundlage wesentlich nur

für die bekanntesten Grundstoffe bestimmt, ihr Zuwachs an Werthigkeit für andere Verhältnisse (niedere Wärmegrade) kann überall, da wo man das Atomgewicht der atomreicheren Verbindung oder den hinzutretenden Zuwachs bestimmen kann, festgestellt werden.

In späteren Zeiten wird man daher wahrscheinlich viel genauer das verschiedene Verhalten der Grundstoffe zwischen verschiedenen Wärmegrenzen angeben müssen.

Die so bestimmten stärksten Werthigkeiten brauchen aber nicht die kleinste Anzahl der auftretenden Werthigkeiten auszudrücken, denn man kann einem Grundstoffatom andere Grundstoffatome, die es bei dem Wärmegrad bis vor der gänzlichen Auflösung der Verbindung festhalten kann, durch andere Mittel, z. B. starke chemische Anziehungskräfte und starke Hitze, ganz oder theilweise entziehen. So geht die Kohlensäure durch Glühhitze mit Kohlenstoff in Kohlenoxyd über. Wir haben also im Kohlenoxyd eine ungesättigte Verbindung, in der der Kohlenstoff ungesättigter ist als der Kohlenstoff, wenn er sich selbst bei den höchsten Wärmegraden mit einem im Ueberschuss zugeführten Stoff vereinigt. Die Verbindungsunfähigkeit des Kohlenoxydes bei niederen Wärmegraden beeinträchtigt natürlich diese Betrachtungen nicht, denn auch der Kohlenstoff verbindet sich bei niederen Wärmegraden nicht mit Sauerstoff, diese ganze Betrachtung bezieht sich auf die Verbindungstemperatur; daher also überhaupt derartige ungesättigte Verbindungen in keiner Beziehung die Grundlagen unserer Betrachtung stören können.

Man könnte nun gewiss wie dies häufig geschieht die ungesättigten Atome „weniger werthige“ nennen, so lange man aber einen an einem Pol nicht belasteten Magneten nicht einpolig nennt, halte ich es für ungeeignet, ein durch leicht erkennbare Mittel theilweise entlastetes Atom, unter Bedingungen die ihm mehr zu tragen erlauben, ein weniger werthiges Atom zu nennen.

Ferner die bei der höchsten Temperatur vor dem Zerfall der Verbindungen in die Grundstoffe auftretende

Werthigkeit führt man nur deshalb zur Kennzeichnung des Atoms ausschliesslich an, da sie allein scharf bestimmbar ist.

In unserem Fall scheint nun die Aufnahme des Krystallwassers wesentlich durch eine Mehrwerthigkeit der Metallatome bedingt zu werden, da in der Orthoreihe das Krystallwasser bei sehr starken Umwandlungen des sauren Bestandtheils gleich bleibt, wenn nur derselbe Metallgehalt in dem Salze vorhanden ist; auch kann der saure Bestandtheil der Salze verzweifacht werden auf dieselbe Menge Metall, ohne den Wassergehalt zu ändern, daher diese wohl die Formel $C_6H_3.Br.COO.SO_2OBa + 2H_2O$ und nicht $(C_6H_3Br.COO.SO_2OBa)_2 + 4H_2O$ haben möchten, wenn es erlaubt ist, aus diesen wenigen Beispielen schon Schlüsse zu ziehen.

Endlich scheint die Stärke, mit der das Wasser von den Salzen gehalten wird, ungemein von der Lagerung der Bestandtheile in dem sauren Salzbestandtheil abhängig zu sein, daher alle diese isomeren Salze, die vielleicht alle gleiche Wassermengen aufnehmen, diese bei sehr verschiedenen Wärmegraden abgeben und so bei vielen Wärmegraden ungleich gewässert erscheinen.

Göttingen, im Juni 1873.

Ich frage den, welcher Obiges gelesen und sich vergebens bemüht hat, das Gelesene sich klar zu machen, ob er nicht mit dem Schüler im Faust ausrufen möchte: „Mir wird von alle dem so dumm, als ginge mir ein Mühlrad im Kopf herum“.

Hr. Hübner hat mir Vorhalt darüber gemacht, dass ich behauptete, die frühere deutsche Gründlichkeit mache bei den neueren chemischen Arbeiten mehr und mehr der Einseitigkeit, Oberflächlichkeit und Flüchtigkeit Platz. Herr Hübner hat selbst für die Richtigkeit meiner Behauptung durch seine Arbeiten einen betrübenden, aber schlagenden Beweis geliefert.

H. Kolbe.

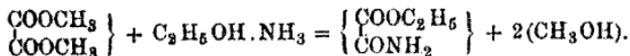
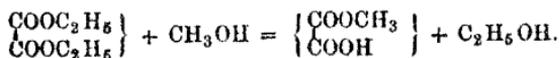
Ueber die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Oxalsäuremethyläther;

von

A. Weddige.

Eine von Salomon im Heft 18, S. 1506 der Berl. chem. Berichte veröffentlichte Abhandlung „Ueber intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen“ veranlasst mich, eine bei der Darstellung von Oxaminsäuremethyläther gemachte Behauptung mitzutheilen, welche auf einer ähnlichen Reaction zu beruhen scheint. Zur Darstellung des genannten Aethers hatte ich eine alkoholische Lösung von Oxalsäuremethyläther mit alkoholischem Ammoniak behandelt, und den dabei entstandenen krystallinischen Körper, welchen ich für Oxaminsäuremethyläther hielt, zur Ueberführung in Cyankohlensäuremethyläther, der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid unterworfen.

Bei der Destillation des gebildeten Cyankohlensäureäthers erhielt ich jedoch statt der Methylverbindung ein Produkt, welches beinahe vollständig beim Siedepunkt des Cyankohlensäureäthyläthers überging, und dessen Umwandlung in Sulfoxaminsäureäthyläther mittelst Schwefelwasserstoff mich leicht von seiner Identität mit jenem Körper überzeugte. Die Entstehung der Aethylverbindung kann nur in der Weise erklärt werden, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Methyläther der Oxalsäure der Alkohol an der Reaction Theil nimmt, und die Aethylgruppe statt der Methylgruppe in den Oxaminsäureäther eintritt, so dass also hier eine ganz analoge Umsetzung vorliegt, wie sie Salomon bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf Oxalsäureäthyläther beobachtet hat.



Bei Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak wird aus Oxalsäuremethyläther nur die Methylverbindung der Oxaminsäure erhalten, denn das gebildete Produkt lieferte mit Phosphorsäureanhydrid reinen, bei 101° siedenden Cyankohlensäuremethyläther, und will ich bemerken, dass ich zur Darstellung des Oxaminsäuremethyläthers immer methylalkoholisches Ammoniak, und nicht, wie irrthümlich in meiner Abhandlung „Ueber Cyankohlensäure, ihre Aether und Derivate“ (dies. Journ. [2] 10, 193 ff.) angeführt ist, alkoholisches Ammoniak verwandt habe. Der zur Darstellung von Cyankohlensäureisobutyläther benutzte Oxaminsäureisobutyläther wurde durch Einwirkung von ätherischem Ammoniak auf Oxalsäureisobutyläther dargestellt, und müssen daher weitere Untersuchungen zeigen, ob auch andere Alkoholradikale, als Methyl und Aethyl, eines solchen Austausches fähig sind.

Ich hatte ursprünglich beabsichtigt, diese merkwürdige Umwandlung genauer zu studiren, und daher die Veröffentlichung derselben unterlassen, ich begnüge mich jetzt damit, auf dieselbe aufmerksam gemacht zu haben, da Salomon seine Untersuchungen auch auf andere Körperklassen auszudehnen gedenkt.

Leipzig, im December 1875.

Chemischer Rückblick auf das Jahr 1875.

Das eben zu Ende gehende Jahr, von Vielen als ein Unglücksjahr bezeichnet, hat auch der Chemie harte Verluste gebracht. In dem kurzen Zeitraum von kaum 10 Monaten hat der Tod fünf der namhaftesten Vertreter der Chemie in Deutschland und Oesterreich, zum Theil im besten Mannesalter, hingerafft.

Am 4. März starb Professor Gottlieb in Graz, 60 Jahre alt. Ihm folgten wenige Wochen darauf, am 15. April Schrötter in Wien, 73 Jahre alt, am 24. April Carius in Marburg im 46. Lebensjahre, am 19. Juli Th. Scheerer in Dresden, 62 Jahre alt, und am 7. October Hlasiwetz in Wien, kaum 49 Jahre alt.

Die folgenden Blätter seien der Erinnerung dieser verdienstvollen Männer gewidmet. H. Kolbe.

Dr. Johann Gottlieb.

Wenige Monate waren erst verstrichen seit dem in weitesten Kreisen schmerzlich empfundenen Dahinscheiden Rochleder's, als die Gelehrtenwelt einen neuen beklagenswerthen Verlust erlitt durch das plötzlich erfolgte Ableben Gottlieb's, eines Gelehrten, dessen Verdienste um die Wissenschaft und die Förderung des chemischen Unterrichts stets in hohem Maasse Anerkennung fanden, welche sich durch die Verehrung und die Auszeichnungen, die Gottlieb zu Theil wurden, oftmals in glänzender Weise kund gab.

Seine hervorragenden Leistungen auf dem Gebiete der Lehrbuchliteratur zu einer Zeit, welche nur wenige empfehlenswerthe Lehrbücher aufzuweisen hatte, sowohl als auch seine wissenschaftlichen Untersuchungen und Lehr-

erfolge, für welche letztere manche seiner zu hohen Ehrenstellen und begründetem Rufe gelangte Schüler allgemein bekannte Zeugen sind, haben Gottlieb's Namen zu einem unvergänglichen gemacht, der dauernd der Geschichte chemischer Wissenschaft angehören wird.

Bei sorgfältigem Einblicke in die Umstände, welche Gottlieb der wissenschaftlichen Laufbahn zuführten, erscheint eine grosse Aehnlichkeit derselben mit jenen, welche sich aus den Ereignissen entwickelten, die, während Rochleder's Jugendjahren stattfindend, auch diesen zu einem so eifrigen und erfolgekrönten Vertreter chemischer Forschung heranbildeten, unverkennbar.

Gottlieb's Vater war, wie jener Rochleder's, Apotheker. In Brünn, wo er die Landschaftsapotheke besass, wurde ihm am 15. Februar 1815 sein Sohn Johann geboren, den er in der Absicht, ihn zum gleichen Berufe auszubilden, das Gymnasium seiner Vaterstadt absolviren liess, damit er dann den pharmaceutischen Cours an einer Hochschule besuchen könne. Gottlieb wurde deshalb auch schon zu Hause zu mancherlei Verrichtungen in dem Laboratorium der Apotheke beigezogen, um so auch praktische Kenntnisse zu sammeln für den Beruf des Apothekers und in der Folge zur Uebernahme der Apotheke des Vaters befähigt zu sein. Im elterlichen Hause war Gottlieb in der That geneigt, dem Wunsche des Vaters zu entsprechen, und erst, als er mit hervorragenden Männern der Wissenschaft in Berührung trat und diese ihre Begeisterung für die Forschung auch ihm einzufliessen wussten, schwand seine Lust zum Apothekerstande mehr und mehr, bis er sich schliesslich entschieden der wissenschaftlichen Laufbahn zuwandte.

Bis zu diesem Punkte bestand im Entwicklungsgange Gottlieb's grosse Aehnlichkeit mit demjenigen Rochleder's. Aber nun sollten sich die Umstände für Gottlieb wesentlich schlimmer gestalten, als dies Rochleder beschieden war, denn, wenngleich Rochleder durch seinen Entschluss, vom pharmaceutischen Berufe sich loszusagen, die vollständigste Missbilligung von Seite des Vaters fand,

so erfreute er sich doch hoher Gönner, die den Vater zu beschwichtigen wussten und ihm vorzustellen verstanden, welcher glänzenden Zukunft Rochleder entgegengehe. Gottlieb aber, als er dem Vater erklärte, dass er nur bei wissenschaftlicher Thätigkeit die innere Befriedigung finde, die ihm der beschränkte Wirkungskreis in der Apotheke nie und nimmer gewähren könne, lud dessen vollen Zorn auf sich und beraubte sich jeglicher Unterstützung von Seite seines Vaters. Dieses Missgeschick traf Gottlieb in der empfindlichsten und zugleich schmerzlichsten Weise, als er nach einjährigem Aufenthalte an der Universität in Wien sich der Prager Universität zuwandte, wo Redtenbacher bereits einen Kreis begeisterter Schüler um sich versammelt hielt, dem anzugehören Gottlieb alle Schwierigkeiten überwand und in dem er bestimmt war, einer der Gefeiertsten zu werden. In Wien, wo Pleischl bereits ein verborgenes Talent in ihm erkannte, ohne jedoch wesentlichen Einfluss darauf zu üben, hatte Gottlieb durch eigenen Fleiss sich reiche Kenntnisse in der Chemie erworben, jedoch auch alle anderen Fächer des pharmaceutischen Curses mit Eifer studirt. Als er aber in Prag unter den Schülern Redtenbacher's Aufnahme fand und sich bald die Zuneigung Redtenbacher's zu erwerben wusste, wandte er alle seine Kräfte chemischen Studien zu. In erstaunlich kurzer Zeit stellten sich die ersten Erfolge seines eifrigen Strebens ein.

Trotz der schwierigen Lage, in welche Gottlieb dadurch versetzt wurde, dass ihm sein Vater jegliche Unterstützung versagte und ihm nur durch die besorgte Mutter spärliche Mittel ohne Wissen des Vaters zufließen, verfolgte er das einmal gesteckte Ziel mit unermüdlicher Ausdauer. Neue Hoffnungen und Trost für viele Entbehnungen wurden ihm aber geboten, als ihn Redtenbacher durch die Wahl zu seinem zweiten Assistenten auszeichnete, wodurch sich die pecuniäre Lage Gottlieb's wesentlich verbesserte. Mit dieser Assistentenstelle war auch der Genuss einer kleinen Amtswohnung verbunden, welche in unmittelbarer Nähe des Laboratoriums belegen, mit

letzterem alterirend fast ausschliesslich den Aufenthaltsort Gottlieb's von nun an bildete. Im Genusse von Erholung bis zu seinen letzten Tagen auf's Aeusserste bescheiden, gönnte sich Gottlieb insbesondere während seines Aufenthaltes in Prag kaum das Nothwendigste, alle Zeit der Vermehrung seiner Kenntnisse und der Ausführung von Experimentaluntersuchungen widmend.

Bald nach seiner Ernennung zum Assistenten erwarb sich Gottlieb die Doctorwürde, wobei er eine Inauguraldissertation vorlegte, die auf's Glänzendste bewies, wie umfassend seine chemischen Kenntnisse zu jener Zeit schon waren und wie sehr seine Befähigung zur Klarlegung schwieriger theoretischer Verhältnisse bereits entwickelt war. Seine Promotionsschrift, die sich vor anderen ihres Gleichen schon durch den bedeutenden Umfang auszeichnete, handelte von den Zusammensetzungstypen der chemischen Verbindungen, dem neuesten Zustande der Wissenschaft gemäss dargestellt und befasste sich zunächst mit den unorganischen Verbindungen. Der Plan, die organischen Verbindungen unter ähnliche Gesichtspunkte zu bringen, kam dann leider nicht mehr zur Ausführung, was bedauerlich erscheint, da dieser Versuch, das zu jener Zeit über die chemischen Typen vorliegende Material übersichtlich zusammenzustellen und kritisch zu beleuchten, auf dem besser durchforschten Gebiete der organischen Chemie gewiss die schönsten Früchte getragen hätte. Bald nach seiner Promotion habilitirte sich Gottlieb an der Prager Hochschule als Privatdocent für forensische Chemie, als welcher er binnen Kurzem ein wohlbesetztes Collegium versammelte.

Bis zu seiner im Jahre 1846 erfolgten Ernennung als Professor an die technische Schule am Joanneum in Graz verblieb Gottlieb in Redtenbacher's Laboratorium. Diese Periode, die Gottlieb in eifrigster wissenschaftlicher Thätigkeit verbrachte, die ihn zu Forschungsergebnissen führte, welche geeignet waren, seinen Namen zu einem in der Geschichte der Chemie unvergesslichen zu machen, bezeichnen mehrere wichtige Publicationen. Als

Erstlingsarbeit auf experimentellem Gebiete veröffentlichte Gottlieb im Jahre 1842 in Liebig's Annalen eine Reihe Analysen von Bohnerzen, welche von verschiedenen Fundorten herrührten. Dieser Arbeit folgten in Prag noch zwei grössere umfangreiche Untersuchungen, welche wesentliche Thatsachen über wichtige organische Verbindungen zu Tage förderten. Die erste dieser Arbeiten, in Liebig's Annalen 1844 publicirt, zunächst in der Absicht unternommen, die Kenntnisse in der so unvollkommen gekannten Gruppe der Kohlehydrate durch das Studium der Einwirkung von Aetzkali auf dieselben zu fördern, hatte als wichtigstes Ergebniss die Erkennung und sorgfältige Untersuchung der Metacetonsäure zur Folge. Durch Destillation eines Gemenges von Zucker und Aetzkalk erhielt Gottlieb das Metaceton, aus welchem er durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Säure gewann, die er zunächst als Metacetonsäure bezeichnete, welche aber späterhin bekanntlich allgemein den Namen Propionsäure erhielt. Diese Entdeckung der Propionsäure wurde zu jener Zeit besonders freudig begrüsst, weil nun eine geschlossene Reihe von Fettsäuren, aus sieben Gliedern bestehend, hergestellt war.

Dieser Auffindung der Propionsäure folgte nach zweijähriger unermüdlicher Thätigkeit im Jahre 1846 eine äusserst verdienstliche Publication, deren Inhalt einem Aufwande von Ausdauer zu verdanken ist, wie er selten von jungen Chemikern entwickelt worden sein mag, deren Werth durch Redtenbacher's Begleitworte am besten charakterisirt wurde, welche er der Abhandlung Gottlieb's über die „Untersuchung des Gänsefettes und der Oelsäure“ beifügte, als diese im 57. Bande der Liebig'schen Annalen zum Abdruck gelangte. Der wesentliche Erfolg dieser Untersuchung bestand in der Auffindung zweckmüssiger Methoden zur Reindarstellung der Oelsäure und deren analytischer Untersuchung, die zur Feststellung ihrer richtigen Formel führte. Ausserdem aber wurde der Zusammenhang von Oelsäure und Elaidinsäure einer sorgsam Prüfung unterzogen und manche werthvolle That-

sache in dieser Richtung durch Gottlieb's Forschung aufgefunden. Um den Aufwand von Mühe, welcher in dieser von Gottlieb in schlichten Worten gegebenen Abhandlung verborgen liegt, neuerdings zu beleuchten, kann Verfasser dieser Zeilen, im Besitze von Gottlieb's analytischen Aufzeichnungen, die Thatsache anführen, dass Gottlieb über 60 Elementaranalysen im Verlaufe dieser Untersuchung anstellte, bis alle Zweifel ihm gehoben erschienen.

Als Gottlieb diese Untersuchung beendet hatte, wandte er sich mit erneutem Eifer einem anderen Thema zu, er wählte nun zum Gegenstande seiner Untersuchungen die bis dahin nur wenig studirte Gruppe der Citronensäurederivate und begann ein äusserst erfolgreiches Studium der Brenzcitronensäuren noch im Jahre 1846 in Prag. Nun mussten aber diese Arbeiten nach kurzer Zeit unterbrochen werden, da im selben Jahre Gottlieb's Ernennung zum Professor der Chemie an der am Joanneum in Graz bestehenden technischen Schule erfolgte. War die Zeit, welche Gottlieb noch in Prag dem Studium der Brenzcitronensäuren widmen konnte, nur verhältnissmässig kurz, so waren doch schon einige bemerkenswerthe Erfolge erzielt, deren Publikation jedoch wegen Unvollständigkeit des gesammelten Materials unterblieb. Späterhin wurden von Gottlieb die ergänzenden Untersuchungen nicht mehr aufgenommen, da jene Aufgaben, deren Lösung er damals anstrebte, durch andere, zunächst wichtigere untergeordnet im Interesse erschienen. Gottlieb hatte noch in Redtenbacher's Laboratorium seine Aufmerksamkeit den durch Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure entstehenden, merkwürdigen Körpern zugewandt, welche Baup in der Folge als Eulyt und Dyslit beschrieb. Von diesen Körpern wurden von Gottlieb zahlreiche Analysen ausgeführt, und es erscheint gewiss erwähnenswerth, dass diese von Gottlieb im Jahre 1846 gesammelten Daten in sehr naher Uebereinstimmung stehen mit den von H. Basset in „Chem. News“ 24, 310 veröffentlichten analytischen Resultaten.

Beim Antritte seines neuen Amtes in Graz, wohin Gottlieb als Nachfolger Schrötter's, des wenige Wochen nach ihm verstorbenen Generalsecretärs der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, ernannt wurde, fand er ein Laboratorium, welches bezüglich seiner Einrichtung sehr viel zu wünschen übrig liess. Schrötter hatte ausser Chemie auch Physik vorzutragen, und das Laboratorium, welches Gottlieb jetzt bezog, welches früher beiden Fächern gemeinschaftlich dienen musste, bedurfte nun, da beim Eintreffen Gottlieb's an der technischen Schule am Joanneum die Theilung des chemischen und physikalischen Unterrichts unter zwei Lehrkräfte vorgenommen wurde, einer gründlichen Reorganisation. Dadurch einestheils, sowie andernteils durch die Inanspruchnahme der Zeit durch Arbeiten für herauszugebende Lehrbücher erklärt sich die nun eingetretene vierjährige Pause in Gottlieb's Publicationen über Experimentaluntersuchungen. Ausserdem aber fällt in diese Periode das stürmische Jahr 1848, in welchem er, dem steiermärkischen Landtage als gemässigt liberales Mitglied angehörnd, lange Zeit der wissenschaftlichen Thätigkeit sich entziehen musste.

Im Jahre 1850 übergab Gottlieb eine neue Untersuchung der Oeffentlichkeit, deren Gegenstand, in keinem Zusammenhange mit seinen früheren Arbeiten stehend, grosses Interesse bot in einer neuen Richtung. Durch den häufigen Verkehr Gottlieb's mit Prof. Dr. L. Schmarda, welcher zu jener Zeit in Graz wirkte, wurde zu dieser Arbeit, die Anregung gegeben. Im 75. Bande der Annalen erfolgte die Publication „über eine neue mit Stärkemehl isomere Substanz“, welche Gottlieb in der Infusorien-species *Euglena viridis* entdeckte, auf diese niedrigen Organismen aufmerksam gemacht durch Schmarda, wie nicht minder auf ihr häufiges Auftreten im Hilmerteiche bei Graz im Jahre 1849. In diesem Sommer sammelte Gottlieb bedeutende Mengen dieser Infusorien, die ihm als Material zu einer bedeutsamen Arbeit dienen sollten, welche wegen des grossen Interesses, welches die Kennt-

niss der Beziehungen zwischen den stickstofffreien Bestandtheilen der niedrigsten thierischen und pflanzlichen Organismen zu bieten vermag, von ihm unternommen wurde. Gottlieb gelangte dabei zur Entdeckung eines Körpers, der seiner procentischen Zusammensetzung nach sich übereinstimmend erwies mit dem Amylum, und da er durch chemische Umsetzungen ähnliche Veränderungen erleidet wie Kohlehydrato, dieser Gruppe von Körpern anzuschliessen war. Wegen vielfacher Aehnlichkeit mit dem Stärkemehl bezüglich des Auftretens und der Zersetzungen beschrieb Gottlieb diesen Körper als Paramylum. Andere Körper, welche bei der Reindarstellung des Paramylums gleichzeitig isolirt wurden, sollten gleichfalls einer Untersuchung unterzogen werden, deren Resultate, vereinigt mit durch Prof. Dr. Schmarada vorzunehmenden physiologischen Untersuchungen eine sehr umfassende Studie geben konnten. Leider waren Gottlieb's Bemühungen, während folgender Jahre hinlängliches Material zu sammeln, erfolglos und dadurch seine weitgehenden Absichten vereitelt.

Gottlieb wandte sich deshalb wieder dem bereits in Prag begonnenen Unternehmen zu und gelangte bald zu nennenswerthen Entdeckungen in der Citronsäuregruppe. Im Jahre 1851 enthielt der 77. Band der Annalen seine erste Publikation über diese Untersuchungen unter dem Titel: Beiträge zur Kenntniss der isomeren Säuren. Zunächst bringt diese Arbeit sorgfältig ausgeführte Versuche, die Molekulargewichte der Citra- und Itaconsäure zu bestimmen, und enthält dann die wichtige Entdeckung der dritten isomeren Brenz citronensäure, der Mesaconsäure. Daran schliesst sich die Untersuchung der beiden Anilide, Amide und Imide dieser Säuren, die gleichfalls zum Zwecke der Bestimmung der Basicität dieser drei Säuren ausgeführt wurde. Schliesslich enthält diese Arbeit werthvolle Bestätigungen von Hofmann's, in seiner Abhandlung über die Constitution des Anilins (Liebig's Annalen 74, 117) entwickelten Ansichten in den Mittheilungen über die Anile, welche Citraconsäure mit substituirt Anilinen zu

bilden im Stande ist. Während so Gottlieb tagsüber an der Förderung seiner im Gange befindlichen Experimentaluntersuchungen thätig war, war er bis spät in die Nacht hinein mit der Vollendung eines technologischer Werkes beschäftigt, welches im Jahre 1852 als „Taschenbuch der chemischen Technologie“ herausgegeben wurde. Schon im nächsten Jahre folgte dann Gottlieb's im Vieweg'schen Verlag erschienenenes „Lehrbuch der reinen und technischen Chemie“, welches sich allgemeinen Beifalls und grosser Verbreitung erfreute, so dass späterhin zwei weitere Auflagen erforderlich erschienen, deren letztere im Jahre 1869 beendet wurde.

Trotz dieser angestregten literarischen Thätigkeit gingen die Untersuchungen der Citronensäurederivate rasch vorwärts und im 85. Bande der Annalen liegt wieder eine Arbeit vor, welche unternommen, um weitere Kenntniss über die Constitution der Brenzcitronensäuren zu erlangen, durch das Studium derivirter Anilinverbindungen zur Entdeckung interessanter, der aromatischen Reihe angehöriger Körper führte, unter welchen das Azophenylamin am bemerkenswerthesten erscheint. Gleichzeitig theilte Gottlieb eine ziemlich vereinfachte Methode der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen mit.

Nach Abschluss dieser Arbeit begann Gottlieb die Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure zu untersuchen, eine Arbeit, die häufig unterbrochen, wie ersichtlich werden soll, erst im Jahre 1871 in einer abgerundeten Form der wissenschaftlichen Welt übergeben wurde. Zahlreiche Untersuchungen von Milch, Butter, Wachs, Walrath, Seifen etc., welche Gottlieb nun anstellte, waren zunächst Veranlassung zur Herausgabe von „polizeilich-chemischen Skizzen“ im Jahre 1853, in welchen über Werthbestimmung und Verfälschungen der genannten Producte werthvolle Angaben enthalten sind.

Eine ehrende Anerkennung seines erfolgreichen wissenschaftlichen Wirkens wurde hierauf Gottlieb zu Theil durch seine im Jahre 1855 erfolgte Wahl zum correspondirenden Mitglied der kaiserlichen Akademie der Wissen-

schaften in Wien, der schon im Jahre 1857 die Bestätigung als wirkliches Mitglied der Akademie folgte. Von nun an übergab Gottlieb alle seine Arbeiten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zur Aufnahme in ihre Berichte, und in diesen findet sich zunächst eine Reihe von Mineralwasseranalysen, durch welche eine genaue Kenntniss der wichtigsten steirischen Heilquellen erlangt wurde. Die zahlreichen Mineralwasseruntersuchungen waren aber auch Veranlassung zu zwei anderen Publikationen, welche gleichfalls in die Akademieberichte aufgenommen wurden, deren eine eine Verbesserung der Pettenkofer'schen Methode der Kohlensäurebestimmung enthielt, während die andere von den Kieselsäurehydraten handelt. Zu letzterer Arbeit wurde Gottlieb veranlasst durch die eigenthümliche Zusammensetzung der kieselsäurereichen Klausenquelle bei Gleichenberg in Steiermark. Während der Ausführung dieser Mineralwasseruntersuchungen, die während eines mehrjährigen Zeitraumes stattfand, vollendete Gottlieb sein bekanntes Werk über pharmaceutische Chemie, welches im Jahre 1859 im Ringer'schen Verlag erschien und zu Gottlieb's Wahl zum Ehrenmitgliede des deutschen Apothekervereins die Veranlassung bot.

Ausserdem war aber Gottlieb stets bestrebt, seine Untersuchungen der Brenzcitronensäuren zu fördern und es ging auch der letztgenannten Arbeit über Kieselsäurehydrate, die Publikation seiner Arbeit über Monochlorcitramalsäure 1871 voran, welche dann zum Ausgangspunkte für seine nachfolgenden Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie diente. Im Jahre 1873 beschrieb Gottlieb die aus der Monochlorcitramalsäure gewonnene Monochlorcitraconsäure und deren Umwandlung in Brenzweinsäure, wobei er gleichzeitig eine vorläufige Mittheilung über eine aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure anschloss. Die Untersuchung dieser letzteren und daraus entstehender Mono- und Dichlorcrotonsäure war der Gegenstand seiner letzten, wenige Wochen vor seinem Tode, am 4. Februar 1875 eingesandten Abhandlung.

Gottlieb's letztes, der Lehrbuchliteratur angehörige Product war ein im Braumüller'schen Verlag 1869 erschienener Leitfaden der qualitativen Analyse, in welchem er seine vieljährigen Erfahrungen im Laboratoriumsunterrichte in einer äusserst instructiven Weise verwertete.

Genau ein Monat, nachdem Gottlieb seine letzte Abhandlung der kaiserlichen Akademie vorgelegth hatte, erfolgte sein plötzliches Dahinscheiden, vermuthlich herbeigeführt durch Ueberanstrengung und eine ungewohnte Lebensweise. Im Herbste 1874 hatte Gottlieb das ehrenvolle, aber unter den waltenden Umständen besonders beschwerliche Amt eines Rectors der technischen Hochschule in Graz angetreten, vom Professorencollegium derselben in auszeichnender Weise dazu gewählt, in Anbetracht der reichen Verdienste und Erfahrungen, welche Gottlieb während seines 29jährigen Wirkens an dieser Schule gesammelt hatte, die nun auf's Fruchtbringendste zur Geltung gelangen konnten bei der nunmehr stattzufindenden Uebernahme der Anstalt durch den Staat.

Bei den vielen Kanzleigeschäften, die sich nun anhäuften, standen Gottlieb lange Zeit äusserst mittelmässige Kanzleiindividuen zur Verfügung, so dass er oft gezwungen war, bis in die vorgerückten Abendstunden sich mit geistermüdenden Arbeiten zu beschäftigen, die sonst gewöhnlichen Schreibern zugewiesen werden. Mehr noch als diese für einen Gelehrten gewiss unerquickliche Beschäftigung wirkte aber die mit Antritt der Kanzleithätigkeit geänderte Lebensweise nachtheilig auf ihn ein. Während Gottlieb sonst den grössten Theil des Tages im Laboratorium zubrachte, wo er sich nach Behagen Bewegung machen konnte, war er nun immerfort an den Schreibtisch gefesselt und musste selbst auf die gewohnten Spaziergänge verzichten, die nach seinen eigenen Aeusserungen stets so wohlthätig auf seine Gesundheit einwirkten. Trotzdem ihm deshalb die überaus anstrengende Thätigkeit und das Aufgeben langgewohnter Lebensweise in empfindlichster Weise schwer fiel, widmete er doch bis zum

letzten Momente alle Kräfte ohne Klage seinen Berufspflichten, und selbst noch nach dem Schlaganfall, unter dem er am 3. März um 11 $\frac{1}{2}$ Uhr in der Rectoratskanzlei zusammenbrach, sprach er fast ausschliesslich von Directionsangelegenheiten, deren Erledigung er vor hatte.

Bis zu seinen letzten Augenblicken erhielt sich Gottlieb wohlgenuth, und als er, fast gelähmt, die Kanzleistube verliess und in einem Wagen nach Hause gebracht wurde, begrüßte er seine unglückliche Gattin noch mit einem Scherze über seine augenblickliche Unbehilflichkeit. Gegen Abend verlor Gottlieb das Sprachvermögen gänzlich und verschied am folgenden Morgen gegen 4 Uhr, von seiner vieljährigen Lebensgefährtin und sechs fern vom Elternhause weilenden Kindern innigst beweint.

Die Kunde von Gottlieb's Tode rief in allen Kreisen, in welchen seine erfolgreiche Thätigkeit rühmlichst bekannt war, tief gefühlte Trauer hervor. Insbesondere schwer durch seinen Verlust getroffen fühlte sich die technische Hochschule, welcher Gottlieb so lange Zeit seine besten Kräfte gewidmet hatte, zu deren hervorragendsten Zierden er gehörte und zu deren Reorganisation er noch in letzterer Zeit in verdienstlichster Weise mitgewirkt hatte.

Den unermüdlichen Eifer, welchen Gottlieb als Lehrer an dieser Anstalt während seines mehr denn 29jährigen Wirkens unveränderlich entwickelte, beweist aber am besten die beträchtliche Anzahl von Schülern, welche durch ihn zu tüchtigen Lehrkräften und technischen Chemikern herangebildet wurden. Gottlieb war immer gern bereit, strebsame Schüler die Wege zu führen, welche in der Folge zu selbständiger wissenschaftlicher Thätigkeit befähigen und sie zur Lösung wissenschaftlicher Fragen anzuregen, falls sie nicht selbst ein Thema aufgriffen, welches eine wissenschaftliche Behandlung zuliess. Gern zeigte er dann eifrigen Schülern gegenüber das edelste Wohlwollen und begeisterte sie dadurch um so

mehr für die wissenschaftliche Laufbahn, der er so manchen begabten Jüngling zuführte, dessen Name späterhin zu gutem Klange kam. Bei so günstigem Zusammenwirken der Bemühungen des Lehrers und des Eifers der Schüler kam während der vieljährigen Lehrthätigkeit Gottlieb's eine beträchtliche Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten zu Stande, wenn es auch Gottlieb in Anbetracht der Einrichtung des von ihm geleiteten Laboratoriums nur immer möglich war, ein oder zwei seiner Schüler mit experimentellen Studien zu beschäftigen, während er selbst seine Untersuchungen von Anfang bis zu Ende ohne jede Mitwirkung durchführte.

Die dergestalt von Gottlieb mit der grössten Gewissenhaftigkeit beobachteten Thatsachen bildeten dann fast ausschliesslich den Inhalt seiner Veröffentlichungen, und nur selten wurden denselben theoretische Speculationen angeschlossen. Dieser Mangel an Erklärungsversuchen gab in letzterer Zeit nicht selten Veranlassung zu irrigen Anschauungen über Gottlieb's Verhalten den zuletzt fast allgemein zur Geltung gelangten Theorien gegenüber. Gottlieb, der die neuesten Anschauungen in eingehendster Weise in sich aufgenommen hatte, nahm nie Anstand, dieselben auch zu den seinigen zu machen, aber in ihrem Gebrauche war er in hohem Maasse zurückhaltend. Er, der so viele Wandlungen der theoretischen Anschauungsweisen seit Berzelius' Zeiten mit erlebt hatte, der so manche scheinbar unerschütterlich aufgebaute Theorie fallen sah, durfte gewiss auch den neuesten Ansichten gegenüber eine mehr zurückhaltende Stellung einnehmen, als mancher andere Chemiker, sich stets vor Augen haltend, dass zu starres Festhalten an eben geltenden Theorien deren Verdrängung durch vollkommeneren, nur allzu leicht wesentlich verzögert, wie dies die Geschichte der Chemie satzsam erweist. Gottlieb sah es nicht ungern, wenn andere Chemiker von ihm wahrgenommene Thatsachen vom theoretischen Standpunkte aus beleuchteten, für seine Person begnügte er sich aber mit der Darlegung seiner Beobachtungsergebnisse, die er mit

seltener Klarheit wiederzugeben verstand. In den That-
sachen erblickte Gottlieb das Bleibende, welches wäh-
rend allen Umwälzungen, welchen Theorien ausgesetzt
sind, sich unumstösslich erhält.

Th. Morawski.

Anton Schrötter, Ritter von Kristelli.

Am 15. April 1875 starb ein Mann, welcher an der
Entwicklung und Förderung des naturwissenschaftlichen
Studiums in Oesterreich den regsten Antheil genommen,
dasselbst der Pflege chemischer Forschung neben Redten-
bacher und Rochleder die Wege geebnet und für die
Verbreiterung und Werthschätzung des chemischen Wissens
nach oben und nach unten hin am nachhaltigsten ge-
wirkt hat.

Anton Schrötter wurde in Olmütz 1802 geboren,
wo sein Vater Apotheker war. Sein Grossvater mütter-
licher Seite, Karl Kristelli, hatte sich bei der Belagerung
dieser Stadt im siebenjährigen Kriege als Bürgermeister
so sehr ausgezeichnet, dass die Kaiserin Maria Theresia
ihn in den Adelstand erhob. Die liebevolle Anregung der
Mutter weckte frühe in dem Knaben den Sinn für die
Natur und ihre wechselvollen Erscheinungen, der während
der Gymnasialstudien desselben durch den Verkehr mit
ausgezeichneten Männern reiche Nahrung, durch wohl-
gebildete Lehrer aber eine methodische Leitung erhielt.
Im Jahre 1822 bezog Schrötter die Wiener Hochschule,
um dem Wunsche seines Vaters entsprechend sich den
medizinischen Studien zu widmen. Er fand daran aber
wenig Gefallen, denn ihn interessirten vorwiegend die
mathematisch-physikalischen Wissenschaften, und der freund-
liche Verkehr mit mehreren Professoren, wie mit Jacquin,
Baumgartner und Ettingshausen war wohl am we-
nigsten geeignet, ihn dieser Richtung zu entfremden

Nachdem namentlich durch die Vermittlung Ettingshausen's die Zustimmung des lange widerstrebenden Vaters zur Aenderung seines Berufstudiums erlangt war, blieb Schrötter doch noch unentschieden, welchem Fache der Naturwissenschaften er sich widmen solle. Einerseits flossten ihm Littrow's geistreiche Vorträge eine Vorliebe für Astronomie ein, anderseits wusste Mohs sein Interesse für mineralogisch-chemische Untersuchungen zu erregen. Er entschied sich schliesslich für letzteres.

Die theoretische Chemie wurde damals von Benj. Scholz, der zugleich Assistent an der Universität und Professor am polytechnischen Institute war, in anregender Weise gelehrt, aber die Gelegenheit zu praktisch-chemischen Uebungen fehlte Schrötter gänzlich. Da gestattete ihm der nachmalige General Baron Smola, sich im chemischen Laboratorium der Artillerieschule, dessen Leiter derselbe war, in der analytischen Chemie zu üben, und mehrere in der naturwissenschaftlichen Zeitschrift Baumgartner's und Ettingshausen's veröffentlichte Mineralanalysen geben Zeugniß von dem Erfolge, mit welchem Schrötter die gebotene Gelegenheit zu nützen verstand.

Für die Pflege eines naturwissenschaftlichen Faches waren die damaligen Unterrichtsverhältnisse ausserordentlich ungünstig. In der Regel hatte ein Universitätsprofessor mehrere und zwar nicht immer einander nahe verwandte Lehrkanzeln zu versehen. So kann es nicht befremden, wenn wir Schrötter 1827 als Assistenten für Mathematik und zugleich als Supplenten für Physik, und 1830 als Professor für Physik und Chemie an dem neu errichteten technischen Institute zu Gratz antreffen.

Als letzterer hatte er nun eine selbständige Stellung gefunden und jetzt konnte er seine vielzersplitterte Thätigkeit bestimmteren Zielen zuwenden. In der That finden wir ihn vorwiegend mit chemisch-mineralogischen und chemisch-physikalischen Arbeiten beschäftigt. Dreizehn Jahre lang hatte Schrötter die Last dieser Doppelprofessur zu tragen und, dass er sich bemühte, seinen Pflichten nach beiden Richtungen hin Genüge zu thun,

beweist der Umstand, dass er Scholz' Anfangsgründe der Physik mit Rücksicht auf seine Schüler einer dreimaligen neuen Bearbeitung (4. bis 6. Auflage) unterzog.

Schrötter war als Chemiker Autodidakt. Der grossartige Aufschwung, welchen die Chemie durch Liebig's Wirken in Giessen genommen, drängte den für jeden Fortschritt auf dem Gebiete des Wissens bis zu seinem letzten Athemzuge begeisterten Mann, sich in unmittelbarem Verkehr mit den ersten Vertretern der Wissenschaft zu setzen und die Pflanzschulen der chemischen Forschung aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Um dieses zu ermöglichen, trug er kein Bedenken, ohne Rückhalt den Beamten, in deren Händen die Leitung des Unterrichtswesens lag, zu gestehen, dass er selbst noch Manches zu lernen habe. Er erwirkte sich einen halbjährigen Urlaub, um die Laboratorien des Auslandes besuchen und ihre Einrichtungen und Hilfsmittel prüfen zu können, aber auch um zu hören, wie Chemie mit Nutzen gelehrt und gelernt werden müsse. Nach dieser wissenschaftlichen Reise beschäftigte er sich fast ausschliesslich mit chemischen Arbeiten. Auf dem eingeschlagenen Wege festzuhalten, war ihm durch die 1843 erfolgte Berufung an das polytechnische Institut ermöglicht. Hier übernahm er die Lehrkanzel der speciellen technischen Chemie, vertauschte diese aber schon nach zwei Jahren mit jener der allgemeinen Chemie.

Die erste Aufgabe dieser neuen Stellung war, das chemische Laboratorium in einen den Anforderungen der Wissenschaft entsprechenden Zustand zu versetzen, um strebsamen Studierenden Gelegenheit zu bieten, mit den chemischen Untersuchungsmethoden vertraut zu werden und an einer systematisch geordneten Reihe von Objecten das Verständniss der chemischen Reactionen, sowie Schärfe und Sicherheit im Beobachten zu gewinnen.

Schrötter war unverdrossen beim Unterricht seiner Schüler, er suchte bei denselben die damals nicht immer erkannte und jetzt, wie es scheint, wieder in Vergessenheit kommende Wahrheit zur Geltung zu bringen, dass

nur durch gründliche Ausbildung in der analytischen Chemie und durch einen methodischen Cursus praktischer Arbeiten die höhere Befähigung zu wissenschaftlichen chemischen Forschungen erworben werden kann. Seine chemischen Vorträge waren streng systematisch, sie fesselten die Aufmerksamkeit der Hörer und er verstand es, die complicirtesten Prozesse übersichtlich und klar zu entwickeln, so dass sie sich wie eine Reihe einfacher Reactionsschemen dem Verständnisse darboten. Eben so wenig liess er es beim Laboratoriumsunterrichte an Mühe und Aneiferung fehlen. Mit seltener Freigebigkeit bot er alle Behelfe Jedem, der mit Ernst und Geschick Untersuchungen unternahm.

Die werthvollen Arbeiten auf dem Gebiete der Mineralogie und Krystallographie von Grailich, Botzenhart, Schabus, Lang, Ditscheiner wurden durch Schrötter gefördert und zum Theil ermöglicht, indem er das dazu nöthige Material, wenn es nicht anders zu bekommen war, in seinem Laboratorium selbst darstellen liess.

Wie beliebt und geachtet er als Lehrer war, beweisen die Kundgebungen, welche ihm seine Schüler darbrachten, als er am Schlusse des Jahres 1868 die Lehrthätigkeit am polytechnischen Institute aufgab und gegen die Stelle des Hauptmünzdirectors vertauschte.

Nicht unerwähnt darf es bleiben, dass Schrötter im Vereine mit Baumgartner, Eittingshausen und Haidinger an dem endlichen Zustandekommen der kaiserl. Akademie der Wissenschaften den grössten Antheil hatte und dass er diesem wissenschaftlichen Institute die beste Kraft seines Lebens widmete. Seit 1850 — also ein volles Vierteljahrhundert — führte er als Generalsecretär die Geschäfte der Akademie und nur seiner unermüdlichen Arbeitskraft war es möglich, die mit dieser Stellung verknüpften Aufgaben zu lösen, und überdies noch Zeit für eigene wissenschaftliche Arbeiten zu gewinnen. Die breite Basis, auf welcher Schrötter sein eigenes Wissen aufgebaut hatte, ermöglichte ihm eine rasche und sichere Orientirung auf nahezu allen Zweigen der Naturwissenschaften,

and dadurch war er wie nicht leicht ein Zweiter befähigt, im Verkehre mit jungen Gelehrten, in den ihn seine Stellung brachte, nach den verschiedensten Richtungen ermunternd, anregend und fördernd zu wirken.

Schrötter's wissenschaftliche Thätigkeit war eine sehr umfangreiche. Abgesehen von der grossen Zahl von Commissions- und Jahresberichten, welche er als Generalsecretär abzufassen hatte, beträgt die Zahl seiner selbstständigen Abhandlungen nahezu sechszig.

Seine Erstlingsarbeiten bewegen sich auf dem Gebiete der mineralogischen Chemie. Die Resultate seiner Forschungen sind theils in Baumgartner's Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften, theils in Liebig's und Poggendorff's Annalen niedergelegt. Er untersuchte die in der Natur vorkommenden Zersetzungsproducte organischer Verbindungen, den Asphalt, den Bernstein, das Idrialin und Quecksilberbranderz von Idria, den Ozokerit, Dopplerit, Retinit, die Harze der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz und Köflach u. s. w. Die Analyse der Mineralquellen des Gleichenberger Thales, jener zu Rohitsch und Mödling gaben ihm Anlass, ein einfaches Verfahren anzuwenden, um den Kohlensäuregehalt der Mineralwässer an der Quelle selbst zu bestimmen.

Seine Untersuchungen über das Verhalten der Metalle und einiger Verbindungen derselben zum Ammoniak bei höherer Temperatur führten zur genauen Kenntniss von Stickstoffmetallen. Natterer's verbesserter Apparat zur Condensation von Gasen und das hiermit gebotene Mittel, sehr niedere Temperaturen zu erzeugen, veranlasste Schrötter, das Verhalten des Kaliums zu liquidem Stickoxydul, des Phosphors und Antimons in flüssigem Chlor, des pyrophorischen Eisens zu Sauerstoff, sowie des Platinschwammes gegen Knallgas bei sehr niedrigen Temperaturen zu prüfen.

Im Jahre 1845 hatte Schrötter seine denkwürdige Arbeit über die Natur und Eigenschaften des rothen Phosphors, so wie dessen Darstellung begonnen. Am 9. De-

cember 1847 legte er deren Resultate der Wiener Akademie vor, welche mit dieser mustergiltigen Abhandlung ihre Denkschriften eröffnete.

Es ist hier nicht der Ort, diese Leistung näher zu beleuchten; es dürfte aber am Platze sein, die, welche Schrötter's Entdeckung anzweifelte, auf die Lectüre dieser und der nachfolgenden Abhandlungen zu verweisen, vielleicht dass sie dadurch zur Erkenntniss kommen, dass ein Schüler, dessen Kenntnisse im Gebiete der Chemie nie über die elementarsten Lehren hinausgingen, unfähig war, die Probleme auch nur zu ahnen und die Wege zu deren Lösung zu finden, durch welche Schrötter in seiner Untersuchung die Natur des rothen Phosphors und die Bedingungen seiner Bildung ermittelte und in erschöpfender Weise die Eigenschaften des neuen Körpers studirte.

Es ist bemerkenswerth, dass Schrötter schon damals die Frage in Anregung brachte, wie der Phosphor sich beim Erwärmen unter bedeutend stärkerem Drucke verhalte. Damals mangelte ihm die Gelegenheit, die gefahrvollen Versuche auszuführen, um dieselbe zu beantworten. Bekanntlich hat Hittorf 1865 hierüber Aufschluss gegeben.

Seine Thätigkeit beschränkte sich aber keineswegs darauf, neue Thatsachen den bereits gefundenen anzureihen, vielmehr war er auch bemüht, die gemachten Beobachtungen zu erklären und in wissenschaftlichen Zusammenhang zu bringen. Mit welchem nüchternem Urtheile er den Thatsachen Rechnung trug, und wie sorgfältig er bei seinen theoretischen Speculationen den thatsächlichen Boden festzuhalten suchte, zeigen seine Betrachtungen über die Amidverbindungen des Quecksilbers und die Constitution der Doppelcyanüre.

Es würde zu weit führen, alle Arbeiten Schrötter's zu besprechen. Zur Charakterisirung dürfte es genügen, zu erwähnen, dass der 72jährige Mann nach seinem Austritte aus dem Staatsdienste vor Allem darauf Bedacht war, in seiner Privatwohnung sich ein Handlaboratorium einzurichten, in welchem er die gemeinschaftlich mit Dr.

Priwoznik begonnenen Untersuchungen über Tellur und dessen vortheilhaftere Gewinnung, über die Schwefelverbindungen des Goldes u. s. w. fortzusetzen und neue über Vanadinverbindungen aufzunehmen beabsichtigte. Es mag für den mit ungeschwächter Geisteskraft der wissenschaftlichen Forschung ergebenden Mann ein schmerzliches Gefühl gewesen sein, als er sich an der Neige seines Lebens in Verhältnisse zurückversetzt fand, wie sie kaum beschränkter im Beginne seiner gelehrten Laufbahn gewesen waren!

Schrötter's grosse Verdienste um die Wissenschaft und um die Förderung des wissenschaftlichen Geistes in Oesterreich sind nicht ohne Anerkennung geblieben. Es möge gestattet sein, dieselben unerwähnt zu lassen. Haben sie ihm immerhin Befriedigung gewährt, als Sporn zu höherer Thätigkeit konnten sie auf einen Mann nicht wirken, dem rastloses Arbeiten ein Lebensbedürfniss gewesen ist. In den Annalen der Wissenschaft sind die Resultate der Arbeit neben seinem Namen verewigt.

Wien.

Schneider.

Ludwig Carius.

Am 24. April dieses Jahres starb zu Marburg im nicht vollendeten 46. Lebensjahre einer unserer hervorragenden Fachgenossen, Ludwig Carius, betrauert von Allen, welche zu ihm in näheren persönlichen Verkehr traten, seine edle Sinnesart kennen lernten und besonders hoch schätzen mussten, weil sie kein Kunstprodukt der Erziehung, sondern das Ergebniss einer völlig freien natürlichen Charakterentwicklung war. Aus beschränktesten Verhältnissen rang sich der strebsame und begabte Jüngling durch eisernen Willen und rastlose Arbeit zu jener hoch geachteten Stellung empor, die er später einnahm.

Ludwig Carius kam zu Barbis im Harze als Sohn

eines allgemein beliebten und angesehenen Predigers am 24. August des Jahres 1829 zur Welt. Schon im zartesten Alter, mit 4 Jahren, verlor er die Mutter, mit 9 Jahren auch den Vater, und ward nun zu fremden Leuten nach Goslar zum Besuche der dortigen Schulen gebracht. Manche herbe Stunde versüsste dem unbemittelten Knaben in dieser Zeit völliger Verwaisung ein treuer Freund seines Vaters, Oberpfarrer Gehring in Goslar, dessen achtsame Fürsorge nicht minder auf sein leibliches Wohl als auf seine geistige Ausbildung sich erstreckte, und dessen sich Carius zeitlebens mit den lebhaftesten Gefühlen des Dankes erinnerte.

Nachdem er die Schule zu Goslar absolvirt hatte, kam er zu Apotheker Dempwolf daselbst in die Lehre, da die für eine weitere wissenschaftliche Ausbildung nothwendigen Mittel fehlten. Hier erwachte in ihm eine lebhafte Begeisterung für das Studium der Chemie und trotz unüberwindlich scheinender Schwierigkeiten fasste er den Entschluss, die Universität Göttingen zu beziehen, um sich ganz diesem Lieblingsfache zu widmen. Durch Ertheilung von Privatunterricht erwarb er sich, wohl unter den härtesten Entbehrungen, die Mittel dazu; Tag und Nacht arbeitete er freudig, um von Goslar fort und auf die Hochschule zu kommen. Durch seltene Energie und strengste Entsagung gelang es ihm, das Ziel zu erreichen, doch musste er auch auf der Hochschule noch unausgesetzt den Kampf um die Existenz fortführen; besonders grosse Opfer an Zeit erheischte das nachträglich absolvirte Abiturientenexamen. Ungeachtet dieser besonderen Hemmnisse in seinen Fachstudien konnte Carius schon nach zwei Jahren (1852) eine Assistentenstelle bei Bunsen annehmen, welche er dann bis zum Jahre 1858 bekleidete.

Nachdem er 1853 in Heidelberg promovirt hatte, habilitirte er sich 1857 als Privatdocent daselbst und errichtete als solcher 1858 ein kleines Privatlaboratorium. Schon vorher hatte er eine Reihe Versuche über die Absorption des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs durch Wasser und andere Arbeiten über Mineralien und anorganische

Verbindungen veröffentlicht; nunmehr widmete er sich zunächst ausschliesslich den verlockenden Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, die er von da an durch zahlreiche Arbeiten fördern half. Ich erwähne als die wichtigeren derselben aus damaliger Zeit seine ausgedehnten Untersuchungen über organische Schwefelverbindungen und seine Additionen von Unterchlorigsäurehydrat zu ungesättigten Verbindungen, welche Reaction auch zur Entdeckung interessanter neuer Substanzen, wie der Citramal- und Citraweinsäure, der Itamal- und Itaweinsäure führten. Diesen schloss sich würdig eine treffliche Methode der Analyse organischer Verbindungen an.

Das Jahr 1861 brachte in die Lebensverhältnisse von Carius eine erfreuliche Wendung; er ging eine überaus glückliche Ehe mit Henriette Bach, der Tochter eines südamerikanischen Plantagenbesitzers, ein. In demselben Jahre wurde er in Heidelberg zum ausserordentlichen Professor ernannt und 1865 an Kolbe's Stelle nach Marburg berufen. So schwierig sich auch anfänglich seine Stellung an dieser Universität gestaltete, so errang er sich doch bald durch den unermüdlichen Eifer in Unterweisung seiner Schüler bei den praktischen Uebungen und seine in schlichtem Kleide gehaltenen Vorträge die grösste Anerkennung als akademischer Lehrer, sowie durch sein persönliches Auftreten die allgemeine Anerkennung seiner Collegen wie seiner Schüler.

Schon vor seiner Uebersiedelung nach Marburg war ihm seine Gattin durch den Tod entrissen worden. Zum zweiten Male vermählte er sich 1869 mit Selma Ranke, Tochter des Professors der Theologie Ranke in Marburg, und Carius, welcher innere Befriedigung und Beglückung ausser in wissenschaftlichen Arbeiten einzig im stillen Kreise der Familie fand, war diese in der zweiten Ehe abermals im reichsten Maasse zu Theil geworden. Er konnte sich jedoch des ungetrübten Genusses dieses Glückes nur kurze Zeit erfreuen. Schon früher waren Krankheitserscheinungen der Lunge bei ihm eingetreten, welche die grössten Bedenken erregten, und um so ver-

derblicher werden mussten, als Carius in ängstlichster Pflichttreue sich niemals entschliessen konnte, zur Pflege seiner Gesundheit seinem Berufe auf längere Zeit zu entsagen und in südlichen Klimaten bis zu völliger Heilung zu leben. Wie bei Tuberculösen das Befinden häufig ausserordentlich grossen, selbst gewiegte Aerzte täuschenden Schwankungen unterworfen zu sein pflegt, so traten auch bei Carius abwechselnd kritische Stadien ein, die bis nahe zur Auflösung führten und darauf wieder längere Perioden scheinbaren Wohlbefindens. Obgleich sein Zustand die letzten Jahre hindurch eine sich stetig verschlimmernde Wendung nahm, blieb er dennoch ungemein thätig; seine schöne und letzte grössere Arbeit über das Ozon stammt aus jener verhängnissvollen Zeit qualvoller Kämpfe des rastlos strebenden Geistes mit der mehr und mehr schwindenden physischen Kraft. Die aufopfernde Hingebung und Pflege seiner trefflichen Gattin erleichterte diesen Zustand, so weit dies nur immer denkbar ist. Die ungewöhnlich rauhe Witterung des letzten Winters beschleunigte den Verlauf der tückischen Krankheit, seit dem 7. Februar konnte er das Bett nicht mehr verlassen. Noch bis in die letzten Tage vor seinem Tode beschäftigte er sich fortwährend mit den Arbeiten der Schüler und Plänen zu eigenen neuen Untersuchungen und es bildeten diese charakteristisch genug sogar den Inhalt seiner Todesphantasien.

Eine Reihe schöner und schwieriger Untersuchungen, die Carius bereits in Aussicht genommen hatte, sind durch seinen frühen Tod der Wissenschaft vorerst verloren gegangen, aber auch schon die vorhandenen reichen Früchte seines Fleisses sichern ihm vollen Anspruch auf ein dauerndes ehrenvolles Andenken; wohl darf ihn die Chemie zu ihren fleissigsten und treuesten Pflegern zählen.

Nürnberg.

Hermann Kaemmerer.

Carl Johann August Theodor Scheerer.

Theodor Scheerer — unter diesem Namen hat er sich in die literarische Welt eingeführt — wurde am 28. August 1813 in Berlin geboren. Er erhielt seine erste höhere Ausbildung während der Jahre 1826 bis 1829 durch die dortige Gewerbeschule und bezog 1830 die Freiburger Bergakademie, an welcher er zwei Jahre studirte; 1832 siedelte er nach Berlin über, um an der Universität sein Studium zu vollenden. Er erhielt hierauf eine Anstellung als Hüttenchemiker beim Blaufarbenwerk Modum in Norwegen und verwaltete das ihm übertragene Amt, zuletzt unter dem Titel eines Hüttenmeisters, sechs Jahre lang.

Schon in dieser rein technischen Stellung machte sich bei Scheerer eine entschiedene Neigung zu wissenschaftlicher Thätigkeit geltend, wie mehrere damals von ihm in Poggendorff's Annalen publicirte Abhandlungen zeigen, und diese Neigung war es auch, die ihn veranlasste, im Jahre 1839 an die Universität Berlin zurückzukehren, seine Studien wieder aufzunehmen und den philosophischen Doctorgrad zu erwerben. Er ging sodann ein Jahr auf Reisen, wobei er 1840 auch Freiberg wieder auf längere Zeit besuchte, und wurde 1841 als Lector der Metallurgie, metallurgischen Technologie und Probirkunst an die Universität Christiania berufen.

Hier war es nun, wo Scheerer eine bedeutsame Productivität entwickelte. Mit Vorliebe wendete er sich der Mineralanalyse zu und entdeckte selbst eine Anzahl neuer Mineralspecies, wie z. B. den Euxenit, den Wöhlerit, Eisennickelkies, Polykras, Yttrotitanit, Melakon, Aspasolith, Neolith u. A. m.; dazu kamen die Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit R. F. Marchand ausführte und welche Gegenstände aus dem Gebiete der Atomtheorie, sowie die Bestimmung des specifischen Gewichts der beiden Schwefelformen betrafen. Auch Scheerer's eisenhüttenmännische Studien fallen in jene Zeit; im Jahre 1848 beschäftigte er

sich mit der Untersuchung von Gichtgasen und 1844 bestimmte er mit Ch. Langberg zusammen das Temperatur-Maximum im Hochofen, woran sich Beobachtungen über den Effect der erwärmten Gebläseluft schlossen.

Im weiteren Verlaufe seiner wissenschaftlichen Thätigkeit wandte sich Scheerer wiederum vorzugsweise der Mineralchemie zu, wie seine mikroskopischen Untersuchungen verschiedener Mineralien, die Bestimmung von specifischen Gewichten, seine Beiträge zur Kenntniss norwegischer Mineralien, die Arbeiten über das Auftreten basischen Wassers im Mineralreich, über die chemische Constitution der Augite, Amphibole u. A. m. zeigen. Es erwachsen hieraus seine schönen Forschungen über Isomorphie und seine Lehre vom polymeren Isomorphismus, deren Begründung, Ausbildung und Verfechtung er mehrere Jahre angestrengtester Thätigkeit widmete und welcher er auch später wieder mit voller Hingebung oblag.

Rücksichten auf den Gesundheitszustand seiner Gattin erster Ehe, Louise, geb. Freiesleben, bewogen Scheerer im Jahre 1847, seine Professur in Christiania aufzugeben und nach Freiberg zurückzukehren. Hier vollendete er den ersten Band seines „Lehrbuchs der Metallurgie“, eines Werkes, welches mit allgemeinem Beifall begrüsst wurde, bedauerlicherweise aber nicht zur Fortsetzung und zum Abschluss gelangt ist. 1848 erhielt Scheerer die Professur für Chemie an der Königl. Bergakademie zu Freiberg und erwarb sich durch klaren, fesselnden Vortrag, wie durch genialen Humor, in Kurzem die Verehrung seiner Zuhörer. Im Jahre 1854 traf ihn durch den Tod seiner vortrefflichen Gattin ein schwerer Verlust; ein zweiter, kaum minder schwerer, war ihm 1856 beschieden, wo seine Tochter der Mutter in's Jen-seits nachfolgte.

Auch in seinem neuen Wirkungskreise setzte Scheerer seine mineralogisch-chemischen Forschungen fort. Neben der Aufstellung mehrerer neuer Mineralspecies, des Melinophans, des Prosopits und des Astrophyllits, beschäftigte er sich namentlich mit dem Studium der Pseudo-

morphosen und demjenigen der Constitution der Silicate; gleichzeitig wirkte er als Mitarbeiter an Wöhler-Liebig-Poggendorff's Handwörterbuch der Chemie, verfasste ein „Löthrohrbuch“ und entwickelte in einer besonderen Schrift die Theorie vom Paramorphismus. Auch eine Anzahl trefflicher analytischer Methoden verdanken wir ihm aus jener Zeit und namentlich war es die Bestimmung des Eisenoxyduls und geringer Mengen Titansäure in Silicaten, womit er sich längere Zeit eingehend beschäftigte.

Auf Veranlassung des damaligen Oberberghauptmanns Freiherrn von Beust wendete Scheerer, ohngefähr im Jahre 1858, seine ganze Aufmerksamkeit der Genesis der Gesteine und Erzgänge, insbesondere des sächsischen Erzgebirges, zu und von diesem Zeitpunkte ab nehmen seine Arbeiten einen entschieden geologisch-chemischen Charakter an. Dieselben erstrecken sich namentlich auf die Untersuchung der Gneuse des Erzgebirges, sowie der krystallinischen Gesteine des Fassathales und benachbarter Gegenden Südtirols und an diese Untersuchungen knüpfen sich wieder Beiträge zur Erklärung der Dolomitbildung und Mittheilungen über die chemischen und physikalischen Veränderungen krystallinischer Silicatgesteine durch Naturprocesse, sowie über die chemische Constitution der Plutonite.

Die den letztgenannten Gegenstand betreffende Abhandlung bildet einen Beitrag Scheerer's zu der Festschrift, welche im Jahre 1866 anlässlich der hundertjährigen Jubelfeier der Freiburger Bergakademie herausgegeben wurde; ein anderer Beitrag aus seiner Feder: „Das bergmännische Studium“ giebt namentlich Zeugniß von dem vielseitigen Wissen, dem klaren Urtheil und der auch anderweit bekundeten poetischen Tiefe¹⁾, die ihm innewohnten; dasselbe gilt von einer dritten, als selbst-

1) Von Scheerer's dichterischen Erzeugnissen mögen hier Erwähnung finden sein Epos „Stauf“, Berlin 1838, „Alpenveilchen, Schreibpultgefühle nach einer „siebenten Alpenreise“, Freiberg 1858, „Lugano“, Braunschweig 1860, „Eine Thüringsfahrt“, Braunschweig 1861, „Akademische Bilder aus dem alten Freiberg“, Freiberg 1866.

ständige Schrift erschienenen Festgabe: „Theorie und Praxis in Kunst und Wissenschaft, wie im Menschenleben“.

Im letzten Decennium seiner wissenschaftlichen Thätigkeit ist Scheerer fast ausschliesslich mit der Untersuchung natürlicher Silicate, insbesondere derjenigen von Gesteinen, beschäftigt gewesen, doch gelangte er nicht dazu, bei seinen Schlussfolgerungen den veränderten Anschauungen Rechnung zu tragen, die sich inmittelst auf chemischem Gebiete geltend gemacht hatten. Er lag vielmehr in gewissem Widerstreit mit diesen, insbesondere hinsichtlich der Formulirung der Silicate, indem er die frühere Schreibweise für Kieselsäure, SiO_3 , überzeugungsgemäss beibehielt, die Richtigkeit derselben sogar in einer besonderen, 1865 erschienenen Schrift zu verfechten versuchte.

Im Jahre 1857 gründete sich Scheerer durch die Verhelichung mit Sophie geb. Maquet ein neues Familienleben und es entspross dieser zweiten Ehe ein Töchterlein, an welchem er mit zärtlicher Liebe hing. Mit Freude und Stolz erfüllte ihn ferner die Entwicklung des ihm aus erster Ehe verbliebenen Sohnes, der bald nach vollendetem Studium in gesicherte und geachtete Lebensstellung übertrat.

Mikroskopische und schriftstellerische Arbeiten hatten inmittelst Scheerer's Sehkraft entschieden geschwächt und die Besorgniss, dass das begonnene Augenleiden ernstere Gestaltung annehmen könnte, wurde für ihn Veranlassung, 1873, also nach fünfundzwanzigjährigem Wirken an der Freiburger Bergakademie, vom Lehramt zurückzutreten. Er siedelte nach Dresden über und dort, in einem Kreise naher Freunde, begünstigt durch glückliche äussere Verhältnisse, im Besitze einer bewährten Gesundheit, wäre er, menschlicher Berechnung nach, wohl in der Lage gewesen, noch eine lange Reihe von Jahren die Freuden voller Ungebundenheit und der Geselligkeit, deren Meister er war, zu geniessen, wenn ihn nicht plötzlich und unerwartet eine Lungenentzündung befallen hätte, die ihn dem

Tod in die Arme führte. Er starb am 19. Juli 1875 früh 6³/₄ Uhr; seine irdische Hülle ward nach Freiberg gebracht und am 22. Juli unter reichem Trauergeleite auf dem dortigen Kirchhofe zur Ruhe bestattet.

Ehre seinem Andenken!

Freiberg.

Clemens Winkler.

Heinrich Hlasiwetz.

Es war kein gewöhnlicher Mensch, welchem eine auserlesene Gesellschaft Sonntag, den 9. October d. J. in der Kirche St. Karl in Wien die letzte Ehre erwies; und ungewöhnlich waren die Umstände, unter welchen Hlasiwetz aus dem Leben abberufen wurde. Kaum 49 Jahre alt, seit 20. Juli d. J. verheirathet, im Vollbesitze seltener geistiger Kräfte, voll Energie und Thatkraft, im Begriffe, seine Thätigkeit als Lehrer und Forscher nach kurzer Rast mit gewohntem Nachdruck aufzunehmen, ereilt ihn fast schon auf dem Wege in sein Laboratorium Freitag, den 7. October, der Tod.

Den Schülern und Freunden, die noch an der Neige des vorigen Tages seinen Rathschlägen gelauscht und die den geliebten und verehrten Meister jetzt an ihren Arbeitstischen erwarten, wird, ein Blitz aus heiterem Himmel, die Nachricht, Euer Lehrer, Euer Freund, er ist nicht mehr.

Seit Ende des letzten Winters klagte Hlasiwetz zeitweise über Brustbeklemmung, ohne diesem Uebel indess irgend welche Bedeutung beizulegen, er hatte eben die Widerstandsfähigkeit seines Körpers bei verschiedenen, im Dienste der Wissenschaft erlittenen Unfällen kennen gelernt und zwei Verbrennungen am Beginn seiner Laufbahn waren scheinbar ebenso ohne besonders nachtheilige

Folgen geblieben, wie sein Sturz in das Bergwerk Hall in Tirol im Jahre 1866 und wie die letzte furchtbare Verletzung im October 1871, anlässlich einer im Verein mit Kachler begonnenen Untersuchung über das Kohlenoxyd-kalium. Damals fast aufgegeben, erholte er sich unter der Pflege und zur aufrichtigen Freude seiner Schüler, und heute, kaum 4 Jahre später, stehen sie an seinem Sarge.

Die Wissenschaft hat an ihm einen nimmermüden, hochbegabten Förderer, die Chemie in Oesterreich einen wohl für lange Zeit unersetzbaren Lehrer, die technische Hochschule in Wien eine ihrer glänzendsten Zierden verloren. Männer, die wie Hlasiwetz mit einem tiefen und umfassenden Fachwissen eine hohe allgemeine Bildung, eine anziehende, fortreissende Beredsamkeit, ein nie ruhendes Pflichtgefühl verbinden, die es, so wie er, verstehen, den Schüler zu regem Schaffen anzuspornen und für das Wissen zu begeistern, waren und sind keine alltäglichen Erscheinungen. Nicht, dass es heute nicht grössere Talente, hervorragendere Lehrer, genialere Forscher gäbe, das Gleichmaass, in welchem er diese seltenen Gaben besass, und die Art, wie er diese Pfunde gleichmässig verwerthete, ist es, was ihn vor Vielen auszeichnete. Dabei wusste sich Hlasiwetz in der rauhen Wirklichkeit des Lebens, mitten im rast- und ruhelosen Streben nach Auszeichnung und Besitz, jenen idealen Schwung zu bewahren, den der wahre Lehrer so wenig wie der rechte Forscher zu entbehren vermag. In diesen Momenten liegt das Geheimniss seiner Erfolge, und Erfolge, reiche Erfolge hat er aufzuweisen. Seine zahlreichen Publicationen, die bei Freund und Feind ob ihrer Gediogenheit hoch geschätzt, in der Wissenschaft stets ihren Werth behalten werden, das Zuströmen wissbegieriger Schüler in sein Laboratorium, der Zudrang zu seinen Vorlesungen im Hörsaal, zu seinen an verschiedenen Orten gehaltenen populären Vorträgen, die ihm gewordenen mannichfachen Auszeichnungen, welche er nie gesucht hat, beweisen das. Und um so bedeutender wird uns Hlasiwetz erscheinen, wenn wir berücksichtigen, dass er dies Alles durch sich

selbst erreicht hat. Der Einfluss seiner Lehrer währte zu kurz, um nachhaltig zu sein. In einem Alter, in welchem Andere kaum ihre normalmässigen Studien an der Universität absolvirt, sah er sich vor die Aufgabe gestellt, an einer aufstrebenden Hochschule selbständig zu schaffen.

Heinrich Hlasiwetz, am 7. April 1826, als der Sohn eines Apothekers in Reichenberg geboren, war von seinem Vater, als der älteste von drei Söhnen, zum Apotheker bestimmt und genoss eine dem entsprechende Vorbildung. Nachdem er die Universitäten von Wien, Jena und Prag frequentirt und sich an der letztgenannten Hochschule den Doctorgrad der Chemie und das Magisterium der Pharmacie erworben und durch kurze Zeit als Apotheker thätig gewesen war, kehrte er nach Prag zurück, um sich unter Redtenbacher in der Chemie besser zu unterrichten. Auf dessen Antrag erhielt er ein Stipendium und wurde im Jahre 1849 der Assistent Rochleder's, der den nach Wien berufenen Redtenbacher in Prag ersetzte. Professor und Assistent waren gar bald intime Freunde und blieben es bis zu Rochleder's Tod.

Vom Jahre 1849—1851 Privatdocent in Prag, wurde Hlasiwetz 1851 zum ausserordentlichen, 1854 zum ordentlichen Professor der neu errichteten Lehrkanzel für Chemie an der Universität Innsbruck ernannt. Hier währte seine Thätigkeit volle 16 Jahre, und diese Zeit war diejenige, auf welche er, bis an sein Ende, am liebsten zurückblickte, obwohl er am Beginne derselben Schwierigkeiten fand, die wohl manchen Anderen zurückgeschreckt hätten. Bei seiner Ankunft in Innsbruck fand er weder ein Laboratorium, noch auch nur hierfür geeignete Räumlichkeiten, und Collegen und Regierung zeigten ihm kaum das geringste Entgegenkommen. Nach kurzer energischer Thätigkeit wusste er die Hindernisse zu beseitigen, und das chemische Laboratorium der Universität Innsbruck war in den Kreisen der Wissenschaft bald besser gekannt, als alle anderen ähnlichen, mit reicheren Mitteln ausgestatteten Institute Oesterreichs.

Von 1867 finden wir Hlasiwetz an der technischen Hochschule zu Wien und zwar bis zum Jahre 1869 als Professor der chemischen Technologie, dann als Nachfolger Schrötter's vom Jahre 1869 als Professor für allgemeine Chemie.

Neben seiner Professur war er seit 1873 als Referent für technische Anstalten im Unterrichtsministerium thätig.

Mit einer in Rochleder's Laboratorium ausgeführten Arbeit über das Cinchonin begann Hlasiwetz seine wissenschaftlichen Untersuchungen. Dieser folgten die zum Theil noch in Gemeinschaft mit Rochleder ausgeführten Arbeiten über das Theobromin, über die Wurzel von *Anococa racemosa*, über die Rinde der *China nova*, über *Capparis spinosa*, über die Schwefelcyanverbindungen des Aceton und Metaceton etc. etc.

Die in diesen Blättern mir gesetzten Grenzen erlauben nicht, alle seine zahlreichen Publicationen, auch nur dem Namen nach, anzuführen; sie überschreiten weit die Zahl 100. Doch habe ich nicht ohne Vorbedacht seine Erstlingsarbeiten genannt.

Sie scheinen die Annahme mancher Chemiker zu rechtfertigen, dass Hlasiwetz ausschliesslich Phytochemiker war, also einer Zunft angehörte, die in den Augen der modernen Lagerungskemiker aus Gründen, die nicht immer einer besonders erleuchteten Auffassung entspringen, bekanntlich einen sehr untergeordneten Rang einnimmt.

Der wahre Forscher theilt diese Auffassung nicht, und unter den späteren, von Hlasiwetz allein oder in Verbindung mit seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen, unter den in seinem Laboratorium gemachten und von ihm beeinflussten Arbeiten, findet sich eine hinlängliche Zahl, welche dasjenige dieser Anschauung beweisen.

Ich unterlasse es aus Pietät für meinen unvergesslichen Lehrer und aus Rücksicht für seine edle Denkkungs-

weise, die es nie erlaubte, seine eigene Anschauung einem Anderen aufzudringen, dieses Thema weiter auszuführen, und kann es um so eher, als ich mir bewusst bin, dass ihm die verdiente Anerkennung schon im Leben geworden.

Der Kaiser von Oesterreich verlieh ihm den Franz-Josef-Orden und ernannte ihn zum Hofrath. 1859 wurde er correspondirendes, 1864 wirkliches Mitglied der k. k. Akademie in Wien. Er war Ehrendoctor der Medicin der Universität Greifswalde, correspondirendes Mitglied der kgl. Akademie in München, im Jahre 1866 Rector der Universität Innsbruck, 1873 Rector der k. k. technischen Hochschule in Wien, Ehrenmitglied vieler gelehrter Gesellschaften und der Gründer und die Seele der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien.

Wenn es mir im Vorstehenden gelungen ist, die Bedeutung des Verlustes, den die Wissenschaft im Allgemeinen, besonders aber die Chemie in Oesterreich, durch den Tod Heinrich Hlasiwetz's erlitten hat, ein Verlust, der aus seinen Publicationen allein nie und nimmer vollständig gewürdigt werden kann, dem allgemeinen Verständniß näher zu bringen, wenn es mir möglich geworden, die Sympathien, die ihn im Leben begleiteten, auch nur um ein Kleines zu vermehren, dann habe ich das erreicht, was ich für das Andenken des unvergesslichen Meisters erreichen wollte.

Die Geschichte der Wissenschaft wird, unabhängig von Neigung und Abneigung, ihr Urtheil fällen, das, wie es auch lauten möge, niemals ein ungünstiges sein wird.

Brünn.

Habermann.

Die letzten Bogen waren gedruckt, als ich in dem eben in meine Hände kommende Januarhefte des Moniteur

scientifique von Dr. Quesneville lese, was bis jetzt von keiner der mir zu Gesicht gekommenen Zeitschriften, auch nicht von der Augsburger Allg. Zeitung berichtet war, dass der Tod in diesem Jahre noch ein sechstes Opfer aus der Reihe der Chemiker sich erlesen hat. Nach jener Mittheilung des Moniteur scientifique starb zu Zürich:

Emil Kopp, Professor der Chemie an der dortigen polytechnischen Schule, plötzlich und unerwartet an Apoplexie am 30. November im 51. Lebensjahre. Die Leiche wurde am 3. December in Zürich feierlichst der Erde übergeben.

Mangel an Zeit gestattet für jetzt nicht, einen eingehenden Bericht über seinen Lebensgang und über seine wissenschaftlichen Leistungen zu geben.

H. Kolbe.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1875.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **11** und **12**.

Sachregister.

A.

Abweisung nicht begründeter Urtheile von Halchemikern über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure (Kolbe) **12**, 161.

Anthracenmonosulfosäuren, über zwei isomere A. und die derivirenden Anthracenmonohydroxyle (Anthrolo) (Linke) **11**, 222.

Arabin, (Barfoöd) **12**, 186.

B.

Benzoesäure, über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure und B. in Bierwürze und Harn (v. Meyer und Kolbe) **12**, 179.

Bolus, über den Chromgehalt des Smirgels und B. (Kammerer) **11**, 79.

C.

Carbaminsäure, über das Vorkommen derselben im Blute (Drechsel) **12**, 417.

Carius, Ludwig, zur Erinnerung an C. (Kammerer) **12**, 455.

Cer, Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des didymfreien C. (Bährig) **12**, 209.

Chlordracylsäure, über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Ch. (Hartmann) **12**, 204.

Chlorsalicylsäure, über das Verhalten der Ch. gegen schmelzende Alkalien (Ost) **11**, 385.

Chlorsilber, über die Schwärzung des Ch. am Lichte (v. Bibra) **12**, 39.

Chrom, über den Chromgehalt des Smirgels und Bolus (Kammerer) **11**, 79.

Citraconsaures Natrium, über die Einwirkung von Chlor auf c. N. (Morawski) **12**, 369.
 Cronstedtit, zur Kenntniss des C. von Příbram (Janovsky) **11**, 378.

Cyanamid, über C. (vorläufige Mittheilung) (Drechsel) **11**, 209.
 Cyanamid, Beiträge zur Kenntniss des C. (Drechsel) **11**, 284.

E.

Epichlorhydrin, vortheilhafte Darstellung des E. (Prevost) **12**, 160.

F.

Farbstoffe, Notizen über Erkennung der F., welche zum Färben des Weines benutzt werden (Stierlein) **11**, 479.

Fermente, über ungeformte F. und ihre Wirkungen (Marckwort und Hüfner) IV. Abhandlung: über den Einfluss der Zeit, der Concentration der auf einander wirkenden Lösungen und der Temperatur auf die Menge des vom Emulsin zersetzten Amygdalin **11**, 194.

G.

Glycocoll, Leucin und Tyrosin, über die Oxydation derselben (Drechsel) **12**, 417.

Glykol, über eine einfache Darstellungsweise des G. (Zeller und Hüfner) **11**, 229.

Gottlieb, Johann, zur Erinnerung an G. (Morawski) **12**, 436.

Grindbrunnen, Analyse des G. bei Frankfurt am Main (Fresenius) **12**, 400.

H.

Halbschwefelkupfer, Notiz über das Verhalten des H. gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (Schneider) **11**, 80.

Hlasiwetz, Heinrich, zur Erinnerung an H. (Habermann) **12**, 463.

Homokreatin, über die Bildung von H. (Lindenberg) **12**, 244.

K.

Katalytische Erscheinungen, zur Lehre der k. E. (Loew) **11**, 372.
 Kopp, Emil, Mittheilung von dessen Ableben (Kolbe) **12**, 467.

L.

Leucin, über die Oxydation desselben (Drechsel) **12**, 417.

M.

Massenwirkung, über die chemische M. des Wassers (Ostwald) **12**, 264.

Mesaconsaures Natrium und Chlor (Morawski) **12**, 392.

Methylamidopropionsäure, über M. und die Bildung von Homokreatin (Lindenberg) **12**, 244.

O.

Orthoamidophenol, über O. (Groll, vorl. Mittheilung) **12**, 207.

Oxalsäuremethyläther, über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf O. (Weddige) **12**, 434.

Oxycitraconsäure, zur Kenntniss der O. und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren (Morawski) **11**, 403.

Oxydation von Glycocoll, Leucin und Tyrosin, so wie über das Vorkommen der Carbaminsäure im Blute (Drechsel) **12**, 417.

P.

Paracressylsäure, Carbonsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel (Endemann) **12**, 260.

Paraoxybenzoësäure, Darstellung chemisch reiner P. durch Umwandlung der Salicylsäure (Kolbe) **11**, 24.

Paraoxybenzoesäure, über das Verhalten der P. gegen schmelzende Alkalien (Ost) **11**, 385.
 Peptone, über die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der P. (Maly) **11**, 97.

R.

Rückblick, chemischer, auf das Jahr 1875 (Kolbe) **12**, 436.

S.

Salicylsäure, über die gährungshemmende Wirkung der S. (Neubauer) **11**, 1.
 Salicylsäure, über die gährungshemmende Wirkung der S. (Neubauer, zweite Abhandlung) **11**, 354.
 Salicylsäure, über die gährungshemmende Wirkung der S. (Neubauer, dritte Abhandlung) **12**, 331.
 Salicylsäure, weitere Mittheilungen über die Wirkungen der S. (Kolbe) **11**, 9.
 Salicylsäure, weitere Mittheilungen über Wirkungen d. S. (Kolbe) **11**, 213.
 Salicylsäure, über die antiseptischen Wirkungen der S. und Benzoesäure in Bierwürze und Harn (v. Meyer und Kolbe) **12**, 179.
 Salicylsäure, über die gährungshemmende Wirkung d. S. und anderer aromatischer Säuren (v. Meyer und Kolbe) **12**, 183.
 Salicylsäure als Desinfectionsmittel (Endemann) **12**, 260.
 Salicylsäure, praktische Beobachtungen über die Wirkungen der S. (W. Wagner) **11**, 57.
 Salicylsäure, über die Wirkung der S. als Arzneimittel (Fontheim) **11**, 211.
 Salicylsäure in der Veterinärpraxis (Zürn) **11**, 215.
 Salicylsäure, über das Verhalten der S. gegen schmelzende Alkalien (Ost) **11**, 385.
 Salicylsäure, Verwendung der S. beim Titriron (Weiske) **12**, 157.

Salicylsäure, Abweisung nicht begründeter Urtheile von Halchemikern über die antiseptischen Eigenschaften der S. (Kolbe) **12**, 161.

Salpetersäure, über den Nachweis der salpetrigen Säure und S. im Wasser (Kämmerer) **11**, 63.
 Salpetersäure, über die quantitative Bestimmung der S. besonders im Wasser (Grapp) **11**, 72.
 Salpetrige Säure, über den Nachweis der s. S. und Salpetersäure im Wasser (Kämmerer) **11**, 63.
 Salysäure, über die chemische Natur der S. (Kolbe) **12**, 151.
 Scheerer, Theodor, zur Erinnerung an Sch. (Winkler) **12**, 459.
 Schroetter, Anton, zur Erinnerung an Sch. (Schneider) **12**, 449.
 Schwefelsalze, über neue Sch. (Schneider) **11**, 82.
 Schwefelverbindungen, Untersuchungen über die Sch. des Magnesiums und Aluminiums (Reichel) **12**, 55.
 Silberchlorür, über S. (v. Bibra) **12**, 89.
 Smirgel, über den Chromgehalt des S. und Bolus (Kämmerer) **11**, 79.
 Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen (Nilson) **12**, 295.

T.

Thermochemische Untersuchungen (J. Thomsen): XIV. die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods **11**, 193. — XV. die Säuren des Phosphors und Arsens **11**, 154. — XVI. über Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium **11**, 233. — XVII. über das Quecksilber und seine Verbindungen **11**, 261. — XVIII. über Mangan, Zink, Cadmium und Eisen **11**, 402. — XIX. über Blei und Thallium **12**, 85. — XX. über Kupfer und Silber **12**, 271.
 Trichlorbuttersäure, über die aus Citraconsäure entstehende Tr. (Gottlieb) **12**, 1.

Trimethylcarbinol, über vermeintliches Vorkommen von T. unter den Produkten der alkoholischen Gärung und eine vortheilhafte Darstellung dieses Alkohols (Freund) 12, 25.

Tyrosin, Einwirkung von Natronhydrat auf T. (Ost) 12, 159.

Tyrosin, über die Oxydation desselben (Drechsel) 12, 417.

W.

Wasser, über die quantitative Bestimmung des W. (Laspeyres) 11, 26.

Wasser, über die quantitative Bestimmung des W. (Laspeyres) 12, 347.

Z.

V.

Verständigung, zur V. (Kolbe) 12, 426.

Zinnober, über die quantitative Analyse des Z. (Gramp) 11, 77.
Zirkonerdesalze, lösliche basische Z. (Endemann) 11, 219.





Autorenregister.

B.

- Barfoed, C., über Arabin 11, 186.
v. Bibra, Ernst, über die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte und über Silberchlorür 12, 89.
Bühlig, Heinrich, Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des didymfreien Cers 12, 209.

D.

- Drechsel, E., über Cyanamid (vorläufige Notiz) 11, 209.
—, Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids 11, 284.
—, über die Oxydation von Glycoll, Leucin und Tyrosin, so wie über das Vorkommen der Carbinsäure im Blute 12, 417.

E.

- Endemann, H., lösliche basische Zirkonerdesalze 11, 219.
—, Paracressylsäure, Carbonsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel 12, 260.

F.

- Fontheim, Karl, über die Wirkungen der Salicylsäure als Arzneimittel 11, 211.
Fresenius, R., Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt am Main 12, 400.
Freund, August, über vermeintliches Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Produkten der alkoholischen Gährung und eine vortheilhafte Darstellung dieses Alkohols 12, 25.

G.

- Gottlieb, Johann, über die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure 12, 1.
Gramp, Fr., über die quantitative Bestimmung der Salpetersäure, besonders im Wasser 11, 72.
—, über die quantitative Analyse des Zinnobers 11, 77.
Groll, A., über Orthoamidophenol (vorläufige Mittheilung) 12, 207.

H.

- Habermann, zur Erinnerung an Hlasiwetz **12**, 463.
 Hartmann, O., über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlordraeysäure **12**, 204.
 Hüfner und Marckwort, s. Marckwort und Hüfner.
 Hüfner, G. und Zeller, A., s. Zeller und Hüfner.

J.

- Janovsky, J. V., zur Kenntniss des Cronstedtits von Pribram **11**, 378.

K.

- Kämmerer, H., über den Chromgehalt des Smirgels und Bolus **11**, 79.
 —, über den Nachweis der salpetrigen Säure und Salpetersäure im Wasser **11**, 63.
 —, zur Erinnerung an Carius **12**, 455.
 Kolbe, H., weitere Mittheilungen über die Wirkungen der Salicylsäure **11**, 9.
 —, weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure **11**, 213.
 —, Darstellung chemisch reiner Paraoxybenzoesäure durch Umwandlung der Salicylsäure **11**, 24.
 —, über die chemische Natur der Salicylsäure **12**, 151.
 —, Abweisung nicht begründeter Urtheile von Halbchemikern über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure **12**, 161.
 —, zur Verständigung **12**, 426.
 —, chemischer Rückblick auf das Jahr 1875 **12**, 436.
 Kolbe, H. und v. Meyer, Ernst, s. v. Meyer und Kolbe.

L.

- Laspeyres, H., über die quantitative Bestimmung des Wassers **11**, 26.

Laspeyres, H., über die quantitative Bestimmung des Wassers **12**, 347.

Lindenberg, Heinrich, über Methyramidopropionsäure und die Bildung von Homokreatin **12**, 244.

Linke, Emil, über zwei isomere Anthracenmonosulfosäuren und die derivirenden Anthracenmonohydroxyle (Anthrole) **11**, 222.

Loew, Oscar, zur Lehre von den katalytischen Erscheinungen **11**, 372.

M.

Maly, Richard, über die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone **11**, 97.

Marckwort, E. und Hüfner, G., über ungeformte Fermente. IV. Abhandlung: über den Einfluss der Zeit, der Concentration der auf einander wirkenden Lösungen und der Temperatur auf die Menge des vom Emulsin zersetzten Amygdalins **11**, 194.

v. Meyer, Ernst, und Kolbe, H., Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren **12**, 133.

—, über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure und Benzoësäure in Bierwürze und Harn **12**, 179.

Morawski, Th., zur Kenntniss der Oxycitraconsäure und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren **11**, 403.

—, über die Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium **12**, 369.

—, mesaconsaures Natrium **12**, 392.

—, zur Erinnerung an Gottlieb **12**, 436.

N.

Neubauer, C., über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure **11**, 1.

- Neubauer, C., über die gährungs-
hemmende Wirkung der Salicyl-
säure (zweite Abhandlung) **11**,
354.
- , über die gährungshemmende
Wirkung der Salicylsäure (dritte
Abhandlung) **12**, 331.
- Nilson, L. F., über die Sulfüre
des Arsens und deren Verbind-
ungen **12**, 295.
- gegen eine Auflösung von sal-
petersaurem Silberoxyd **11**, 80.
- Schneider, R., über neue Schwefel-
salze **11**, 82.
- Schneider, zur Erinnerung an
Schroetter **12**, 449.
- Stierlein, R., Notizen über Er-
kennung der Farbstoffe, welche
zum Färben des Weines benutzt
werden **11**, 479.

O.

- Ost, H., über das Verhalten
der Chlorsalicylsäure, Salicylsäure
und Paraoxybenzoesäure gegen
schmelzende Alkalien **11**, 385.
- , Einwirkung von Natronhydrat
auf Tyrosin **12**, 159.
- Ostwald, W., über die chemische
Massenwirkung des Wassers **12**,
264.

P.

- Prevost, W., vortheilhafte Dar-
stellung des Epichlorhydrins **12**,
180.

R.

- Reichel, F. G., Untersuchungen
über die Schwefelverbindungen
des Magnesiums und Aluminiums
12, 55.

S.

- Schneider, R., Notiz über das
Verhalten des Halbschwefelkupfers

T.

- Thomsen, Julius, Thermoche-
mische Untersuchungen **11**, 133,
154, 233, 261, 402; **12**, 85, 271.

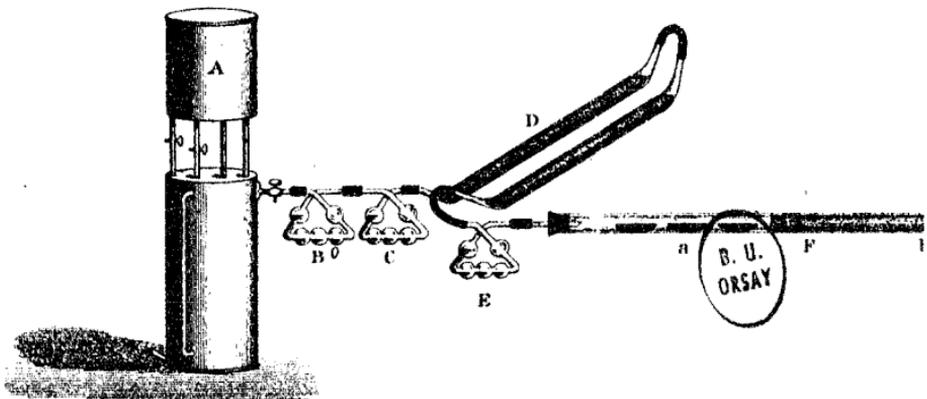
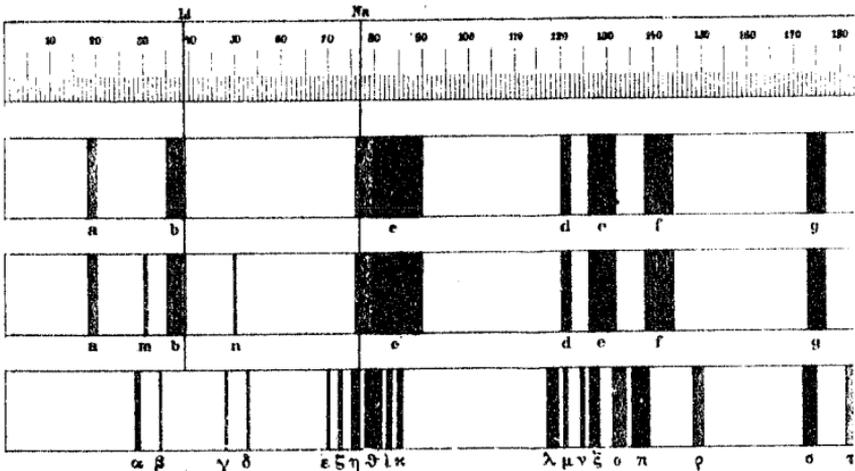
W.

- Wagner, W., praktische Beobach-
tungen über die Wirkungen der
Salicylsäure **11**, 57.
- Weddige, A., über die Einwirkung
von alkoholischem Ammoniak auf
Oxalsäuremethyläther **12**, 434.
- Weiske, H., Verwendung der Sa-
licylsäure beim Titriren **12**, 157.
- Winkler, Clemens, zur Erinne-
rung an Scheerer **12**, 459.

Z.

- Zeller, A. und Hüfner, G., über
eine einfache Darstellungsweise
des Glykols **11**, 229.
- Zürn, die Salicylsäure in der Ve-
terinärpraxis **11**, 215.





- A Gasometer mit Sauerstoff.
- B u. C Liebig'sche Kugelapparate mit Kalilauge.
- D Röhren mit Bünstein und Schwefelsäure.
- E Liebig'scher Kugelapparat mit Schwefelsäure.
- F Verbrunnungsröhr.
- F a Platinschiffe mit Substanz.
- F b Kupferoxydschicht.
- G Chlorcalciumapparat.
- H u. I Liebig'sche Kugelapparate mit Kalilauge.
- K u. L Röhren mit trockenem Kali.

